UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie et des Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé - ICPEES / CNRS UMR 7515

Institut Charles Sadron ICS / CNRS UPR 22

THÈSE

présentée par :

Pauline BARROIS

soutenue le : **25 juin 2018**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie / Chimie – Physique des matériaux

Textiles de protection fonctionnalisés auto-décontaminants vis-à-vis d'agents chimiques associant des propriétés photocatalytiques et d'adsorption/filtration

THÈSE dirigée par :

Mme KELLER-SPITZER Valérie	Directrice de Recherche, Université de Strasbourg (UMR 7515)
M. DECHER Gero	Professeur, Université de Strasbourg (UPR 22)

RAPPORTEURS :

Mme REMITA Hynd	Directrice de Recherche, Université Paris Sud (UMR 8000)
Mme VON KLITZING Regine	Professeur, Darmstadt Technische Universität

---

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme BEGIN Sylvie	Professeur, Université de Strasbourg (UMR 7504)
M. SANCHEZ Clément	Professeur, Université Pierre et Marie Curie (UMR 7574), Collège de France, Chaire de « Chimie des Matériaux hybrides »
Mme SAUVAGE Rose-Marie	Responsable du domaine thématique des nanotechnologies, DGA

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier conjointement ma directrice de thèse Valérie Keller-Spitzer et mon co-directeur de thèse Gero Decher, pour leur confiance et pour avoir su donner des perspectives variées à mon travail. Grâce à leurs expertises, leur sens critique et leurs précieuses recommandations, j'ai pu prendre un certain recul, ce qui nous a permis d'aller encore plus loin. Ainsi, j'ai pu réaliser ce travail de thèse dans un environnement très propice et enrichissant. Ils ont toujours veillé à prendre mon avis en considération, ce qui a conduit à de nombreuses discussions scientifiques, où nous avons pu développer de nouvelles choses et durant lesquelles j'ai pu acquérir un certain nombre de connaissances. Au-delà de cela, ils ont été très humains et m'ont toujours soutenue. Pour finir, je tiens également à les remercier de m'avoir permis de présenter mes résultats en congrès à plusieurs reprises. Un grand merci pour tout cela.

Plus particulièrement, Valérie, je tiens à te remercier infiniment pour tout ce que tu as fait pour moi, pour ta présence, ta compréhension et ta bienveillance. Sincèrement, ce travail aurait été tout autre sans cela.

Je voudrais aussi remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail et pour le temps qu'ils y ont consacré ; à savoir les rapportrices Mme Hynd Remita et Mme Regine Von Klitzing, les examinateurs Mme Sylvie Bégin et M. Clément Sanchez et enfin Mme Rose-Marie Sauvage. Je tiens également à la remercier, en tant que ma responsable DGA, pour nos échanges, son accompagnement et son intérêt constant à l'égard de mes travaux, mais aussi pour son aide tout au long du projet. Je voudrais d'ailleurs aussi remercier la DGA pour avoir financé ce projet, et l'Université de Strasbourg pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans de bonnes conditions.

Ensuite, je souhaiterais remercier les chercheurs des deux équipes auxquelles j'appartenais et au contact desquels j'ai pu progresser. Ils ont toujours été présents et m'ont donné de bons conseils pour toujours avancer. Notamment pour l'ICPEES, je tiens à remercier Nicolas Keller, Valérie Caps, Didier Robert, et Thomas Cottineau tout particulièrement. Je n'oublierai jamais ce que tu as fait pour moi. Pour l'ICS, un grand merci à David Martel, à Matthias Pauly et à Olivier Félix, toujours de bons conseils et pour son oreille attentive et avisée.

Je tiens également à remercier les ingénieurs et chercheurs avec qui j'ai collaboré afin d'enrichir ce travail, à savoir Thierry Dintzer et Thierry Romero (ICPEES) pour les analyses MEB, Ksenia Parkhomenko (ICPEES) pour les mesures BET, Vasiliki Papaefthimiou (ICPEES) pour les analyses XPS, Damien Favier et Vincent Le Houerou (ICS) pour les tests mécaniques, Mélanie Legros (ICS) pour les analyses en ATG, zétamétrie et DLS, Christophe Colbeau-Jutin (LCP) pour les analyses TRMC, Loïc Vidal (IS2M) pour les analyses TEM, Vincent Pichot et Denis Spitzer (NS3E) pour la partie concernant les nanodiamants, Pierre Gibot (NS3E) pour les analyses BET (krypton), Nicolas Javahiraly (ICube) pour les simulations et Pascale Rodot et Anne Boos (IPHC) pour les analyses chimiques. Je les remercie pour le temps qu'ils m'ont consacré, leurs expertises et la qualité de nos échanges et de leur travail.

Je tiens également à montrer toute ma gratitude à Imane Bizagen, dont j'ai encadré les deux stages de master I et de master II. Imane a été une stagiaire formidable, elle a su s'accomplir au travers de ces expériences et fournir des résultats d'une grande qualité. Sa bonne humeur, sa motivation et sa persévérance étaient remarquables. Merci pour toutes les choses que tu m'as

apportées. Un grand merci également à Lai Truong-Phuoc, avec qui j'ai collaboré durant son post-doctorat. J'en garde un très bon souvenir.

Je remercie également Armelle Sengele pour toute son aide au début de ma thèse. Grâce à elle, j'ai pu acquérir un grand nombre d'informations au sujet des tests photocatalytiques et de la GC-MS, merci pour tous tes conseils ! De même, je remercie Marek Twardoch et Paul Rouster pour m'avoir initiée à la méthode LbL et pour m'avoir donné des avis précieux.

Je tiens également à remercier tout particulièrement Alain Rach, notre *« Mac Gyver »*, qui a toujours une solution rapide à tous les problèmes techniques et qui a sauvé plus d'une manip' et plus d'un vélo ! Merci pour tout ! De même, je tiens à remercier Fabrice Vigneron, mon compagnon de GC-MS, qui m'a appris énormément de choses et avec qui j'ai passé beaucoup de temps à réparer la GC-MS ! Elle nous en aura fait voir cette GC-MS ! Je remercie aussi Michel Tschopp pour son aide très précieuse et ses conseils. J'ai un très bon souvenir de nos cafés !

Je remercie également, Christian Gauthier, directeur de l'ICS et Cuong Pham-Hu, ancien directeur de l'ICPEES, pour leurs accueils chaleureux et leur soutien. Ensuite, je tiens à remercier l'ensemble des personnels des deux laboratoires qui m'accueillaient, à savoir l'ICPEES et l'ICS.

Pour la très bonne ambiance au laboratoire et les moments magiques passés ensemble, je tiens à remercier tous mes collègues, et plus particulièrement pour l'ICPEES Alessio Ghisolfi, Claire Holtzinger, Clément Marchal, Florian Gelb dit JAP, Geoffrey Gerer, Julien Massue, Loïc Michel, Pablo Jimenez Calvo, Quentin Minetti, Sébastien Bozdech, Steven Bardey, Thomas Favet, Urelle Biapo, avec un grand merci pour mes collègues de bureaux : Armelle Sengele, Edouard Breniaux, Johanna Wojciechowska, Marvin Motay, Patricia Garcia Munoz, et Yige Yan ; et pour l'ICS, Camille Montchaud, Christophe Higy, Hebing Hu, Marek Twardoch, Paul Rouster, Randy Mujica, Sri Barani, Xiaofeng Lin. D'avance pardon à tous ceux que j'oublie !

Je porte une attention toute particulière à Marvin Motay, mon collègue et ami ; nous avons commencé ensemble et nous finissons ensemble, quelques péripéties plus loin ! Merci pour cette entraide et ces discussions variées et inattendues, toujours dans la bonne humeur, j'en garde de très bons souvenirs !

Je porte également une attention particulière à toute l'équipe administrative de l'ICPEES et de l'ICS, merci à toutes et tous pour votre aide durant cette thèse. Un clin d'œil tout particulier à Véronique Verkruysse qui m'a très souvent apporté son soutien et son aide durant ces presques quatre années.

Je voudrais terminer par remercier mes proches qui m'ont soutenu de manière extraordinaire ; ma famille et plus particulièrement ma maman et mon papa ainsi que ma grand-mère, mes amis Lucie, Alexis, Melodie, Caro, Etienne, Anto, Léa, Coche et les autres.

Mes derniers remerciements vont à Hugo Wendehenne, mon (futur) mari, pour son soutien inconditionnel et pour m'avoir supporté 4 ans… Je sais que ça n'a pas été facile !

Merci à tous.

« La bonne cuisine, c'est quand les choses ont le goût de ce qu'elles sont. »
Curnonsky 1872-1956

Table des matières

Introduction générale 15

Chapitre I : Etat de l'Art

1. Les armes chimiques : état de l'art 21
   1.1. Introduction 21
      1.1.1. Bref historique 21
      1.1.2. A quelles menaces faisons nous face ? 22
   1.2. Le cas des armes chimiques 23
      1.2.1. Définition 23
      1.2.2. Deux exemples dans ce contexte : le gaz moutarde et les organophosphorés 24
      1.2.3. Mode d'action sur l'organisme 25
   1.3. Comment répondre à cette menace ? 27
      1.3.1. Introduction 27
      1.3.2. Techniques de décontamination 28
      1.3.3. Différents types de tenues de protection 29
      1.3.4. Choix des simulants appropriés 30
   1.4. But de ce travail 33
2. Comment fonctionnaliser la surface d'un textile : avantages de l'assemblage Layer-by-Layer 34
   2.1. Les principales techniques de fonctionnalisation 34
      2.1.1. Classification des techniques de fonctionnalisation 34
      2.1.2. L'approche Top-Down 35
      2.1.3. L'approche Bottom-Up 35
      2.1.4. Choix de la méthode en fonction du cahier des charges 38
   2.2. La solution choisie : l'assemblage LbL 39
      2.2.1. Généralités 39
      2.2.2. Liens entre paramètres expérimentaux et construction de films LbL 41
      2.2.3. Versatilité de la technique : variété des composants, des surfaces et des propriétés des films (multi-components and multi-properties materials) 44
   2.3. Le cas particulier de la fonctionnalisation de textiles par assemblages LbL 45
3. La photocatalyse : une éco-technologie multi-applications 46
   3.1. Préambule 46
   3.2. La photocatalyse 47
      3.2.1. Principe général 47

3.2.2. Les recombinaisons : limitations principales 48
3.2.3. Chronologie des différents phénomènes 49
3.3. Photo-oxydation de composés chimiques de guerre. 50
3.3.1. Photo-oxydation du DES et du gaz moutarde 50
3.3.2. Photo-oxydation des organophosphorés 52
3.4. Les photocatalyseurs : focus sur TiO_2 53
3.4.1. Différents photocatalyseurs 53
3.4.2. Choix du dioxyde de titane TiO_2 54
3.4.3. Les différentes variétés de TiO_2 54
3.4.4. Différentes voies de synthèse de TiO_2 56
3.4.5. Modifications de TiO_2 57
3.4.6. Le cas particulier de TiO_2 - P25 (Evonik) 59
3.5. Films LbL à propriétés photocatalytiques contenant TiO_2 59
4. Les différents matériaux carbonés adsorbants utilisés. Association avec TiO_2 61
4.1. Généralités 61
4.2. Graphène/Exfoliation et autres 62
4.2.1. Généralités 62
4.2.2. Elaboration 63
4.2.3. Intérêt d'associer du graphène (ou GO ou rGO) à TiO_2 pour des applications en photocatalyse 64
4.2.4. Assemblages LbL à base de graphène, GO et rGO 65
4.3. Charbon actif 67
4.3.1. Généralités 67
4.3.2. Association de AC à TiO_2 et applications à la photocatalyse 67
4.3.3. Assemblages LbL à base de AC 67
4.4. Nanodiamants 68
4.4.1. Généralités 68
4.4.2. Association ND-TiO_2 68
4.4.3. Assemblages LbL à base de ND 68
5. Résumé et conclusion 69

Chapitre II : Elaboration et caractérisations des films LbL associant TiO_2 et nanostructures carbonées sur surfaces modèles

1. Stratégie d'élaboration des films LbL associant TiO_2 et nanostructures carbonées 73
2. Elaboration et optimisation des films LbL 75

2.1. Elaboration des films LbL de référence à base de TiO_2 et de PDDA 75
2.1.1. Introduction 75
2.1.2. Suspension de TiO_2 75
2.1.3. Solutions de polymères 77
2.1.4. Choix des paramètres de construction des films LbL de référence 77
2.1.5. Paramètres choisis pour l'élaboration des films de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ 80
2.2. Elaboration des films LbL à base de TiO_2 et *Few Layer Graphene FLG* 81
2.2.1. Démarche 81
2.2.2. Etude préliminaire : choix de la molécule exfoliante 82
2.2.3. Tests photocatalytiques préliminaires : impact de la molécule choisie sur l'activité photocatalytique de TiO_2 82
2.2.4. Elaboration des suspensions de FLG 84
2.2.5. Choix des paramètres de construction des films LbL $PEI(TiO_2/FLG)_n$ 84
2.3. Elaboration des films LbL à base de TiO_2 et de charbon actif (AC) 88
2.3.1. Introduction 88
2.3.2. Modification du charbon actif 89
2.3.3. Elaboration des suspensions de AC 90
2.3.4. Choix des paramètres de construction des films LbL 91
2.4. Elaboration des films LbL à base de TiO_2 et de nanodiamants (ND) 95
2.4.1. Introduction et élaboration des suspensions de ND 95
2.4.2. Elaboration des films LbL à base de TiO_2 et de ND 96
2.5. Résumé des conditions d'élaboration des films LbL utilisées ultérieurement pour les tests photocatalytiques 98
3. Caractérisations détaillées et comparées des films LbL obtenus selon les procédures optimisées 99
3.1. Introduction 99
3.2. Suivi des constructions 99
3.2.1. Suivi par ellipsométrie 99
3.2.2. Suivi par spectroscopie UV-Visible 100
3.2.3. Suivi par microbalance à quartz QCM 101
3.3. Caractérisation des films obtenus 103
3.3.1. Analyses chimiques 103
3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) 104
3.3.3. Microscopie électronique à transmission (TEM) 106
3.3.4. Mesure de surface spécifique par BET au krypton 107

4. Résumé et conclusion 109

Chapitre III : Evaluation des propriétés photocatalytiques des films sur surfaces modèles

1. Mise en œuvre des tests photocatalytiques 113
   1.1. Préambule : les conditions de tests 113
   1.2. Conditions des tests photocatalytiques d'élimination du DES gazeux 114
      1.2.1. Le pilote de test 114
      1.2.2. Les sources d'irradiation 117
   1.3. Déroulement d'un test 117
   1.4. Les grandeurs caractéristiques d'évaluation des performances photocatalytiques 119
      1.4.1. La conversion totale (%) 119
      1.4.2. La quantité de DES éliminée (mg) durant le test 119
      1.4.3. La vitesse d'élimination du DES (10^{-3} mg DES / min · mg TiO_2) 120
      1.4.4. La sélectivité en produits de réaction 120
      1.4.5. Bilan en carbone et en soufre 120
      1.4.6. Les rendements quantiques 121
2. Comparaison préliminaire des différents films LbL vis-à-vis de leurs performances de photo-oxydation de DES 122
   2.1. Résultats sous illumination UV-A pour les films LbL de 10LP ou 10QP 122
   2.2. Résultats sous illumination solaire et visible 123
3. Corrélation activité photocatalytique – épaisseur des films LbL 124
   3.1. Films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ 124
      3.1.1. Caractérisations en fonction de l'épaisseur 124
      3.1.2. Photo-oxydation du DES sous irradiation UV-A 128
      3.1.3. Mesures de TRMC 129
   3.2. Films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ 132
      3.2.1. Caractérisations en fonction de l'épaisseur 132
      3.2.2. Photo-oxydation du DES sous irradiation UV-A 135
      3.2.3. Mesures de TRMC 135
   3.3. Comparaison des performances photocatalytiques des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$ 137
      3.3.1. Comparaison des conversions initiales et finales et des vitesses de réactions 137
      3.3.2. Comparaison des rendements quantiques 140
      3.3.3. Caractérisations après test 142
4. Régénération des films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ 151

4.1. Observation 151

4.2. Etape de régénération 151

4.3. Régénérations multiples 152

5. Résumé et conclusion 153

Chapitre IV : Fonctionnalisation des textiles : élaboration, caractérisations et propriétés photocatalytiques

1. Préambule : fonctionnalisation des textiles et évaluation de leurs propriétés photocatalytiques dans le contexte de notre étude 157

1.1. Méthode de fonctionnalisation des textiles à plus grande échelle : cas particulier des assemblages LbL. 157

1.2. Identification des textiles employés dans cette étude 159

1.3. Protocole d'évaluation des performances photocatalytiques des textiles 160

2. Etude de l'impact de la technique d'élaboration des assemblages LbL : influence du trempage et du spray pour les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ 162

2.1. Comparaison des deux méthodes de fonctionnalisation 162

2.2. Suivi de l'élaboration des films LbL et caractérisations 164

2.2.1. Films déposés sur wafer de silicium 164

2.2.2. Films déposés sur textile 165

2.3. Caractérisation des films élaborés sur textile par MEB 166

2.3.1. Films LbL élaborés par la technique de spray 166

2.3.2. Films LbL élaborés par la technique de trempage 168

2.4. Comparaison des performances photocatalytiques des textiles fonctionnalisés par PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ par trempage et par spray avec une forte concentration en DMMP (20 g·m^{-2}). 169

2.5. Discussion sur le choix de la technique de trempage 170

3. Influence des nanostructures carbonées au sein des assemblages LbL 171

3.1. Suivi de la construction des films LbL sur textiles 171

3.2. Caractérisation des films LbL déposés sur textile avec 10 LP 172

3.2.1. Analyses chimiques 172

3.2.2. MEB 172

3.3. Comparaison des performances photocatalytiques des textiles fonctionnalisés par les films LbL à base d'adsorbants carbonés avec une forte concentration en DMMP (20 g·m^{-2}) 174

4. Evaluation des performances photocatalytiques des textiles fonctionnalisés par PEI(TiO_2/FLG)$_{10}$ en conditions standards (DMMP à 10 mg·m^{-2}) 176

4.1. Détails des conditions de tests 176

4.2. Tests photocatalytiques 176

5. Etude du renforcement des films actifs contre l'abrasion 177

5.1. Impact de l'abrasion sur les performances photocatalytiques des films LbL de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ 177

5.2. Elaboration et caractérisation des films de protection 178

5.2.1. Stratégie d'étude 178

5.2.2. Optimisation des paramètres de construction sur surface modèle (wafer de silicium) 179

5.2.3. Impact des constituants des films de protection sur les propriétés de renforcement contre l'abrasion : tests de rayures 182

5.2.4. Elaboration et caractérisation des films de renforcements déposés à la surface des textiles préalablement fonctionnalisés par le film actif PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ 184

5.3. Evaluation des performances photocatalytiques des textiles actifs PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ renforcés contre l'abrasion 185

5.3.1. Tests photocatalytiques avec couche de protection 185

5.3.2. Evaluation des performances photocatalytiques des textiles actifs PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ renforcés après cycles d'abrasion 186

5.3.3. Evaluation des performances photocatalytiques des textiles actifs PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ renforcés après lavage à la machine 188

6. Résumé et conclusion 191

Conclusion générale et perspectives 193

Liste des abréviations

AC : charbon actif
ACh : acétylcholine
AChE : acétylcholinestérase
BET : Brunauer, Emett et Teller
BC : bande de conduction
BV : bande de valence
Ch : choline
CIAC : convention sur l'interdiction de la mise au point, de la fabrication, du stockage et de l'emploi des armes chimiques et sur leur destruction », soit la Convention sur l'Interdiction des Armes Chimiques
CNER - poly[(o-crésyl glycidyl éther)-co-formaldéhyde](Nom commercial : Cresol Novolac Epoxy Resin)
CTAB : bromure de hexadecyltrimethylammonium
DES : sulfure de diéthyle
DGA : Direction Générale de l'Armement
DMMP : diméthyl méthylphosphonate
DRX : diffraction des rayons X
GO : oxyde de graphène (*graphene oxide*)
Gre : graphène
Gri : graphite
IDLH : indice de danger immédiat pour la vie et la santé (*Immediate Danger to Life and Health*)
MEB : microscopie électronique à balayage
MET : microscopie électronique à transmission
ND : nanodiamants
NGP : n-dodecyl β-D-Glucopyranoside.
NP : nanoparticules
NRBC : (risque) Nucléaire, Radiologique, Biologique, et Chimique
OIAC : Organisation pour l'Interdiction des Armes Chimiques
PEG : poly(oxy-1,2-ethanediyl)ou poly(éthylène glycol)
PEI : poly(éthylène imine) branché
PDDA : poly(N-allyl-N,N-dimethylprop-2-en-1-aminium chloride) ou poly(diallyldiméthylammonium chlorure)
PCA : acide 1-pyrènecarboxylique
PMA : 1-pyrenemethylamine hydrochlorure
PMEMA – poly(méthyl vinyléther-alt-maléique anhydride)
QCM : microbalance à cristal de quartz
rGO : oxyde de graphène réduit (*reduced graphene oxid*)
SC : semi-conducteur
SDS : dodécylsulfate de sodium
SGDSN : Secrétariat Général de la Défense et de la Sécurité Nationale
TBAOH : hydroxyde de tétrabutylammonium
TEG : triéthylène glycol

TRMC : *Time Resolved Microwave Conductivity*
XPS : spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X

Introduction générale

A l'heure actuelle, le risque chimique est une menace importante pour notre société. Il se manifeste notamment par l'intermédiaire d'accidents chimiques, de menaces terroristes, militaires, ou encore par l'intermédiaire de zones durablement contaminées. En effet, plusieurs événements marquants plus ou moins récents en témoignent. En ce qui concerne la contamination accidentelle, nous nous souvenons de diverses explosions comme celles ayant détruit un important entrepôt chimique en Chine (Tianjun, 2015) ou celles de l'usine AZF en France (Toulouse, 2001), par exemple. Nous pouvons également citer les menaces de type militaire, avec l'emploi d'armes chimiques (notamment durant la première guerre mondiale) ou encore d'agents herbicides et défoliants (comme pendant la guerre du Vietnam, où l'armée américaine a déversé de grandes quantités d'Agent Orange de 1962 à 1971, dans le but de détruire les cultures et d'affaiblir son ennemi de l'époque). La menace terroriste est également une source de préoccupation importante : rappelons notamment l'emploi de gaz Sarin lors de l'attaque du métro de Tokyo (1995) ou en Syrie lors des conflits plus récents (2013, 2017 et 2018). L'ensemble de ces différentes sources de contamination peut conduire à un empoisonnement persistant de l'environnement pendant des durées plus ou moins longues. Par exemple, il existe toujours certaines provinces du Vietnam très contaminées où il est interdit de pénétrer, bien que l'état américain ait mis en place des procédures de décontamination dès 1989.

Lors de ces différents types d'événements, la population, le personnel d'intervention (pompiers, sauveteurs secouristes, …), les militaires ou encore le personnel de post-décontamination sont exposés et donc concernés. Notons également que les matériels, les équipements et les infrastructures sont également touchés. Il est donc primordial de protéger en premier lieu efficacement les personnes, par l'intermédiaire notamment de tenues de protection. A l'heure actuelle, de lourdes tenues intégrales « passives » existent. Les personnes sont également équipées de masques permettant d'éviter la contamination par inhalation. Ces tenues représentent des « barrières physiques de protection » et empêchent le contact des contaminants gazeux ou liquides avec la peau. Il apparaît donc important de développer de nouvelles tenues et dispositifs complémentaires « actifs », auto-décontaminants, qui permettent de réduire le risque de contamination croisée dès la dispersion, par une dégradation des agents et sans intervention humaine.

Cette thèse a été financée entièrement par la Direction Générale de l'Armement (DGA), qui souhaite améliorer et/ou développer de nouveaux moyens de protection, dans le but de protéger les personnes en cas de contact (pendant l'accident ou l'attaque) et en cas de procédures de post décontamination.

Ainsi, le but de ce travail exploratoire est de réaliser des textiles fonctionnalisés « actifs » vis-à-vis de la décontamination d'agents chimiques. L'originalité de ce travail repose sur l'association de composés « actifs » (capable de dégrader les contaminants en produits moins ou peu toxiques) et de composés « passifs » (capable de stocker temporairement le contaminant en cas de pic de contamination ou lorsque les conditions d'activation du composé actif ne sont pas remplies). Ainsi, le dioxyde de titane TiO_2, connu pour sa capacité d'oxydation d'une large gamme de composés chimiques à température ambiante sous illumination principalement UV-A (par photocatalyse) est

combiné à des adsorbants carbonés (utilisés pour leur capacité de stockage) grâce à la méthode d'assemblage Layer-by-Layer (LbL). Cette technique de fonctionnalisation possède de nombreux avantages, notamment de pouvoir immobiliser et combiner efficacement des matériaux de nature physico-chimique différente ou encore de fonctionnaliser une large gamme de substrats (dans notre cas les textiles, mais pourquoi pas à terme le matériel médical, les véhicules ou les bâtiments, par exemple). L'un des objectifs de cette thèse est donc la réalisation de revêtements multifonctionnels et transparents pour l'élimination d'agents chimiques de guerre, sous forme gazeuse ou sous forme de gouttelettes en contact avec le substrat à décontaminer. Le choix de cette méthode de fonctionnalisation et des matériaux mis en œuvre (relativement abondants et peu onéreux pour la plupart) permet d'envisager un transfert d'échelle des meilleurs revêtements développés au laboratoire afin de développer de nouvelles tenues de protection.

Cette thèse se décompose en 4 chapitres principaux, suivis d'une conclusion générale :

Un premier chapitre se consacre à l'étude bibliographique du contexte de ce travail. Un état de l'art concernant les agents chimiques de guerre, leur historique, leurs principaux modes d'action ou encore les moyens de protection mis en œuvre actuellement est tout d'abord effectué. Il est suivi par une revue des différentes méthodes de fonctionnalisation de surfaces, notamment de textiles, de type Top-Down et Bottom-Up, avec un approfondissement pour la méthode de fonctionnalisation par assemblage LbL. Le principe de l'assemblage LbL est exposé, suivi de l'influence des différents paramètres d'élaboration sur l'obtention du revêtement et des avantages de cette technique (variété de composants, de surfaces et de propriétés des films). Une discussion est ensuite dédiée à la photocatalyse : les principes, la photocatalyse appliquée à la photo-oxydation de composés chimiques de guerre, le cas particulier de TiO_2 et les films LbL à propriétés photocatalytiques sont présentés. Une dernière partie s'attèle à la présentation des différents adsorbants carbonés utilisés dans cette étude (graphène ou *Few Layer Graphene* (FLG), charbon actif (AC) et nanodiamants (ND)) et aux associations existantes par LbL avec TiO_2, avant de conclure.

Le deuxième chapitre est dédié à la réalisation et à l'optimisation des films LbL d'intérêt pour cette étude. La stratégie est développée dans un premier temps, décrivant les matériaux utilisés (nanoparticules de TiO_2, AC, ND, FLG et polymères poly(diallyldiméthylammonium chlorure (PDDA) et polyéthylène imine branché (PEI)), ainsi que l'optimisation des solutions et suspensions nécessaires à la construction des films LbL. Le suivi détaillé de la construction, étape par étape ou couche par couche des films, à savoir le film de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_n$, et les films $PEI(TiO_2/FLG)_n$, $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$ et $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$ a ensuite été mené. L'optimisation des paramètres d'élaboration de chacun des films sur surface modèle est alors décrite, suivie de leurs caractérisations détaillées (suivi des constructions par ellipsométrie, spectroscopie UV-Visible, QCM et caractérisation des films obtenus par microscopie MEB et TEM, par analyses chimiques et par mesure de leur surface spécifique (BET au krypton)).

Le troisième chapitre s'attache à l'évaluation des propriétés photocatalytiques des films élaborés sur surfaces modèles. La mise en œuvre et la conduite des tests photocatalytiques en phase gazeuse sont présentées. Chaque film a été testé (principalement sous irradiation UV-A, mais aussi solaire et visible), vis-à-vis de la photo-oxydation du sulfure de diéthyle (DES, chimiquement proche

du gaz moutarde) en phase gazeuse : le caractère nucléophile de l'atome de soufre (responsable de sa toxicité) est éliminé par photo-oxydation. Nous observons alors, dans nos conditions de tests, principalement la formation d'acétaldehyde (MeCOH) mais aussi de dioxyde de soufre (SO_2), de diéthyldisulfure (Et_2-S_2) et de dioxyde de carbone (CO_2). Une importante partie a également visé à corréler l'activité photocatalytique des films en fonction de leur épaisseur, par l'intermédiaire de caractérisations plus poussées (comme la *Time Resolved Microwave* Conductivity (TRMC), le calcul de rendements quantiques, la caractérisation des films après tests par XPS et analyses chimiques et la détermination de la quantité d'espèces soufrées déposées sur le film LbL). Cette approche a permis de montrer que la photo-oxydation du DES engendrait également la formation de composés soufrés, qui restent à la surface du revêtement et bloquent les sites actifs de TiO_2, désactivant progressivement le catalyseur. Nous avons alors cherché à régénérer les films en vue de leur réutilisation potentielle après exposition.

Le **dernier chapitre** relate les différents résultats obtenus pour la fonctionnalisation de textiles. Les textiles employés ainsi que le protocole d'évaluation de leurs propriétés photocatalytiques sont tout d'abord décrits. Ce protocole consiste à étudier l'abattement de diméthyle méthylephosphonate (DMMP, proche chimiquement du gaz Sarin), déposé sous forme de gouttelettes sur le textile, simulant ainsi une contamination. Des conditions drastiques de tests et plus standards sont étudiées. Le choix de la technique de fonctionnalisation des films par les assemblages LbL est discuté (trempage ou spray), avant de s'intéresser à l'influence des adsorbants carbonés sur l'élaboration des films LbL sur textile ($PEI(TiO_2/PDDA)_n$, $PEI(TiO_2/FLG)_n$, $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$ et $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$) et sur leurs propriétés photocatalytiques. Une protection supplémentaire visant à renforcer les revêtements LbL actifs à base de TiO_2 contre l'abrasion a ensuite été élaborée. Ces couches de protection sont à base de ND et de polymères et sont également élaborées par assemblage LbL. Des tests photocatalytiques ont été menés après des cycles d'abrasion ou de lavages en machine à laver, afin de montrer l'intérêt de cette protection pour une utilisation sur le long terme.

Une conclusion générale permet ensuite de synthétiser l'ensemble des résultats, en mettant en exergue les plus marquants. Quelques perspectives sont alors évoquées, dans le but de valoriser ce travail.

Des annexes sont également présentées, afin d'apporter des détails supplémentaires sur les différents appareillages et techniques employés, mais également dans le but d'apporter des résultats complémentaires plus détaillés par rapport aux résultats décrits dans les différents chapitres de la thèse.

Chapitre I : Etat de l'Art

Ce premier chapitre a pour but de présenter le contexte de cette étude, qui s'inscrit dans le cadre des menaces chimiques vis-à-vis des agents chimiques de guerre. L'état de l'art de la situation actuelle, les dispositifs et les tenues de protection ainsi que leurs améliorations potentielles sont présentés dans un premier temps. L'idée novatrice de ce projet est ensuite exposée : pour remédier à certains inconvénients des tenues de protection contre les armes chimiques de guerre, notre idée est de **combiner à la surface d'un textile des composés actifs (agissant par photocatalyse d'oxydation) et passifs (adsorbants carbonés)**. S'en suit une présentation générale des techniques de revêtement employées sur textile, avec un point plus approfondi sur les assemblages *Layer-by-Layer* (LbL). Je présenterai ensuite les principes de la photocatalyse appliquée à cette étude et notamment le semi-conducteur TiO_2, suivi d'un point sur les adsorbants carbonés utilisés pour ce projet, notamment au niveau de leur association avec TiO_2.

1. Les armes chimiques : état de l'art

1.1. Introduction

1.1.1. Bref historique

La première utilisation d'armes chimiques remonte au 22 avril 1915 à Ypres en Belgique, avec l'utilisation de gaz moutarde (aussi appelé Ypérite suite à cette attaque). Le gaz moutarde a été synthétisé pour la première fois en 1822 par *Despretz*. Puis *Niemann et Guthrie* ont décrit ses effets pathologiques en 1860. Une synthèse optimisée a ensuite été proposée par *Meyer* en 1886. Ce n'est qu'en 1905 que cette substance a été reconnue comme un agent chimique de guerre potentiel en France. Puis les chimistes Dr. ***Lo***mel et le Pr. ***St***einkopf ont montré le potentiel chimique de cette arme et ont développé pour le compte de Bayer un procédé de production en masse, d'où sa dénomination connue de gaz *LOST*[1].

Afin de lutter contre cette arme effroyable, des accords ont été mis en place très tôt. En 1907, la deuxième conférence internationale de la paix a permis d'interdire de « *lancer des projectiles et des explosifs […] ayant pour but unique de répandre des gaz asphyxiants ou délétères* » aux pays qui ont accepté de les signer. Ceci n'a malheureusement pas empêché la prolifération des armes chimiques et leur utilisation. Le gaz moutarde a notamment été utilisé lors de massacres pendant la première guerre mondiale mais aussi durant d'autres conflits, comme la guerre du Rif en Espagne (1925), en Ethiopie (1937), pendant la guerre sino-japonaise (1937-1944) ou encore pendant la guerre opposant l'Iran et l'Irak (1980-1988)[1]. L'élaboration d'armes plus performantes et de composés plus dévastateurs s'est poursuivie, par exemple avec le développement d'agents organophosphorés pendant l'entre-deux-guerres.

Ce n'est qu'en 1992 qu'a été rédigée la «Convention sur l'interdiction de la mise au point, de la fabrication, du stockage et de l'emploi des armes chimiques et sur leur destruction», soit la Convention sur l'Interdiction des Armes Chimiques (CIAC), ratifiée par 87 états et appliquée en 1997. Aujourd'hui 192 états sont signataires de la convention CIAC, représentant 98% de la population et des terres émergées ainsi que 98 % de l'industrie chimique mondiale. Récemment, ce sont l'Angola (2015) et la Syrie (2013) qui ont signé la convention.

Cet écrit permet de définir les substances concernées et les protocoles de contrôle et de destruction/conversion des armes chimiques et des installations les produisant. Ceci a été rendu possible par la création de l'Organisation pour l'Interdiction des Armes Chimiques (OIAC). Cet organisme a pour but de faire appliquer la convention CIAC, à savoir vérifier la destruction des stocks d'armes chimiques, d'agir afin de stopper leur fabrication, de protéger les états faisant l'objet de menaces ou d'attaques chimiques et de promouvoir la coopération internationale pour utiliser la chimie de manière pacifique[2]. D'après le rapport le plus récent publié par l'OIAC (2013), il y a plus de 72 500 tonnes d'agents chimiques et de précurseurs d'armes chimiques et plus de 8,2 millions de munitions et de conteneurs renfermant des armes chimiques encore en stock. Ils sont détenus par l'Albanie, les Etats-Unis, la Russie, l'Inde, la Libye et la République Arabe Syrienne. Il faut noter qu'au moment de ce rapport, l'Irak n'avait pas établi son inventaire[3]. De plus, plusieurs installations de fabrication d'armes chimiques (IFAC) sont toujours en service. En 2016, 90% des stocks mondiaux d'agents chimiques et 57% des munitions déclarés ont été détruits (achevés pour l'Albanie, l'Inde et la Lybie). De plus, seuls 90 des 97 IFAC recensées par l'OIAC ont été détruites ou converties à des fins

pacifiques[4]. La majorité de ses stocks est composée **de gaz moutarde et d'agents organophosphorés très stables**.

Entre-temps, des menaces de type nucléaires, radiologiques et biologiques ont émergé. En effet, les moyens de dispersion, de propagation et de contamination de ces armes sont plus performants, les rendant plus « efficaces ». Le risque chimique semblait alors moins présent, quoique utilisé dans quelques cas comme lors de l'attaque au gaz Sarin dans le métro de Tokyo en 1995. Seulement, ce danger est à nouveau d'actualité et la menace et/ou l'utilisation des armes chimiques en progression. Le gaz Sarin a notamment été utilisé le 4 avril 2017 en Syrie (à *Khan Cheikhoun*, une zone de conflit entre l'état syrien et certains regroupements terroristes) et est supposé avoir été utilisé il y a quelques semaines seulement en Syrie (mars 2018). Ce fait, ajouté à l'importance grandissante du terrorisme et de l'impact sociétal que représentent les attaques chimiques, ne fait que confirmer la réalité de cette menace. Les attentats de janvier 2015 à Charlie Hebdo, au Bataclan en novembre 2015 ou encore plus récemment en mai 2017 à Manchester lors d'un concert résonnent dans nos esprits. En 2017, plus d'une centaine d'attentats ont eu lieu à travers le monde : le risque d'utilisation des armes chimiques au sein de nos sociétés n'est plus à minimiser. En novembre 2016, le premier ministre Manuel Valls n'écartait pas cette piste, prémunissant les services de secours d'antidotes contre les gaz de type « organophosphorés ».

Cependant, les populations civiles restent vulnérables et ne possèdent pas de quoi se protéger efficacement. Il existe certes de lourdes tenues intégrales (peu pratiques d'utilisation et peu accessibles, qui stoppent les contaminants en les accumulant à la surface sans les détruire), mais elles sont très coûteuses (600 à 800€ sans le masque[5]), utilisables sur une courte période et ne peuvent être distribuées à toute la population.

Ainsi, le but de ma thèse est de contribuer à **proposer un textile innovant, efficace, écologique et économiquement viable permettant d'amener une protection supplémentaire aux personnes en contact direct avec une arme chimique** : les victimes, les secours, le personnel de décontamination ou les soldats sur les champs de bataille. Cette approche possède ainsi un impact dual, à la fois pour les militaires et les civils.

1.1.2. A quelles menaces faisons nous face ?

Nous faisons face à trois types de menaces principales : les menaces de type militaire, les menaces accidentelles et les menaces terroristes. Cette dernière étant considérée avec la plus grande attention ces dernières années, son évolution constante la rend particulièrement difficile à appréhender. Les risques ont été classées en 5 groupes, dit NRBCE (ou *CBRNE* en anglais), regroupant les aspects[6] :

- **Nucléaires** : cette menace est relativement faible à l'heure actuelle, bien que toutes les centrales nucléaires françaises aient été survolées par des drones ces 2-3 dernières années.
- **Radiologiques** : cette menace est facile à mettre en œuvre et l'impact physiologique et psychologique est très fort. Il ne faut donc pas la négliger.
- **Biologiques** : ce risque est relativement faible, mais à ne pas négliger. En effet, la mise en place de dispositifs et leur transport s'avèrent très compliqués. Toutefois, il faut se méfier des

« bombes humaines » lors de grandes épidémies : des individus malades peuvent être envoyés afin de contaminer un maximum de personnes.

- **Chimiques** : sans aucun doute le risque le plus sérieux. Beaucoup d'écoutes ont notamment permis de déjouer un attentat chimique en France en 2002-2003. Il s'avère que les groupes terroristes sont de plus en plus éduqués et savent synthétiser les composés. De plus, leur transport est assez simple et les dégâts physiologiques et psychologiques sont très importants.

- **De type Explosif** : les nouveaux matériaux ainsi que leur disponibilité sont surveillés de manière active. Toutefois, les bombes artisanales font des ravages lors d'attentats suicides, souvent au Proche-Orient.

Dans la suite de ces travaux, seuls le risque chimique et les armes chimiques sont décrits.

1.2. Le cas des armes chimiques

1.2.1. Définition

Les armes chimiques sont définies par le deuxième article de la convention CIAC, appliquée par l'organisation OIAC[7]. Cette convention classifie les armes chimiques comme étant l'un ou plusieurs des éléments suivants :

- *« a) Les produits chimiques toxiques et leurs précurseurs, à l'exception de ceux qui sont destinés à des fins non interdites par la présente Convention, aussi longtemps que les types et quantités en jeu sont compatibles avec de telles fins;*

- *b) Les munitions et dispositifs spécifiquement conçus pour provoquer la mort ou d'autres dommages par l'action toxique des produits chimiques toxiques définis à l'alinéa a), qui seraient libérés du fait de l'emploi de ces munitions et dispositifs;*

- *c) Tout matériel spécifiquement conçu pour être utilisé en liaison directe avec l'emploi des munitions et dispositifs définis à l'alinéa b). »*

Les produits chimiques toxiques sont les produits provoquant « *une incapacité temporaire ou des dommages permanents* » chez les êtres-vivants, voire même le décès. Les précurseurs correspondent quant à eux à « *tout réactif chimique qui entre à un stade quelconque dans la fabrication d'un produit chimique toxique, quel que soit le procédé utilisé* ». Ainsi, les produits chimiques et précurseurs sont classés en 3 catégories : ceux étant ou pouvant être employés comme armes chimiques à des fins non pacifistes, ceux utilisés pour des applications commerciales en faible tonnage (par exemple, pour les résines, les encres, herbicides et autres produits), et ceux utilisés à haut tonnage à d'autres fins (par exemple, le chlorure de soufre S_2Cl_2 pour la fabrication de lubrifiants ou pour la vulcanisation du caoutchouc[8]).

Dans le cadre de cette étude, seules les armes chimiques sont étudiées. Les principaux agents chimiques de guerre peuvent être classés en 5 familles : les moutardes au soufre, les moutardes à l'azote, les lewisites, les organophosphorés et les toxines, représentées dans le **Tableau 1**.

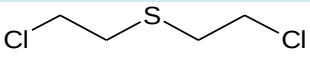
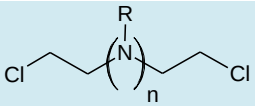
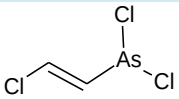
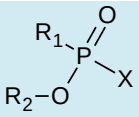
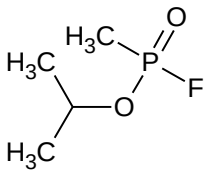
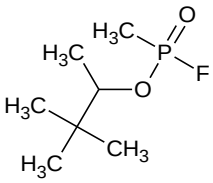
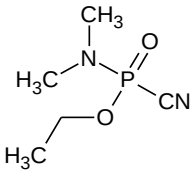
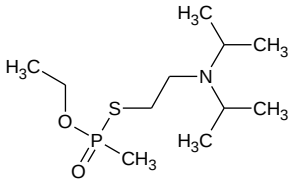
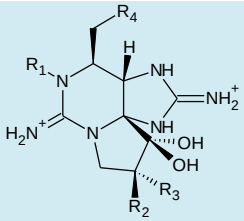
Famille	Formule	Effet physiologique	Mode d'action principal
Moutarde au soufre		Vésicants	Agents alkylants
Exemple : Gaz moutarde			
Moutarde à l'azote		Vésicants	Agents alkylants
Lewisites		Vésicants	Bloquant de certaines enzymes
Organophosphorés		Neurotoxiques (paralysie, détresse respiratoire)	Inhibiteurs de l'acétylcholine estérase
Exemples			
 **Sarin (GB)**	 **Soman (GD)**	 **Tabun (GA)**	 **VX**
Toxines **Deux exemples :**	 (a) Saxitoxines  (b) Ricine	Neurotoxiques (détresse respiratoire et paralysie(a), gastro-entérite (b))	Bloquants des canaux Na^+ dans les neurones (a), Bloquants de la synthèse des protéines (b)

Tableau 1 : Sélection d'armes chimiques parmi les plus utilisées, d'après l'Actualité Chimique n°391[8].

Lors d'une attaque chimique, il peut y avoir des dispersions de l'agent toxique sous forme de gouttelettes qui se vaporisent plus ou moins selon les paramètres environnementaux. Il faut donc prendre en considération ces deux états physiques pour pouvoir lutter efficacement contre cette menace.

1.2.2. Deux exemples dans ce contexte : le gaz moutarde et les organophosphorés

Les **organophosphorés** (Tabun (**GA**), Sarin (**GB**), Soman (**GD**) ou encore **VX**) sont des agents neurologiques incolores et liquides à 20°C, dont les vapeurs sont plus lourdes que l'air. Ces agents attaquent le système nerveux et perturbent les transmissions neuronales (troubles neurologiques). Leurs effets entraînent également l'interruption des communications entre le cerveau et les muscles, conduisant à une paralysie, une insuffisance cardio-vasculaire ou respiratoire. Les yeux et les poumons peuvent rapidement absorber les vapeurs, entraînant des effets irréversibles en moins d'une minute et le décès au bout d'une à deux heures. Ceci est encore plus rapide en cas de contact avec les agents sous forme liquide. Les symptômes correspondant sont tout d'abord un écoulement nasal abondant, une oppression de la poitrine, une diminution de la vision, des difficultés à respirer, salive et transpiration excessives, nausées/vomissements, défécation, secousses, muscles qui se contractent, perte de l'équilibre, maux de tête, confusion, somnolence, convulsions, coma et finalement décès causé par un arrêt respiratoire dû à la contraction des muscles[9].

Le **VX**, développé dans les années 1950 par les soviétiques, est le plus toxique de tous (environ 10 fois plus toxique que GA, GB et GD). Il agit notamment par voie cutanée, avec un indice de danger immédiat pour la vie et la santé (IDLH, *Immediate Danger to Life and Health*) de 2 ppb. Toutefois, sa faible volatilité (10,5 $mg \cdot m^{-3}$ à 25°C) en fait un agent peu efficace pour causer des troubles, mais le rend très persistant[9]. Le VX possède une amine tertiaire, qui rend les processus de sorption dépendant du pH et compliqués à prévoir dans un milieu environnemental (son pKa est d'environ 9 : à pH neutre, l'amine est chargée positivement)[10].

Les **agents de types G** sont assez volatils comparés au VX et agissent surtout par inhalation. Le **Tabun** a été découvert en Allemagne alors que les chercheurs voulaient fabriquer un pesticide. Il possède un IDLH de 30 ppb. Toutefois, il est peu volatil (328 $mg \cdot m^{-3}$à 20°C)[9]. Le **Sarin** datant de 1938 est quant à lui beaucoup plus volatil (16091 $mg \cdot m^{-3}$ à 20°C), ce qui le rend beaucoup plus dangereux que le Tabun, malgré son IDLH identique (30 ppb)[9]. Le **Soman** a été mis au point en 1944 par les soviétiques et possède un IDLH beaucoup plus bas que les autres agents de type G (8 ppb). De plus, sa volatilité est intermédiaire (à 25°C, 3900 $mg \cdot m^{-3}$), ce qui en fait un composé très dangereux[9].

En ce qui concerne les **agents vésicants comme le gaz moutarde**, les symptômes suivant une exposition sont des rougeurs sur la peau qui se développent en inflammation et en cloques ; les peaux mouillées absorbant plus rapidement l'agent que les peaux sèches. A un faible niveau d'exposition, les yeux sont touchés, tandis qu'à un haut niveau d'exposition, ce sont les poumons qui sont irrités et des effets invalidants apparaissent sur tout le corps. Sa volatilité est intermédiaire (610 $mg \cdot m^{-3}$ à 20°C). Toutefois, en conditions chaudes et humides, les dégâts sont décuplés. De plus, le gaz moutarde est un agent carcinogène (capable de provoquer le cancer), il n'y a donc aucune concentration bénigne pour la santé de l'Homme[9].

1.2.3. Mode d'action sur l'organisme

Les **moutardes** (au soufre ou à l'azote) sont des agents alkylants : ils se lient de manière covalente à des nucléophiles, comme le représente le mécanisme en **Figure 1**. Au sein de la même molécule, le soufre (bon nucléophile) et le chlore (bon groupe partant) vont permettre de créer un ion sulfonium (très électrophile) par réaction intramoléculaire. Cet ion va pouvoir ainsi réagir avec de nombreux types de nucléophiles présents dans l'organisme, comme les protéines ou les acides nucléiques qui composent l'ADN, conduisant à des effets irrémédiables sur le long terme en plus de ceux à court terme (brûlures, inflammations des yeux et des voies respiratoires, …). Pour y remédier, l'oxydation du soufre peut être une solution, ce qui le rend moins nucléophile, mais cette action doit être réalisée avant pénétration au sein des cellules de l'organisme.

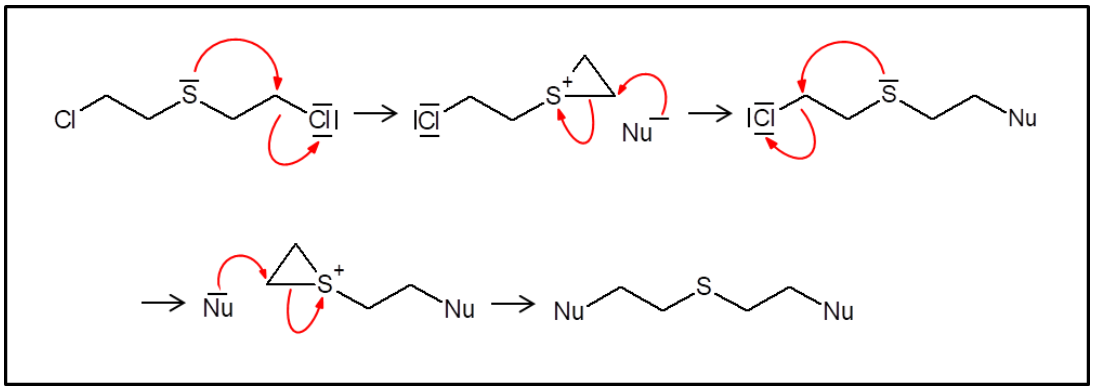


Figure 1: Mécanisme réactionnel d'action du gaz moutarde sur un nucléophile, d'après *Verdaguer et al.*[8]

Les **organophosphorés** quant à eux pénètrent l'organisme jusqu'à atteindre le cerveau. A ce stade, ils peuvent agir sur le système nerveux, au sein même des transmissions neuronales au travers des synapses. Le schéma en **Figure 2b** présente les étapes qui suivent l'arrivée d'un signal nerveux à l'extrémité d'un neurone : l'acétylcholine (ACh) est libérée dans la fente synaptique entre les neurones (1) afin d'être captée par les récepteurs spécifiques, dit cholinergiques, du neurone receveur (2): le signal est alors transmis. Pour stopper l'émission du signal nerveux, l'acétylcholinestérase (AChE) intervient pour hydrolyser l'ACh en choline (Ch) (3), qui va pouvoir retourner dans le neurone émetteur (4), pour y être retransformée en ACh et pouvoir participer à la transmission d'autres signaux nerveux. En présence d'organophosphorés, les étapes (3) et (4) sont impossibles (**Figure 2c**): les organophosphorés inhibent les sites actifs de l'AChE (**Figure 2a**), qui ne peut alors plus hydrolyser l'ACh, qui s'accumule alors dans la synapse et bloque les récepteurs du neurone receveur : le signal nerveux est ininterrompu. Les effets sont alors immédiats et conduisent au ralentissement progressif des activités respiratoires et cardio-vasculaires de l'individu contaminé[8,10,11].

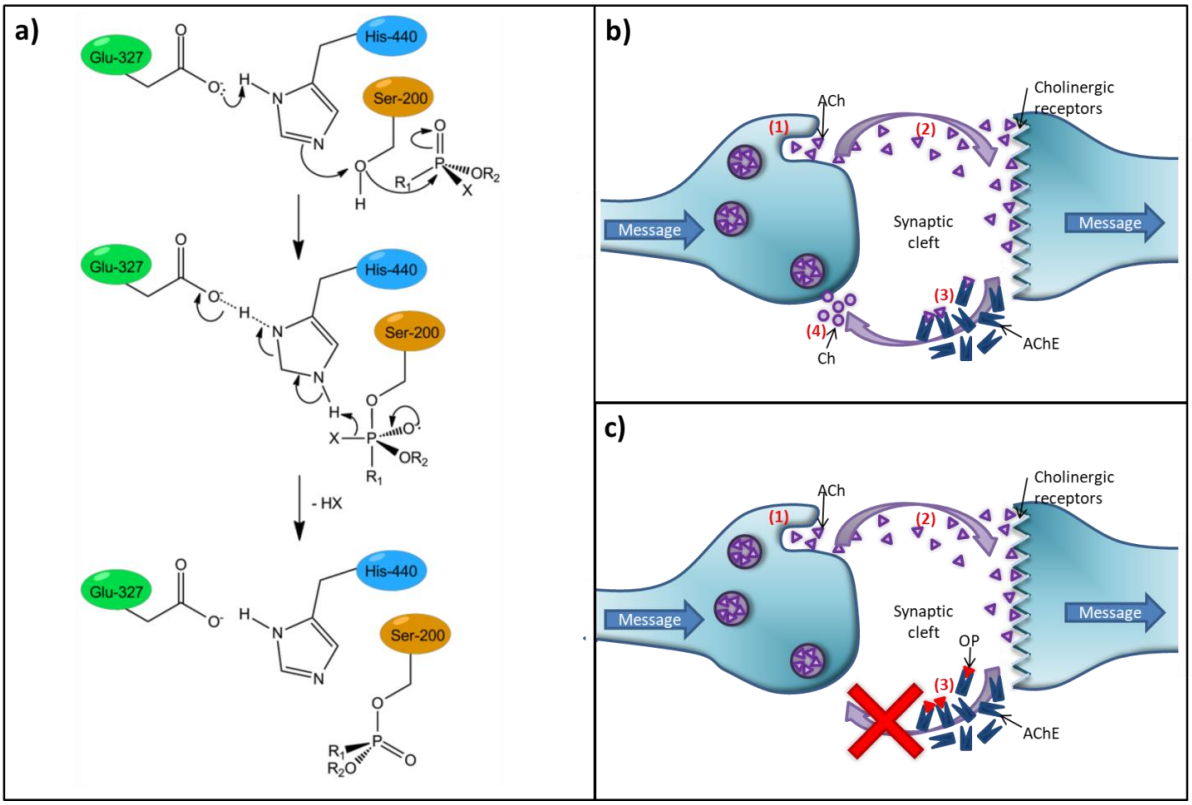


Figure 2 : **a)** Mécanisme de blocage des sites actifs de l'enzyme AChE par les organophosphorés (X étant un groupe partant (Fluor dans le cas du Sarin) et R_n un groupe alkyl), d'après *Sengele*[11] ; Schéma simplifié du mécanisme de transmission d'un message nerveux à travers une synapse, d'après *Verdaguer et al.*[8], **b)** en conditions normales et **c)** après contamination par un organophosphoré (OP).

Des antidotes composés généralement d'atropine (qui va concurrencer l'absorption de l'ACh sur les récepteurs cholinergiques et stopper l'émission de messages nerveux), de benzodiazépines (anticonvulsifs) et d'oximes (qui sont des nucléophiles puissants, capables de casser la liaison P-O et ainsi de régénérer l'AChE) peuvent permettre d'éviter le décès. Il a également été mis en évidence que le lavage à l'eau ou à l'eau savonneuse pouvait améliorer l'absorption du composé en contact avec la peau[12]. Dans ce cadre, la terre à foulon ou argile smectique, un puissant absorbant, est employé à même la peau.

1.3. Comment répondre à cette menace ?

1.3.1. Introduction

Afin de lutter contre les effets des armes chimiques, plusieurs actions peuvent être menées. Les organismes gouvernementaux agissent contre les armes chimiques à plusieurs niveaux. A l'international, l'OIAC surveille et contrôle des sites liés aux armes chimiques (plus de 3000 en 2016[4]). Au niveau national, en plus des investigations approfondies des enquêteurs, il s'agit d'être prêt et de « gérer » une attaque. Pour cela, le Secrétariat Général de la Défense et de la Sécurité Nationale (SGDSN) a pour objectif d'écouter, de coordonner le secteur R&D et de gérer les moyens disponibles. Le SGDSN relate ainsi au gouvernement l'état des menaces très régulièrement et s'assure de la coopération inter-gouvernementale. Des procédures d'urgence ont ainsi été définies, qui visent à canaliser l'attaque (sécuriser le site, rassurer les victimes et les regrouper, stopper les transports en commun,…) et à décontaminer et soigner les victimes (identification rapide de l'agent toxique, mise en place des tentes de décontamination, organisation du personnel intervenant comme les secours, les forces de l'ordre, les hôpitaux, …). Pour cela, des entrainements grandeur nature ont lieu, par exemple avec contamination ciblée de volontaires au salicylate de méthyle (simulant du gaz moutarde, voir la section **1.3.4** (**p.30**), afin d'évaluer les procédures de décontamination, et de permettre au personnel intervenant de se coordonner[13].

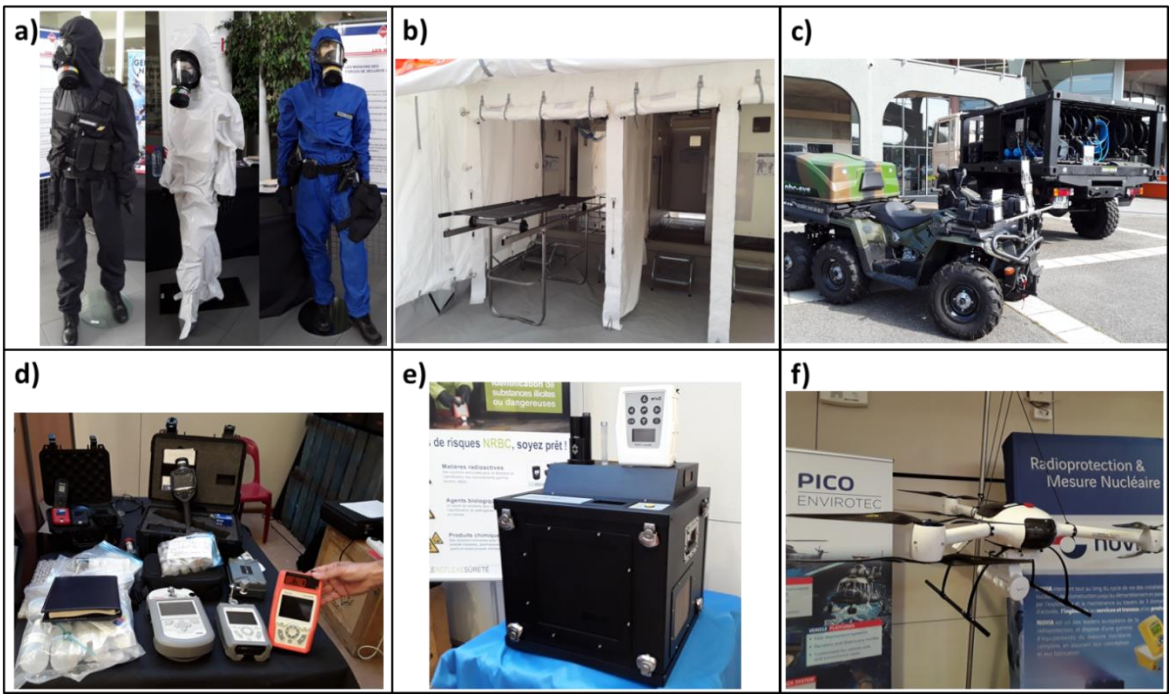


Figure 3: Images prises lors du congrès CBRNE de Lyon, en mai 2017, des **a)** tenues portées par le personnel d'intervention en cas d'attaque chimique, **b)** tentes de décontamination mises en place par les pompiers en cas d'attaque, **c)** équipements d'acheminement des personnels et eaux, mais aussi des dispositifs d'analyses portatifs tels que **d)** des spectromètres (*HTDS*) **e)** une GC-MS légère (43 kg) et compacte (tient dans le cube de 50 cm d'arêtes) capable de fonctionner en mouvement (*HTDS*) ou **f)** un drone équipé de détecteurs de radiations nucléaires *(Pico Envirotec)*.

Pour améliorer la rapidité d'action, d'importants dispositifs technologiques ont été développés ces dernières années notamment dans le **domaine de la détection** (afin de mieux identifier une menace et d'y répondre plus efficacement). Quelques exemples sont présentés en **Figure 3d** à **f**. Des innovations ont aussi été faites dans le **domaine des techniques de décontamination et de protection** (afin de mieux protéger et neutraliser une menace), en **Figure 3a** à **c**, et davantage développés dans la section **suivante**.

1.3.2. Techniques de décontamination

Plusieurs traitements de décontamination sont possibles, qu'il s'agisse d'éliminer une contamination persistante sur une tenue ou encore dans l'environnement ou de neutraliser des stocks d'armes existant.

La contamination de l'environnement et des Hommes après attaque : la décontamination post-attaque est primordiale. La présence dans les sols et dans l'eau peut persister pendant quelques jours à plusieurs années[10]. Par exemple, le thiodiglycol, issu de l'oxydation du gaz moutarde, a été détecté dans les sols et les nappes phréatiques de zones contaminées 60 ans auparavant[14] avec des effets dévastateurs[15]. Le traitement des eaux contaminées, des sols et même de l'air reste néanmoins compliqué à mettre en œuvre à grande échelle, sans danger pour l'Homme et pour l'environnement.

Les stocks d'armes existant (comme le décrit la convention CIAC) : les premiers procédés étaient primaires et dangereux, comme l'explosion, l'incinération ou encore l'enfouissement sans confinement. Depuis les années 1980, les armes sont détruites soit par explosion de la munition en chambre par chauffage afin de la déclencher et de dégrader les toxiques, soit par extraction puis incinération, ou encore par enfouissement sans protection.

L'incinération se fait à 1400 °C pour tous les types d'armes, excepté la lewisite (pour éviter la formation de dérivés volatils toxiques de l'arsenic). Dans ce cas, un traitement thermique par torche plasma est utilisé. A la suite de l'incinération, des traitements chimiques et lavages sont effectués pour neutraliser les sous-produits de réaction. Avec cette méthode, une grande quantité et variété de contaminants est dégradée dans le même incinérateur, mais cette méthode engendre beaucoup de produits de réaction toxiques à traiter[8].

Les traitements chimiques consistent majoritairement en des réactions d'hydrolyse (essentiellement utilisées pour les organophosphorés) et d'oxydation (sélective autant que possible pour ne pas générer des composés toxiques, de manière à obtenir dans le cas idéal une minéralisation totale). Cette méthode est efficace et sûre mais requiert l'utilisation d'une importante quantité d'eau (il faut 5 volumes d'eau pour un volume de liquides toxiques à traiter), qui doit aussi être traitée ultérieurement. Toutefois, pour les déchets et composés « résistants », une ultime solution consiste à les mélanger à du bitume pour être éventuellement utilisé pour du goudronnage[8].

De nouvelles technologies, la plupart encore au stade du laboratoire, sont étudiées pour permettre de traiter de manière plus sûre les composés toxiques, comme l'électrochimie[16], la biodégradation (par exemple, par aération ses sols contaminés et ajustement du pH dans le cas du gaz moutarde et du thiodiglycol issu de son oxydation[14]). Dans ce contexte, la photocatalyse peut être envisagée, bien que les quantités traitées soient plus faibles.

En effet, la photocatalyse est potentiellement une méthode d'intérêt qui permet non seulement de décontaminer l'environnement et les victimes potentielles, mais aussi de neutraliser les stocks d'armes existant. Ce procédé (décrit ultérieurement en section **3** (**p.46**)) est économique, relativement écologique et mis en œuvre à température ambiante. De plus, la minéralisation totale du contaminant peut être atteinte, afin de décontaminer l'eau (avec des systèmes d'épuration[17,18]), l'air (en réalisant des mousses filtrantes actives[11,19,20], par exemple) et de détruire les composés toxiques avec ces mêmes dispositifs. Ce procédé pourrait alors être un bon moyen pour détruire les stocks restant tout en protégeant au mieux les personnes en contact. Plusieurs études impliquant

des procédés photocatalytiques ont été menées sur les agents réels comme le gaz moutarde[21-28], le Sarin[28], le Soman[21,23,25,28] ou encore le VX[21,23,25,28].

1.3.3. Différents types de tenues de protection

Depuis quelques années, des tenues de protection de la personne de plus en plus innovantes ont été développées ou sont en cours d'étude, afin de faire face à cette menace. Il existe deux types de tenue de protection, dites passives et actives.

Les **protections passives** sont les plus répandues. Ces textiles sont capables de capter et de stocker les contaminants et de se montrer efficaces pour protéger les personnels pendant une durée déterminée. En effet, le textile peut contenir des filtres ou adsorbants composés de sites de stockage, qui agissent comme une barrière vis-à-vis de la plupart des contaminants. Seulement, une fois que tous les sites sont saturés, le textile ne peut retenir davantage de contaminant et devient inefficace. Le contaminant risque même d'être relargué. Il est alors nécessaire de changer de tenue avant saturation des sites, avec tous les risques de contamination croisée que cela comporte. En effet, le contaminant est simplement piégé à la surface du textile, conservant tout son potentiel de toxicité. Cela implique également de lourds traitements de décontamination ultérieurs de ces tenues.

Par exemple, les sociétés *Ouvry* ou encore *Paul Boyé* développent des tenues de protections que portent les personnels d'intervention en cas d'attaque chimique, présentées en **Figure 3a**. Ces tenues sont de types passives. Les tenues noires (portées par la gendarmerie) et bleues (portées par la police) sont composées d'adsorbants (comme le charbon actif) et peuvent être portées 2-3 heures au maximum. De plus, ces tenues sont lourdes et longues à enfiler et à enlever. Pour pouvoir agir très rapidement et laisser le temps au personnel de se vêtir, une tenue hermétique et légère composée de polymère (la tenue blanche) peut être mise rapidement. En effet, la tenue est hermétique aux toxiques provenant de l'extérieur, mais aussi à la transpiration venue du personnel la portant : cette tenue ne peut donc pas être portée plus de 30 minutes. Bien entendu, ces tenues de protection passives ne font que stopper le contaminant pour éviter le contact avec la peau de l'individu protégé par la tenue. Seulement, le contaminant reste présent en surface. Le risque de contamination croisée est alors important. A l'heure actuelle, les personnels portant ces tenues doivent les retirer en veillant à ne pas les toucher ! Sous les tentes de décontamination (**Figure 3b**), où la température peut être élevée, le contaminant est plus facilement relargué et vaporisé et peut atteindre aisément le personnel lorsqu'il retire son masque! De plus, ces étapes prennent un temps précieux.

Les **protections actives** sont développées pour répondre aux principaux inconvénients des tenues de protection dites passives. Les textiles possèdent des réactifs ou sites actifs, capables de dégrader les composés toxiques en espèces moins nocives afin de protéger le personnel. Cette approche a l'avantage de garantir la surface du textile exempte de tout contaminant, diminuant de ce fait les risques de contamination croisée. Dans la majorité des cas, les sites actifs ne sont pas catalytiques et ne peuvent pas être régénérés. Dans la plupart des cas, il y a une réaction chimique stœchiométrique avec le contaminant : après utilisation, ce réactif ou site n'est plus utilisable.

Lu et al. ont réalisé des textiles à base de cristaux organiques métalliques contenant de la zircone, avec la technique d'électrospinning. Ces fibres sont capables de stocker et d'hydrolyser le méthyl-paraoxon ainsi que le Soman. Les résultats sont encourageants, bien que les clusters au sein des fibres réduisent drastiquement l'activité des films. De plus, ces textiles sont coûteux, tant au

niveau des matériaux (poly(fluorure de vinylidène) et MOF) que des procédés (electrospinning et synthèses chimiques) mis en œuvre. Bien que ces fibres soient dites catalytiques, aucune donnée ne l'a démontré dans cette étude[29]. *Rajagopalan et al.* ont d'ailleurs montré que des oxydes métalliques ioniques comme MgO étaient capables de stocker et de dégrader des composés organophosphorés à température ambiante, mais que les fragments de molécules produits étaient également stockés. L'influence de ce stockage sur l'activité du composé n'a pas été étudiée dans ces travaux[30]. Toutefois, *Truong et al.* ont développé des textiles photocatalytiques fonctionnalisés par assemblages LbL afin de dégrader du diméthyl méthylphosphonate, (DMMP), simulant du Sarin. Pour pouvoir améliorer les propriétés photocatalytiques de TiO_2, un photocatalyseur composite associant TiO_2 et SnS_2 a été réalisé. Ce textile est alors catalytiquement actif sous illumination solaire, ce qui peut néanmoins poser problème en situation de manque d'illumination (temps couverts ou nuit).

1.3.4. Choix des simulants appropriés

Afin de pouvoir évaluer certaines technologies de décontamination ou d'améliorer les contre-mesures médicales, des tests doivent être menés. Au vue de la grande toxicité des agents chimiques, la DGA maîtrise NRBC dispose de laboratoires pour pouvoir effectuer des tests sur agents réels. Toutefois, des tests doivent aussi pouvoir être effectués par différentes équipes de recherche plus académiques afin de développer leurs dispositifs ou molécules. Pour cela, des simulants peuvent être employés, choisis en fonction de l'application souhaitée. Le choix du simulant est très important et dépend de la propriété qui doit être simulée. Par exemple, en vue de détruire les armes chimiques, le simulant devra avoir des fonctions chimiques équivalentes. Avec l'objectif de simuler une attaque chimique, le simulant devra avoir les mêmes propriétés physico-chimiques que l'agent réel. Des simulants sont représentés dans le **Tableau 2**.

Le **Tableau 2** présente les armes chimiques de type gaz moutarde et organophosphorés, avec leurs simulants courants. Le **log Ko/w** (coefficient de partage octanol/eau) est une mesure de solubilité, qui correspond au rapport de solubilité du composé dans l'octanol par rapport à celui de l'eau. Ainsi, un log Ko/w positif et très élevé est synonyme d'un caractère lipophile tandis qu'un log Ko/w négatif traduit le comportement hydrophile du composé. Un log Kow nul signifie que le composé est aussi soluble dans l'un ou dans l'autre des solvants. Cette valeur permet de prédire comment le composé va s'absorber/s'adsorber dans différents environnements et comment il va être absorbé et retenu par le corps humain[10]. Le **LD50** correspond à la dose mortelle (Lethal dose, LD), *(ie)* à la quantité de substance ingérée pour tuer 50% des individus d'un test. Ces valeurs sont exprimées en mg de substance par kilogramme d'individu[10].

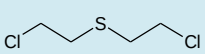
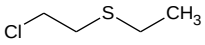
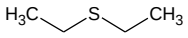
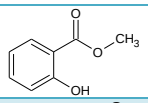
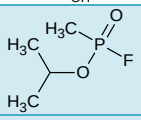
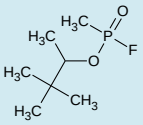
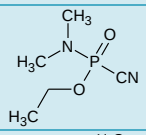
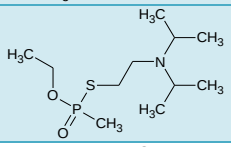
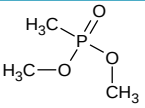
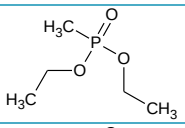
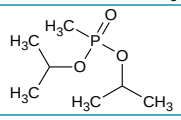
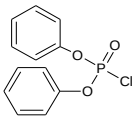
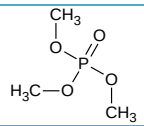
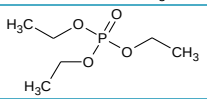
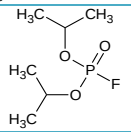
Molécule	Formule	T_f &$T_{éb}$ (°C)	P_{vap} (25°C)	Sol H_2O (mg/L, 25°C)	Log $K_{o/w}$	DL_{50} (mg/kg)
Gaz moutarde (ypérite) (505-60-2)		14,45 218	0,11	684	2,41- 2,55	2,4 (ro)
Sulfure de 2-chloroéthyléthyle (693-07-2)		-48 ,6 156,5	3,4	1062	2,2	252 (ro)
Sulfure de diéthyle (352-93-2)		-103,8 92	62,2	84	1.97[31]	5930[32] (ro)
Méthyl salicylate (119-36-8)		8 223	0,04	700 (30°C)	2,55	887 (ro) 500 (h)
Sarin (GB) (107-44-8)		-56 158	2,1	$1,0.10^6$	0,3	28 (h) 0,55 (ro) 0,045 (ri)
Soman (GD) (96-64-0)		-42 198	0,4	$2,1.10^4$	1,78	0,045 (ri)
Tabun (GA) (77-81-6)		-50 248	0,057	$7,2.10^4$ (20°C)	0,394	1,06 (ro) 0,07 (ri)
VX (50782-69-9)		<-51 292	7.10^{-4}	3.10^4	2,09	0,077 (ro) 0,007 (ri)
Diméthyl Méthylphosphonate (756-79-6)		-48 181	0 ,96	1.10^6	-0,61	8210 (ro)
Diéthyl Ethylphosphonate (78-38-6)		-13 198	0,315	1750	0,66	2330 (ro)
Diisopropyl Méthylphosphonate (1445-75-6)		<25 121	0,277	1500	1,03	826 (ro)
Diphényl chlorophosphate (2524-64-3)		362 86,5	$1,7.10^{-5}$	NC	5,95	NC
Triméthyle phosphate (512-56-1)		-46 197,2	0,85	5.10^5	-0,65	840 (ro)
Triéthyle phosphate (78-40-0)		-56 215	0,39	5.10^5	0,8	800 (ri)
Diisopropyl fluorophosphate (55-91-4)		-82 183	0,58	$1,54.10^4$	4,3	5 (ro)

Tableau 2: Identification des armes chimiques principales (surlignées en bleu) et de leurs simulants, d'après Bartelt-Hunt *et al.*[10], où P_{vap} = Pression de vapeur saturante ; *Sol* H_2O = solubilité dans l'eau ; *ro* = Ingéré par voie oral par le rat, *rv* = Ingéré par voie intraveineuse par le rat, *ri* = Ingéré par voie intrapéritonéale par le rat, *h* = Ingéré par l'Homme.

En ce qui concerne le gaz moutarde, le sulfure de 2-chloroéthyléthyle est le plus proche chimiquement, mais beaucoup trop toxique pour pouvoir être employé dans des tests routiniers en laboratoire académique. Le sulfure de diéthyle semble être un meilleur compromis, malgré l'absence des atomes de Chlore. Le méthyl salicylate possède des propriétés physico-chimiques d'adsorption et de dispersion très proches de l'agent réel[10]. Ainsi ces deux composés sont utilisés dans des cas différents :

- Pour effectuer des **tests de décontamination** en conditions réelles afin de préparer au mieux l'intervention des personnels concernés en cas d'attaque, le salicylate de méthyl est employé (**Tableau 2**). Bien que ce composé soit très éloigné chimiquement du gaz moutarde, il possède des propriétés d'adsorption, de solubilité, de température d'ébullition et de volume molaire assez proches, mais avec une très faible toxicité, ce qui est suffisant pour ce type de test. Ce simulant a ainsi été retenu pour effectuer des tests directement sur les personnes et pour mesurer l'efficacité de la procédure en vue d'améliorations et pour contrer les différents obstacles rencontrés[13].

- Dans le but d'étudier la capacité de **dégradation du gaz moutarde** par l'intermédiaire de l'oxydation de la liaison C-S, le simulant employé doit être chimiquement proche (liaisons chimiques et propriétés d'affinité avec un solide). Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire la photocatalyse d'oxydation en phase gaz, il s'avère que le **sulfure de diéthyle** (**DES**, représenté dans le **Tableau 2**) semble être un bon simulant du gaz moutarde, même si les groupements terminaux sont des fonctions méthyles à la place de groupements chlorures. Néanmoins, il est admis en photocatalyse d'oxydation que la présence d'halogénures tels que les fluorures ou les chlorures conduit à la formation de radicaux Cl• ou F•, augmentant la réactivité par rapport aux mêmes molécules dépourvues de ces fonctions[33-35]. Nous pouvons ainsi supposer que la réactivité photocatalytique du DES sera inférieure à celle de l'agent réel (le gaz moutarde). Etant donné sa pression de vapeur saturante élevée, le composé est volatil.
  Il sera utilisé sous forme gazeuse dans un réacteur spécialement conçu.

En ce qui concerne les organophosphorés, il existe une large gamme de composés simulants, qui possèdent des groupements proches avec des atomes de fluor (le diisopropyl fluorophosphate, mais beaucoup trop toxique, similaire à l'agent réel) ou des molécules possédant uniquement des atomes de chlore pouvant mimer les atomes de fluor du Sarin et du Soman (Diphényl chlorophosphate, qui est un acide organique très corrosif : il est donc très compliqué de travailler avec des conduites en métal). Les composés triméthyle phosphate et triéthyle phosphate sont assez proches physico-chimiquement mais ils ne possèdent pas de liaison P-C, contrairement au diméthylméthylphosphonate, diéthyl éthylphosphonate, diisopropyl méthylphosphonate. Bien que le diisopropyl méthylphosphonate possède un groupement isopropyl comme le Sarin, le choix en vue de tests photocatalytiques se portera sur le **diméthylméthylphosphonate** (**DMMP**), qui est le moins toxique de tous.

Etant très peu volatil, les tests seront effectués avec des gouttelettes de contaminant en phase liquide.

1.4. But de ce travail

La menace chimique est à prendre en considération aux vues de la situation internationale actuelle. Les organismes gouvernementaux veillent à prévenir ces menaces et à agir en cas d'attaque. Pour cela, les personnels d'intervention sont formés et des dispositifs innovants sont développés.

Toutefois, les tenues de protection que portent les personnels d'intervention ou les soldats agissant sur des terrains opérationnels sont surtout passives. Les tenues sont coûteuses, lourdes, très peu respirantes, et le contaminant reste à la surface de la tenue : il peut alors y avoir des risques de contamination d'autres personnes.

Ainsi, le but de ce projet de thèse exploratoire est de contribuer à la réalisation de textiles intelligents actifs capables de dégrader les toxiques de guerre de manière catalytique : les sites actifs sont restaurés et réutilisables après dégradation d'une ou plusieurs molécules de contaminant. Ce procédé repose sur la photocatalyse, qui par activation lumineuse de semi-conducteurs permet de photo-oxyder une large gamme de composés toxiques aux conditions de pression et de température ambiantes (voir la section **3** (**p.46**)). Bien évidemment, les textiles développés pour ce type de risques pourraient certainement aussi être utilisés dans le cas de risques industriels impliquant des composés chimiques toxiques.

L'innovation apportée par cette étude repose sur le fait d'associer le photocatalyseur « actif » à un adsorbant carboné « passif » (voir la section **4** (**p 61**)), capable de stocker le contaminant lorsque le photocatalyseur n'est pas ou est moins efficace (en cas de pic de contamination et/ou de manque d'illumination). Lorsque les conditions redeviennent propices à l'activation du photocatalyseur (restauration des sites actifs et/ou illumination correcte), le contaminant stocké peut alors migrer vers la couche active pour y être dégradé.

Ainsi, le textile résultant serait capable d'apporter une protection supplémentaire à son porteur, quelles que soient les conditions, en associant des composés actifs (capables de dégrader le contaminant) et passifs (capable de le stocker en attendant sa dégradation). Une synergie des procédés pourrait permettre d'améliorer les solutions actuelles ne contenant que l'un ou l'autre des composés.

L'originalité réside dans la mise en œuvre de la technique de revêtement Layer-by-Layer pour la fonctionnalisation de substrats variés. Cette technique d'assemblage est particulièrement adaptée à la fonctionnalisation de textiles pour leurs conférer des propriétés multi-fonctionnelles, dans notre cas photocatalytiques et d'adsorption. Cette approche est présentée dans la partie **2** qui suit.

2. Comment fonctionnaliser la surface d'un textile : avantages de l'assemblage Layer-by-Layer

Ce projet nécessite de combiner à la surface d'un textile des matériaux de natures et de fonctions différentes : TiO_2 à un adsorbant carboné. La technique de dépôt (ou de fonctionnalisation) des textiles, ou autres substrats utilisés pour l'optimisation du procédé, doit répondre au cahier des charges désigné dans le **Tableau 3** :

Film	Versatilité	Homogénéité (échelle nanométrique)	Stabilité du film	Transfert technologique
•Epaisseur sub-micrométrique •Nécessité d'associer différents constituants au sein du film •Nécéssité d'un film poreux pour une bonne diffusion du gaz/liquide au sein du film afin d'être détruit (grandes surfaces disponibles) •Contrôle de l'architecture du film, et de la séquence d'association des matériaux •Contrôle de l'épaisseur du film, avec une précision sub micrométrique •Propriétés photocatalytiques (apportées par TiO_2) non bloquées et si possible améliorées	•Fonctionnalisation de plusieurs substrats de nature physico-chimique différente (wafer de silicium, verre, quartz ou encore textile) •Utilisation de plusieurs matériaux de nature physico-chimique différente (organique et inorganique) •Variabilité de taille et de géométrie du substrat (quelques centimètres carrés à plusieurs mètres carrés pour industrialisation, lisse ou rugueux) •Changement d'échelle possible •Contrôle de la quantité de matériaux déposés	•Recouvrement régulier (à l'échelle submicrométrique) du substrat, pas de zone non couverte •Répartition homogène à l'échelle nanométrique des différents matériaux au sein du film et à la surface du substrat (pas de démixage) • Contrôle des interfaces à l'échelle nanométrique : les différents composants des films doivent être mélangés sans laisser apparaître de délamination ni démixage	•Immobilisation des matériaux au sein du film •Pour éviter d'endomager le textile et les composés organiques présents au sein du film, éviter les sources de chaleurs •Eviter l'application d'un vide poussé •Eviter d'utiliser des solvants trop corrosifs •Tenue mécanique •Eviter l'auto-dégradation du film (sous UV)	•Matériaux disponibles commercialement •Rapide •Economique •Ne demande pas des chaînes de production trop complexes •Utiliser des solvants non toxiques •Procédé durable

Tableau 3: Cahier des charges pour les fonctionnalisations réalisées.

Le choix de la méthode est déterminé en fonction de la nature du dépôt et du substrat à recouvrir.

2.1. Les principales techniques de fonctionnalisation

2.1.1. Classification des techniques de fonctionnalisation

Il existe une grande variété de techniques de fonctionnalisation, divisée en deux catégories principales : les techniques dites « Bottom-Up » et « Top-Down »[36].

L'approche ascendante, dite « **Bottom-Up** » consiste à assembler de façon précise et contrôlée des atomes, des molécules ou encore des agrégats afin de réaliser des assemblages complexes à l'échelle nanométrique. L'architecture finale est structurée et contrôlée, conduisant à des propriétés maîtrisées. L'approche descendante, dite « **Top-down** » repose sur la réduction d'un matériau de plus grande dimension ou de sa structuration, à l'échelle nanométrique[36-38]. Cette dernière approche

conduit souvent à des quantités de matériaux plus importantes, mais le contrôle de l'architecture des matériaux à l'échelle nanométrique y est plus difficile, à l'inverse de l'approche Bottom-Up, qui est plus riche en termes de choix de matériaux, de diversités d'architectures et de leur contrôle. Ces différentes approches sont représentées sur la **Figure 4**.

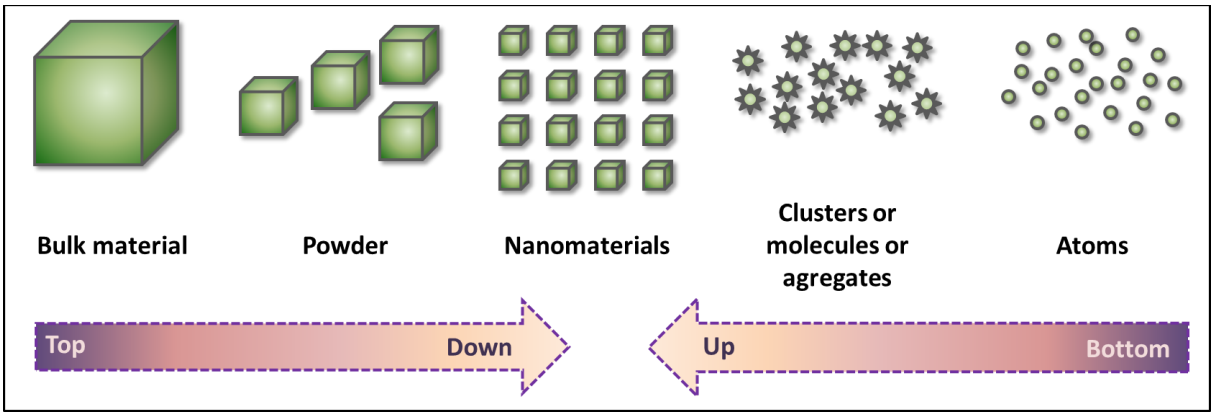


Figure 4 : Représentation schématique des méthodes de fonctionnalisation de type Top-Down et Bottom-Up.

2.1.2. L'approche Top-Down

Parmi les techniques de fonctionnalisation de surface par l'approche Top-Down, il est principalement question de lithographie, permettant de créer des motifs à la surface d'un matériau 2D, notamment pour la réalisation de circuit imprimés[36]. Cette technique est très peu adaptée et employée pour la fonctionnalisation de textiles.

Toutefois, l'équipe de *Bonfiglio* a utilisé la lithographie pour réaliser des textiles conducteurs. La lithographie molle (*soft lithography*) a été employée pour fonctionnaliser une fibre métallique avec des transistors organiques à effet de champ (*organic field-effect transistor (OFET)*)[39].

2.1.3. L'approche Bottom-Up

Il existe une plus large variété de techniques de fonctionnalisation de surface par voie Bottom-Up, certaines plus adaptées à la fonctionnalisation de textiles.

i) Techniques de dépôt en phase vapeur

Parmi les techniques de fonctionnalisation de surfaces les plus courantes, il est possible d'utiliser des techniques de dépôt chimique ou physique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, **CVD** ou Physical Vapor Deposition, **PVD**).

Les techniques de CVD[36,40] permettent de fonctionnaliser un substrat à partir d'un composé gazeux qui réagit chimiquement à la surface de celui-ci, afin de former différentes structures. Ceci est possible après activation par la chaleur, par la lumière ou par plasma. Cette technique requiert un vide poussé et souvent de hautes températures, afin de vaporiser le composé qui doit réagir en phase gaz. Généralement, cette technique est relativement coûteuse.

Les techniques de PVD sont des méthodes de fonctionnalisation de surface à partir d'un composé vaporisé qui se condense à la surface d'un substrat. L'énergie nécessaire à la vaporisation de la cible est fournie par un faisceau d'électrons ou d'ions, par un plasma ou encore par un laser.

Ainsi, ces méthodes nécessitent un ultra-vide afin de permettre aux molécules en phase gaz d'atteindre la surface du substrat et de ne pas le contaminer[36]. La pulvérisation cathodique est la plus couramment employée, notamment à l'échelle industrielle par *Saint-Gobain*, pour fonctionnaliser la surface de verres hautes performances, avec TiO_2 ,par exemple.

Les textiles ne sont généralement pas fonctionnalisés par ces techniques, qui requièrent des surfaces lisses et capables de résister à de hautes températures. De plus, pour associer des composés de natures différentes, il faut changer de cible, adapter les conditions de dépôt, ce qui est contraignant et coûteux, surtout au niveau industriel.

ii) Techniques en phase liquide

Les méthodes de fonctionnalisation de surfaces par voie liquide sont plus nombreuses et plus adaptées au revêtement de textiles. Toutefois, les techniques **électrochimiques** (émaillage, vernis pour les revêtements non métalliques et galvanisation, par exemple pour les couches métalliques) ne sont pas applicables aux textiles.

L'imprégnation en phase liquide de textiles avec des nanoparticules de TiO_2 déjà formées est envisageable. *Kiwi et al*. ont montré qu'un traitement préalable avec un plasma radio-fréquence (RF-plasma), un plasma micro-onde ou encore une irradiation UV sous vide pouvait permettre d'améliorer l'accroche des nanoparticules sur le textile. Des traitements thermiques en conditions douces améliorent encore cet état[41]. L'imprégnation liquide est très employée dans le milieu industriel, avec notamment la technique du foulardage (cf. **Chap. IV**, partie **1**, en page **157**). Après imprégnation liquide, le textile est exprimé, *(ie)* passé entre des rouleaux afin de le presser (pression élevée) et de permettre aux particules de pénétrer en profondeur dans le textile entre les fibres, en limitant l'égouttement du textile à la sortie.

Les techniques par voie sol-gel permettent de synthétiser des nanoparticules (par exemple de TiO_2[42], détaillé en section **3.4** en page **53**) mais aussi de revêtir des surfaces[43]. Le procédé repose sur deux étapes principales[44,45] :

- l'hydrolyse d'un précurseur, par exemple un alcoxyde de titane :
  $Ti(OR)_4 + 4\ H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 4\ R\text{-}OH$
- la condensation : $(OH)_3Ti\text{-}OH + OH\text{-}Ti\text{-}(OH)_3 \rightarrow (OH)_3\text{-}Ti\text{-}O\text{-}Ti\text{-}(OH)_3$

La technique d'élaboration de nanoparticules (notamment de TiO_2) par voie sol-gel est davantage détaillée en section **3.4.4** (**p. 56**).

Les textiles directement fonctionnalisés par voie sol-gel sont envisageables en adaptant les conditions de synthèse des nanoparticules (température, pH) pour les rendre compatibles avec les fibres textiles[46]. Dans le cas de nanoparticules de TiO_2, la synthèse nécessite souvent une étape de calcination finale afin d'obtenir des phases bien cristallisées, essentielles pour la photocatalyse, ce qui n'est pas forcément compatible avec la nature des fibres textiles, même pour des températures de calcination modérées. *Matsuda et al.* ont toutefois montré qu'un film de SiO_2-TiO_2 cristallin pouvait être réalisé à des températures inférieures à 100°C par voie sol-gel. Cependant, l'association avec le SiO_2 est nécessaire pour obtenir la formation de TiO_2 anatase à ces températures relativement faibles[47]. *Mishra et al.* ont récemment réussi à recouvrir un textile en coton avec TiO_2 modifié par l'argent par un procédé sol-gel suivi d'un traitement hydrothermal de 3 h à 120°C. La phase anatase serait ainsi développée (les diffractogrammes DRX montrent néanmoins une faible cristallinité), améliorant les propriétés catalytiques du textile[48]. Ce procédé long et coûteux est

difficilement industrialisable, d'autant plus que la température a un effet de rétrécissement sur les tissus en coton.

L'**électrospinning** est un procédé relativement coûteux permettant de synthétiser des fibres à la surface d'un collecteur. Sous l'application d'un fort champ électrique, un flux souvent composé de polymères chargés et visqueux est étiré et projeté vers la surface de collecte, formant ainsi des fibres (à cause des répulsions électrostatiques entre les charges à la surface de la fibre et l'évaporation du solvant)[49]. Des études ont montré que plusieurs composés pouvaient être associés au sein d'une fibre, comme par exemple le poly(vinyl pyrrolidone) PVP et le $Ti(OiPr)_4$, afin de créer des nanotubes de TiO_2, après oxydation à l'air et calcination[49,50]. Il n'y a en général pas d'adhérence entre la fibre et le collecteur : cette méthode est très utile pour former des fibres, fonctionnalisées ou composites, qui peuvent ensuite être mises en forme, par exemple en pansement[51]. Cette technique permet ainsi de créer un textile fonctionnalisé mais pas de fonctionnaliser une surface existante directement.

Les **auto-assemblages** permettent de fonctionnaliser des particules ou des surfaces. De nombreux systèmes existent, comme par exemple les auto-assemblages de micelles formés en présence de surfactants pour limiter les problèmes d'incompatibilité d'hydrophobie/hydrophilie. Par exemple, des précurseurs de TiO_2 sont auto-assemblés, structurés et orientés à l'aide d'un surfactant (ici le dodécylsulfate de sodium, SDS) à la surface de feuillets de graphène. Une cristallisation douce est ensuite réalisée, permettant de fonctionnaliser la surface du graphène avec TiO_2 (anatase ou rutile[52], visible en **Figure 5a**).

- Il est aussi possible de réaliser et de contrôler des auto-assemblages sur et par des surfaces. Par exemple, un hydrogel de peptides peut être réalisé sur une surface préalablement fonctionnalisée avec des enzymes spécifiques, recouvertes d'une couche d'initiateur. En effet, des peptides modifiés vont pouvoir ensuite réagir en contact avec les enzymes (et donc la surface du substrat), afin de former des produits de réaction qui s'auto-assemblent spontanément sur les initiateurs, présents à la surface du film[53]. Cette approche est présentée en **Figure 5b.**
- Parmi les techniques d'auto-assemblage, on retrouve la technique de dépôt **Langmuir-Blodgett (LB)**, présentée en **Figure 5c**, qui a été développée dans les années 1930[54-56] et qui permet de recouvrir un substrat par immersions répétées. Une monocouche de molécules ou particules amphiphiles se forme à l'interface air/eau et est ensuite transférée sur un substrat à l'aide de barrières de compressions. L'arrangement est limité en épaisseur, notamment à cause de défauts qui apparaissent pendant la construction, la classe réduite de matériaux utilisables et la topologie relative du substrat, rendant les films fragiles[56], notamment sur textiles. Cette technique a toutefois permis de fonctionnaliser et de conférer des propriétés optiques de biréfringence[55] ou de rendre sélective des membranes à certains gaz[57]. Malgré des efforts en vue de l'industrialisation de ce procédé rendant possible la fonctionnalisation de plusieurs mètres carrés sans utiliser de barrières de compression (notamment par Canon), le développement a été interrompu, notamment au profit de l'assemblage couche par couche.
- L'assemblage couche-par-couche (**Layer-by-Layer, LbL**) a été inventé dans les années 1990 (**Figure 5d**), afin de surmonter certaines contraintes de la technique Langmuir-Blodgett[58]. En effet, cet auto-assemblage simple à mettre en œuvre et peu coûteux permet de fonctionnaliser des surfaces avec une plus large gamme de matériaux, conduisant à des films homogènes et reproductibles, et ceci sur une large variété de substrats, dont les textiles.

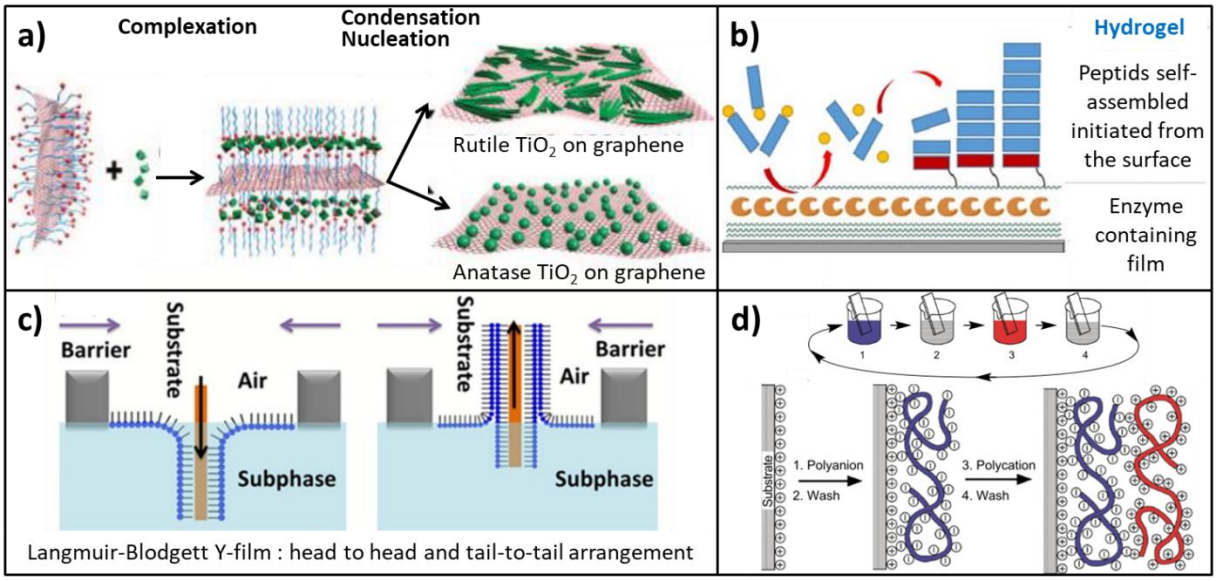


Figure 5 : Exemples d'auto-assemblages : **a)** Des nanoparticules de TiO_2 sont auto-assemblés sur un feuillet de graphène en présence d'un surfactant (SDS), adapté de Wang, et al. [52] ; **b)** Un hydrogel est construit sur et grâce à une surface fonctionnalisée avec des enzymes, adapté de Vigier-Carrière, et al. [53] ; **c)** Approche schématique de la technique Langmuir-Blodgett à partir d'un film de surfactant à la surface de l'eau, adapté de Wang, et al. [57] ; **d)** Schéma de la réalisation de films par la technique LbL par trempage en employant des polyélectrolytes, adapté de Decher [58].

2.1.4. Choix de la méthode en fonction du cahier des charges

Les méthodes dites Bottom-Up sont ainsi les plus couramment utilisées pour fonctionnaliser des surfaces et plus particulièrement des textiles. Toutefois, elles ne sont pas toutes compatibles avec le cahier des charges de ce projet. La méthode de fonctionnalisation par assemblage LbL semble répondre à tous les critères essentiels. De plus, cette méthode permet de fonctionnaliser des surfaces de dimensions importantes et est potentiellement industrialisable[59].

		Dépôt sur substrat modèle	Dépôt sur textile	Association de différents matériaux inorganiques	Contrôle de l'architecture (nm)	Contrôle de l'épaisseur (nm)	Porosité contrôlée et optimisée	Densité de matériau déposé contôlée	Recouvrement régulier (nm)	Homogénéité de la composition du film (nm)	Interfaces régulières (nm) – pas de délamination	Stabilité mécanique	Transfert technologique
Vapeur	CVD	✔	✘	✔	✔	✔	✘	✔	≃	✔	✘	✔	✔
	PVD	✔	✘	✔	✔	✔	✘	✔	✔	✔	✘	✔	✔
Liquide	Sol-Gel	✔	≃	✔	✔	≃	≃	≃	✔	✔	✘	✔	≃
	Electrospinning	✔	≃	✔	≃	✔	✔	✔	✘	✘	✘	✔	≃
	Langmuir-Blodgett	✔	✔	✘	✔	≃	✘	≃	≃	✘	✔	≃	≃
	LbL	✔	✔	✔	✔	✔	✔	✔	✔	✔	✔	✔	✔

Tableau 4: Résumé des différentes caractéristiques des méthodes Bottom-Up en phase vapeur et liquide vis-à-vis des nécessités du projet.

2.2. La solution choisie : l'assemblage LbL

2.2.1. Généralités

La méthode d'assemblage « couche-par-couche » (*Layer-by-Layer*, LbL) a été développée dans les années 1990 par le Pr. Gero Decher[58,60,61]. Simple, versatile et d'un coût très modéré, les assemblages LbL ne nécessitent pas forcément l'utilisation de solvants toxiques ou l'utilisation de techniques énergivores (telle que l'application d'un vide, le contrôle de la température ou de l'atmosphère de dépôt). Peu de matière est perdue. Cette méthode peut être réalisée par simples trempages successifs, ne nécessitant pas forcément de matériel de production coûteux, facilitant la mise en œuvre à l'échelle du laboratoire comme à l'échelle industrielle. Elle peut aussi être réalisée par sprays successifs, dans les conditions d'application du dépôt par trempage.

La méthode consiste à **déposer alternativement des couches d'objets colloïdaux** (polyélectrolytes, nanoparticules, nanofeuillets, nanobatonnets, …) **chargés de façon opposée sur une surface elle-même précédemment chargée**. Le film se construit étape par étape, reposant le plus souvent sur des liaisons électrostatiques (ce qui est le cas dans notre étude).

D'après le principe schématisé en **Figure 6**, une première couche de polyanions est déposée par trempage sur une surface chargée positivement. L'attraction électrostatique permet aux polyanions de se lier à la surface, la rendant chargée négativement (grâce à la surcompensation des charges). Cette étape est auto-limitée par des interactions répulsives entre les polyanions qui recouvrent le substrat et ceux présents en solution. S'en suit le dépôt d'une couche de polycations, qui a son tour va se lier électrostatiquement à la couche précédente et rendre la surface chargée positivement [62]. Des **étapes intermédiaires de rinçage** sont aussi nécessaires afin de retirer l'excédent de polyélectrolytes ou les chaînes qui ne se seraient que faiblement liées et qui s'éliminerait à l'étape suivante, limitant ainsi la bonne construction du film et favorisant la contamination croisée des solutions de trempage, prépondérante lors de la fonctionnalisation de textiles.

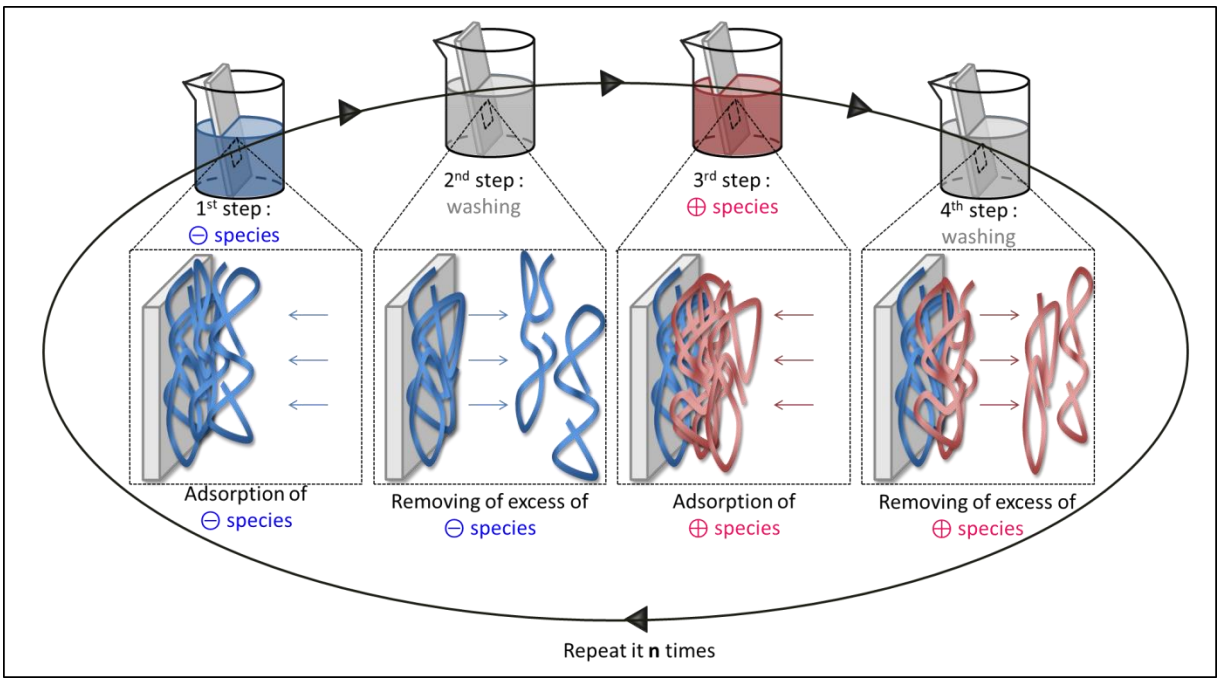


Figure 6 : Représentation schématique des deux premières étapes de dépôt des films, en bleu les polyanions et en rouge les polycations. La conformation des polyélectrolytes ainsi que leur interpénétration est schématisée et idéalisée sur cette représentation. Les contre-ions sont volontairement non représentés pour davantage de clarté.

L'inversion de la charge de la surface suite aux différents dépôts de polyélectrolytes a été démontrée en mesurant par exemple le potentiel zeta, ζ, pendant la construction d'un film de polyélectrolytes de polystyrènesulfonate (PSS)/polyallylamine(PAH)[62]. Le potentiel passe de valeurs positives à négatives selon la couche de polyélectrolyte déposée. Les résultats de *Ladam et al.* sont présentés en **Figure 7**.

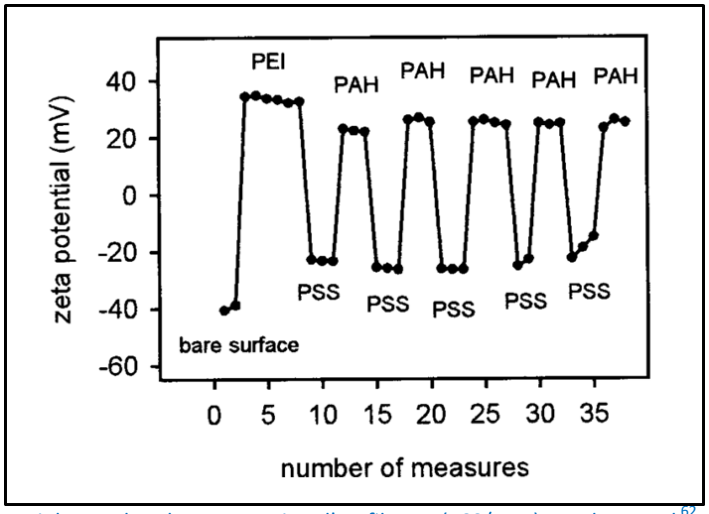


Figure 7 : Variation du potentiel ζ pendant la construction d'un film PEI(PSS/PAH)$_n$, *Ladam et al.*[62]

Des phénomènes physico-chimiques très complexes sont alors à l'œuvre. Cette inversion de charges peut s'expliquer simplement par le fait que les polyélectrolytes sont composés de longues chaînes carbonées, dont certaines parties peuvent rester libres tandis que le reste de la chaîne est fortement lié à la surface. Notons que les charges sont à chaque fois contrebalancées par des contre-ions, permettant de **conserver l'électroneutralité des surfaces et des solutions**. Le fait qu'un polyanion se fixe à la surface d'un polycation (et inversement) est dû à **l'expulsion des contres-ions afin de former des liaisons ioniques, ce qui permet un gain d'entropie rendant la réaction thermodynamiquement favorable**[61].

Ainsi le dépôt d'une couche de polycations puis d'une couche de polyanions forme **une paire de couche (LP, pour "Layer Pair")**. Ces étapes peuvent alors être répétées autant de fois que souhaité afin d'obtenir un film ayant des épaisseurs comprises entre quelques nanomètres et plusieurs micromètres avec une précision nanométrique, exhibant les propriétés voulues : il est possible de contrôler l'architecture et la structure d'un film. De plus, le fait que les éléments composant les films soient tous proches et en interaction diminue le risque de séparation des constituants et de démixage entre les couches adjacentes.

Les **interactions** entre les différentes espèces composant le film peuvent être de plusieurs types en fonction du choix des composants du film, à savoir :

- **non-covalentes** (de types liaisons électrostatiques comme nous venons de le détailler, et représenté en **Figure 5d**, **Figure 6** et **Figure 8c**, de types interactions de Van der Waals, liaisons hydrogène (**Figure 8a**) ou interactions hydrophobes)
- **covalentes** (formation standard de liaisons, comme par exemple afin de créer des couches de renforcement à base de PEI et de résine époxy[63] ou par chimie click[64] (**Figure 8e**))
- **de coordination** d'un métal[65] (**Figure 8f**)
- **de complexation** (hôte-invité à base d'enzymes[66] (**Figure 8b**))
- **de transfert de charges** (avec donneur et accepteur(**Figure 8d**))[67]

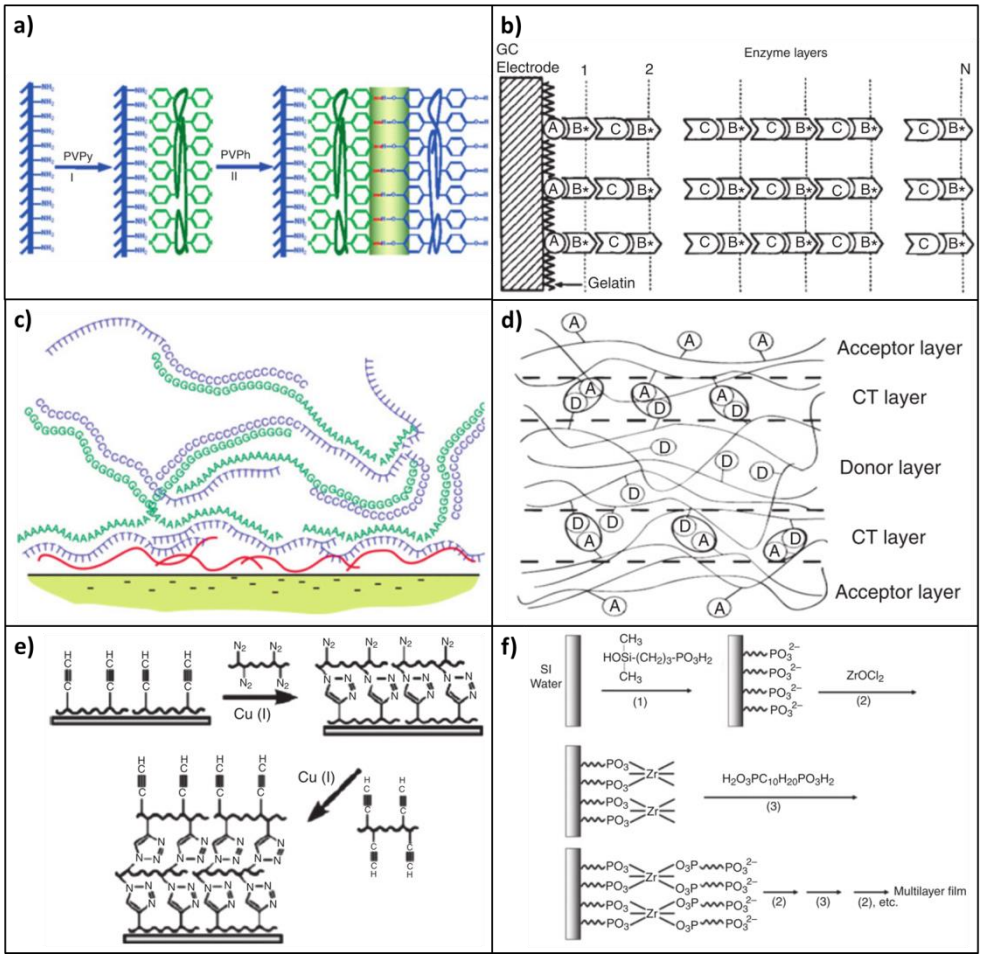


Figure 8 : Exemple schématique de types d'interactions qui peuvent être utilisées au sein d'assemblages de type LbL, soit **a)** liaisons hydrogène[68] avec PVPh (poly(4-vinylphenol), **b)** hôte-invité[66], **c)** association des bases azotées de l'ADN[69], **d)** transfert de charges[70] avec CT (charge transfert), **e)** covalente[64], **f)** coordination d'un métal[65]. Adapté de *Seyrek et al.*[71]

Les films obtenus sont alors **reproductibles et réguliers sur la surface**. Toutefois, l'élaboration de films LbL nécessite des étapes d'optimisation afin de façonner un film avec les propriétés attendues. Plusieurs paramètres sont alors à prendre en compte, présentés en section **2.2.2** ci-après.

Enfin, les polyélectrolytes ne sont pas les seules briques élémentaires de construction employables par cette technique (détaillées en section **2.2.3** (**p.44**)). Ces considérations conduisent alors à un large champ d'applications.

2.2.2. Liens entre paramètres expérimentaux et construction de films LbL

Les caractéristiques des films élaborés par assemblages LbL dépendent de plusieurs paramètres de construction comme la nature des constituants, leurs concentrations, la nature du solvant, la force ionique de la solution (influence de la présence et de la concentration en sel), le pH, la température, le temps de contact, le séchage ou encore le moyen de construction.

Tout d'abord, la **densité de charges des matériaux à assembler** (polymères, nanoparticules, …) est un paramètre clé dans la construction des films, sans toutefois être bloquant. En effet, *Steitz et al.* ont démontré que la densité de charges de polyélectrolytes forts (tels que le poly(diallyldiméthylammonium chlorure (**PDDA**)) n'affecte que l'épaisseur finale du film, et n'est pas un facteur déterminant qui pourrait empêcher la construction d'un film LbL [72]. Cette densité peut être contrôlée par divers facteurs tels que le pH de la solution, la présence et la nature de sels en solution ou encore le solvant choisi.

La force ionique (contrôlée notamment par la présence, la nature et la concentration de sels en solution) joue un rôle important dans les constructions LbL. A faible force ionique (*(ie)* pour une faible concentration en sel ou avec des ions monovalents), les charges des polyélectrolytes sont peu écrantées, et donc la chaîne a plutôt une conformation étirée, rendant l'incrément en épaisseur lors de la construction de film assez faible. Lorsqu'on augmente la force ionique (en augmentant la quantité de sel ou la valence des ions), les chaînes sont plutôt sous forme de pelotes statistiques, augmentant l'incrément en épaisseur[73,74]. L'effet de la nature du sel est également primordial[75]. En fonction de l'affinité des contres-ions avec l'eau, la chaîne de polymères change de conformation et donc l'incrément en épaisseur des films résultant est différent[73,76]. Les contre-ions ont été identifiés en séries de Hofmeister[77]. Dans le cas des anions, la série est ClO_4^- > SCN^- > I^- >NO_3^- > Br^- > Cl^- > CH_3COO^->$HCOO^-$>F^->OH^->HPO_4^{2-}>SO_4^{2-}, avec à gauche de Cl^-, les contres-ions chaotropes (qui ont tendance à casser la sphère d'hydratation autour des polyélectrolytes, par exemple, les rendant plutôt sous forme de pelotes statistiques) et de manière opposée à droite de Cl^-, les contre-ions dit cosmotropes (qui ont tendance à favoriser la sphère d'hydratation autour des polyélectrolytes, par exemple, les rendant plutôt sous forme étirée)[76].

Le degré de dissociation des espèces en solution/suspension, contrôlé notamment par la force ionique, le choix de la concentration des espèces, du pH ou encore du solvant, influe également sur les films[76,84]. Ainsi, la densité de charges est modifiée, ce qui provoque un changement dans l'incrément en épaisseur. Simplement, par exemple, si la charge d'un polyanion est réduite par rapport à celle d'un polycation, il faudra ajouter davantage de polyanions lors de la construction d'un film afin d'assurer la compensation des charges. Le même effet peut également être observé avec des nanoparticules[78]. D'autres phénomènes complexes entrent en jeu dans le cas des polyélectrolytes, dus à des variations de conformation du polyélectrolyte ou à des interactions entre les polyélectrolytes, en fonction de leur dissociation notamment[79]. Pour les nanoparticules, le pH peut modifier leur charge surfacique (en fonction de la valeur de leur potentiel ζ), et la taille des agrégats en solution, conduisant à un incrément en épaisseur différent[78,80] (**Figure 9c**). Le choix du solvant et notamment de sa polarité influence également sur le degré de dissociation et donc sur la construction[73,80].

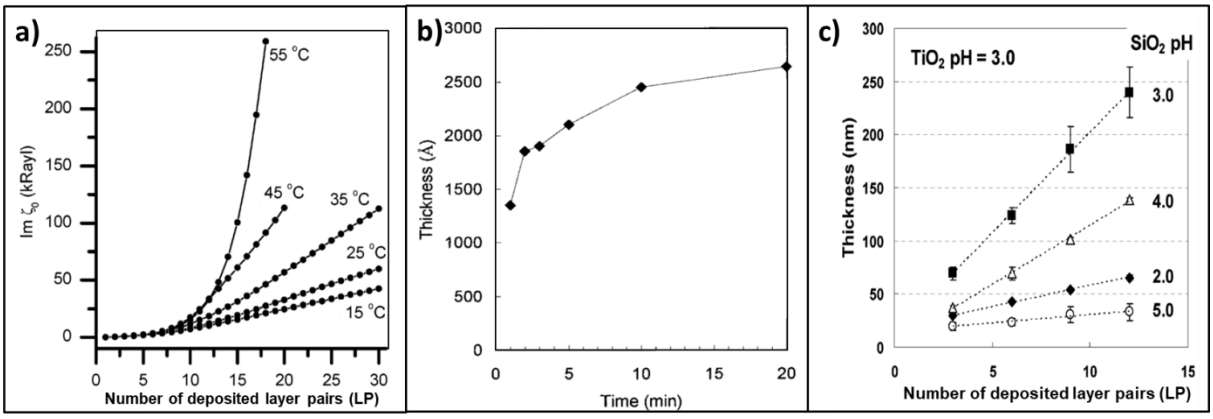


Figure 9 : Courbes adaptées de la mesure **a)** de la masse apparente par impédance acoustique de films $(PSS/PDDA)_n$ à différentes températures en fonction du nombre de paires de couches déposées[81], **b)** de l'épaisseur par ellipsométrie de films de $(PSS/PDDA)_{10}$ en fonction du temps de contact[73] ; **c)** variation de l'épaisseur mesurée par ellipsométrie de films composés de NP de TiO_2 à pH = 3 (chargées positivement car le potentiel zeta mesuré est ζ≈7) et de NP de SiO_2 chargées négativement (ζ<2) en fonction du nombre de paires de couches déposées et du pH de la suspension de SiO_2[78].

Le temps de contact entre la surface et le matériau en suspension à déposer influence l'incrément en épaisseur lors de l'élaboration des films, jusqu'à atteindre un maximum. En effet, le temps nécessaire à la formation d'une couche régulière (représenté en **Figure 9b**) et homogène sur la surface varie en fonction de la diffusion des espèces elles-mêmes dans la zone proche de la surface. Lorsque la surface est mise en contact avec les espèces à déposer, une adsorption rapide se produit, appauvrissant en espèces chargées une zone proche de la surface (nommée couche de déplétion) : les espèces vont pouvoir migrer depuis le reste de la solution vers cette zone moins concentrée afin d'atteindre la surface à revêtir. La cinétique de cette diffusion est contrôlée par la concentration, l'aspect, la masse, la taille des espèces [28,32] ou encore par la température[81] (visible en **Figure 9a**), ce qui influe sur le temps de contact optimal. De plus, un réarrangement des espèces à la surface peut prendre plus ou moins de temps, afin d'atteindre un optimum[73,80]. L'optimisation des temps de rinçage est également primordial[82]. Enfin, le choix de la durée optimale de trempage doit prendre en compte les erreurs expérimentales. Par exemple, si la variation de quantité de matériau déposé est importante entre deux durées de dépôt proches (par exemple, une différence de l'ordre de la seconde), des irrégularités de dépôt seront observées pour des substrats de grandes tailles ou de géométries variables (présence de coins, d'irrégularités, …) : le mouillage de la surface varie, et par conséquent toutes les parties du substrat n'ont pas la même durée de contact avec la solution/suspension de matériau à déposer. Ainsi, il vaut mieux choisir des temps de trempage plus longs pour lesquels de légères modifications n'impliquent pas de grandes différences d'épaisseurs.

Pour finir, **le choix de la méthode de construction** des films influe sur la qualité du dépôt, ainsi que sur sa structure. Des optimisations sont alors requises. Les assemblages LbL peuvent être conduits en mettant en œuvre différentes façons de mouiller la surface (**Figure 10**) telles que le trempage (**a**), le spray (**b**), le trempage hydrodynamique (**c**) ou encore le spin coating (**d**)[61,71]. Des recherches ont permis de réduire les temps de dépôt de quelques dizaines de minutes à quelques secondes grâce aux assemblages LbL assistés par spray[82,83]. Cette versatilité ne se retrouve pas seulement au niveau des moyens de fonctionnalisation mais également dans le choix étendu des matériaux composant le film, des surfaces à fonctionnaliser et de l'ordre des dépôts, conduisant à des applications très diversifiées, comme le décrit la partie suivante.

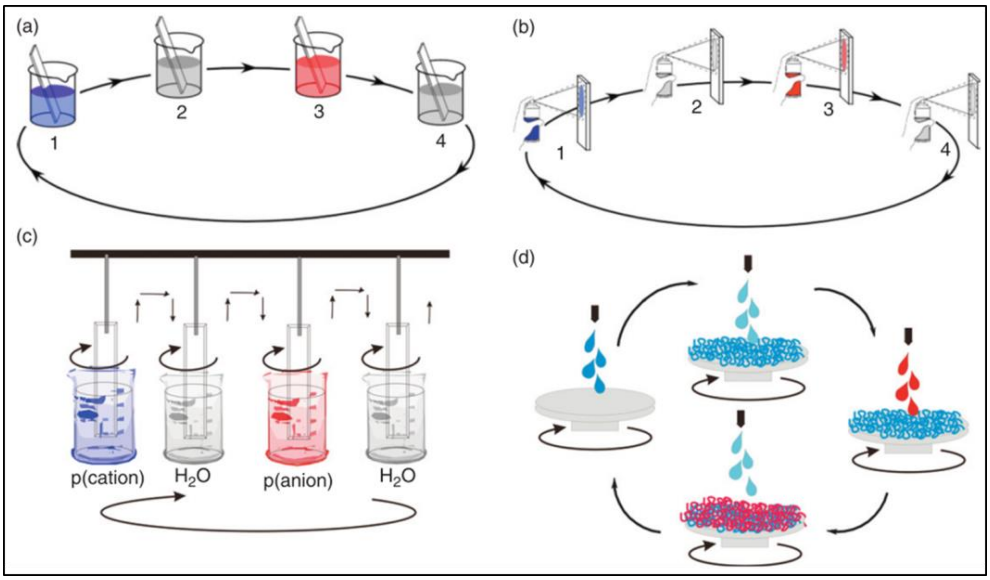


Figure 10 : Schémas des différentes techniques employées pour élaborer des assemblages LbL, **a)** le trempage, **b)** le spray, **c)** le trempage hydrodynamique et **d)** le spin coating; de *Seyrek et al.*[71]

2.2.3. Versatilité de la technique : variété des composants, des surfaces et des propriétés des films (multi-components and multi-properties materials)

La méthode LbL permet d'associer au sein d'un même film une **large variété de composants**, sur un éventail diversifié de surfaces à l'aide de plusieurs types de méthodes de construction. Ainsi, l'élaboration de films par LbL s'adapte à chaque situation afin de conférer et de contrôler les propriétés que l'on souhaite donner à une surface déterminée, en choisissant les matériaux à assembler (en fonction de leurs propriétés respectives), la manière de les assembler (trempage, spray, spin, coating,…[61,82]) et la séquence de leurs dépôts. Ainsi, les assemblages LbL permettent d'associer des composés de nature physico-chimique différente, que ce soient des particules inorganiques (nanoparticules : TiO_2[84], SiO_2[78], nanodiamants[85], zéolithes[86], nanofeuillets d'argile[87] ou de graphène[88], nanofils[89,90], nanotubes[91], …) ou des molécules organiques (ADN[92], polymères[58,61,73,92], virus[93], molécules diverses[89,91], …) et même des polymères entres eux, ce qui est incompatible en théorie. Ces composés, associés sur des surfaces d'intérêt, permettent alors d'envisager un bon nombre d'applications.

En effet, l'un des principaux avantages des assemblages LbL repose sur la variabilité de surfaces fonctionnalisables. Il est ainsi envisageable de procéder au préalable à une étude approfondie des films et à leur optimisation **sur surfaces modèles** (afin de caractériser les films à l'échelle du laboratoire, sur des wafers de silicium, sur des plaques de verre ou sur des surfaces en quartz) avant de recouvrir la surface d'intérêt (comme des textiles[94], des membranes[95], du verre[86], …). Cette approche est rendue possible par le fait que l'influence de la surface ne se fait ressentir que sur une courte zone proche de la surface de dépôt. Après quelques couches déposées, la surface n'a plus aucun impact sur la construction[62,96]. Tout ceci peut être résumé par le schéma de *Richardson et al.*[82], adapté en **Figure 11**.

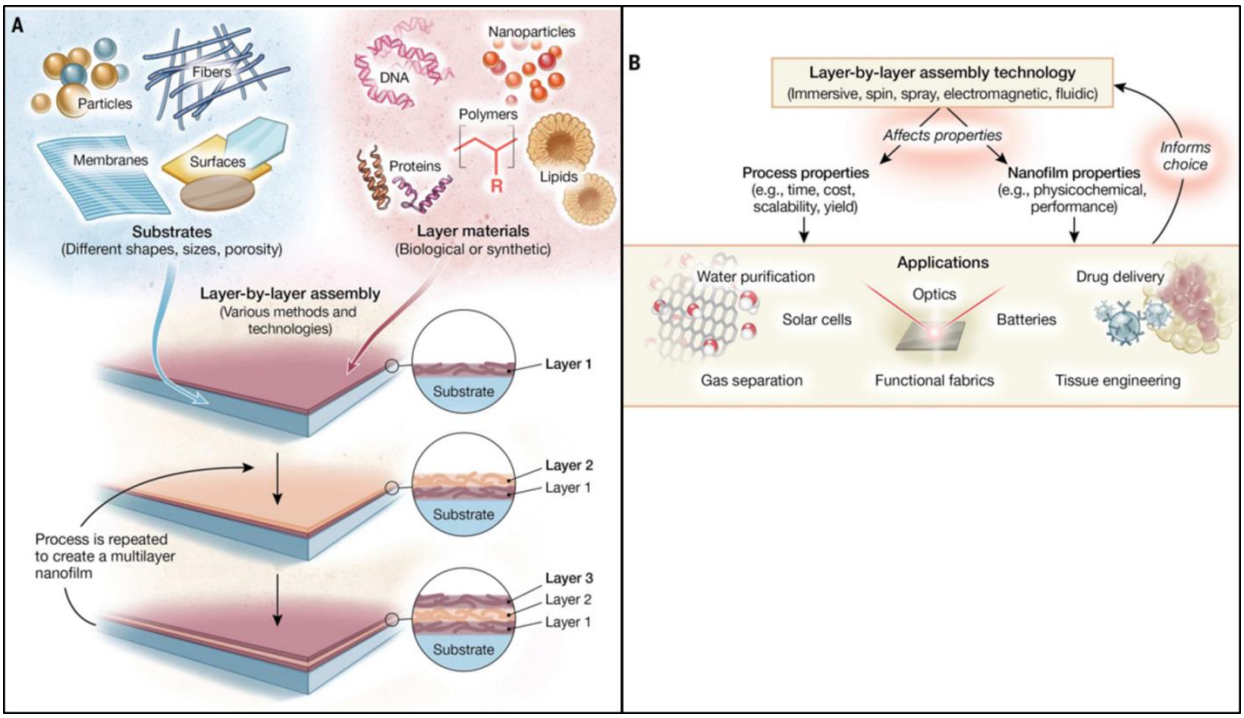


Figure 11 : Versatilité de le la construction d'assemblages LbL **a)** sur les composants à assembler au sein d'un film et **b)** sur les propriétés des films, reliées directement aux paramètres d'élaboration des films, de *Richardson et al.*[82]

De même, la géométrie des substrats influe sur la construction du film (à cause du mouillage notamment). Pour des surfaces planes et lisses, les films LbL obtenus peuvent être considérés comme similaires. Par contre, les paramètres de construction des assemblages LbL sont à vérifier et/ou à optimiser, afin d'obtenir des films proches sur tous types de surfaces et de géométries, que ce soit **une surface régulière** comme du verre (revêtements bloquant les infra-rouge et/ou les UV, industrialisés par *Svaya Nanotechnology Inc.* et repris par *3M* avec ses « Films de protection solaire 3M™ Prestige », développant encore à l'heure actuelle de nouveaux moyens d'industrialisation[97]) ou **une surface plus irrégulière** comme des textiles (revêtement anti-feu à base de polymère[98] ou de feuillets d'argiles[87] ou encore pour des vêtements auto-nettoyants à base de TiO_2[41]), sur du papier (afin de le rendre conducteur[99]), sur des fruits (pour augmenter leur durée de vie[100]) ou encore sur des lentilles de contact (afin de renforcer leurs propriétés de mouillage, technologie développée par *Novartis*[101]). Les assemblages LbL peuvent aussi être utilisés pour fonctionnaliser la surface de nanoparticules. Par exemple, des sphères creuses de SiO_2 ont été obtenues après calcination de particules de latex polystyrene de 640 nm de diamètre, préalablement recouvertes par un film LbL composé de PDDA et de naoparticules de SiO_2 (25 nm de diamètre) [102]. La liste n'est pas exhaustive[61].

Même si de nombreuses études combinent des nanoparticules avec un polyélectrolyte[61,82] afin de fonctionnaliser des surfaces, il est possible de n'utiliser que des nanoparticules (*Lee et al.* ont construit un film de nanoparticules de TiO_2/SiO_2 à pH=3, où TiO_2 est chargé positivement et SiO_2 négativement [78]) ou encore de les combiner avec des molécules[84].

2.3. Le cas particulier de la fonctionnalisation de textiles par assemblages LbL

La méthode d'assemblage LbL peut être appliquée sur différentes fibres textiles naturelles (comme le coton[87], la laine[103], ou encore la soie[104]) ou synthétiques (comme le polyamide[105] dit nylon® ou le polyester[94]) ou sur des mélanges plus complexes (comme coton/polyamide[106], par exemple). Toutefois, des prétraitements comme des pré-fonctionnalisations de surface, une activation plasma ou encore le contrôle du pH peuvent être appliqués afin de protonner ou déprotonner des groupements chimiques. Par exemple le coton, composé majoritairement de cellulose, peut être traité avec du chlorure de (3-Chloro-2-hydroxypropyl)trimethylammonium afin de créer des groupements cationiques à la surface de l'échantillon[107]. L'application simplement d'une première couche de PEI peut faciliter également l'adhésion de films LbL[59].

Toutefois, les assemblages LbL sont très peu employés pour fonctionnaliser des textiles. En effet, les méthodes de caractérisation des films sur textiles sont limitées et coûteuses et le temps de fonctionnalisation est assez long, notamment par trempage. *Mateaos et al.* se sont intéressés au moyen de rendre industrialisable la fonctionnalisation par assemblages LbL, de textiles par trempage, en proposant un dispositif en continu[59]. D'autres études ont aussi été menées, afin d'accélérer la fonctionnalisation de textiles, en utilisant le spray[83].

3. La photocatalyse : une éco-technologie multi-applications

3.1. Préambule

Le rôle de la catalyse est de diminuer la barrière énergétique d'une réaction chimique et ainsi de l'accélérer. L'énergie nécessaire à l'activation des réactions peut alors être apportée par différentes sources comme par exemple la chaleur (ou communément appelé catalyse thermique), par application d'une différence de potentiel (l'électrocatalyse) ou par la lumière (la photocatalyse). Dans le langage courant, l'électrocatalyse et la photocatalyse sont aussi appelées « catalyse assistée ».

Lorsque les réactifs et produits se trouvent dans une phase différente de celle du catalyseur, la catalyse est dite hétérogène (à l'opposé de la catalyse homogène).

Au début des années 1960, des travaux ont été effectués sur les phénomènes de photo-induction à la surface de semi-conducteurs comme TiO_2 ou ZnO sous illumination UV. *Kato et al.* ont étudié en 1964 la photo-oxydation homogène en phase liquide de la tétraline [108], tout comme *Binding et al.* avec de l'alcool isopropylique[109]. Toutefois, le fait que le catalyseur se dégradait pendant la réaction a permis de s'intéresser davantage à la photocatalyse hétérogène en phase gazeuse, plus prometteuse. Ainsi, plusieurs équipes comme celle de *F. Steinbach*[110], de K. Tanaka[111], de D. Ollis[112], de R. Bickley[113], de *T. Wolkenstein*[114], de *J.J. Hermann*[115] ou encore celle de *P. Pichat*[116] ont commencé à étudier activement la photocatalyse et ses applications potentielles. Toutefois, la photocatalyse a connu un essor important depuis la publication de *Fujishima et al.* [117] en 1972, qui démontrait la production d'hydrogène par dissociation de l'eau (*watter-splitting*) en photocatalyse hétérogène (phase solide/liquide), avec une électrode composée de dioxyde de titane TiO_2. En l'espace de 40 ans, les études sur la photocatalyse se sont largement multipliées : le nombre de publications par an croît énormément, notamment durant les 10 dernières années (**Figure 12a**), avec la Chine qui a publié plus de 22 000 publications sur le sujet (**Figure 12b**).

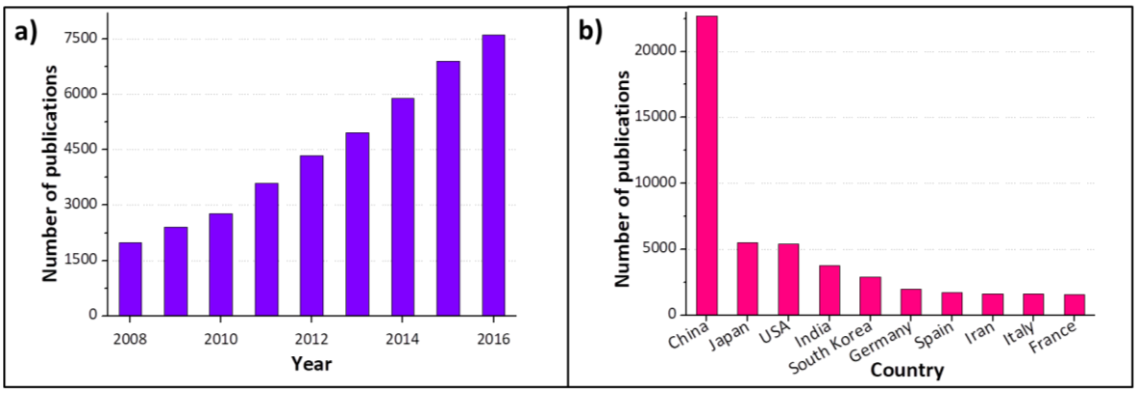


Figure 12 : **a)** Nombre de publications contenant « photocatalys* » par année, d'après *Web of Knowledges*, au 03.10.17 ; **b)** Nombre de publications contenant « photocatalys* » par pays, d'après *Web of Knowledges*, au 03.10.17.

En plus des applications en photo-dissociation de l'eau (*water-splitting*), la photocatalyse est largement employée pour la dépollution de l'eau[118,119] et de l'air[20,120] ou même vis-à-vis de l'élimination d'agents bactériens[121]. Une large variété de composés toxiques peut être photo-oxydée ou photo-dégradée, allant des composés organiques volatils[20,119] (COV) aux agents organophosphorés[122,123] en passant par des molécules inorganiques comme NH_3 ou H_2S[120], aux pesticides[122], et autres perturbateurs endocriniens (comme le bisphénol-A[124]) ou encore même des métaux comme le chrome, qui une fois oxydés en Cr^{III} sont beaucoup moins toxiques[125]. Un autre champ majeur d'applications concerne l'élaboration de substrats auto-nettoyants vis-à-vis de

salissures[41,126] sous exposition (solaire de préférence). En réalité dans ce cas, l'élimination de la salissure est plutôt liée à la superhydrophilicité induite par irradiation de TiO_2, augmentant l'angle de contact des gouttes d'eau, ce qui conduit à une élimination « mécanique » des salissures plutôt qu'à leur oxydation directe. Il faut toutefois veiller à ce que la cinétique de dégradation soit plus rapide que la croissance/le dépôt des salissures et/ou de biofilms, et que ces salissures n'écrantent pas le passage de la lumière (épaisseur limitée)[127]. Notons également la réalisation de substrats auto-épurant et auto-décontaminant[106,128,129].

3.2. La photocatalyse

3.2.1. Principe général

Les différentes étapes d'un procédé de catalyse hétérogène peuvent se résumer de la manière suivante[18] :

1 – Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur

2 – Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur

3 – Activation du catalyseur

4 – Réaction dans la phase adsorbée

5 – Désorption du ou des produits

6 – Migration du ou des produits de réaction vers le milieu

La photocatalyse reprend toutes les étapes de la catalyse hétérogène, néanmoins sa spécificité réside dans une activation qui est lumineuse. Ainsi la troisième étape peut se décomposer en sous étapes, correspondant (i) à l'absorption d'un photon par le photocatalyseur, (ii) à la création de porteurs de charges photogénérées, (iii) à leur transfert jusqu'à la surface du photocatalyseur, et (iv) à la réalisation de réactions d'oxydation-réduction avec des espèces adsorbées[18]. Ces étapes ont été schématisées sur la **Figure 13**, en prenant en compte une nanoparticule de TiO_2. La photocatalyse est donc un procédé complexe qui implique l'activation d'un semi-conducteur par un rayonnement d'énergie au moins égal à celle de sa bande interdite.

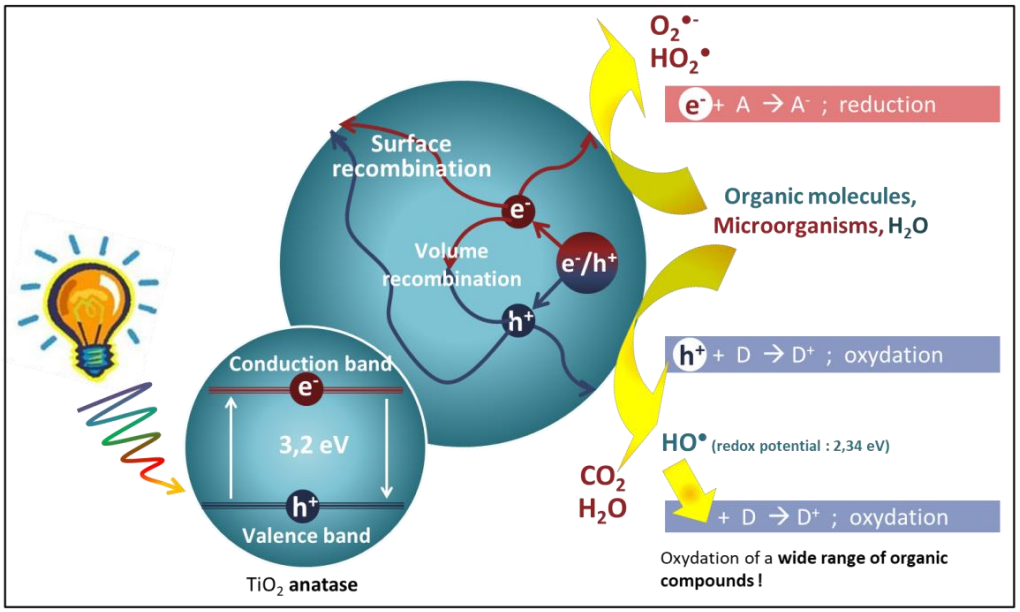


Figure 13 : Schéma des principaux phénomènes pouvant se produire au sein de particules de TiO_2 après irradiation, d'après *Carp et al.*[130]

D'après la théorie des bandes développée par Wigner, Seitz et Bloch à partir des années 1930, les niveaux d'énergie des électrons dans les matériaux peuvent être structurés sous forme de bandes : la bande de valence (**BV**) est séparée de la bande de conduction (**BC**) par une bande interdite (***gap***) d'énergie E_g, où il n'y a pas de niveau d'énergie autorisé pour les électrons. La BV est remplie en électrons (localisés), tandis que la BC peut contenir ou non des électrons qui sont délocalisés. Ces électrons libres peuvent alors participer à la conduction électrique et migrer dans le matériau. Ainsi, les métaux possèdent des électrons dans leur bande de conduction et les isolants possèdent un gap trop élevé pour être franchi. Les semi-conducteurs (**SC**) quant à eux possèdent un gap suffisamment faible pour pouvoir être franchi sous excitation : la BC peut ainsi accueillir des électrons. En effet, sous excitation d'énergie supérieur ou égale à E_g, un électron (noté e^-) de la BV va pouvoir migrer vers la BC. Le départ de l'électron de la BV forme une lacune électronique positive, aussi nommée « trou », noté h^+. Ceci est représenté en **Figure 14a**. Le couple e^-/h^+ créé est alors appelé exciton, où l'électron et la lacune électronique sont séparés spatialement. Il y a alors la création des porteurs de charges photogénérées[18] :

$$h\nu + (SC) \rightarrow e^- + h^+ \qquad \text{Équation 1}$$

Généralement, cette étape se produit moins de 100 femtosecondes après l'absorption de la lumière[131].

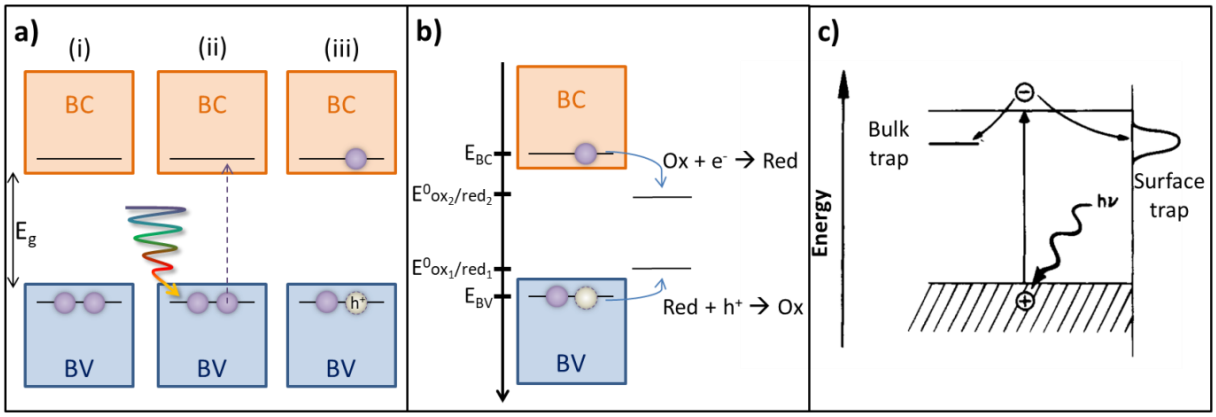


Figure 14 : Représentation schématique **a)** de la structure de bande d'un semi-conducteur (i) et de la migration d'un électron depuis la BV vers la BC après excitation lumineuse (ii) conduisant à la création d'un exciton e^-/h^+ (iii) ; **b)** des réactions d'oxydation et de réduction possibles suite à la création d'un exciton; **c)** du piégeage d'un électron au sein de la surface ou du volume du SC, d'après *Linsebigler et al.*[132].

3.2.2. Les recombinaisons : limitations principales

Afin de pouvoir participer à des réactions d'oxydation (h^+) et de réduction (e^-), les charges photogénérées doivent atteindre les réactifs adsorbés à la surface du SC (en étape 2) sans se recombiner. Ils vont alors pouvoir réagir : en fonction des potentiels d'oxydo-réduction des réactifs, la lacune électronique v a pouvoir réagir avec des centres **donneurs** d'électrons *D* (des réducteurs dont le potentiel redox est inférieur à celui de la BC, pour réaliser une oxydation) et l'électron avec des **accepteurs** *A* (des oxydants dont le potentiel redox est supérieur à celui de la BV pour conduire à une réduction), conduisant à des réactions d'oxydo-réduction[18], représenté en **Figure 14b** :

$$A_{(ads)} + e^- \rightarrow A^-_{(ads)} \qquad \text{Équation 2}$$

$$\mathrm{D_{(ads)}} + \mathrm{h^+} \rightarrow \mathrm{D^+_{(ads)}} \qquad \text{Équation 3}$$

Cependant, avant d'atteindre la surface du SC, la recombinaison des excitons est très probable au sein du volume ou en surface du SC. Ceci conduit à un centre neutre **N** et à un dégagement d'énergie **E** sous forme de chaleur ou d'une onde[18] :

$$e^- + h^+ \rightarrow N + E$$ Équation 4

Dans ce cas, les excitons créés et recombinés n'ont pas été utilisés lors d'une réaction chimique et sont donc perdus. Il est donc **important de limiter au maximum ces recombinaisons**. Pour cela, plusieurs stratégies sont envisageables, comme le piégeage des porteurs de charges (*trapping*). Il peut être réalisé grâce à des défauts de structure (en volume ou en surface du SC), qui conduisent à la création de niveaux localisés intermédiaires, inférieurs au niveau de la BC (dans le gap, comme le montre la **Figure 14c**). Comme ces niveaux sont localisés au sein du matériau, les porteurs de charges piégés le deviennent également et ne peuvent ainsi se recombiner[132]. Le piégeage des porteurs de charges peut également se faire par la présence d'autres composés ou constituants associés au semi-conducteur. Il convient également de trouver le bon rapport entre le volume du matériau et sa surface, afin de minimiser au maximum la probabilité de recombinaisons en volume et en surface. Néanmoins, en dessous de certaines tailles de particules semi-conductrices, d'autres phénomènes complexes entrent également en jeux[17], comme les effets de taille quantique. Il est donc également important d'optimiser la taille des particules semi-conductrices[131].

3.2.3. Chronologie des différents phénomènes

Les différents phénomènes qui ont lieu au sein d'un SC activé ne se produisent pas au même moment et n'ont pas la même durée. *Kabacka et al.* ont étudié la chronologie de ces étapes[131] (présentée en **Figure 15**), tandis que *Hoffmann et al.* ont étudié les durées de ces phénomènes pour TiO_2[17] (visibles dans le **Tableau 5**). En effet, les porteurs de charges peuvent migrer vers la surface du photocatalyseur après leur génération. Durant leur transfert, plusieurs scenarii sont envisageables :

- Les excitons sont **piégés** (superficiellement ou en profondeur). Ce phénomène se produit très rapidement (à partir de quelques femtosecondes après leur génération).
- Les excitons se **recombinent** en émettant de la chaleur (rencontres avec des porteurs de charges opposées). Ce phénomène peut se produire tout au long de l'existence des excitons (à partir de quelques femtosecondes après leur génération).
- Les excitons atteignent la surface du photocatalyseur et peuvent participer à des **réactions d'oxydo-réduction** avec les composés adsorbés en surface du SC. Cette diffusion dure entre 100 et 300 femtosecondes pour les lacunes électroniques et quelques picosecondes pour les électrons[131].

Pour permettre à un maximum de charges photogénérées de participer à des réactions chimiques, il faut qu'elles soient utilisées le plus rapidement possible, avant qu'elles ne se recombinent. Les lacunes électroniques sont rapidement piégés, relaxés et transmis vers la surface du semi-conducteur pour pouvoir participer à des réactions d'oxydation. Le cheminement des électrons est beaucoup plus long sur tous les points, notamment en ce qui concerne les réactions de réduction en surface du SC. Il y a alors accumulation d'électrons, devenant ainsi potentiellement des centres de recombinaison pour les lacunes électroniques.

Pour éviter la probabilité de recombinaisons, les électrons peuvent être piégés, ce qui augmente la durée de vie des charges. Les temps caractéristiques des transferts à l'interface et de réactions deviennent alors compétitifs avec les temps de recombinaison. Une bonne stratégie consiste, par exemple, à transférer ces électrons surfaciques vers des accepteurs d'électrons, comme des nanoparticules métalliques, combinées avec le SC.

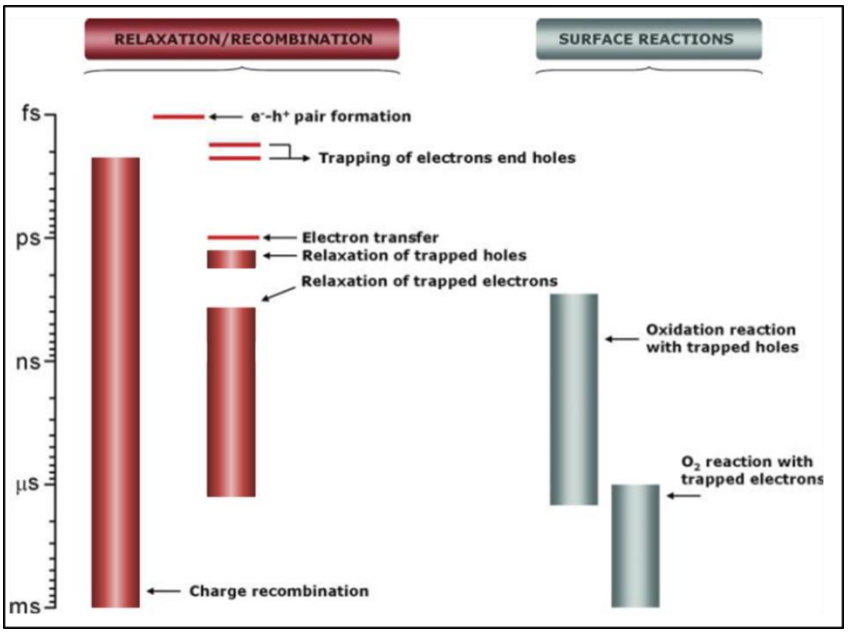


Figure 15: Représentation schématique de la chronologie des réactions des porteurs de charges à partir de leur génération au sein d'un photocatalyseur, basé sur TiO_2, d'après *Kubacka et al.*[131]

Action des porteurs de charges	Durée de l'action	
Génération	Très rapide	Femtosecondes
Piégeage des h^+	Rapide	10 nanosecondes
Piégeage des e^- (superficiels)	Réversible	100 picosecondes
Piégeage des e^- (profonds)	Irréversible	10 nanosecondes
Recombinaison des e^-	Lent	100 nanosecondes
Recombinaison des h^+	Rapide	10 nanosecondes
Réaction d'oxydation avec les h^+ à l'interface de TiO_2	Lent	100 nanosecondes
Réaction de réduction avec les e^- à l'interface de TiO_2	Très lent	Millisecondes

Tableau 5 : Temps caractéristiques des différentes réactions possibles des porteurs de charges au sein de TiO_2, d'après *Hoffmann et al.*[17]

3.3. Photo-oxydation de composés chimiques de guerre.

La photocatalyse a déjà été étudiée afin de dégrader des composés chimiques de guerre, que ce soit avec les agents réels (gaz moutarde[21-28], Sarin[28], Soman[21,23,25,28,133] ou encore VX[21,23,25,28,134]), comme avec les simulants qui nous intéressent (DES[135-137], DMMP[106,136,138,139]). Néanmoins, la plupart des études dans ce domaine portent sur des simulants du Tabun comme le phosphoramidure de diethyl[140] ou encore le cyanophosphate de diéthyle[141]. Les études concernant les composés qui nous intéressent sont synthétisées dans les deux paragraphes suivants.

3.3.1. Photo-oxydation du DES et du gaz moutarde

Parmi un bon nombre de travaux portant sur les composés « soufrés », *Vorontsov et al.* ont étudié l'élimination du DES avec TiO_2 (notamment P25, Hombikat, UV 100 et TiO_2 synthétisés)[137]. Ils proposent plusieurs réactions possibles d'oxydation du DES, conduisant à des produits intermédiaires et finals différents, conformément à leurs différentes analyses. Les réactions d'oxydation du DES peuvent être conduites selon 3 différents chemins réactionnels majoritaires:

- Le clivage de la liaison C-S
- L'oxydation du soufre
- L'oxydation du carbone en position α ou en position β

Ces différents chemins réactionnels sont représentés sur la **Figure 16**, avec une synthèse des mécanismes de diverses études[135-137], issus de la thèse de *A. Sengele*[11].

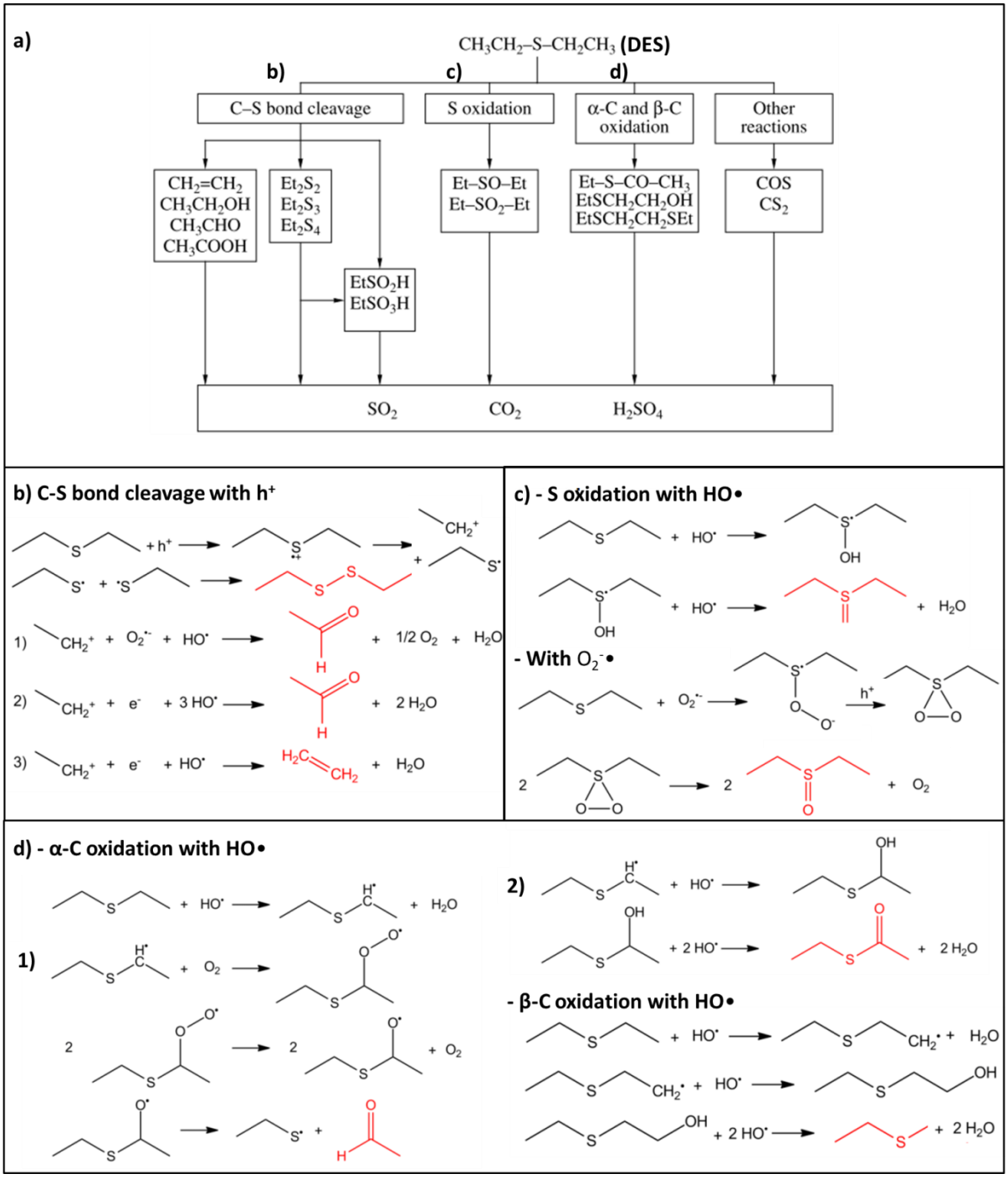


Figure 16: **a)** Représentation schématique des produits intermédiaires et finals obtenus après réaction du DES avec TiO_2, *Varontsov et al.*[137] ; les mécanismes sont adaptés de la thèse de *A. Sengele* [11] et correspondent **b)** au clivage de la liaison C-S, **c)** à l'oxydation du souffre et **d)** à l'oxydation du carbone en α et en β.

Les produits en rouge sur la **Figure 16** peuvent ensuite être complètement minéralisés en SO_2, SO_4^{2-}, CO_2 et H_2O, à condition qu'ils soient adsorbés de manière suffisante à la surface de TiO_2. Néanmoins, il faut noter que les sulfates et/ou SO_2 issus de la minéralisation complète, ainsi que des espèces organosoufrées peuvent rester à la surface du photocatalyseur et bloquer ses sites actifs : le photocatalyseur est alors empoisonné et voit ses performances photocatalytiques diminuer[135,142]. Il faut donc essayer au maximum de limiter ces effets, tout en privilégiant l'oxydation totale.

Le choix du catalyseur est primordial (par exemple, *Prasad et al.* ont mis en évidence des mécanismes réactionnels différents en présence de ZnO[24]), tout comme les conditions de tests (humidité, température, pression, oxygène, …). Ces éléments conditionnent la réalisation ou non de certaines des étapes réactionnelles. Les réactions chimiques se produisent grâce aux lacunes électroniques (h^+), aux radicaux hydroxyles (HO•, issus de l'oxydation de l'eau par h^+), ou aux radicaux superoxydes (O_2^-•, issus de la réduction de O_2 par e^-). Les électrons ne semblent pas intervenir directement sur le contaminant. Il en va de même avec le composé réel. Toutefois, la présence du chlore augmente le nombre de réactions envisageables et favorise également l'apparition d'acide chlorhydrique, comme le montre le schéma représentatif en **Figure 17**.

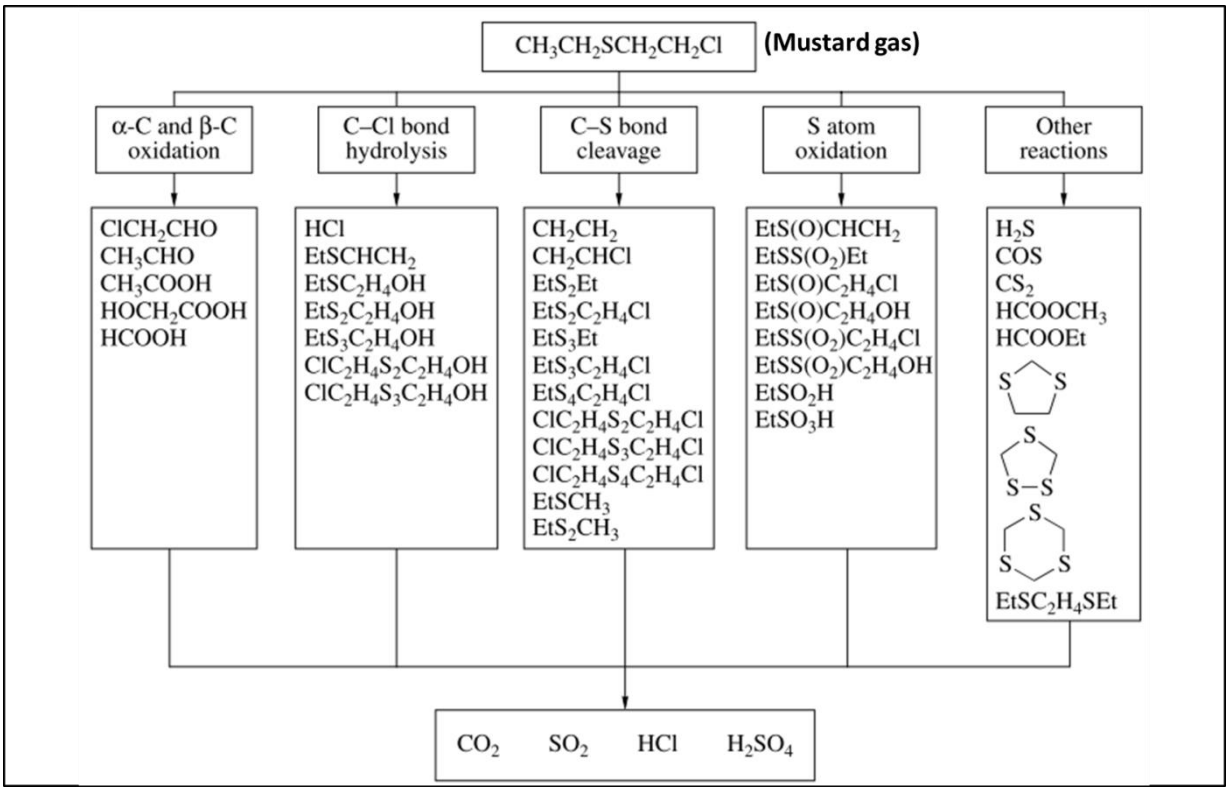


Figure 17 : Représentation schématique des produits intermédiaires et finals obtenus après réaction du gaz moutarde avec TiO_2, *Varontsov et al.*[119].

Toutefois, la présence d'acide chlorhydrique dans les produits de réaction est à prendre en compte dans la réalisation de dispositifs de protection ou de décontamination. Cet acide fort est très toxique, surtout sous forme gazeuse et peut favoriser le vieillissement de pièces métalliques, par exemple.

3.3.2. Photo-oxydation des organophosphorés

D'après les études citées précédemment, il s'avère que les composés organophosphorés peuvent être dégradés selon 3 mécanismes majoritaires qui consistent tout d'abord à substituer les groupements partants liés au phosphore (le groupement fluor du Sarin et du Soman, le groupement carbonitrile -C≡N du Tabun, et le groupement soufré du VX, bien que ces deux derniers composés possèdent un atome d'azote qui peut entrer en compétition dans ces schémas réactionnels). Ces réactions, représentées en **Figure 18**, peuvent se produire (**a**) sans activation, (**b**) avec activation par des lacunes électroniques ou (**c**) avec activation par des électrons. Une seconde étape consiste à

oxyder et à hydrolyser les autres liaisons (**d**). La probabilité qu'une réaction se produise plutôt qu'une autre dépend également des conditions de réactions, mais également de la nature du composé organophosphoré. Par exemple, la substitution sans activation (**a**) a une probabilité plus importante de se produire lorsque le composé est très peu stable ou que les groupes partant sont anioniques (F• ou C≡N•, par exemple). De plus, l'activation par les lacunes électroniques est préférée pour des groupements partant cationiques (bien qu'ils soient rares). Réciproquement, l'activation par les électrons est favorisée par des groupements partant anioniques.

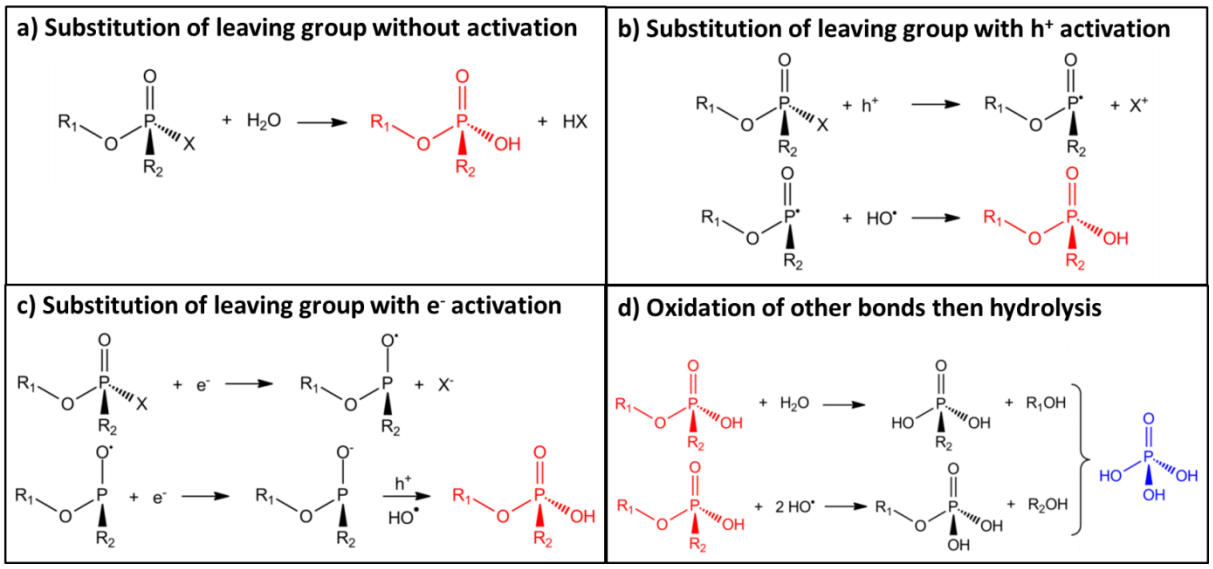


Figure 18 : Mécanismes réactionnels de la photo-dégradation des organophosphorés, adapté de la thèse de *A. Sengele* [11] et correspondant à **a)** la substitution de groupes partant sans activation, **b)** la substitution de groupes partant activée par h^+, **c)** la substitution de groupes partant activée par e^- et **d)** Oxydation des autres liaisons du phosphore puis hydrolyse, conduisant au produit de minéralisation totale (phosphate en bleu).

Toutefois, la minéralisation complète des organophosphorés conduit à des phosphates (**Figure 18d**), capables d'empoisonner les sites actifs de TiO_2 et d'en diminuer l'activité photocatalytique.

3.4. Les photocatalyseurs : focus sur TiO_2

3.4.1. Différents photocatalyseurs

Il existe une large gamme de semi-conducteurs utilisés en photocatalyse, la plupart du temps des oxydes métalliques. Le plus utilisé et le plus étudié est le dioxyde de titane, TiO_2, mais il y a aussi par exemple l'oxyde de zinc, ZnO, le sulfure de cadmium, CdS, l'oxyde d'étain, SnO_2, l'oxyde de fer (III), Fe_2O_3, ou encore l'oxyde de tungstène WO_3. Ils sont différentiables notamment par la largeur de leur bande interdite (qui correspond, d'après la relation de Planck-Einstein, à la longueur d'onde d'excitation maximale) et par la position en énergie de leur BV et de leur BC, comme représenté en **Figure 19**. Ceci permet d'estimer leur comportement vis-à-vis des réactifs à dégrader ou de molécules génératrices de radicaux très réactifs (en fonction de la position de leurs potentiels standards d'oxydo-réduction)[130], comme expliqué précédemment (**Figure 14b**).

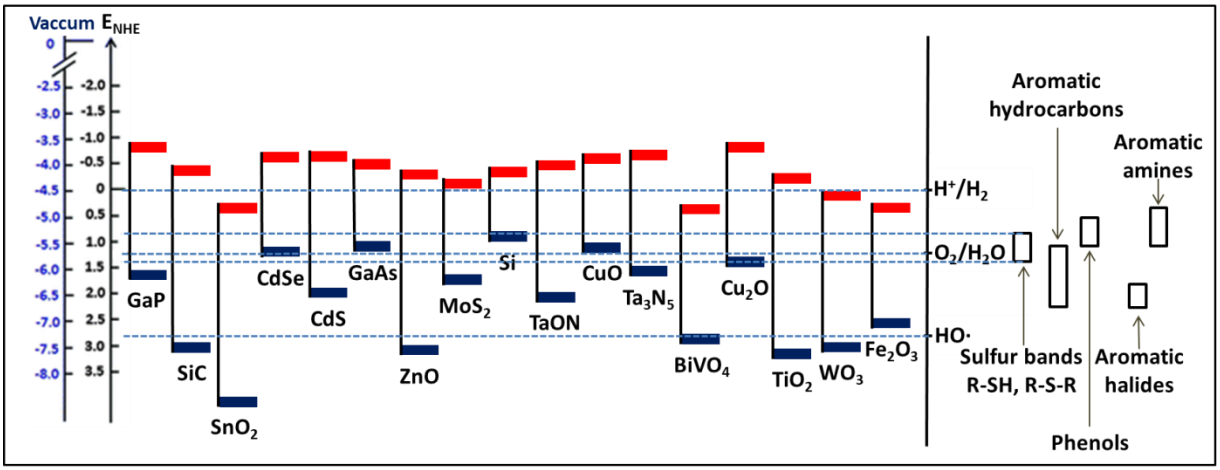


Figure 19 : Diagramme de potentiel de différents photocatalyseurs, avec le niveau énergétique de leurs BV et BC respectives en fonction du potentiel d'oxydo-réduction de certains polluants couramment étudié et de celui de l'eau, de H^+ et HO·, en contact avec un électrolyte à pH=0 par rapport à NHE, adapté de *Tamirat et al.*[143] et de *Carp et al.*[130].

Des études récentes ont prouvé que d'autres matériaux innovants tels que des **polymères conducteurs** pouvaient être de très bons photocatalyseurs. Ghosh *et al.* ont montré en 2015 que des nanostructures de PEDOT (en fuseau notamment) présentaient de meilleurs résultats photocatalytiques pour la dégradation de phénols et du méthyl orange que TiO_2 commercial P-25 sous illumination UV et conduisaient ainsi à de meilleures performances sous illumination visible (pas de conversion pour TiO_2 - P25 et conversion totale pour le PDOT). Une comparaison avec un catalyseur optimisé TiO_2 dopé à l'argent montre que le PDOT possède des activités similaires sous illumination UV et plus importantes sous illumination visible[144]. Des résultats photocatalytiques sous illumination visible comparables ont été obtenus avec des nanofibres de poly(diphenylbutadiyne)[145] et de P3HT[146].

3.4.2. Choix du dioxyde de titane TiO_2

A la connaissance de tout ce qui a été évoqué précédemment, il s'avère que TiO_2 est le semi-conducteur le plus étudié et qui, vis-à-vis de certaines réactions photocatalytiques, se révèle être le plus efficace. Il sert donc souvent de référence en photocatalyse : il est très stable chimiquement (dans l'air, dans l'eau, ne se dégrade pas et ne génère pas d'éléments toxiques sous illumination), abondant, d'un prix modéré, biocompatible[43], non-toxique en tant que tel (la forme nanoparticulaire peut l'être quant à elle) et possède une très bonne tenue mécanique[127]. Par ailleurs, TiO_2 peut être employé dans une large gamme d'applications : en photocatalyse (dans le traitement de l'eau[124] ou de l'air[20,120]), au sein de cellules solaires[147], mais également en tant que pigment blanc dans les peintures[148] et dans les aliments (noté E171).

3.4.3. Les différentes variétés de TiO_2

Le titane est l'un des éléments les plus présents dans la croûte terrestre (environ 0,63% de la croûte terrestre, le 9ème plus abondant). Il a été découvert par le Révérant William Gregor en 1791 dans du minerai ilménite, et redécouvert des années plus tard par le chimiste Heinrich Klaporth dans du minerai rutile. Il décida ainsi de l'appeler titane en hommage aux titans, premiers fils de la déesse mythologique Gaïa. La production de TiO_2 a commencé au début du XXème siècle, afin de remplacer

l'oxyde de plomb utilisé en pigment dans les peintures[130]. TiO_2 est un semi-conducteur activé principalement sous irradiation UV-A, (< 390 nm, représenté en **Figure 13**). Sur cette figure, il est question de TiO_2 ayant la forme cristallographique anatase.

En effet, TiO_2 peut se trouver sous plusieurs formes cristallines, conduisant à des propriétés différentes. TiO_2 existe sous forme d'anatase (tétragonal), de brookite (orthorhombique), de rutile (tétragonal) et de TiO_2(β) (monoclinique). Il existe un grand nombre d'autres formes cristallographiques de TiO_2. Par exemple, TiO_2(II) et TiO_2(H) ont été synthétisés à pression élevée à partir de la forme rutile[130]. Toutefois, les deux phases les plus étudiées en photocatalyse sont l'anatase et le rutile. Quelques études s'intéressent toutefois à la forme brookite[149]. Au sein de chacune de ces 3 structures cristallines de TiO_2, l'assemblage des atomes de titane et d'oxygène peut être décrit à partir d'octaèdres composés d'un atome de titane central et de 6 atomes d'oxygène sur les sommets TiO_6 ou de pyramides à base triangulaires TiO_3 (**Figure 20**). La phase rutile (**Figure 20b**) fait partie du groupe d'espace $P4_2/mnm$ (maille tétragonal). Dans cette phase, les octahèdres sont reliés par les sommets O^{2-}. C'est la phase la plus stable de TiO_2. Son nom est dérivé du latin *rutilus* (rouge), à cause de la couleur rouge sombre que peut prendre le minerai en présence d'impuretés (comme le fer)[130]. L'anatase (**Figure 20a**) a d'abord été appelée octaèdrite et renommée en 1801 par R.J. Hauy à partir du grec *anatasis* (extension), à cause de son axe vertical plus long que celui du rutile[130]. Cette phase est composée d'octaèdres reliés entre eux par les arrêtes ($I4_1/amd$, tétragonal). Chaque octaèdre est relié à 8 autres. Cette structure reste généralement stable jusqu'à 650°C (au-delà, la phase rutile est observée). La brookite (**Figure 20c**) tire son nom du minéralogiste anglais H.J. Brooke et a été découverte par A. Levy en 1825[130]. Cette phase est orthorhombique (Pbca), plus complexe que les précédentes.

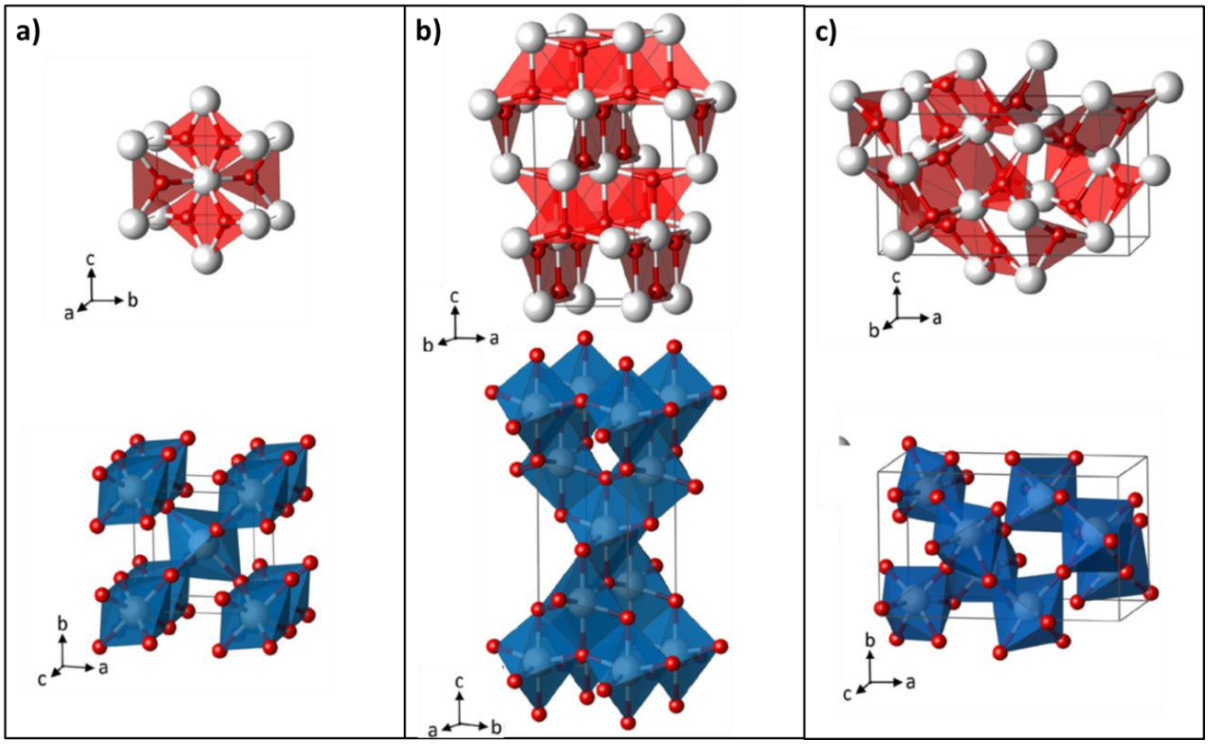


Figure 20: Représentation des structures cristallines de TiO_2 à partir de pyramide TiO_3 en haut et d'octaèdres TiO_6 en bas, pour **a)** l'anatase, **b)** le rutile et **c)** la brookite, d'après *Landmann et al.*[150]

Les caractéristiques de ces 3 phases sont décrites dans le **Tableau 6**.

	Anatase	Rutile	Brookite
Système	Tétragonal	Tétragonal	Rhomboédrique
Groupe d'espace[130]	$I4_1/amd$	$P4_2/mnm$	Pbca
Paramètre de maille a (Å)[150]	3,7842	4,5937	9,16
Paramètre de maille b (Å)[150]	= a	= b	5,43
Paramètre de maille c (Å)[150]	9,5146	2,9581	5,13
Rapport c/a	2,514	0,644	0,560
Masse volumique ($g \cdot cm^{-3}$)[130]	3,830	4,240	4,170
Compacité	0,645	0,705	0,655
Bande interdite (eV)[150]	3,2	3,0	3,3
Indice de réfraction n_0[151]	2,32	2,70	2,20-2,22
Constante diélectrique ε_0[151]	5,37	7,32	4,83-4,91
Longueur liaison Ti-O (Å)	1,93 – 1,98	1,950-1,990	1,860-2,04

Tableau 6: Caractéristiques physiques des trois principales phases de TiO_2, d'après *Carp et al.*[130], *Landmann et al.*[150] et *Samat et al.*[151]

Parmi ces différentes phases, l'anatase est la plus active d'un point de vue photocatalytique. Une des explications reposent sur le fait que l'anatase est un semi-conducteur de type indirect : les maxima de la BV et de la BC ne correspondent pas aux mêmes vecteurs d'onde cristallographique *(ie)* non situés au même endroit, rendant les transitions électroniques plus difficiles (aussi bien l'absorption de photons que la recombinaison des excitons). Contrairement à l'anatase, le rutile est de type direct, facilitant l'absorption de photons mais aussi la recombinaison des excitons. Une autre explication pourrait venir de la densité de groupements hydroxyles plus importante sur la phase anatase que rutile, favorisant ainsi les réactions de photo-oxydation faisant intervenir les radicaux HO•. D'autre part, les faces les plus stables exposées de l'anatase ((110) et (100)) et du rutile ((101) et (001)) ne favorisent pas l'adsorption des mêmes types de molécules[152,153]. Par exemple, *Trubitsyn et al.* décrivent l'adsorption de DMMP sur des facettes d'anatase (001) et (100), en démontrant que l'hydroxylation ou l'hydratation des particules est essentielle dans le processus de décontamination de l'air[139], par exemple. Enfin, les tailles, souvent plus petites, des cristallites d'anatase par rapport à celles de rutile peuvent également impacter l'activité photocatalytique. Il faut par ailleurs aussi noter que les dynamiques des porteurs de charges ne sont pas les mêmes pour les phases anatase et rutile de TiO_2.

3.4.4. Différentes voies de synthèse de TiO_2

Dans ce travail de thèse, l'objectif n'a pas été centré sur la synthèse de TiO_2, mais sur la réalisation, l'optimisation et l'évaluation des propriétés photocatalytiques de films associant TiO_2 à des nanostructures carbonées par assemblage LbL. Pour ce faire, toutes ces études ont été entreprises avec la référence commerciale TiO_2 - P25. Ainsi, je n'approfondirai pas l'approche des différentes ou principales méthodes de synthèse de TiO_2. Néanmoins, il est possible d'améliorer les performances de TiO_2 en utilisant des voies de synthèse appropriées.

Les différentes voies de synthèse de TiO_2 ont pour but pour la plupart de designer un matériau possédant une grande surface spécifique avec néanmoins une bonne cristallinité. En effet, plus la surface spécifique est élevée, plus le nombre de sites actifs disponibles pour des réactions photocatalytiques est important. De plus, une cristallinité élevée permet de limiter les défauts structuraux, et ainsi le nombre de sites de recombinaisons. Cela favorise également la bonne

séparation des charges. Cependant, il faut trouver un bon compromis entre ces deux critères, puisqu'une bonne cristallinité s'obtient souvent à des températures de calcination élevées, au détriment de grandes surfaces spécifiques[154-156].

Il existe de nombreuses voies de synthèse de TiO_2, comme les synthèses par voie sol-gel, hydrothermales, solvothermales, avec micro-ondes, ou électrochimiques, par exemple[157], pour n'en citer que certaines. Cependant, **la technique sol-gel** est l'une des plus étudiée, car c'est une méthode de chimie douce qui permet de contrôler assez précisément un bon nombre de paramètres des nanoparticules[45,158,159]. Cette synthèse consiste en 2 étapes majoritaires, (i) la formation d'un sol par hydrolyse d'un précurseur (souvent alcoxyde) par ajout d'eau : $Ti(OR)_4 + 4\ H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + 4$ R-OH et (ii) la condensation pour former un gel $(OH)_3Ti\text{-}OH + OH\text{-}Ti\text{-}(OH)_3 \rightarrow (OH)_3\text{-}Ti\text{-}O\text{-}Ti\text{-}(OH)_3$. Une dernière étape de traitement thermique permet de cristalliser les particules de TiO_2[160]. Les étapes d'hydrolyse/condensation peuvent être catalysées en milieu acide (dans ce cas, c'est l'hydrolyse qui est favorisée, conduisant à un gel plutôt linéaire) ou en milieu basique (c'est alors la condensation qui est favorisée, permettant d'obtenir un gel plutôt ramifié).

Le choix du précurseur, la quantité d'eau, l'acidité, le choix du solvant, la température ou encore le temps d'agitation permettent de contrôler la morphologie des nanoparticules[42,147,160,161], de films de TiO_2[126,159,162] ou même de mousses de TiO_2[163]. Des agents porogènes peuvent également être ajoutés afin d'augmenter sa surface spécifique[11,19]. On trouve également une littérature riche concernant l'ajout de surfactants, structurants, permettant de contrôler la morphologie, la taille, la surface et autres caractéristiques de TiO_2[44,45,160]. Cette synthèse est aussi très utilisée lorsqu'il s'agit d'introduire des éléments dopant au sein de la structure de TiO_2 ou de combiner TiO_2 à d'autres matériaux, comme le présente la section suivante.

3.4.5. Modifications de TiO_2

Il existe plusieurs stratégies, souvent complémentaires, afin d'améliorer les propriétés photocatalytiques de TiO_2 anatase, pour palier ses deux principales limitations, à savoir: (i) sa bande interdite large (≥3,2 eV), nécessitant une activation pour des longueurs d'onde inférieures à 380 nm, ce qui limite l'utilisation d'irradiation solaire et (ii) la recombinaison des porteurs de charges.

Ces objectifs peuvent être atteints en se basant sur des concepts chimiques ou physiques, parmi lesquels des modifications de composition, de structure chimique, des effets de taille, d'assemblages, de dopages (cationiques, anioniques ou co-dopages), ainsi que l'ajout ou le couplage avec d'autres éléments (métaux, semi-conducteurs, matériaux carbonés, …). Un bref inventaire des stratégies possibles est présenté, permettant d'avoir un aperçu global de ce champ de recherche[157]. Toutefois, ceci reste très général, les modifications de TiO_2 n'étant pas l'objectif de ce travail.

Afin **d'augmenter la durée de vie des porteurs de charges**, le transfert et la séparation des charges photo-générées doivent être améliorées. En effet, comme cela a été expliqué en section **3.2.3** (**p.49**) il y a accumulation d'électrons à la surface du semi-conducteur, favorisant les recombinaisons. Pour y remédier, plusieurs stratégies sont envisageables comme:

- La modification de TiO_2 avec certaines particules métalliques. Ceci permet de transférer les électrons en excès vers les particules métalliques acceptrices d'électrons, où ils pourront participer plus favorablement à des réactions de réduction, de l'oxygène[164], par exemple. Les meilleurs candidats sont les métaux nobles tels que le platine, la palladium, l'or, l'iridium ou encore le ruthénium[131,165,166].

- La création d'hétérojonctions (lors de couplage avec d'autres semi-conducteurs). Ceci permet de transférer des électrons depuis la BC la plus élevée des deux SC vers celle de plus basse énergie. Il en va de même pour le transfert de lacunes électroniques depuis la BV de plus basse énergie vers celle de plus haute énergie. Ainsi, les charges sont séparées spatialement, limitant les recombinaisons[167]. Bien évidemment, ces transferts de charge vectoriels ne sont possibles que si les bandes de valence et de conduction des deux semi-conducteurs sont idéalement disposées les unes par rapport aux autres.
- La modification morphologique de TiO_2, sous forme de nanotubes (1D)[168,169], nanofils (1D)[170,171], ou encore sous forme de feuillets (2D)[172,173], ce qui permet souvent de mieux séparer les charges en limitant les centres de recombinaisons et en favorisant des directions de transfert d'électrons.

Afin de **déplacer le spectre d'absorption de TiO_2 dans le domaine du visible**, plusieurs choix sont envisageables. En effet, le domaine de l'UV ne représente que 3 à 5% du spectre solaire[174], ce qui est trop peu pour permettre l'utilisation de la lumière solaire pour des applications utilisant la photocatalyse. Plusieurs stratégies sont possibles :

- Le dopage chimique permet d'introduire des niveaux d'énergie dans la bande interdite de TiO_2. Il s'agit ainsi d'insérer des hétéroatomes dans la maille de TiO_2. On peut citer à cet effet les dopages cationiques (comme par exemple avec le tantale[19], l'étain[170], le germanium[25] ou encore le niobium[175]), ou anioniques (souvent à base d'azote[176,177] ou de souffre[178,179]).
- Le greffage de chromophores consiste à utiliser des colorants organiques, pour leur capacité d'absorption de la lumière visible et de création d'électrons excités, qui peuvent ensuite être injectés vers le semi-conducteur. Ce concept est très utilisé dans le domaine des cellules solaires (à colorant)[147].
- Les pièges à photons : le concept de cristaux photoniques consiste à réaliser des structures capables de piéger la lumière, afin d'augmenter la probabilité d'absorption des photons et donc la création de charges. Pour cela, les films de TiO_2 doivent être structurés périodiquement et précisément avec des cavités submicrométriques[180].
- Les plasmons de surface sont engendrés par des nanoparticules métalliques en contact avec le SC. Ainsi, le nuage d'électrons libres autour des nanoparticules métalliques va osciller sous l'action de l'onde électromagnétique lumineuse, conduisant à un transfert d'énergie vers le SC. La plupart des études se concentrent notamment sur l'utilisation de l'or[119] ou de l'argent[181], par exemple.
- Le couplage avec un SC de bande interdite plus petite peut aussi permettre de déplacer l'absorption de TiO_2 vers des longueurs d'ondes plus élevées. En effet, le SC de plus petite bande interdite peut absorber la lumière de plus basse énergie, conduisant à la création de charges qui peuvent être transférées vers TiO_2. Ainsi, TiO_2 a accès à des domaines d'excitations plus vastes. Plusieurs SC sont envisageables comme par exemple le WO_3 [106,182]. Là encore, il est nécessaire que les BV et/ou BC des semi-conducteurs soient idéalement disposées.

Enfin, dans le but d'**améliorer les propriétés oxydantes de TiO_2**, il est également possible de considérer l'effet de taille quantique des SC. En diminuant la taille des nanoparticules de TiO_2, les propriétés optiques varient, relevant ainsi le niveau énergétique de la BC et donc augmentant le pouvoir oxydant de la particule. Cependant, ceci conduit souvent à une augmentation du gap, restreignant d'autant plus le spectre d'adsorption de TiO_2 dans le domaine spectral UV-A[17,131].

3.4.6. Le cas particulier de TiO_2 - P25 (Evonik)

D'autres études se sont intéressées au mélange des phases anatase et rutile. En effet, un mélange de rutile et d'anatase 20:80 semble être plus performant que les autres. Il s'agit de TiO_2 - P25 (Evonik), devenu l'une des références en photocatalyse. *Ohtani et al.* ont étudié TiO_2 - P25 afin d'essayer de comprendre comment et pourquoi ce matériau était très souvent plus performant que les autres photocatalyseurs à base de TiO_2[183]. D'après leurs études, TiO_2 - P25 est composé de 78% d'anatase, de 14% de rutile et de 8% de phase amorphe. Dans cette étude, les différentes phases constituant TiO_2 - P25 ont été séparées et différents tests photocatalytiques comparatifs avec TiO_2 - P25 ont pu être effectués : la phase rutile seule, la phase anatase seule, la phase amorphe et TiO_2 - P25 « recombiné ». Ils ont notamment démontré que TiO_2 - P25 et TiO_2 - P25 « recombiné » avaient des activités photocatalytiques similaires. De plus, les activités sommées de l'anatase, du rutile et de la phase amorphe correspondent bien à l'activité de TiO_2 - P25. Ainsi, d'après ces auteurs, il n'y aurait pas de synergie entre les différentes phases. Toutefois TiO_2 - P25 reste une énigme pour beaucoup de chercheurs. En effet, d'autres études concluent à un effet de formation d'hétérojonctions entre les phases anatase et rutile, dont les BV et les BC respectives sont idéalement disposées, favorisant ainsi les séparations de charges.

Liu et al. ont réalisé des photocatalyseurs structurés à base d'anatase et de rutile : un film LbL TiO_2(anatase)/PSS a été déposé autour de nanorods de TiO_2 (rutile). La dégradation de l'acétaldéhyde a été améliorée par cette combinaison[184], montrant une certaine synergie entre ces deux phases cristallines.

Immobilisation de TiO_2

Pour finir, TiO_2 est un matériau très étudié à travers le monde, notamment grâce à son coût modéré, à sa disponibilité, à sa non toxicité (à l'état de poudre de taille micrométrique ou supérieure), à sa stabilité, à son bon rendement quantique et en considérant les nombreuses applications disponibles. Pour pouvoir être utilisé dans diverses applications, mais aussi afin de diminuer sa toxicité (surtout pour les poudres nanométriques), l'une des solutions d'intérêt est de **l'immobiliser dans des films**, notamment par la méthode d'assemblage LbL, comme le présente la section 2.(p.34). En effet, la surface de TiO_2 est recouverte de groupement Ti-OH, lui conférant un caractère amphotère. Le point isoélectrique de TiO_2 se situe autour de pH = 5 - 6[185,186]. En dessous de ce pH, les NP de TiO_2 en suspension sont chargées positivement : les groupements hydroxyles de surface sont alors protonnés pour former des groupements $TiOH_2^+$. Au-dessus de ce pH, les groupements de surface TiO^- rendent les NP chargées négativement. La méthode de réalisation des films par assemblages LbL étant basée sur l'alternance de couches chargées positivement et négativement, l'ajustement et le choix du pH est alors un facteur déterminant.

3.5. Films LbL à propriétés photocatalytiques contenant TiO_2

Comme précisé auparavant, TiO_2 peut être utilisé pour dégrader une large gamme de composés organiques et inorganiques à température ambiante et à pression atmosphérique. Sur la **Figure 19**, les potentiels d'oxydo-réduction de quelques familles de polluants (dont des molécules soufrées et des molécules organophosphorées) sont représentés en lien avec les niveaux d'énergie des BV et des BC de TiO_2.

Des études ont déjà montré que TiO_2 était un bon photocatalyseur en vue de la photo-dégradation d'agents chimiques de guerre ou de leurs simulants[19,120,135,187-189] : des mousses filtrantes photocatalytiquement actives ont ainsi été élaborées en vue de la réalisation de dispositifs de traitement de l'air vis-à-vis du DES, simulant du gaz moutarde (voir **Tableau 2**)[19].

Toutefois, immobilisées dans un film, les nanoparticules de TiO_2 possèdent des propriétés photocatalytiques légèrement différentes des nanoparticules pulvérulentes : il faut trouver un bon compromis entre surface spécifique accessible par le contaminant après immobilisation et pénétration de la lumière au sein du film[190]. La méthode d'assemblage LbL semble être une technique appropriée pour cela, évitant l'agrégation et la délamination, comme explicité en section **2** (**p.34**) et permettant l'élaboration de films poreux très accessibles au gaz voire au liquide. La profondeur de pénétration de la lumière est également un paramètre clé, tout comme le bon transport des charges photogénérées (limitant les recombinaisons). *Pellegrino et al.* ont montré récemment l'influence de l'agglomération et de l'agrégation sur les propriétés photocatalytiques de TiO_2[191].

De nombreuses études combinent TiO_2 à d'autres composés par assemblages LbL, majoritairement avec des polymères[192], afin de réaliser des surfaces actives de types variés[193]. Des films LbL à base de NP de TiO_2 chargées positivement ont été élaborés. Par exemple, des films TiO_2/PSS homogènes et transparents réalisés par trempage sur des réacteurs tubulaires ont montré de bonnes propriétés de photo-oxydation du sulfure d'hydrogène (gazeux) sous illumination UV-A. Ce même film réalisé sur lame de verre a montré de bonnes performances de photodégradation du diméthoate en phase gaz[123], du rouge Congo en phase liquide[194] et de conversion de rhodamine B en solution, sans désactivation du film, comparé à des films réalisés en drop-casting ou en spin-coating[195]. Des films LbL à base de nanoparticules de TiO_2 chargées négativement ont également été étudiés. Par exemple, des films LbL de TiO_2/PDDA ont été réalisés par spray et testés pour la dégradation du sulfure de chloroéthyle, un simulant du gaz moutarde (voir **Tableau 2** (**p.31**)). *Krogman et al.* ont montré que ces films étaient capables d'assurer une protection efficace, lorsqu'ils étaient exposés au simulant. Ils ont cependant montré qu'une partie du polymère était photodégradée par TiO_2, mais que cela ne gênait pas la stabilité mécanique du film sur les durées de test[187]. Des films LbL à base de TiO_2 (nanofeuillets)/PDDA ont aussi été élaborés afin de dégrader le 2-propanol et le bleu de méthylène[173].

En plus de polymères, TiO_2 chargé positivement a également été combiné par assemblages LbL à du bis(ammonium lactato) dihydroxyde de titane (IV) (TALH, chargé négativement), présentant de bonnes propriétés de dégradation du méthyle orange sous UV, avec une rugosité amoindrie et un haut indice de réfraction (1,75)[84]. Certaines études combinent également, par assemblages LbL, des sols de TiO_2 calcinés après réalisation du film. *Patrocinio et al.* ont réalisé des films LbL à base de sol de TiO_2 (chargé positivement) et de sol de WO_3 (chargé négativement). Après calcination, les tests photocatalytiques ont montré une meilleure conversion de l'acétaldéhyde sous irradiation UV-A des films LbL TiO_2/WO_3 comparée à des films LbL contenant uniquement TiO_2[196]. TiO_2 peut également être associé par assemblages LbL à des nanostructures carbonées comme des cages de polysilsesquioxane[124] ou à des feuillets de type graphène (majoritairement de l'oxyde de graphène réduit par la suite[197], nommé rGO) ou encore à des nanodiamants[85]. Ces différentes approches sont détaillées dans la partie suivante.

4. Les différents matériaux carbonés adsorbants utilisés. Association avec TiO_2

4.1. Généralités

Le carbone possède 6 électrons, de structure électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. Les orbitales 2s et 2p se combinent alors pour former des orbitales hybrides sp :

- **Carbone sp^3** : 4 orbitales hybrides de type sp^3, afin de former 4 liaisons simples σ.
- **Carbone sp^2** : 2 orbitales hybrides sp^2 pour deux liaisons simples σ et recouvrement des deux orbitales p non hybridées pour former une liaison double π.
- **Carbone sp** : 2 orbitales sp pour former deux liaisons simples σ, dont l'une se combine avec 2 orbitales p non hybridées (formant une liaison double π) afin d'obtenir une liaison triple.

Cette variabilité de liaison permet une réactivité variée des molécules et conduit à diverses structures allotropiques du carbone comme le graphite et ses dérivés, le diamant ou le carbone amorphe très employé (comme le charbon actif, par exemple).

Le graphite est composé d'empilement de couches planes de feuillets de carbone sp^2, en structure nid d'abeille. La distance de la liaison C-C dans des cycles aromatiques est de 0,142 nm et la distance inter-feuillet est de 0,335 nm, liés par des liaisons de type van der Waals, assez faibles[198]. Le graphite est utilisé dans des applications de stockage, dans les batteries, par exemple, ou encore comme lubrifiant. Une autre utilisation du graphite (3D) consiste à l'exfolier, de manière à obtenir des mono-feuillets séparés : le graphène (2D). Ces feuillets peuvent aussi être enroulés en nanotubes de carbone (1D), ou en sphères (fullerènes, 0D), par exemple. La **Figure 21** schématise ces différentes formes.

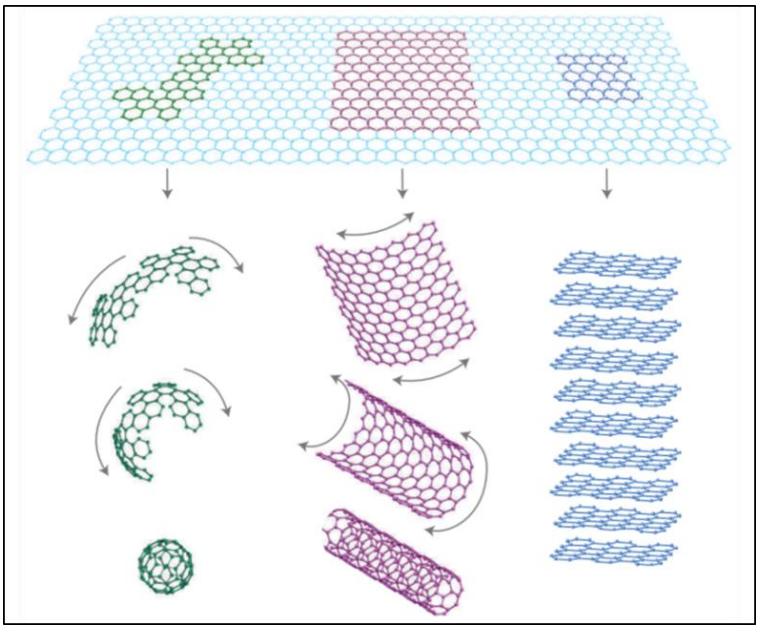


Figure 21 : Schéma des différentes formes allotropiques du carbone issues du graphène (2D), qui peut être enroulé en nanotubes (1D), en fullerènes (0D), ou associés sous forme de graphite (3D), *Geim et al.*[199]

Le carbone peut aussi être empilé en blende pour former du diamant, *(ie)* un empilement cubique face centré avec 1 site tétraédrique occupé sur deux. La liaison C-C dans le diamant est de 0,154 nm[198]. Sa dureté extrême en fait un excellent outil pour couper ou polir une large gamme de

matériaux. Amorphe, le carbone peut prendre la forme de bille avec une microporosité très élevée, lui conférant une surface spécifique élevée. Le charbon actif est ainsi un très bon matériau de stockage.

Les différentes formes allotropiques du carbone, graphène, charbon actif (CA) et nanodiamants (ND), associées à TiO_2 par assemblages LbL, étudiés dans ce travail de thèse, sont présentées dans les sections suivantes. En effet, certaines de ces nanostructures carbonées peuvent améliorer les propriétés photocatalytiques de TiO_2[200].

4.2. Graphène/Exfoliation et autres

Le graphène est un matériau très étudié qui ouvre des perspectives intéressantes. L'union européenne a ainsi décidé en 2013 d'apporter 1 milliard d'euros sur 10 ans dans le projet *Graphene Flagship*[201].

4.2.1. Généralités

Le graphène est composé de carbone sp^2, assemblé dans une monocouche en nid d'abeille. Sa structure et sa conjugaison permettent un très bon transport électronique (mobilité des porteurs de charges de 200 000 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)[202] en plus d'une bonne transparence, lui conférant diverses propriétés :

- **Bonne conductivité électrique** dans le plan (~ 10^4 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, les métaux étant de l'ordre de 10^8 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ et les isolants vers 10^{12} $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)[203].

- **Haute conductivité thermique** dans le plan (~ 3000 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ dans certaines études[203] et même 5000 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ dans d'autres[202], sachant que le meilleur conducteur métallique est l'argent avec une conductivité thermique d'environ 400 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$).

- **Haute surface disponible** : théoriquement, la surface spécifique du graphène[202] est de 2630 $m^2 \cdot g^{-1}$. Les mesures par BET vont de 270 à 1550 $m^2 \cdot g^{-1}$. Cette variabilité est due, par exemple, à la méthode de préparation. Des mesures de BET ont montré que le FLG obtenu par exfoliation de Graphite (EG) possédait une surface BET plus importante que celui élaboré à partir de nanodiamants (ND), de rGO ou encore de graphite évaporé. Un graphite exfolié ayant 1250 $m^2 \cdot g^{-1}$ de surface BET peut adsorber jusqu'à 45% en masse de dioxyde de carbone (à 195 K, 1 atm) ; 1,7% en masse de H_2 (à 77K, 1 atm), et jusqu'à 3% en masse de méthane[204].

- **Hautes propriétés mécaniques** : La rigidité du réseau hexagonal importante (~ 1100 GPa)[202,203] permet de renforcer, par exemple, des matrices polymériques. Ajouter 1% en masse de graphène à une matrice de poly(méthyl méthacrylate, PMMA) peut améliorer de 80% son module élastique et de 20% sa résistance à la traction. Ceci est attribué à l'interaction polymère/graphène qui améliore le transfert de charges au sein de la matrice [204].

- **Ferromagnétique** à température ambiante : ce matériau possède un moment magnétique en l'absence d'un champ magnétique externe. Les défauts présents dans sa structure pourraient en être à l'origine[204].

Ces propriétés en font un matériau d'exception, utilisé dans des applications variées : écrans tactiles, papiers conducteurs ou encore transistors[205]. Toutefois, son obtention n'est pas si facile.

4.2.2. Elaboration

Il existe un certain nombre de méthodes pour obtenir du graphène, par une approche Top-Down ou Bottom-Up (voir la **Figure 4**). Certaines de ces approches peuvent être résumées dans la **Figure 22a** et dans la **Figure 22b**.

Les méthodes **Bottom-Up** permettent l'obtention de graphène de bonne qualité sans trop de défauts mais dans de faibles proportions et requièrent des conditions de synthèses particulières[205,206]:

- **Croissance épitaxiale**, par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), qui a été la première méthode employée dans les années 1970 avec, par exemple, la décomposition de l'éthylène sur un substrat de nickel. La croissance se fait sur un métal, en général du cuivre[207], à partir d'un précurseur de carbone gazeux, du type méthane ou éthylène, à haute température et sous atmosphère inerte. La croissance épitaxiale se fait également à partir de SiC à haute température et sous vide ou atmosphère inerte. Les atomes de silicium se subliment et les atomes de carbone s'organisent pour former du graphène[199,202,206]. Ces processus permettent d'obtenir du graphène de bonne qualité mais sont assez difficiles à contrôler et à mettre en œuvre à grande échelle.
- **Conversion de nanodiamants** à haute température (1650-2200°C) sous atmosphère d'hélium[204].
- **Assemblage de molécules carbonées** pour former des feuillets[208].

Les méthodes **Top-Down** permettent d'obtenir de plus grandes quantités de graphène, mais généralement de qualité moindre.

- **Exfoliation du graphite en graphène** : on peut citer les **exfoliations physiques** où des feuillets de graphène sont séparés à partir de graphite massique, souvent par une force mécanique. Par exemple, le clivage micromécanique ou aussi nommé la méthode du scotch consiste à arracher des feuillets à l'aide de ruban adhésif[202]. Elle a été présentée en premier par *Geim et Novosolov*[209]. Le graphène obtenu est ensuite transféré sur de l'oxyde de silicium, conduisant à du graphène de bonne qualité mais la technique est difficilement transférable à grande échelle.
  Les **exfoliations chimiques** en phase liquide utilisent des molécules comme des pyrènes (qui forment des interactions de type π-stacking avec la structure aromatique du graphène) pour séparer les feuillets, des surfactants classiques (cholate de sodium, sodium dodécyle benzene sulfonate, par exemple) ou des solvants particuliers (comme le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), l'ortho-dichlobenzene (DCB) ou le N,N diméthylformamide (DMF))[210]. Il existe également les méthodes qui combinent les deux : par exemple, *Paton et al.* utilisent la NMP combinée à un traitement mécanique (ultrasons, mixeur) pour obtenir en grande quantité des suspensions de graphène stables à partir de graphite[211]. Certaines études utilisent aussi un broyeur à bille (par ball-milling)[212] avec de la mélanine pour exfolier le graphite. Il faut néanmoins mentionner que la plupart des exfoliations chimiques nécessitent de travailler avec des solvants organiques (souvent toxiques).
- **Irradiation laser de nanotubes de carbone** pour obtenir des rubans de graphène[204].

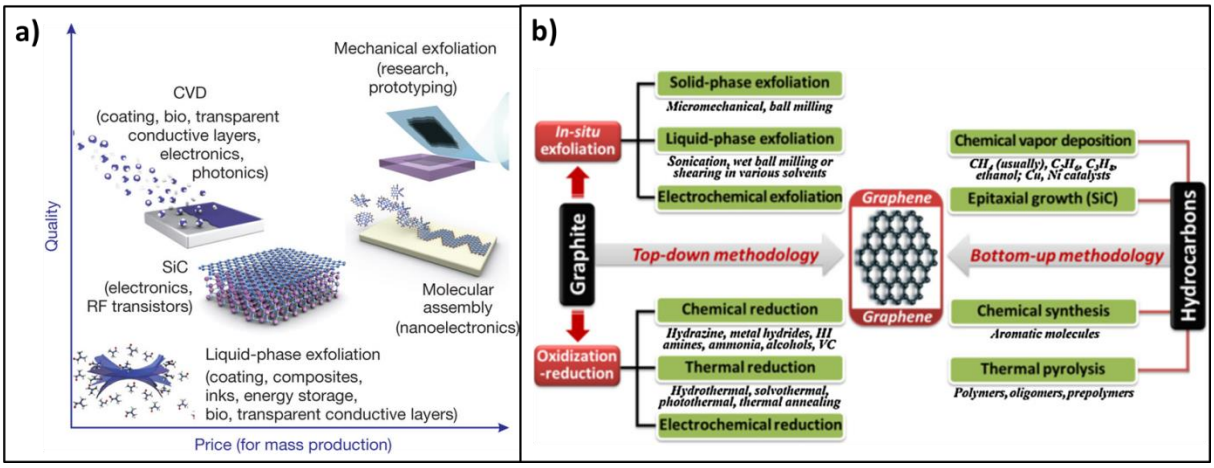


Figure 22 : **a)** Méthodes de production du graphène "à grande échelle" en fonction de la qualité obtenue, *Novoselov et al.*[205] et **b)** Méthodes de production du graphène, classées par approche Top-Down et Bottom-Up, Yang et al.[213]

Comme le graphène est inerte chimiquement, beaucoup d'équipes emploient de l'oxyde de graphène (**G**raphène **O**xide, **GO**). En effet, le GO est plus facilement fonctionnalisable et se disperse plus facilement dans l'eau, par exemple. Il est ensuite réduit (pour l'obtention de **r**educed-**G**raphene **O**xide, **rGO**). Seulement, le graphène obtenu contient plus ou moins de fonctions oxygénées. Ces défauts présents dans la structure même du graphène facilitent son insertion au sein de films ou de dispositifs plus complexes, mais diminuent grandement ses propriétés[203] . En effet, la structure conjuguée du graphène est alors altérée et le transport électronique perturbé[214].

Pour réduire le GO en limitant le nombre de défauts, il existe un nombre varié de méthodes :

- Exfolier le GO à haute température[204]
- Evaporation de graphite causée par un arc électrique sous atmosphère d'hydrogène[204]
- Elaborer des matériaux contenant du GO suivi d'une réduction photocatalytique. Par exemple, *Dubey et al.* utilisent les propriétés de photoréduction de TiO_2 pour réduire le GO présent dans leurs nano-composites rGO-TiO_2[215]. *Yao et al.* le font au sein de leurs films LbL de GO/PDDA/TiO_2/PDDA[197]. *Liu et al.* quant à eux réduisent thermiquement sous argon le GO présent dans des films LbL de GO et de nanoparticules de TiO_2[216].

Le GO peut être employé par assemblages LbL beaucoup plus facilement que le graphène et même combiné avec TiO_2, puis éventuellement être réduit, comme cela est présenté dans la section suivante. Cette association peut contribuer à améliorer les propriétés intrinsèques de TiO_2.

4.2.3. Intérêt d'associer du graphène (ou GO ou rGO) à TiO_2 pour des applications en photocatalyse

Le graphène est connu pour améliorer les propriétés de transport des charges photo-induites, dans les cellules solaires, par exemple[217]. Associé au TiO_2, il pourrait notamment améliorer le transport des électrons et aussi faciliter la séparation des porteurs de charges, pour améliorer la réactivité photocatalytique des composites. *Dubey et al.* ont synthétisé des nano-composites rGO-TiO_2 et ont montré que le transport électronique était amélioré : le rGO agirait comme un capteur d'électrons et empêcherait la recombinaison des charges photogénérées. Le mécanisme proposé est représenté en **Figure 23**. Le résultat a été une augmentation du photocourrant généré dans leur dispositif et une amélioration de la production d'hydrogène par photo-dissociation de l'eau [215].

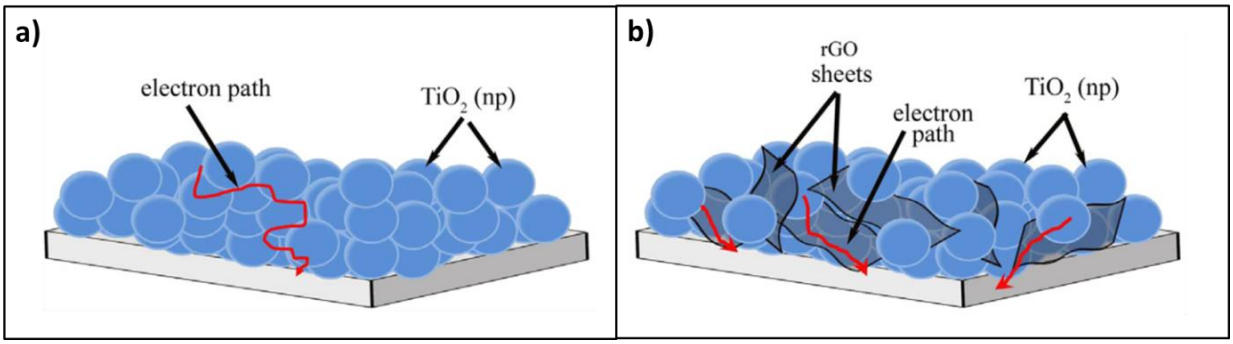


Figure 23 : Mécanisme proposé pour le transfert d'électrons dans des films à base de **a)** TiO_2 et de **b)** TiO_2-rGO, *Dubey et al.*[215]

L'association rGO-TiO_2 en vue de la dégradation de bleu de méthylène a montré une meilleure adsorption de molécules, une absorption accrue de lumière et une meilleure séparation de charges[133]. L'association de nanotubes de TiO_2 et de rGO a également conduit à une amélioration de l'activité vis-à-vis de la photodégradation de l'acide formique[132]. *Yu et al.* ont réussi à « enrober » des nanoparticules de TiO_2 avec du rGO pour la réalisation de tests photocatalytiques sur la dégradation de phénols. La durée de vie améliorée des porteurs de charges permettrait de générer davantage de radicaux HO•[218]. De nombreuses études ont tenté d'associer le graphène à TiO_2, mais la plupart emploient le GO ou le rGO.

Une revue de *Lee et al.* publiée récemment présente toutes les manières de réaliser des composites à base de graphène et autres adsorbants carbonés (nanotubes, et GO), de polymères (PANi, PDDA, PEI ou encore PVA), ou de nanoparticules (TiO_2, quantum dots, ou d'or, par exemple[219]), résumées en **Figure 24a**. Tous les films présentés sont élaborés à base de GO, rGO ou graphène fonctionnalisé et très peu à base de graphène directement.

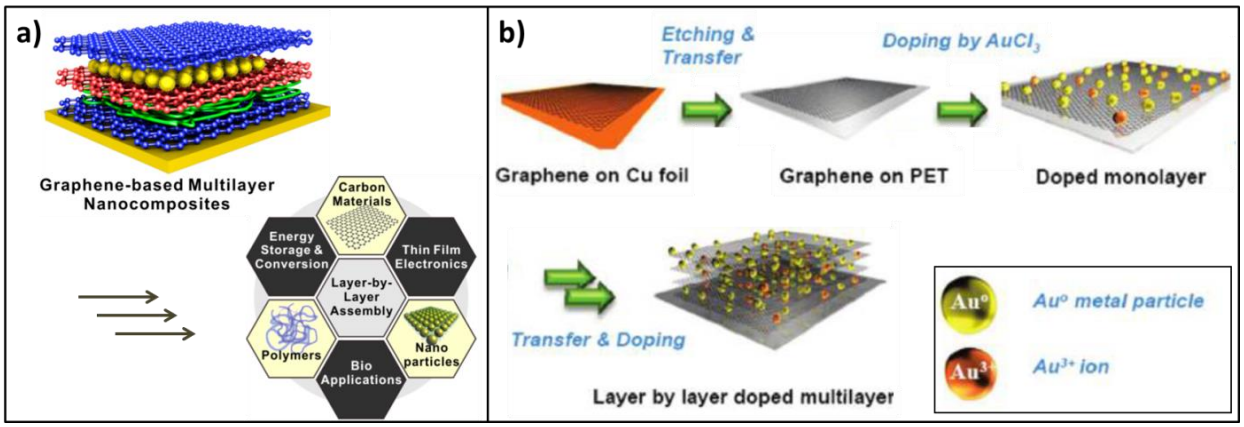


Figure 24 : **a)** Schéma résumant les applications potentielles de films LbL composés de graphène et de composés variés (polymères, nanoparticules et autres dérivés carbonés), *Lee et al.*[219] ; **b)** Schéma de la réalisation de film LbL à base de graphène et de nanoparticule d'or, adapté de *Günes et al.*[207]

4.2.4. Assemblages LbL à base de graphène, GO et rGO

Assemblages LbL à base de GO

Ahn et al. ont montré qu'il était possible d'associer par assemblages LbL du GO (chargé négativement) à des composés de nature différente chargés positivement, à savoir : à du GO fonctionnalisé avec des amines, à un polymère dérivé de la polyaniline PANi ou encore à des

nanoparticules métalliques d'or fonctionnalisées. Les films $(GO/GO)_n$, $(GO/PANi)_n$ et $(GO/Au)_n$ croissent linéairement et peuvent être employés pour des applications diverses[220]. L'association de GO à des quantum dots de type CdS a également été étudiée par *Xiao et al*. Le GO exfolié a été fonctionnalisé avec le polycation poly(allylamine hydrochlorure) (PAH). L'association, par assemblages LbL, du GO-PAH avec des nanoparticules de CdS, chargées négativement a permis d'améliorer l'activité photocatalytique des films, au vue de la photo-réduction de différentes amines aromatiques sous irradiation visible[221].

Assemblages LbL à base de graphène (non rGO)

D'après nos recherches, seule l'étude de *Günes et al.* mentionne la réalisation de films LbL à base de graphène (du *Few layer Graphene* ou FLG). Dans cette étude, le graphène est associé à des nanoparticules d'or (**Figure 24b**). Le graphène est synthétisé par CVD sur du cuivre, puis transféré sur un substrat de polyéthylène térephthalate (PET) à l'aide d'une solution contenant du sel. Une solution d'$AuCl_3$ est ensuite déposée par spin-coating. Le but de cette association a conduit à une diminution de la résistance électrique du graphène grâce à l'ajout de nanoparticules d'or, en plus de propriétés de flexibilité et d'étirabilité, permettant ainsi d'entrevoir la conception d'électroniques flexibles[207]. Cette méthode est toutefois compliquée à mettre en œuvre à petite comme à grande échelle. A notre connaissance, aucune association par assemblages LbL de TiO_2 et de graphène n'a été réalisée, contrairement au GO ou au rGO, comme le présente le paragraphe suivant.

Assemblages LbL à base de TiO_2 et GO ou rGO

Des films LbL à base de nanoparticules de TiO_2 et rGO ont été synthétisés et l'amélioration des propriétés de transport électronique (pour des super-condensateurs)[216], de super-hydrophilicitée, de propriétés anti-buées et de propriétés d'anti-statisme[222], de propriétés d'auto-nettoyage[88], de résistance aux UV[223] et de propriétés photocatalytiques (vis-à-vis de la dégradation du bleu de méthylène pour des membranes)[224] a été constatée. Des feuillets de $Ti_{0.91}O_2$ et de GO ont également été réalisés par assemblages LbL, pour une amélioration du transport électronique[225].

La réalisation de films LbL est la plupart du temps effectuée avec du rGO ou du graphène fonctionnalisé[226], ce qui change les propriétés du graphène. Ceci est notamment dû au fait que le graphène, composé uniquement de carbone sp^2 est inerte et ne présente aucune affinité particulière avec TiO_2.

A notre connaissance, **il n'existe pas de travaux publiés relatant l'association au sein de films de graphène (et non de GO ou de rGO qui possèdent de nombreux défauts de structure) à TiO_2.** En effet, ceci est difficilement réalisable. De même, seuls les travaux de *Günes et al.* ont réussi à associer du FLG à des nanoparticules (d'or en l'occurrence) par un procédé complexe et contraignant[207]. De plus, les films ou composites GO/TiO_2 ou rGO/TiO_2 n'ont jamais été mentionnés pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques de guerre, ni même de simulants[227].

4.3. Charbon actif

4.3.1. Généralités

Le charbon actif est un matériau carboné à très haute surface spécifique. Il présente des capacités accrues d'adsorption de molécules légèrement polaires et non-ioniques (ce qui est le cas pour la majorité des composés organiques)[23]. Le charbon actif est issu de matériaux naturels comme le bois, l'écorce de noix de coco ou encore le charbon, par exemple. Tous les précurseurs carbonés peuvent être utilisés dans la préparation de charbon actif. Ainsi, il est peu onéreux et disponible à l'échelle industrielle. Ses capacités d'absorption sont déterminées par sa provenance majoritairement[228]. Une surface spécifique élevée (pouvant être supérieure à 2000 $m^2 \cdot g^{-1}$) et très poreuse (pouvant excéder 1 $cm^3 \cdot g^{-1}$ de micropores) permettent des propriétés d'absorption impressionnantes, comme le montre l'étude faite sur le charbon actif issu de l'écorce de noix de coco de *Yang et al.*[229].

C'est l'un des adsorbants les plus utilisés pour purifier l'air de composés organiques volatils et pour dépolluer l'eau[23]. Cependant, une fois que tous les sites d'adsorption du charbon actif sont saturés, le charbon actif n'assure plus sa fonction d'adsorbant et il n'est plus efficace, c'est un procédé de purification non destructif. Des traitements post-adsorption peuvent alors le régénérer, par chauffage à haute température ou nettoyage chimique. Le charbon actif est par ailleurs connu pour ses propriétés d'adsorption/filtration vis-à-vis d'agents chimiques de guerre.

4.3.2. Association de AC à TiO_2 et applications à la photocatalyse

Plusieurs méthodes sont possibles, comme le dépôt de TiO_2 sur du charbon actif à l'aide d'un faisceau de rayons ionisés (*ionized cluster beam*), par carbonisation d'un mélange de charbon et de TiO_2, par imprégnation assistée ou non par micro-ondes, par simple mélange assisté par des ultrasons[23] ou encore par voie sol-gel[230]. De nombreuses applications photocatalytiques existent pour des composites TiO_2/AC[20,231]. L'amélioration résultante de l'activité photocatalytique est la plupart du temps liée à une augmentation de la surface spécifique du composite. *Jo et al*. ont déposé TiO_2 sur des fibres de charbon actif afin de purifier l'air pour éliminer du diméthyl sulfure, un simulant du gaz moutarde[232].

Cojocaru et al. ont montré que l'association de charbon actif à TiO_2 présentait une amélioration des propriétés photocatalytiques vis-à-vis de l'élimination d'agents chimiques de guerre (Soman, VX et gaz moutarde). Ils évoquent l'existence d'une synergie entre le charbon actif et TiO_2, qui exaltent ses propriétés photocatalytiques. Ces effets positifs pourraient provenir de la génération d'espèces oxygénées réactives induites par TiO_2, capables de diffuser et de réagir avec les molécules adsorbées sur le charbon actif[23].

4.3.3. Assemblages LbL à base de AC

Malgré ces propriétés intéressantes, **à notre connaissance aucune étude ne fait référence à l'emploi de charbon actif au sein de films LbL.** Combiné à TiO_2 avec cette méthode, la synergie des deux composés pourrait être encore améliorée**.**

4.4. Nanodiamants

4.4.1. Généralités

Le diamant est connu pour ses propriétés mécaniques. Il est souvent employé pour couper ou éroder des surfaces pour la microélectronique notamment. Les films minces à base de diamant ont des propriétés optiques, isolantes, mécaniques, et thermiques intéressantes[233]. En particulier, c'est un bon isolant électrique (la bande interdite de ce matériau est assez large, 5,5-6 eV[234]) et un très bon conducteur thermique (entre 1300 et 2000 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)[235]. Les nanodiamants (ND), quant à eux, ont été découverts « accidentellement » en URSS en 1963 par compression choc de carbone dans une chambre à explosion[233].

Les ND ont un champ d'application très large. Ils peuvent être utilisés dans des revêtements, des films polymères ou des membranes, pour lubrifier, polir ou même renforcer (une matrice). Les ND sont aussi utilisés dans le domaine médical, par exemple en sonde locale capable de détecter les cellules cancéreuses[233], ou même pour les traiter (grâce à son caractère non mutagène et non toxique), pour purifier le sang ou même pour immobiliser des substances actives (grâce à sa grande capacité d'adsorption)[236]. En effet, il est aisé de modifier la surface de ND par traitements chimiques, traitements barochimiques ou encore par traitements thermiques, ouvrant le champ d'applications[236]. Il existe plusieurs manières de les synthétiser : par voie hydrothermale, par bombardement d'ions sur des nanotubes de carbone pour les transformer en ND, par ablation laser pulsé de graphite dispersé dans des liquides, par CVD assistée par plasma ou encore par détonation de mélange hautement explosif[233]. Par exemple, *Pichot et al.* utilisent un mélange de TNT et de RDX[237] pour obtenir des ND de tailles contrôlées. Les nanodiamants sont ensuite purifiés en différentes étapes : élimination des impuretés métalliques, puis des impuretés de carbone non pertinentes[238].

4.4.2. Association ND-TiO_2.

Quelques études relatent de l'association de TiO_2 à des nanodiamants. Par exemple, *Pastrana-Martinez et al.* utilisent des ND de taille inférieure à 10 nm obtenus par détonation d'explosifs carbonés (disponibles commercialement) pour synthétiser des composites diamants-TiO_2. Ils ont montré que ces composites avaient une meilleure activité photocatalytique que TiO_2 vis-à-vis de la dégradation de la diphénhydramine (un polluant de l'eau d'origine pharmaceutique)[239] ou encore vis-à-vis de l'élimination de la cyanotoxine microcystin-LA (aussi retrouvée dans l'eau douce)[240]. Plus récemment, les ND ont été utilisés dans des dispositifs de cellules solaires pour leur pouvoir diffractant[241]. Un autre avantage des ND associés dans des films contenant TiO_2 serait l'amélioration des propriétés mécaniques du film.

4.4.3. Assemblages LbL à base de ND

Les films LbL à base de nanodiamants sont rares : un film LbL de PAAm(poly(allylamine)/ND (taille de 100-250 nm) a été réalisé autour d'un cœur de diamant de 50-70 µm, puis réticulé, afin de réaliser des dispositifs à haute surface spécifique, pour l'extraction en phase solide[85]. Cette construction a également été employée pour réaliser des phases pour des dispositifs de séparation (de type HPLC)[242]. Un film LbL à base de ND fonctionnalisés avec de l'albumine (une protéine) et de ND non fonctionnalisés a été élaboré, montrant que l'assemblage LbL était une méthode simple pour fabriquer des films de ND (contrairement à la CVD)[243].

5. Résumé et conclusion

Lors de cet état de l'art, plusieurs domaines bien distincts ont été présentés.

Une première partie s'est concentrée sur l'état actuel des menaces chimiques : le contexte et les armes chimiques ont été présentés, ainsi que les principaux moyens de lutte ou de protection, comme les tenues que portent les premiers secours. Le cas particulier du gaz moutarde et des organophosphorés (comme le Sarin, le Soman et le Tabun) a ensuite été développé.

Puis, le but de ce travail a été explicité : il faut améliorer les tenues de protections des individus qui présentent un risque d'exposition. L'idée de ce projet consiste à fonctionnaliser la surface d'un textile, en associant un composé actif (TiO_2) à un composant passif (graphène, nanodiamant ou charbon actif) capable de stocker temporairement le contaminant excédentaire ou en absence de lumière. Cette approche nécessite une méthode de fonctionnalisation adaptée, les assemblages LbL, présentés dans la partie suivante.

La seconde partie traite de la méthode de fonctionnalisation de surface. Tout d'abord, un cahier des charges que doit respecter la technique de fonctionnalisation est présenté (principalement être adaptable au textile et permettre de fonctionnaliser des composés de nature physico-chimique différente). Les techniques Top-Down et Bottom-Up utilisables sur textile ont alors été présentées puis confrontées au cahier des charges : la méthode d'assemblage LbL semble être particulièrement adaptée. Une partie plus détaillée sur les assemblages LbL a ensuite permis de mettre en avant toute la versatilité de la technique, tant au niveau des paramètres de construction, du choix des matériaux, des surfaces à fonctionnaliser et de la structuration du film, permettant un contrôle affiné des propriétés du film. Cette technique permet de réaliser des films aux propriétés souhaitées, engendrant une large gamme d'applications envisageables. Enfin, un focus a été fait sur son application à la fonctionnalisation des textiles.

La troisième partie s'est portée sur la photocatalyse. Le principe de la photocatalyse a été décrit ainsi que ses différentes caractéristiques : mécanisme d'activation, paramètres clés et challenges ont été explicités. L'association de TiO_2 par assemblages LbL a également été présentée ainsi que les applications photocatalytiques associées. TiO_2 possède de nombreux avantages, mais un inconvénient majeur : il a besoin d'être activé par la lumière pour être actif, et ceci dans le domaine spectral de l'UV (bien que la phase rutile possède une faible activité dans le domaine du proche visible). De nombreuses études visent à étendre le spectre d'absorption de TiO_2 par différentes stratégies, mais cela ne résout pas le problème du manque ou de l'absence d'illumination. Une solution consisterait à associer un photocatalyseur actif (TiO_2) à un adsorbant. Il constituerait un réservoir temporaire capable de stocker le contaminant en excès lorsque les sites actifs du photocatalyseur sont saturés ou lorsqu'il n'est pas actif (non illuminé).

Différents types d'adsorbants carbonés sont évoqués dans la dernière section: graphène, charbon actif et nanodiamants sont présentés. Associés à TiO_2 par assemblages LbL, ces adsorbants carbonés seraient en contact intime avec TiO_2, permettant à ces films nanostructurés de stocker temporairement le contaminant. L'association de TiO_2 avec ces nanostructures carbonées pourrait également conduire à l'apparition d'autres phénomènes synergiques. Le **graphène** possède

d'excellentes propriétés de conduction électronique. Combiné au TiO_2, il pourrait améliorer son activité photocatalytique par une meilleure séparation des charges. Seulement, il est très difficile de l'utiliser tel quel. Ainsi de nombreuses études emploient du rGO (qui présente de nombreux défauts, préjudiciables pour les propriétés de conduction du graphène) ou du rGO fonctionnalisé (diminuant aussi ses propriétés de conduction). Les **nanodiamants** sont de très bons conducteurs thermiques et isolants électriques et présentent des surfaces spécifiques élevées. Leurs propriétés mécaniques sont également intéressantes. Associé au TiO_2, le composite pourrait avoir des propriétés photocatalytiques exaltées ou améliorées avec une résistance mécanique accrue, intéressante pour les fibres textiles. Le **charbon actif** possède une très large surface spécifique (comparable à un demi terrain de football par gramme !) et en fait le meilleur réservoir possible.

Chapitre II: Elaboration et caractérisations des films LbL associant TiO_2 et nanostructures carbonées sur surfaces modèles

Dans ce chapitre, une **première partie** porte sur l'obtention et l'optimisation des différentes suspensions/solutions qui sont utilisées pour construire ultérieurement les films LbL, *(ie)* les solutions de polymères (le poly(éthylène imine branché) **PEI** et le poly(diallyldiméthylammonium chlorure) **PDDA**), les suspensions de TiO_2, de *Few Layer Graphene* (**FLG**), de charbon actif (**AC**) et de nanodiamants (**ND**). **L'élaboration** des films LbL est ensuite étudiée en détail et optimisée. Différents paramètres sont testés, de manière à définir les meilleures conditions de construction des films LbL sur surfaces modèles (wafer de silicium, lamelles de quartz, lamelles de verre, surfaces internes de cellules de BET en verre, cristal de QCM, grilles de TEM). Ces paramètres concernent la composition des suspensions/solutions (constituants, concentration, pH, type de sonication, centrifugation), mais aussi l'élaboration des films (durée de trempage, concentration, pH). Les films sont réalisés par trempage (*dipping*) successifs dans les différentes suspensions/solutions optimisées. Ainsi, les films LbL réalisés sont : $PEI(TiO_2/PDDA)_n$, $PEI(TiO_2/FLG)_n$, $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$ et $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$. **La dernière partie** vise à caractériser les films ainsi élaborés, au niveau du suivi de leur construction, de leur composition et de leur porosité. Les films sont ainsi comparés, avant de **conclure**.

1. Stratégie d'élaboration des films LbL associant TiO_2 et nanostructures carbonées

Le but de cette partie est de présenter l'élaboration et l'optimisation des films LbL, l'objectif final étant d'associer de manière intime TiO_2 aux nanostructures carbonées de charbon actif (AC), de *Few Layer Graphene* (FLG) et de nanodiamants (ND), dans le but de réaliser des revêtements possédant des propriétés photocatalytiques (actives) et d'adsorption (passives) vis-à-vis d'agents chimiques de guerre (ou de leurs simulants). Nous avons choisi de travailler avec ces nanostructures carbonées pour leurs diverses propriétés (décrites dans le **Chap. I**, en page **61**). FLG possède, par exemple, une bonne conductivité électrique (~ 10^4 $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$), une haute conductivité thermique (~ 3000 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$) ou encore en théorie une surface spécifique importante (~ 2630 $m^2.g^{-1}$),ce qui peut permettre de décupler les performances photocatalytiques de TiO_2. AC, possédant une surface spécifique très importante (pouvant être supérieure à 2000 $m^2\cdot g^{-1}$), pourrait permettre d'améliorer les capacités d'adsorption dans un film contenant AC et TiO_2. Enfin, les ND possèdent d'intéressantes propriétés optiques, isolantes, mécaniques, et thermiques. Combiné à TiO_2 dans un film, les performances photocatalytiques pourraient être améliorées, par un gain de porosité, par exemple.

Pour être le plus efficace possible, TiO_2 doit être au plus proche des nanostructures carbonées afin de pouvoir exalter ses propriétés et/ou stocker temporairement le contaminant et/ou les produits de réaction (limitant ainsi l'empoisonnement des sites actifs). Nous avons ainsi choisi d'alterner au sein du film LbL les couches de TiO_2 et de PDDA ou FLG ou AC ou ND. De plus, cette structuration permet également de limiter l'écrantage de TiO_2.

L'association par construction LbL des différents composés doit être optimisée au travers de divers paramètres afin d'obtenir un incrément en épaisseur maximisé lors de l'élaboration des films, conduisant à des films réguliers et reproductibles.

Un premier film à base de nanoparticules de TiO_2 et de polymère représente le film de référence. En effet le polymère ne possède pas de propriétés d'adsorption particulières et est utilisé uniquement afin de pouvoir construire les films LbL. Le poly(N-allyl-N,N-dimethylprop-2-en-1-aminium chlorure) ou plus communément appelé poly(diallyldiméthylammonium chlorure) (PDDA, de M_w = 100000–200000 $g\cdot mol^{-1}$, Sigma Aldrich) est choisi en tant que polycation pour pouvoir construire un film LbL avec des nanoparticules de TiO_2 chargées négativement.

Ce polymère est ensuite remplacé par des nanostructures carbonées comme des feuillets de graphène **FLG** (chargés positivement, par l'intermédiaire d'une molécule exfoliante), mais aussi combiné à des nanodiamants **ND** et à du charbon actif **AC**. Dans le cas des ND (chargés négativement) et de AC (chargé négativement), la présence de couches de PDDA intermédiaires (chargées positivement) est nécessaire entre TiO_2 et ND ou AC afin de construire les films LbL. L'architecture est alors décrite à base de « quadripaires » de couches (**QP**), contrairement aux films à base de TiO_2 et de PDDA ou de FLG qui se décrivent à partir de paires de couches (**LP**).

Notons qu'une première couche d'accroche à base de poly(éthylène imine) branché (PEI, de M_w = 75000 $g\cdot mol^{-1}$, Sigma Aldrich) est d'abord déposée avant la construction de chaque film. Ce polycation possède une densité en charges positives plus importante que le PDDA, permettant une meilleure adhésion de la première couche de NP de TiO_2. Cette stratégie est représentée sur la **Figure 25**.

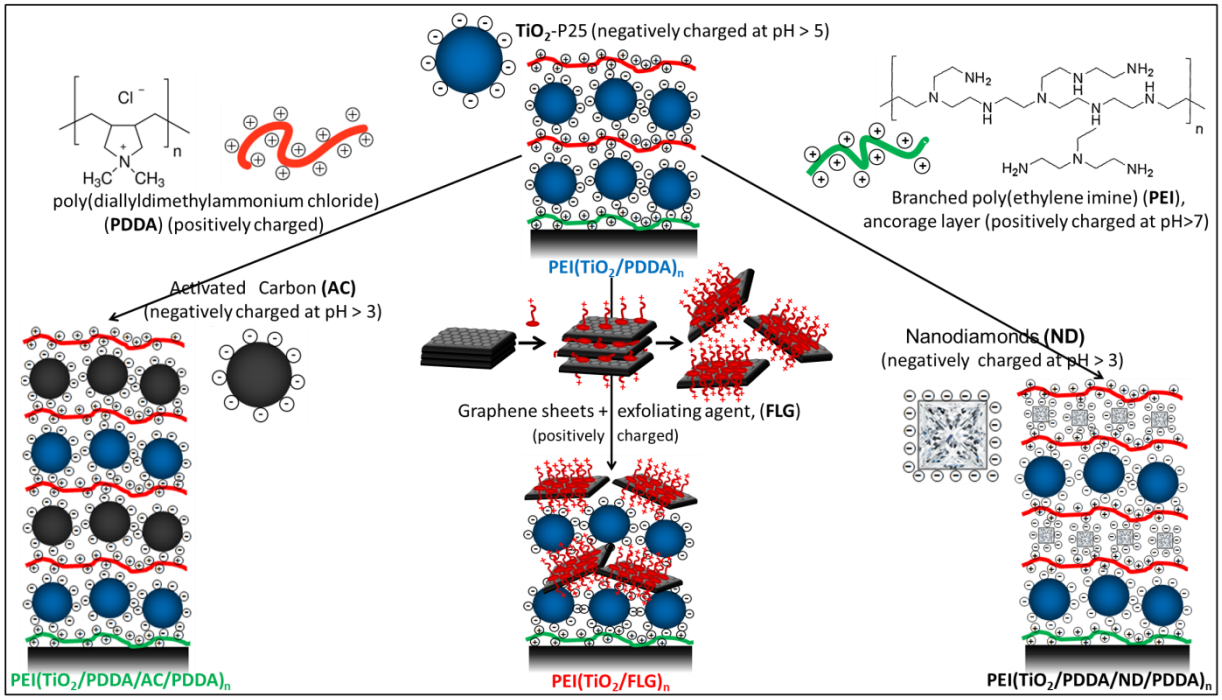


Figure 25: Schéma de la stratégie d'élaboration des films LbL à base de nanoparticules de TiO_2 et de PDDA, de FLG, de AC et de ND.

Pour ce faire, le substrat (que ce soient des surfaces modèles ou ultérieurement le textile à revêtir (**Chap. IV**)), est trempé dans les différentes suspensions et solutions de charges opposées, ces étapes étant entrecoupées de 3 étapes intermédiaires de rinçage, comme représenté schématiquement sur la **Figure 26a** et **b**.

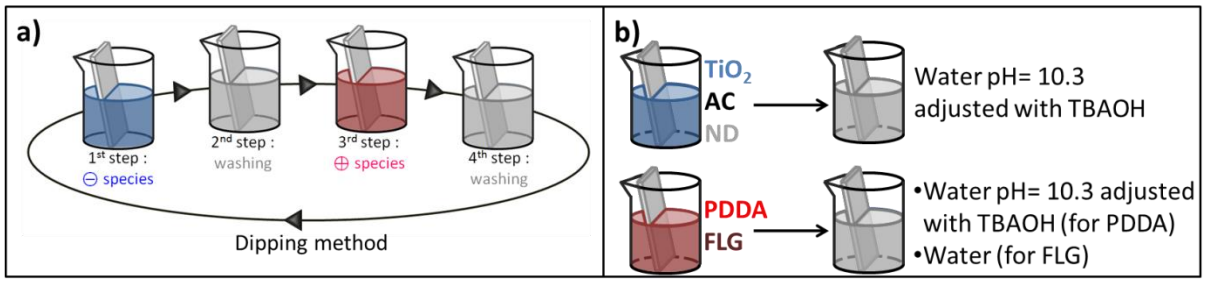


Figure 26 : Représentations schématiques du **a)** dépôt LbL par trempage du substrat dans des suspensions d'espèces chargées négativement (en bleu) et d'espèces chargées positivement (en rouge) avec des étapes intermédiaires de rinçage (en gris) ; **b)** le type d'espèces employées est précisé pour les étapes de dépôts et les rinçages.

Il est important de noter que chaque test a été répété au moins 3 fois. L'ensemble des produits utilisés est détaillé en **Annexe 1** (p. **ii**), la réalisation des suspensions finales est décrite précisément en **Annexe 2** (p. **iv**). L'élaboration détaillée des films après optimisation sur les différentes surfaces modèles est présentée en **Annexe 3** (p. **vi**). L'**Annexe 4** (p. **xi**) présente les différentes techniques de caractérisation employées. Notons tout de même que nous avons travaillé à température ambiante (comprise entre 17 et 28°C) avec des suspensions (et solutions) stables sur plusieurs jours, largement supérieur au temps de contact avec le substrat (les dépôts ont été réalisés par trempage). Enfin, l'homogénéité en épaisseur des films élaborés sur wafer peut être simplement vérifiée visuellement, grâce aux interférences de la lumière avec les films LbL donnant une couleur différente en fonction de l'épaisseur (un exemple de ce changement de couleur en fonction de l'épaisseur est présenté dans le **Chap. III** en **Figure 58**).

2. Elaboration et optimisation des films LbL

2.1. Elaboration des films LbL de référence à base de TiO_2 et de PDDA

2.1.1. Introduction

Afin de comparer les différents films LbL entre eux et de pouvoir potentiellement mesurer l'impact des nanostructures carbonées dans les films LbL, nous avons choisi un film de référence largement étudié dans la littérature et également le plus simple à réaliser contenant des nanoparticules de TiO_2 et le polymère PDDA[61,83,136,187]. Ainsi, des suspensions stables de TiO_2 doivent être réalisées ainsi que des solutions de polymère (PEI et PDDA). Il est également indispensable de préparer des suspensions de TiO_2 (NP chargées négativement) et des solutions de polycationss (PEI et PDDA). Puis les temps de trempage doivent être optimisés afin de réaliser des films reproductibles. L'optimisation des suspensions de TiO_2 ainsi que l'élaboration des films de référence ont été réalisés durant la thèse du Dr. M. Twardoch[83]. Le protocole développé permet d'élaborer des suspensions de TiO_2 (NP chargées négativement), stables, d'une concentration de 22 $g{\cdot}L^{-1}$, ayant une taille d'agrégats constante sur plusieurs jours, voire plusieurs semaines, et reproductibles entre différents lots. Ce protocole consiste à disperser les nanoparticules de TiO_2 dans de l'eau milliQ à un pH de 10,3 ajusté avec la base nommée hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH), suivie d'une étape de sonication et de centrifugation (voir **Annexe 2**, page **iv**). Ensuite les différents temps de trempage ont également été optimisés à 20 minutes dans la suspension de TiO_2 et dans la solution de PDDA, suivis de 3 étapes de rinçage successifs de 3 minutes chacune. Des résultats permettant de valider ces paramètres sont décrits ci-dessous.

2.1.2. Suspension de TiO_2

Le dioxyde de titane TiO_2 employé pour la réalisation de ces suspensions est TiO_2 - P25 commercial Evonik, composé à 80% de phase anatase et à 20% de phase rutile, ayant une taille de particules moyenne de 25-30 nm et une surface spécifique d'environ 50 $m^2{\cdot}g^{-1}$.

Dans le but de déterminer la charge des suspensions de TiO_2, des mesures par zétamétrie du point isoélectrique (*Isoelectric Point IEP*) ont été effectuées. Le point isoélectrique est d'environ 4,3, comme le montre les courbes de détermination présentées en **Figure 27**. Cette valeur est plus basse que ce qu'indique généralement la littérature (plutôt autour de 5-6[185,186]). Toutefois, le protocole de préparation des suspensions, et notamment l'ajustement préalable du pH avec TBAOH peut probablement influencer la charge surfacique de TiO_2. *Bullard et al.* ont démontré que le point isoélectrique du rutile dépendait de la face exposée, sans doute dû au nombre de groupements hydroxyles surfaciques différents[185]. De plus, pour déterminer ce point isoélectrique, des solutions acides à base d'HCl et basiques à base de TBAOH (utilisées pour préparer les suspensions de NP de TiO_2 chargées négativement) ont été utilisées, plutôt que de la soude habituellement employée. Dans cette configuration, la force ionique de la suspension est modifiée, ce qui peut influencer le point isoélectrique, comme l'ont montré *Preočanin et al.*[186].

Nous avons toutefois préféré employer la même base TBAOH que celle utilisée pour stabiliser les films afin de ne pas perturber la stabilité de la suspension. Enfin, cette différence de niveau de valeur du point isoélectrique peut aussi provenir d'une pollution surfacique de TiO_2 : le point isolélectrique mesuré pour le même TiO_2 - P25 (mais dans d'autres conditions de préparation de suspension) par *Grandcolas et al* est également plus bas que les autres valeurs dans la littérature (il est de 3,5)[106].

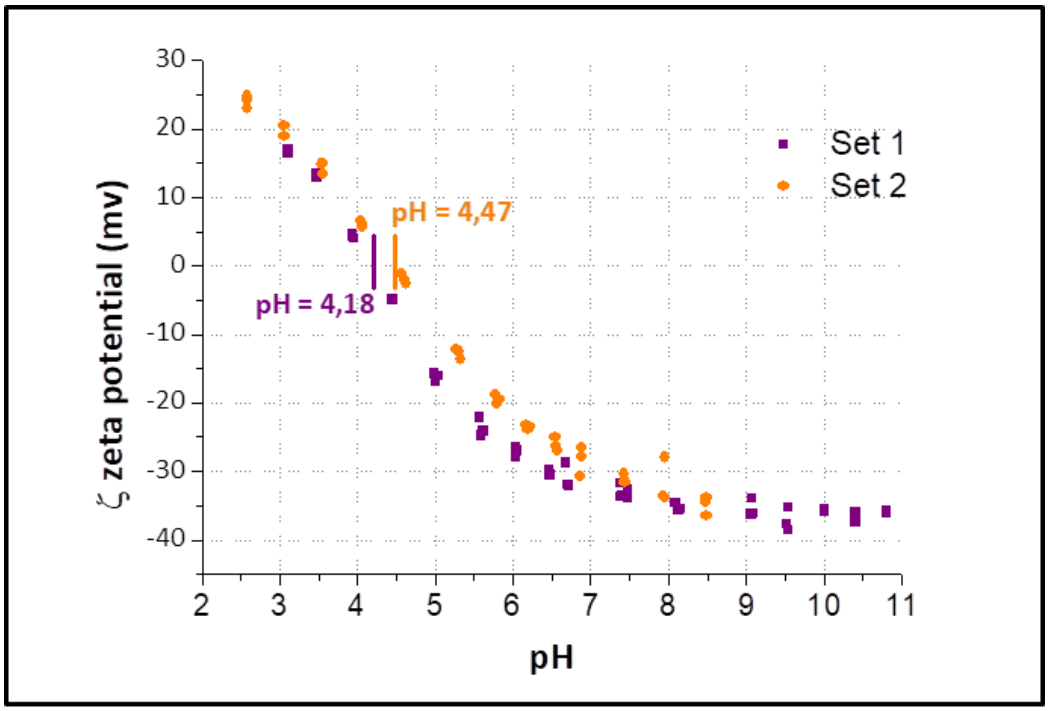


Figure 27 : Détermination du point isoélectrique par mesure du potentiel zeta, ζ, de suspensions de TiO_2 (P25 dans l'eau milliQ, pH ajusté à 10,3, concentration de 22 $g{\cdot}L^{-1}$) utilisée pour l'élaboration des films LbL.

Une dernière mesure du potentiel zeta, ζ, de cette suspension confirme bien qu'à pH=10,3, les NP de TiO_2 dans la suspension sont chargées négativement (-29,5 mV ± 0,6 mV). Des mesures en *Dynamic Light Scattering* (DLS) ont également permis de confirmer que les suspensions sont stables pendant au moins 3 semaines, avec une taille d'agrégats en suspension d'environ 80 - 100 nm. Les trois mesures sont représentées sur la **Figure 28**.

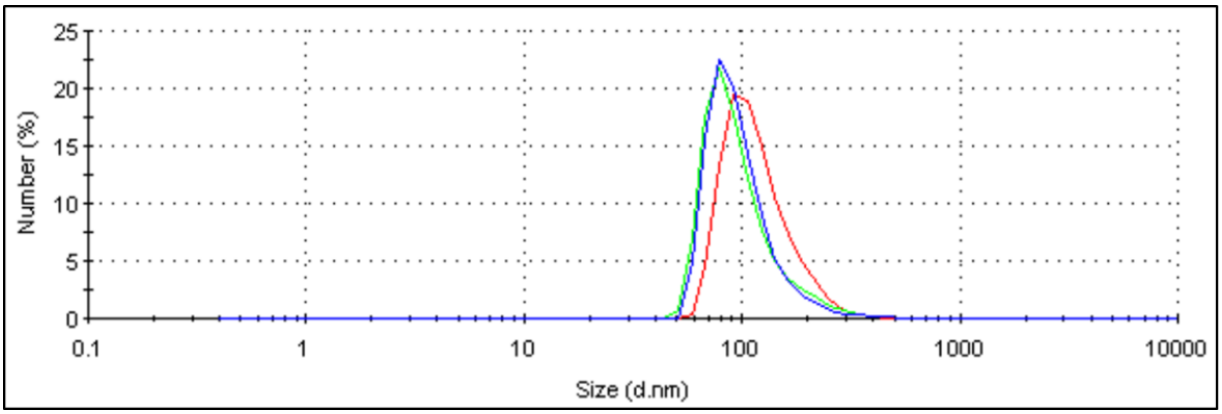


Figure 28 : Mesures de DLS d'une suspension diluée de TiO_2 (P25 dans l'eau milliQ, pH ajusté à 10,3, concentration de 22 $g{\cdot}L^{-1}$) prises environ une semaine après avoir préparé la suspension.

Des mesures de concentration de la suspension de TiO_2 ont également été effectuées. Pour cela, la masse de TiO_2 après évaporation de l'eau a été mesurée sur plusieurs échantillons. Ainsi, les suspensions ont une concentration de 22 $g{\cdot}L^{-1}$.

2.1.3. Solutions de polymères

Les polymères utilisés dans cette construction sont le **poly(éthylène imine) branché (PEI,** de M_w = 75000 g·mol^{-1}, Sigma Aldrich**)** et le **poly(diallyldiméthylammonium chlorure) (PDDA,** de M_w = 100000–200000 g·mol^{-1}, Sigma Aldrich), dont les structures sont présentées en **Figure 25**. Le PEI est utilisé dans le but de créer une couche d'ancrage pour améliorer l'adhésion de la première couche de nanoparticules. La concentration de cette solution est de 1 g·L^{-1}. PEI est un polyélectrolyte faible, et devient chargé positivement pour des pH supérieurs à 7. Cela signifie que le taux de dissociation des charges du polymère peut être déplacé vers la protonation ou la déprotonation avec le pH. La mesure du potentiel zeta, ζ, confirme bien que la solution contient le polymère PEI chargé positivement (+19,2 mV ±0,8 mV).

La solution de **poly(diallyldiméthylammonium chlorure (PDDA)** est concentrée à 1g·L^{-1} et le pH est ajusté à 10,3, afin de ne pas générer de contraintes dues au changement de force ionique dans les films après trempage dans la suspensions de TiO_2 (également au pH=10,3). En effet, le PDDA est un polyélectrolyte fort, qui reste chargé positivement malgré les variations de pH. Cet aspect a aussi été confirmé par la mesure du potentiel zeta ζ ; le PDDA est chargé positivement dans les solutions utilisées pour élaborer les films LbL (+40,4 mV ±2,2 mV).

2.1.4. Choix des paramètres de construction des films LbL de référence

De manière générale, l'élaboration des films LbL de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ débute par le dépôt de la couche de PEI (trempage puis rinçage). S'en suit le trempage dans (i) la suspension de TiO_2 (NP chargées négativement) suivi du trempage dans (ii) la solution de PDDA (polycation), ces deux étapes étant entrecoupées d'étapes de rinçage. Ces étapes peuvent être répétées un nombre de fois souhaité *n*. Nous allons maintenant nous intéresser à l'optimisation des temps de trempage et de la concentration des solutions et suspensions.

Afin d'**optimiser les temps de trempage**, une étude cinétique a été effectuée sur la construction LbL du film de référence à base de PDDA et de TiO_2. Le suivi cinétique de cette construction a été mené par microbalance à quartz (QCM). Cette mesure permet de voir l'adsorption de matériaux sur une surface en temps réel et se caractérise par une chute de fréquence due à une variation de masse. Lorsque la fréquence mesurée est stable, cela signifie qu'il n'y a plus d'adsorption d'espèces sur la surface. La mesure complète est présentée en **Figure 29a**, puis détaillée à chaque ajout de PDDA (**Figure 29c**, **e** et **g**) et de TiO_2 (**Figure 29d**, **f** et **h**).

La **Figure 29b** détaille la fréquence stabilisée entre la mise en contact de la suspension/solution du composant nommé (que nous appellerons injection) avec le support et le moment où la fréquence est considérée stable. Par exemple, après le dépôt de la première couche de TiO_2, la fréquence est stabilisée à 550 Hz après un contact avec la suspension de TiO_2 de 27 minutes (la suspension a été injectée au temps 16,5 min et la quantité de TiO_2 adsorbée s'est stabilisée au temps 43,8 min).

D'après les courbes, nous observons que l'adsorption de TiO_2 est très importante et très rapide. En effet, la première minute de contact entre la suspension de TiO_2 et le cristal de quartz conduit à une chute de fréquence de 510 Hz (sur 550 Hz après stabilisation, soit 92 % de la quantité totale de

TiO_2 adsorbée durant la première minute). Il en va de même pour la seconde injection de TiO_2. La première minute de contact conduit à une chute de 540 Hz (sur 580 Hz après stabilisation, soit 93 % de la quantité totale de TiO_2 adsorbée durant la première minute). Par contre, la troisième injection conduit à une chute de fréquence de 1400 Hz après stabilisation, mais seulement 3% de cette chute de fréquence (soit 40 Hz) se produit durant la première minute. Cette différence peut être causée par l'absence de séchage des films entre le dépôt de chaque couche ; le séchage peut potentiellement supprimer irréversiblement le caractère exponentiel de l'assemblage en empêchant son gonflement, par exemple. La dissipation est également très élevée (courbe présentée en **Annexe 5, Figure K**, page **xviii**), signifiant que le film est riche en eau (solvant utilisé). Cette observation peut aussi s'expliquer par le fait que nous sommes dans les limites de détection de l'appareil, le film est très dense, conduisant à des mesures de fréquences de vibration très élevées.

En ce qui concerne les étapes de rinçage, elles permettent de retirer l'excédent de matériau peu adsorbé sur la surface. Il suffit de deux étapes de quelques minutes pour ce faire. Afin d'être totalement sure d'avoir retiré tout l'excédent peu ou mal adsorbé et aussi parce que le temps de rinçage nécessaire pour un rinçage efficace peut augmenter pour des épaisseurs de film plus élevées, une troisième étape de rinçage est effectuée.

Au sujet du PDDA, l'adsorption conduit à une chute de fréquence bien plus faible, mais très rapide. Quelques minutes suffisent pour stabiliser la fréquence. Toutefois, une diffusion à l'intérieur du film peut se produire pour des films plus épais, rallongeant ce temps d'adsorption.

L'étude menée sur les 3 premières injections de TiO_2 et de PDDA permet d'affirmer qu'au-delà de 1 minute de trempage, le saut important en adsorption est passé, ce qui signifie que la majorité de TiO_2 est adsorbée. Toutefois, la durée de dépôt peut augmenter pour des films plus épais. Afin de s'assurer d'être sur le plateau d'adsorption dans le but de déposer une quantité de matériau similaire à chaque expérience, un temps de trempage de 20 minutes est finalement choisi.

Ainsi, le temps de trempage dans les solutions de polymères et dans la suspension de TiO_2 est fixé **à 20 minutes, suivi de 3 étapes de rinçage de 3 minutes chacune. Ces suspensions, ainsi que ces paramètres seront ensuite utilisés pour les autres types de films contenant TiO_2 et/ou PDDA.**

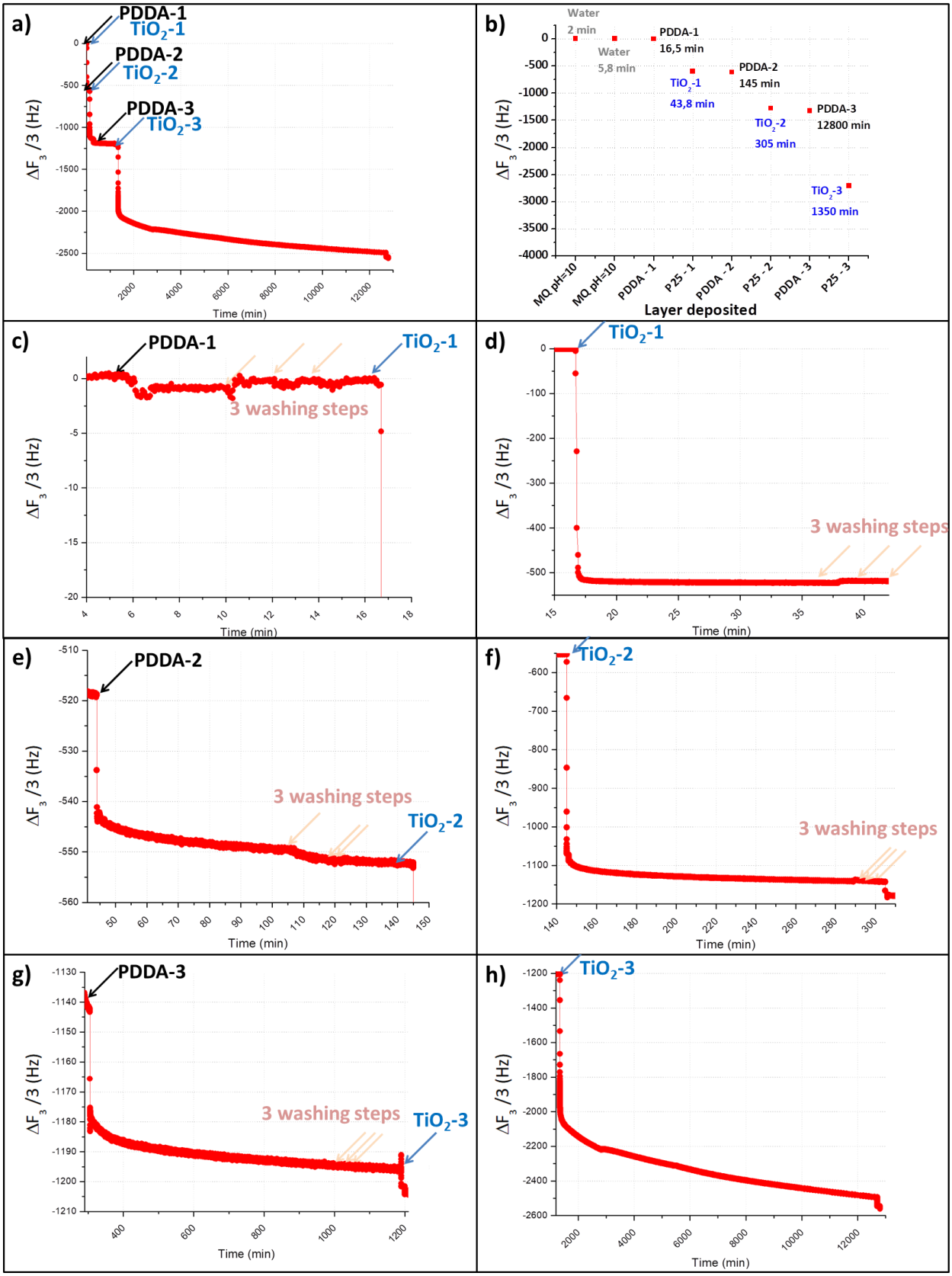


Figure 29 : Courbes issues de mesures de QCM avec une suspension de TiO_2 (22 $g \cdot L^{-1}$,pH=10,3) et une solution de PDDA (1 $g \cdot L^{-1}$,pH=10,3) avec **a)** la mesure complète, **b)** l'analyse détaillée de la mesure précédente, précisant le moment où la fréquence est considérée stable ainsi que sa valeur après l'injection du composé nommé, suivi des courbes détaillant chacune des injections (issues de la mesure complète a) : **c)** PDDA-1, **d)** TiO_2-1, **e)** PDDA-2 (la chute de fréquence associée au rinçage est un artefact de mesure, sans doute due la présence d'impureté dans la QCM), **f)** TiO_2-2, **g)**PDDA-3 et **h)** TiO_2-3.

2.1.5. Paramètres choisis pour l'élaboration des films de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_n$

Suite à ces mesures et à l'optimisation des paramètres de dépôt déjà conduite par le Dr. Twardoch dans sa thèse[83], nous avons choisi de travailler dans les conditions résumées ci-dessous. Ces conditions permettent une adsorption de TiO_2 et de PDDA maximisée, ainsi qu'une grande reproductibilité.

Les suspensions de NP de TiO_2 chargées négativement à 22 $g{\cdot}L^{-1}$ sont réalisées dans de l'eau milliQ à un pH de 10,3 (ajusté avec du TBAOH), avec une étape de sonication et de centrifugation. La solution de PEI est réalisée dans l'eau milliQ à une concentration de 1 $g{\cdot}L^{-1}$, tout comme la solution de PDDA, dont le pH est également ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH.

En résumé, l'élaboration des films LbL de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ commence par le dépôt de la couche de PEI (trempage pendant 20 minutes dans la solution de PEI, suivi de 3 étapes de rinçage successives de 3 minutes dans de l'eau milliQ). Les étapes 1 à 4 peuvent ensuite être répétées *n* fois et sont représentées en **Figure 30** :

(1) Trempage de 20 minutes dans la suspension de TiO_2 (concentration de 22 $g{\cdot}L^{-1}$ à pH=10,3)
(2) 3 étapes de rinçage de 3 minutes chacune dans de l'eau milliQ à un pH ajusté à 10,3
(3) Trempage de 20 minutes dans la solution de PDDA (concentration de 1 $g{\cdot}L^{-1}$ à pH=10,3)
(4) 3 étapes de rinçage de 3 minutes chacune dans de l'eau milliQ à un pH ajusté à 10,3

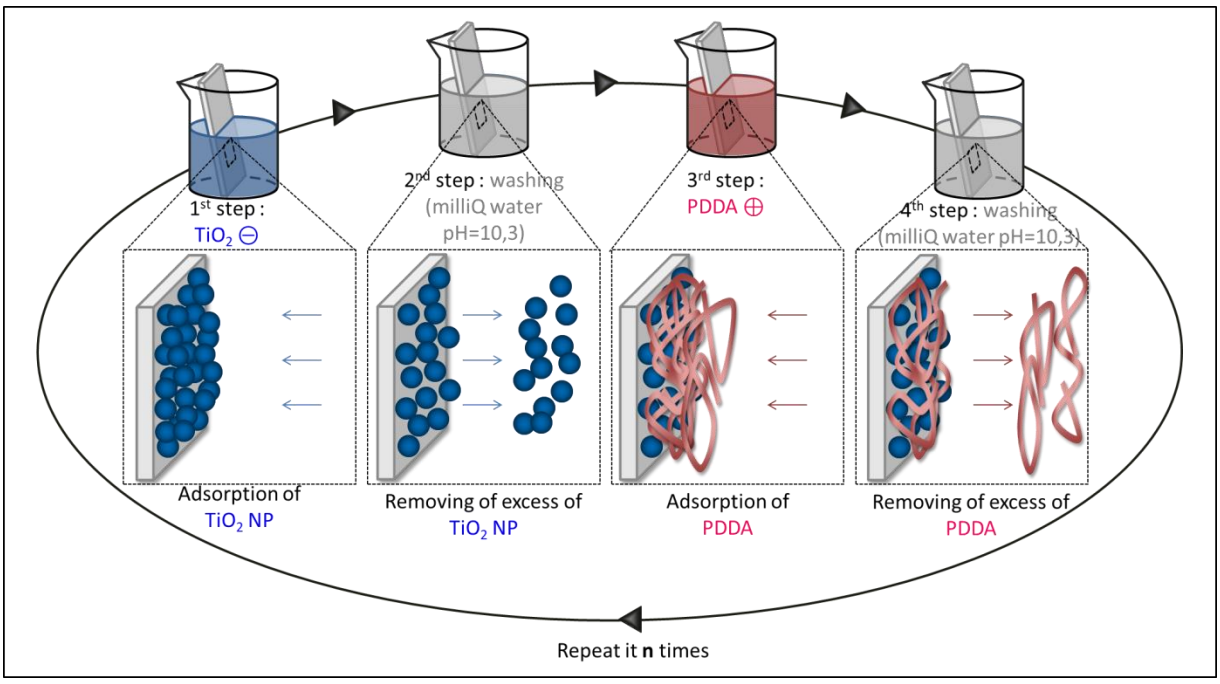


Figure 30 : Représentation schématique de l'alternance des dépôts de TiO_2 et de PDDA pour l'élaboration des films LbL de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_n$.

La construction du film de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ a été suivie par ellipsométrie, présentée en **Figure 31**. L'évolution de l'épaisseur est régulière avec le nombre de LP, avec un incrément par LP de 70 nm. Les paramètres choisis précédemment sont ainsi validés car ils permettent de construire les films de manière régulière.

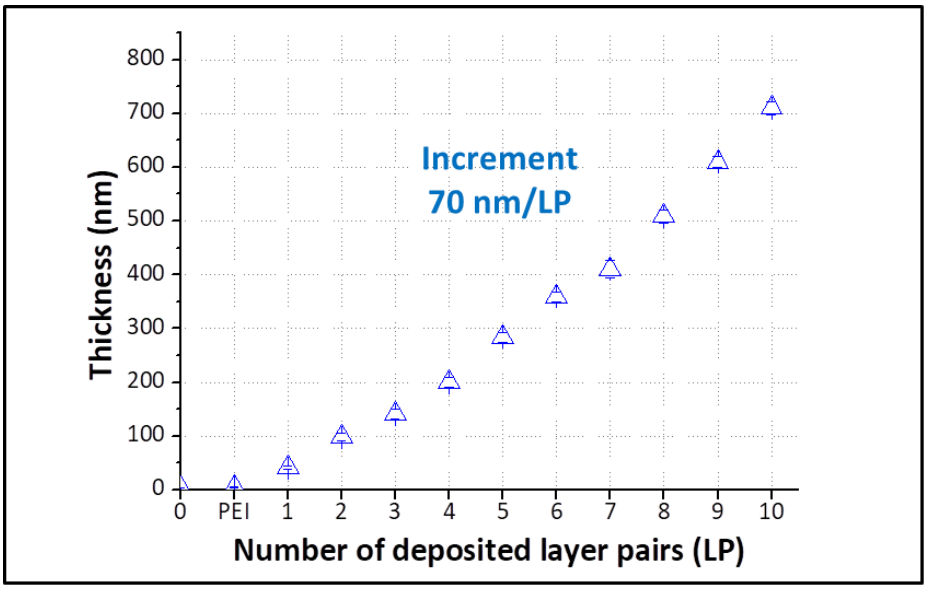


Figure 31 : Evolution de l'épaisseur du film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ mesurée par ellipsométrie après chaque LP déposée.

2.2. Elaboration des films LbL à base de TiO_2 et *Few Layer Graphene FLG*

Rappelons qu'à l'heure actuelle, nous n'avons pas pu identifier de travaux associant des feuillets de FLG, ni de graphène à TiO_2 au sein de films LbL.

2.2.1. Démarche

La première étape déterminante est la réalisation d'une suspension de feuillets de graphène (FLG) stables. L'approche innovante consiste en l'utilisation d'une suspension de feuillets de graphène chargés, qui seront utilisés directement en alternance avec une suspension de nanoparticules de TiO_2 de charges opposées pour la construction des architectures LbL (**Figure 25** et **Figure 32a**). Ainsi, ces feuillets de graphène seront utilisés à la place du polymère PDDA pour assurer les interactions électrostatiques entre les couches de charges opposées. Pour ce faire, nous avons procédé à l'exfoliation de graphite (Gri). Les contraintes supplémentaires sont de :

- **réaliser l'exfoliation dans l'eau** : employer le même solvant que celui des suspensions de TiO_2 (l'eau) permet de ne pas endommager le film lors de la construction. De plus, ce solvant est non toxique.
- **utiliser une molécule exfoliante qui n'impacte pas négativement les propriétés photocatalytiques de TiO_2 et qui n'induise pas de modifications de structure du graphène lors de l'assemblage des couches** (les défauts structuraux conduisant à d'importantes diminutions de ses propriétés, de conduction notamment).
- **réaliser les suspensions pour des transferts éventuels à plus grande échelle**: utiliser si possible des produits commerciaux à des prix modérés et avec un protocole assez simple. L'emploi de l'eau comme solvant est également un atout vis-à-vis de cette contrainte. Les coûts modérés sont également un avantage dans la perspective d'une utilisation industrielle.

La première étape pour l'élaboration des films à base de TiO_2 et de graphène réside dans le choix d'une **molécule exfoliante n'ayant pas d'impact négatif sur l'activité photocatalytique de TiO_2**.

2.2.2. Etude préliminaire : choix de la molécule exfoliante

La première phase consiste à exfolier le graphite en graphène (ou FLG) par le choix d'une molécule exfoliante qui lui confère également la charge nécessaire pour l'élaboration ultérieure des films LbL avec TiO_2.

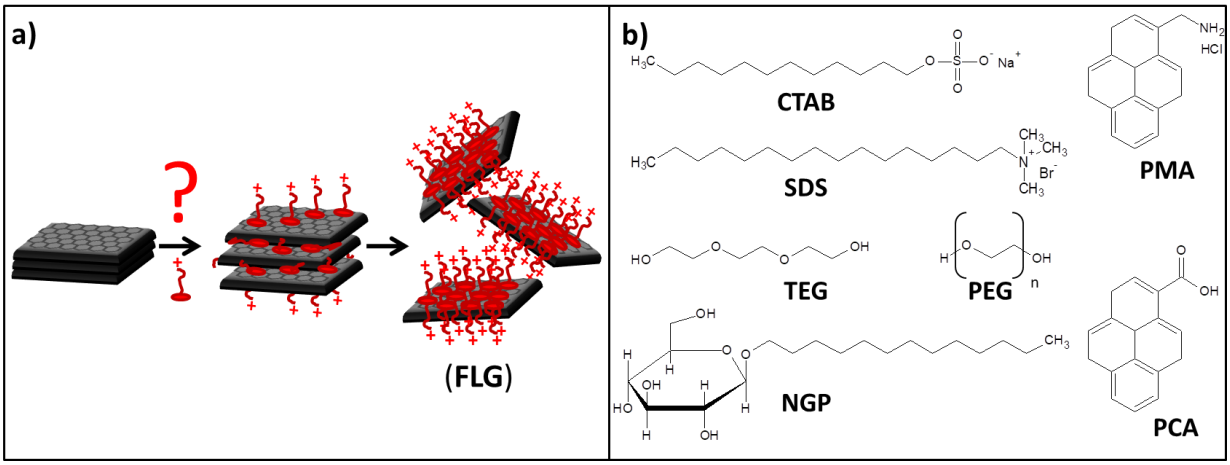


Figure 32 : **a)** Schéma représentant l'exfoliation du graphite en FLG par l'intermédiaire d'une molécule chargée ; **b)** Représentation topologique des molécules utilisées pour exfolier le graphite en FLG

Plusieurs molécules sont connues pour être de bons agents exfoliants. Plusieurs types d'agents exfoliants ont été testés : des molécules chargées positivement ou négativement, des molécules planes ou aromatiques, possédant ou non une chaîne carbonée. Par exemple, les molécules exfoliantes souvent employées sont le dodécylsulfate de sodium (**SDS**) ou le bromure de hexadécyltriméthylammonium (**CTAB**). Des molécules contenant une chaîne carbonée hydrophobe et une tête hydrophile chargée (composées d'un sulfate chargé négativement dans le cas du SDS et d'une amine chargée positivement dans le cas du CTAB) ont également été testées. Ces deux agents exfoliants sont aussi comparés à des chaînes carbonées courtes (triéthylène glycol (**TEG**)) et plus longues (polyéthylène glycol (**PEG**)). Une autre classe de molécules exfoliantes a été testée, composée d'un pyrène conjugué (capable de conduire à des interactions de π-stacking avec le graphène) et d'une fonction chargée (permettant de séparer les feuillets par répulsion électrostatique et aussi d'élaborer le film LbL). Le 1-pyrèneméthylamine hydrochlorure (**PMA**) et le 1-pyrènecarboxylique acide (**PCA**) ont également été utilisés, ayant déjà été employés pour exfolier du graphite[210,244]. Le PMA contient une fonction amine tandis que le PCA contient une fonction acide carboxylique, toutes deux chargées en solution aqueuse. Ces deux molécules ont été comparées avec le n-dodecyl β-D-Glucopyranoside (**NGP**), une molécule non plane et non conjuguée. Toutes ces molécules sont représentées en **Figure 32b.**

2.2.3. Tests photocatalytiques préliminaires : impact de la molécule choisie sur l'activité photocatalytique de TiO_2

Avant toute optimisation des suspensions, il a fallu vérifier par ailleurs **si les molécules employées ne diminuaient pas ou ne bloquaient pas l'activité photocatalytique** de TiO_2. Pour cela, l'activité photocatalytique de suspensions contenant la molécule exfoliante, TiO_2 et du graphène de référence, déposées par drop-casting sur des lamelles de verre a été évaluée de manière préliminaire. Afin de **mesurer uniquement l'impact de la molécule sur l'activité**, un graphène de référence (nommé **Gre**) a été employé. Ce graphène de référence a été synthétisé par l'équipe du Dr. I. Janowska au sein de l'ICPEES, la procédure étant décrite dans leur publication (*Vigneron et al.*[245]).

Ainsi, seule l'influence de la molécule peut être évaluée et non son pouvoir exfoliant (la qualité du graphène est similaire dans chacun des échantillons). Ces suspensions sont alors notées GreX (X étant la molécule exfoliante à savoir, PMA, PCA, SDS, CTAB, NGP, PEG, TEG).

Les dépôts à tester sont réalisés par drop-casting. Ils sont constitués d'un premier dépôt de 36 mg de TiO_2 (soit 1,6 mL de la suspension de TiO_2 présentée dans la section précédente). Le solvant est lentement évaporé à l'aide d'un support chauffant. Dans un second temps, une solution de 14,2 mmol de molécule exfoliante X et/ou une suspension à base de 2 mg de graphène (**Gre**) et de 14,2 mmol de molécule exfoliante est réalisée. Cette suspension (X ou GreX) est déposée également par drop-casting sur le dépôt de TiO_2. Dans un troisième temps, un screening de l'activité photocatalytique des films réalisés par drop-casting est mesuré vis-à-vis de la photo-oxydation du sulfure de diéthyle (**DES**, simulant du gaz moutarde) en phase gazeuse et sous illumination UV-A (conditions de tests définies en **Chap. III**, page **114**). Afin de mieux comprendre les choix opérés, ces résultats préliminaires sont présentés en **Annexe 6** (p. **xix**), bien que le montage ainsi que les autres mesures d'activités photocatalytiques soient présentés ultérieurement dans le chapitre **III** (p. **122**).

D'après l'**Annexe 6** (p. **xix**), il s'avère que TiO_2 seul (**c**) est bien responsable de l'activité photocatalytique. La lamelle de verre (**a**) ainsi que le graphène seul (**d**) ne possèdent pas d'activité photocatalytique. De plus, l'ajout de TBAOH aux suspensions de TiO_2 (**b**) afin de contrôler le pH et de réaliser des suspensions stables, ne change pas l'activité photocatalytique, et sera considérée comme la référence.

Le graphène associé physiquement au TiO_2 (**e**), sans aucun ajout de molécule, diminue ses performances, passant de 53% de conversion initiale pour la référence (**b**) à 32% (**e**). La présence de PDDA diminue aussi légèrement les performances de TiO_2 (**f**). Parmi toutes les molécules testées, les dérivés de pyrène PMA et PCA présentent les meilleures activités photocatalytiques, exaltant même les propriétés de TiO_2 (**g** et **i**). La conversion initiale de ces échantillons est supérieure à 90% (contrairement à 53% pour la référence (**b**)) et la conversion finale supérieure à 55% (contrairement à seulement 14% pour la référence (**b**)) après plus de 10 heures d'illumination. Ces activités plus importantes en présence de PMA ou de PCA peuvent résulter d'un effet de piégeage, par ces molécules, des électrons photogénérés par TiO_2. **L'échantillon exaltant le plus les propriétés photocatalytiques de TiO_2 est l'échantillon à base de TiO_2 + GrePMA (h), possédant une vitesse d'élimination du DES par masse de TiO_2 5 fois supérieure à la référence de TiO_2 (b).** En comparant avec NGP (**k** et **l**), molécule qui possède un cycle non conjugué et non plan, il est possible de se rendre compte que l'activité photocatalytique n'est pas améliorée par rapport à la référence de TiO_2 (**b**) : **la planéité du pyrène ainsi que sa conjugaison sont donc essentielles**. L'utilisation de PEG et TEG impacte négativement l'activité photocatalytique de TiO_2 : la couche à base de TEG, PEG et GreTEG (échantillons **m**, **o** et **p**) toujours visqueuse à température ambiante limite sans doute le passage du flux de DES (contrairement à la couche de GreTEG (**n**)), ce qui peut expliquer les différences observées. L'exfoliant connu SDS (**q** et **r**) n'impacte pas ou peu l'activité photocatalytique de TiO_2 (**b**), tandis que CTAB (**s** et **t**) la diminue.

En conclusion, la molécule choisie pour l'exfoliation du graphite en graphène est le PMA (molécule chargée positivement). En effet, elle impacte très positivement l'activité photocatalytique de TiO_2, dans la partie spectrale UV-A (voir Annexe 6, page xix), peut-être à cause de propriétés de séparation de charges accrues ou de photosensibilisation améliorée de TiO_2. Il s'avère également que cette molécule est connue pour être un bon exfoliant du graphène[244].

2.2.4. Elaboration des suspensions de FLG

Le PMA étant désigné pour réaliser des suspensions de graphène à partir de graphite (**Gri**), deux paramètres doivent aussi être optimisés afin de préparer des suspensions de FLG stables, permettant la construction de films LbL à base de TiO_2 et de FLG et possédant une activité photocatalytique optimisée : (i) le rapport graphite:PMA (les ratios **GriPMA (1:1)**, **(1:2)** ou **(1:4)** ont été testés) et (ii) le type de force mécanique à appliquer pour exfolier le graphite (pointe de sonication (*Tip sonicator* **TS**) ou le bain à ultrason (*Ultrasonic Bath* **UB**)).

Ainsi, 6 suspensions ont été réalisées : GriPMA1:1-UB, GriPMA1:2-UB, GriPMA1:4-UB et GriPMA1:1-TS, GriPMA1:2-TS, GriPMA1:4-TS. Ces suspensions étaient toutes stables sur au moins une semaine. La mesure du potentiel zeta, ζ, de la suspension GriPMA1:2-TS a aussi permis de confirmer que les feuillets GriPMA1:2-TS étaient chargés positivement en suspensions (70,6 mV ± 0,1 mV), caractéristiques nécessaires à l'élaboration de films LbL, si l'on utilise une suspension de nanoparticules de TiO_2 chargées négativement. Afin de déterminer les conditions optimales de réalisation des suspensions de graphène les plus appropriées, une série de films a été élaborée, caractérisée et testée préliminairement en photocatalyse.

2.2.5. Choix des paramètres de construction des films LbL $PEI(TiO_2/FLG)_n$

A partir des différentes suspensions réalisées et stables sur plusieurs jours (GriPMA1:1-UB, GriPMA1:2-UB, GriPMA1:4-UB et GriPMA1:1-TS, GriPMA1:2-TS, GriPMA1:4-TS), différents types de films LbL ont été élaborés par trempage sur substrat modèle de wafer de silicium. Nous avons choisi de travailler avec les mêmes temps de trempage que pour l'élaboration des films de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_n$, conduisant à une adsorption de masse maximisée lors de l'élaboration des films. Ces conditions ont ensuite été validées par un suivi par QCM, montrant que ces temps de trempage étaient efficaces pour l'élaboration du film $PEI(TiO_2/FLG)_n$ (voir la **Figure 47** et **l'Annexe 10** (p. **xxv**)). Après dépôt de la couche de PEI, les films $PEI(TiO_2/FLG)_n$ sont construits en immergeant les substrats (i) dans la suspension de TiO_2 (NP chargées négativement), suivie de 3 étapes de 3 minutes de rinçage (dans l'eau milliQ, pH ajusté à 10,3), suivi du trempage dans (ii) la suspension de FLG (FLG chargé positivement grâce à la molécule PMA utilisée pour l'exfoliation), pour finir par 3 étapes de rinçage de 3 minutes (dans l'eau milliQ). Ces deux étapes peuvent être répétées un nombre de fois *n* souhaité.

i) Suivi de l'évolution des films

Sur la **Figure 33**, il est possible de noter que l'évolution de l'épaisseur après chaque dépôt de paires de couches est assez régulière avec un incrément moyen de 12 nm par LP. Néanmoins, un saut en épaisseur est observé après environ 60 nm déposés. Ce saut peut s'expliquer par un réarrangement de la surface (il y a alors assez de matériaux pour que le film se réarrange) ou encore par l'influence du substrat (qui ne se fait plus ressentir au-delà d'une certaine épaisseur[62]). Il semble que le choix de la force mécanique (la pointe de sonication TS ou le bain à ultrason UB) n'impacte pas la construction des films. Il est aussi visible que la construction du film $PEI(TiO_2/PMA)_n$, sans graphite, est possible et est similaire aux autres constructions à base de graphite.

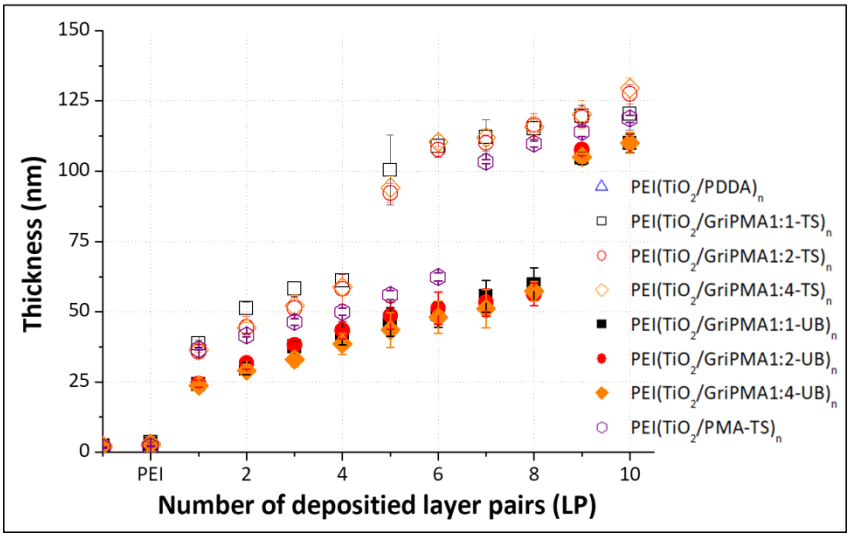


Figure 33 : Mesure de l'épaisseur des films LbL PEI(TiO_2/GriPMA)$_n$ par ellipsométrie après chaque LP déposée.

ii) Activité photocatalytique des films

Des tests photocatalytiques préliminaires visant à photo-oxyder le DES sous illumination UV-A (présentés dans le **Tableau 7**) permettent de comparer l'activité des différents films LbL à base de FLG et de choisir ou valider les meilleures conditions de construction des films associant TiO_2 et FLG.

Echantillons	S (cm^2)	C. de TiO_2 surfacique ($g \cdot m^{-2}$)	TiO_2 déposé (mg)	DES éliminé (mg)	Temps d'irradiation (min)	Vitesse d'élimination du DES (10^{-3} mg DES / min·mg TiO_2)
a)PEI(TiO_2/GriPMA1:1-TS)$_{10}$	**31** ± 0,5	**0,11** ± 0,01	**0,34** ± 0,04	**3,1** ± 0,5	219	**42** ± 6
b)PEI(TiO_2/GriPMA1:2-TS)$_{10}$	**29** ± 0,5	**0,11** ± 0,01	**0,32** ± 0,04	**3,9** ± 0,6	178	**69** ± 10
c)PEI(TiO_2/GriPMA1:4-TS)$_{10}$	**36** ± 0,5	**0,11** ± 0,01	**0,40** ± 0,04	**2,6** ± 0,4	207	**32** ± 5
d)PEI(TiO_2/GriPMA1:1-UB)$_{10}$	**33** ± 0,5	**0,11** ± 0,01	**0,36** ± 0,04	**0,6** ± 0,1	152	**10** ± 2
e)PEI(TiO_2/GriPMA1:2-UB)$_{10}$	**33** ± 0,5	**0,11** ± 0,01	**0,36** ± 0,04	**0,4** ± 0,1	214	**5** ± 1
f)PEI(TiO_2/GriPMA1:4-UB)$_{10}$	**32** ± 0,5	**0,11** ± 0,01	**0,35** ± 0,04	**0,5** ± 0,1	219	**6** ± 1
g)PEI(TiO_2/PMA-TS)$_{10}$	**39** ± 0,5	**0,11** ± 0,01	**0,43**± 0,04	**0,5** ± 0,1	183	**6** ± 1

Tableau 7 : Récapitulatif des résultats photocatalytiques préliminaires obtenus vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 $mL \cdot min^{-1}$, 50% RH, $C_0 \approx 500$ ppm) sous illumination UV-A (55 $W \cdot m^{-2}$ dont 48 $W \cdot m^{-2}$ dans la fenêtre spectrale UV-A) à partir d'échantillons ayant une surface *S* en cm^2 de film PEI(TiO_2/FLG)$_n$ réalisés par assemblage LbL afin de choisir les paramètres de construction de tels films. *C.* représente la concentration.

Dans ce **Tableau 7**, les résultats photocatalytiques montrent que les films LbL à base de TiO_2 et de GriPMA exfoliés à l'aide de la pointe de sonication (**a**, **b**, et **c**) sont les plus actifs, notamment celui à base de GriPMA (1:2) (**b**). A l'opposé, les films à base de TiO_2 et de GriPMA exfolié au bain à ultrasons (**d**, **e** et **f**) possèdent des activités photocatalytiques très amoindries et proches de celle du film à base de TiO_2 et de PMA (**g**). Le fait que les films à base de suspensions de graphite exfolié au bain à ultrasons (**d**, **e** et **f**) possèdent des activités proches des films contenant TiO_2 et PMA (**g**) peut s'expliquer par le fait que les films sont similaires : il est probable que le bain à ultrasons ne fournisse

pas une force mécanique suffisante pour exfolier le graphite en FLG, conduisant à l'élaboration de films ne contenant que des molécules de PMA et du graphite.

iii) Caractérisations détaillées de la morphologie des films par TEM

Pour ce faire, les films LbL ont été élaborés directement sur les grilles de TEM (voir en **Annexe 3** (p. **vi**)) et les images sont présentées en **Figure 35**. Les images des films LbL à base de TiO_2 et de PMA (**Figure 35b**) et des films réalisés à base de suspensions de graphite:PMA exfoliées à l'aide du bain à ultrasons (**Figure 35c**, **e** et **g**) semblent assez comparables. En effet, les nanoparticules de TiO_2 sont entourées par une couronne homogène de molécules organiques, pouvant correspondre à la molécule de PMA. Ceci corrobore l'hypothèse précédente de non exfoliation efficace du graphite en FLG avec le bain à ultrasons et les activités photocatalytiques proches. Il est ainsi possible de conclure que le bain à ultrasons ne fournit pas une énergie suffisante pour exfolier le graphite en FLG.

Par contre, en ce qui concerne les films utilisant des suspensions de graphite:PMA exfoliées à l'aide de la pointe de sonication (**Figure 35d**, **f** et **h**), et notamment celui réalisé avec une teneur graphite:PMA (1:2) (**Figure 35d**), il est possible d'observer des structures régulières et organisées qui entourent les nanoparticules de TiO_2. Suite à l'exfoliation du graphite par PMA (**Figure 34a**), ces structures peuvent correspondre à des feuillets de FLG entourant TiO_2 (**Figure 34b**). Ils sont espacés en moyenne de 0,36 ± 0,02 nm. D'après la littérature, les feuillets de graphène au sein du graphite sont espacés de 0,34 nm[198]. La différence d'espacement peut s'expliquer par la présence de la molécule de PMA intercalées entre les feuillets, qui les espace légèrement.

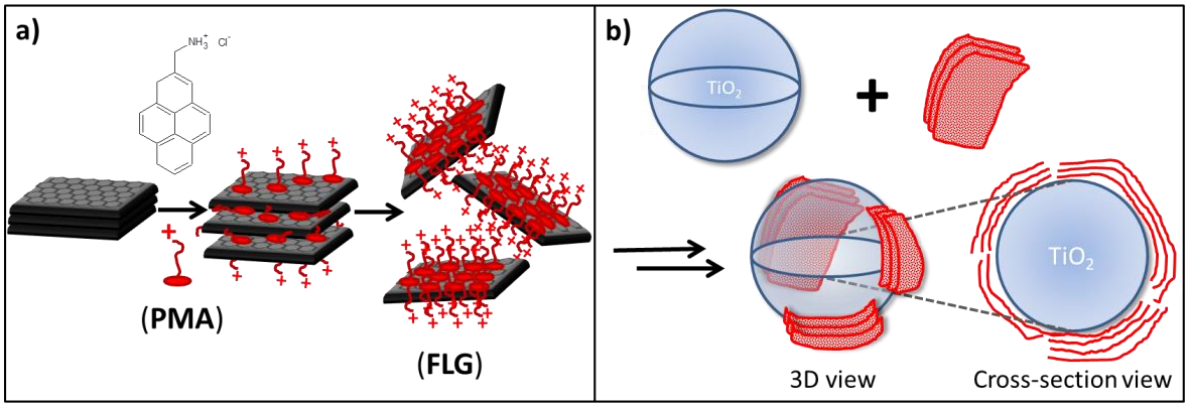


Figure 34 : **a)** Schéma représentant l'exfoliation du graphite par le PMA en FLG et **b)** Schéma représentant les feuillets de FLG autour de nanoparticules de TiO_2, comme observé sur les images TEM.

De plus, lors de la prise d'images en TEM, les échantillons ont présenté des comportements différents. En effet, les échantillons à base de TiO_2 et PDDA (**Figure 35a**) ne se dégradaient pas sous le faisceau d'électrons, les échantillons de TiO_2 et de graphite:PMA exfoliés à l'aide du bain à ultrason (**Figure 35c**, **e** et **g**) étaient également stables sous le faisceau d'électrons pendant au moins 15 minutes, tandis que les échantillons de TiO_2 et de graphite:PMA exfolié à l'aide de la pointe de sonication (**Figure 35d**, **f** et **h**) ne l'étaient que pour une minute maximum. Il est assez courant que le graphène soit détérioré par le faisceau d'électrons[246,247]. Ceci est également en accord avec les observations précédentes.

Nous sommes conscients que ces morphologies observées peuvent ressembler à des artefacts de mesure. Toutefois, nous avons effectué ces mesures en collaboration avec le Dr. Vidal de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (UMR 7361), qui a éliminé toutes les sources d'erreurs potentielles et éliminé toutes les distorsions possibles, assurant ainsi la véracité de ces images.

Chacune de ces images a été prise moins de 15 secondes après focalisation du faisceau dans à un point donné de l'échantillon et des images similaires ont été obtenues à plusieurs endroits différents.

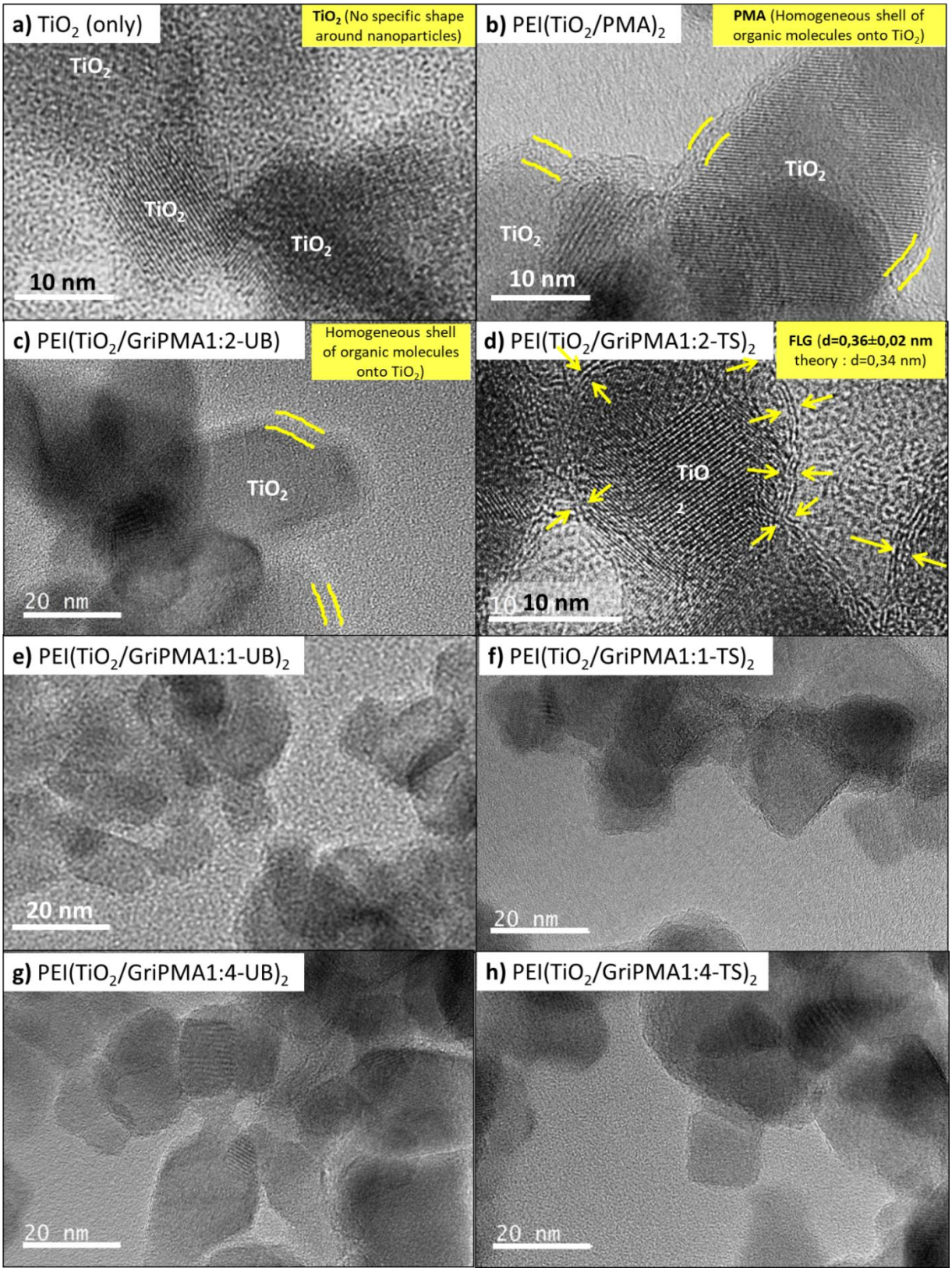


Figure 35: Images de microscopie électronique à transmission de **a)** une goutte de TiO_2 déposée sur une grille TEM et de films LbL construits directement sur des grilles de TEM (de cuivre recouverte d'une couche de Formvar) à base de **b)** $PEI(TiO_2/PMA)_2$, **c)** $PEI(TiO_2GriPMA1:2\text{-}UB)_2$, **d)** $PEI(TiO_2GriPMA1:2\text{-}TS)_2$, **e)** $PEI(TiO_2GriPMA1:1\text{-}UB)_2$, **f)** $PEI(TiO_2GriPMA1:1\text{-}TS)_2$, **g)** $PEI(TiO_2GriPMA1:4\text{-}UB)_2$, **h)** $PEI(TiO_2GriPMA1:4\text{-}TS)_2$.

En résumé, la suspension GriPMA1:2-TS est retenue pour l'élaboration des films LbL contenant des nanoparticules de TiO_2 entourées de feuillets de FLG (maximum 5). Cette suspension est obtenue à partir d'une teneur graphite:PMA de 1:2 dans de l'eau milliQ (sans ajustement de pH). Plus de détails sont disponibles en **Annexe 2** (p. **iv**). **Cette suspension sera nommée *FLG* dans toute la suite du manuscrit (voir Figure 34a).** A partir des suspensions stables optimisées, le film LbL $PEI(TiO_2/FLG)_n$ a été réalisé. Les séquences de trempage commencent par le dépôt de la couche de PEI (trempage pendant 20 minutes dans la solution de PEI), suivi de 3 étapes de rinçage de 3 minutes dans de l'eau milliQ. Les étapes 1 à 4 peuvent ensuite être répétées un nombre souhaité de fois *n* et sont représentées en **Figure 36** :

(1) Trempage de 20 minutes de la suspension de TiO_2 (concentration de 22 $g \cdot L^{-1}$ à pH=10,3)
(2) 3 étapes de rinçage de 3 minutes dans de l'eau milliQ à un pH ajusté à 10,3
(3) Trempage de 20 minutes de la suspension de GriPMA1:2-TS (appelé par la suite FLG)
(4) 3 étapes de rinçage de 3 minutes dans de l'eau milliQ

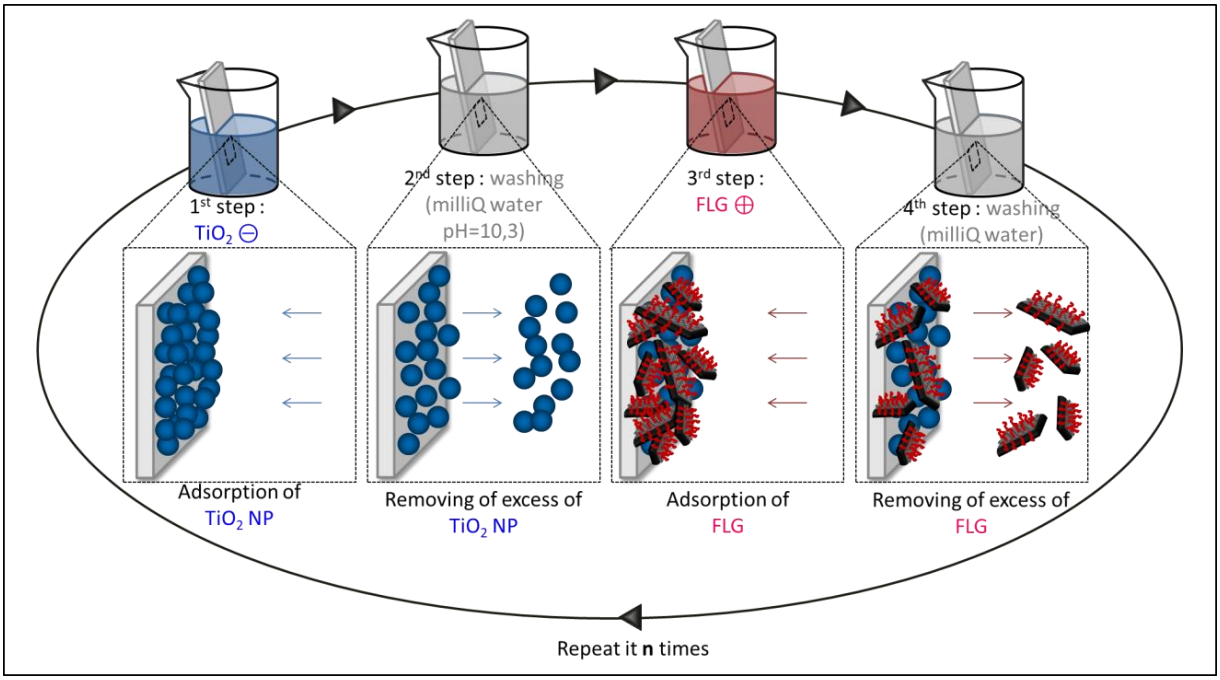


Figure 36 : Représentation schématique de l'alternance des dépôts de TiO_2 et de FLG dans l'élaboration des films LbL $PEI(TiO_2/FLG)_n$.

2.3. Elaboration des films LbL à base de TiO_2 et de charbon actif (AC)

2.3.1. Introduction

Les suspensions de charbon actif ont été optimisées dans le cadre du stage de master 1 d'Imane Bizaguen (2016). A l'heure actuelle et à notre connaissance, aucun travail ne semble associer le charbon actif à TiO_2 au sein de films construits par assemblage LbL. Le charbon actif étant inerte, il fallait tout d'abord le modifier afin de créer des charges surfaciques permettant de l'associer au sein d'un film LbL. Des étapes d'optimisation des films ont suivi afin de permettre d'élaborer le film final.

2.3.2. Modification du charbon actif

Une étude récente de *Žáková et al.* montre qu'il est possible de fonctionnaliser la surface de nanoparticules de charbon actif[248] (ou de nanoparticules de carbone un peu plus tôt[249]) à l'aide de différents amines, dans le but d'améliorer la compatibilité cellulaire des surfaces. La première étape de cette modification, consistant à former des liaisons surfaciques acides –COOH a été étudiée. Cette étape consiste à ajouter 1 g de charbon actif *DARKO® KB-G (Sigma)* à 10 mL de solution acide (composée de 1M de H_2SO_4) sursaturée en sel au pouvoir très oxydant ($(NH_4)_2S_2O_8$). Cette suspension est agitée à température ambiante pendant 24 heures avant d'être filtrée et nettoyée 3 fois au propan-2-ol et séchée à température ambiante[249]. Dans le cadre de notre étude, les mêmes conditions ont été appliquées, si ce n'est que plusieurs durées d'agitation ont été testées (3 h, 7 h, 24 h, 48 h, et 7 j), représentées en **Figure 37a**. En effet, ce choix a été motivé par le fait que les clichés en microscopie électronique à transmission, présentés en **Figure 37b**, montrent un charbon actif déstructuré après fonctionnalisation (*Modif*), comparé au charbon actif non modifié (*Pristine*), sans doute dû à une agitation trop longue. Le charbon actif possède une porosité interne élevée. Après traitement, ce type de porosité est amoindri. Les observations ont été corroborées par des mesures de surface spécifique BET, présentées en **Figure 37c** : plus le temps d'agitation est long, plus le charbon actif perd en surface spécifique.

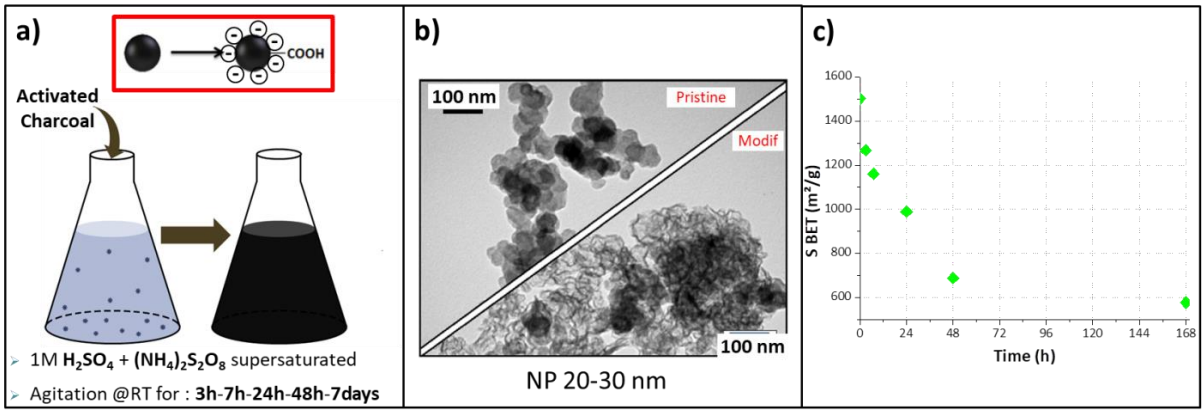


Figure 37 : **a)** Schéma de principe du traitement chimique du charbon actif, **b)** Images TEM du charbon actif initial (Prisitne) sans modification et après modification (Modif) à l'aide de composés azotés, tirée de *Žáková et al*[248]., **c)** Evolution de la surface spécifique du charbon actif après modification en fonction du temps de mélange de la suspension lors de la fonctionnalisation du charbon actif.

En plus de ces mesures, la détermination du point isoélectrique a été un indicateur de la modification surfacique du charbon actif. Ces résultats sont présentés dans le **Tableau 8** (les courbes associées sont représentées en **Figure M** et **Figure N** en **Annexe 7** (p. **xxii**)) :

Durée de traitement (h)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Point isoélectrique
0	1500 ± 120	3
3	**1270 ± 100**	**2**
7	1160 ± 90	1,8
24	**990 ± 80**	**2**
48	690 ± 60	<1
168 (7 days)	580 ± 50	<1

Tableau 8 : Mesures de surfaces spécifiques et de points isoélectriques de AC non modifiés et après agitation de 3, 7, 24, 48 heures et 7 jours en milieu oxydant en vue de sa modification. L'ensemble des courbes associées se trouve en **Annexe 7**.

Nous souhaitions travailler avec un charbon actif modifié possédant une surface spécifique la plus élevée possible et une surface modifiée par la création de fonctions acides pouvant induire des

charges de surface positives (mesurées par un point isoélectrique diminué). Le bon compromis se trouvait réalisé pour des charbons actifs modifiés pendant 3 h, 7 h ou 24 h. Dans un souci d'efficacité, le AC modifié 7h a été éliminé de l'étude (le traitement est précédée d'étapes de mélange au goutte à goutte et suivies d'étapes de lavage et de séchage, qui peuvent durer plusieurs heures et ne permettent pas de réaliser l'étude en une seule journée de travail).

2.3.3. Elaboration des suspensions de AC

L'étape suivant la modification de surface du charbon actif est l'élaboration de suspensions stables. Pour cela, plusieurs paramètres ont été optimisés, comme le résume la **Figure 38a**. Lorsque les suspensions réalisées ne sont pas stables, les particules de AC s'agrègent et se déposent au fond du récipient, comme le représente la **Figure 38b**. Les différents paramètres d'optimisation sont:

- **La durée du traitement oxydant : 0 h, 3 h ou 24 h**. Pour cette étude, la concentration de la suspension est fixée à 1 $g{\cdot}L^{-1}$ à un pH égal à 10 avec une vitesse de centrifugation de 3500 $tr{\cdot}min^{-1}$. Le charbon actif non modifié ne conduit pas à des suspensions stables, justifiant la nécessité de le fonctionnaliser. Des suspensions similaires et stables sont obtenues à partir des charbons actifs modifiés pendant 3 h et 24 h. Afin d'initier l'étude des paramètres d'élaboration des suspensions, un premier paramètre est fixé, à savoir que le charbon actif modifié pendant 24 h est employé. Toutefois, le choix définitif de la durée de traitement du charbon actif sera étudié dans la partie concernant l'optimisation des films $PEI(AC/PDDA)_n$ en section **2.3.4**.
- **Le choix du pH : 8, 10, 12 ou 13**. Pour cette étude, la concentration de la suspension est fixée à 1 $g{\cdot}L^{-1}$ avec une vitesse de centrifugation de 3500 $tr{\cdot}min^{-1}$. Les suspensions à pH=8 n'étaient pas stables, contrairement aux autres pH testés.
- **La vitesse de centrifugation : 0, 3500, 5000 ou 9000 $tr{\cdot}min^{-1}$**. Pour cette étude, la concentration de la suspension est fixée à 1 $g{\cdot}L^{-1}$ à un pH égal à 10. Sans centrifugation, la suspension n'est stable que pendant quelques heures. D'autre part, plus les suspensions sont centrifugées à une vitesse élevée, plus elles sont pâles, signifiant que les suspensions sont de moins en moins concentrées, comme le montre la **Figure 38c**.
- **La concentration : 1, 10, 20 et 50 $g{\cdot}L^{-1}$**. Pour cette étude, le pH de la suspension est fixée à 10 avec une vitesse de centrifugation de 3500 $tr{\cdot}min^{-1}$. La suspension la plus concentrée à 50 $g{\cdot}L^{-1}$ n'est pas stable, contrairement aux autres concentrations plus faibles. Toutefois, il est important de noter que la concentration indiquée est celle « théorique », qui correspond à la quantité de AC mise en suspension. La mesure de la concentration après centrifugation n'a pas pu être réalisée (manque de suspension).

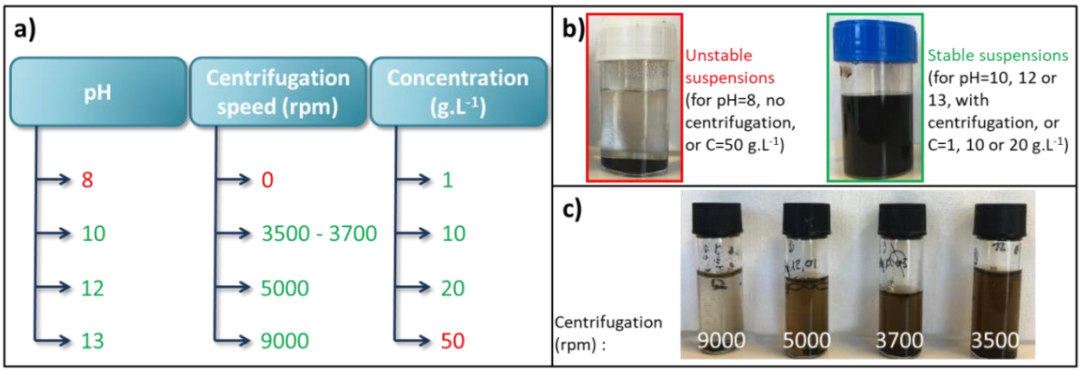


Figure 38 : **a)** Paramètres d'étude pour l'élaboration de suspensions de AC (en rouge : les paramètres conduisant à des suspensions non stables et en vert ceux conduisant à des suspensions stables) ; **b)** Images représentant une suspension stable et une suspension non stable; **c)** Images de suspensions avec différentes vitesses de centrifugation.

Les suspensions réalisées à pH égal à 10, 12 et 13 conduisent à des résultats identiques. Toutefois, étant donné que les suspensions de TiO_2 utilisées pour la construction des films LbL de référence sont à pH=10,3**, le pH=10,3 a finalement été choisi.** En effet, l'emploi de pH différents lors de l'élaboration de films LbL peut aboutir à des variations de charges surfaciques des composants du film, conduisant potentiellement à une dégradation du film (gonflement ou dégonflement suite à une affinité différente avec le solvant, surtout pour les polymères) et déconstruction dans le pire des cas.

Puisque les suspensions sont de moins en moins concentrées lorsque la vitesse de centrifugation est augmentée, la plus petite **vitesse de centrifugation est choisie, soit 3500 tr·min^{-1}**. En effet, une concentration plus élevée en matériau augmente en général la vitesse de construction des films par assemblage LbL (jusqu'à une certaine valeur seuil, il y a davantage de probabilité qu'une particule/un polymère rencontre la surface chargée du substrat lorsque la concentration de la suspension/solution est plus importante). Toutefois, le choix final de la **concentration** sera déterminé dans la **section suivante**, puisque à concentration élevée, il n'y a plus forcément de grandes différences dans l'élaboration des films (la concentration seuil est dépassée et du matériau est consommé inutilement). Le choix du **temps de trempage** sera également optimisé.

Une dernière mesure du potentiel zeta, ζ, de la suspension de AC (modifié pendant 24 h, à 10 g·L^{-1} et au pH=10,3) a confirmé que le charbon actif contenu dans les suspensions étaient bien chargé négativement (-45,7 mV ± 1,1 mV) et donc utilisable pour élaborer des films LbL, en alternance avec une couche de PDDA (polycation) et avec des NP de TiO_2 chargées négativement, reposant sur des liaisons électrostatiques.

2.3.4. Choix des paramètres de construction des films LbL

A partir des suspensions stables optimisées, différents types de films LbL ont été élaborés sur substrat modèle (wafer de silicium) par trempage. Cette étude a pour but de valider les meilleurs paramètres de construction, et d'élaborer un film régulier avec un incrément en épaisseur maximisé, mettant TiO_2 et AC en contact intime. Il est souhaité que les composés actifs (TiO_2) soient au plus proches des composés passifs, permettant un stockage temporaire des contaminants et/ou une synergie entre les composés, pouvant améliorer les propriétés photocatalytiques de TiO_2. Deux architectures LbL ont été réalisées et suivies par ellipsométrie :

- **Les films PEI(AC/PDDA)$_n$** (**Figure 39a**) : Il faut dans un premier temps vérifier la bonne élaboration des films LbL à base de AC. De plus, une première optimisation des paramètres de construction (temps de traitement oxydant du charbon actif, concentration de la suspension de AC et temps de trempage) est effectuée, ces films LbL prenant deux fois moins de temps à être construits que les films PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$. Ainsi, après dépôt de la couche de PEI, les wafers de silicium sont trempés dans (i) la suspension de AC (particules ayant subi un **traitement oxydant de 3 h ou 24 h** et chargées négativement dans la suspension, à une **concentration de 1, 10 ou 20 g·L^{-1}** à pH=10,3) pendant **20 min, 3 h ou 6 h** suivi de 3 étapes de rinçage successives de 3 minutes chacune (dans l'eau milliQ à pH ajusté à 10,3), suivi du trempage dans (ii) la suspension de PDDA (polycation) et de 3 étapes de rinçage de 3 minutes (dans l'eau milliQ à pH ajusté à 10,3). Ces 4 étapes peuvent être répétées *n* fois.
- **Les films PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$** (**Figure 40a**) : Les optimisations sur le film PEI(AC/PDDA)$_n$ ont permis la construction d'un film reproductible et de limiter les paramètres d'étude pour élaborer ce film. Après dépôt de la couche de PEI, les films PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ sont construits en trempant les substrats (i) dans la suspension de TiO_2 (NP chargées négativement)

suivi de 3 étapes de rinçage successives de 3 minutes chacune (dans l'eau milliQ à pH ajusté à 10,3), suivi du trempage dans (ii) la suspension de PDDA (polycation) et de 3 étapes de rinçage de 3 minutes (dans l'eau milliQ à pH ajusté à 10,3), suivi du trempage dans (iii) la suspension de AC pendant **20 min, 1 h ou 3 h** (particules ayant subi un **traitement oxydant de 3 h ou 24 h** et chargées négativement dans la suspension, à une **concentration de 1 ou 10 g·L^{-1}** à pH=10,3) et de 3 étapes de rinçage de 3 minutes (dans l'eau milliQ à pH ajusté correspondant à celui de la suspension de AC), suivi du trempage dans (iv) la suspension de PDDA (polycation) et de 3 étapes de rinçage de 3 minutes (dans l'eau milliQ à pH ajusté à 10,3). Ces 4 étapes peuvent être répétées *n* fois.

i) Optimisation des paramètres de construction sur les films PEI(AC/PDDA)$_n$

En ce qui concerne le choix de la **durée de traitement** oxydant du charbon actif, des films LbL avec AC agité pour fonctionnalisation pendant 3 h et 24 h ont été réalisés (avec une suspension de concentration 1 g·L^{-1} à pH=10,3 et un temps de trempage de 20 min dans la suspension de AC). La construction (présentée sur la **Figure O** en **Annexe 8** (p. **xxiv**)) montre que l'épaisseur des films mesurée par ellipsométrie est très faible (maximum 20 nm pour 10 LP). Ceci est sans doute dû aux conditions de constructions non optimisées. Toutefois, le film contenant AC agité pendant 24 h semble être légèrement plus épais. Ajouté au fait que la **modification de AC pendant 24 h** est plus pratique à réaliser en terme d'organisation, cette durée de traitement est choisie pour optimiser d'autres paramètres de construction des films LbL.

Afin de déterminer la concentration optimale en AC de la suspension, des films ont été réalisés en trempant le wafer de silicium dans des suspensions concentrées à **1, 10 et 20 g·L^{-1} à pH=10,3** pendant 20 minutes. Le suivi par ellipsométrie de l'épaisseur des films après chaque dépôt de LP est présenté en **Figure 39b**. Il s'avère que les constructions sont régulières, avec un léger changement en épaisseur après 50 nm de dépôt, probablement dû à la perte d'influence du substrat ou encore à un réarrangement du film après une certaine épaisseur. Ce « décrochement » avait également été observé pour les suspensions de FLG (voir **Figure 33**). Le film élaboré à partir d'une suspension concentrée à 1 g·L^{-1} conduit toutefois à des épaisseurs plus faibles, contrairement aux films construits à partir des suspensions concentrées à 10 et 20 g·L^{-1} (qui sont similaires). Au vu de ces résultats et dans un souci d'efficacité, la **concentration choisie est de 10 g·L^{-1}**.

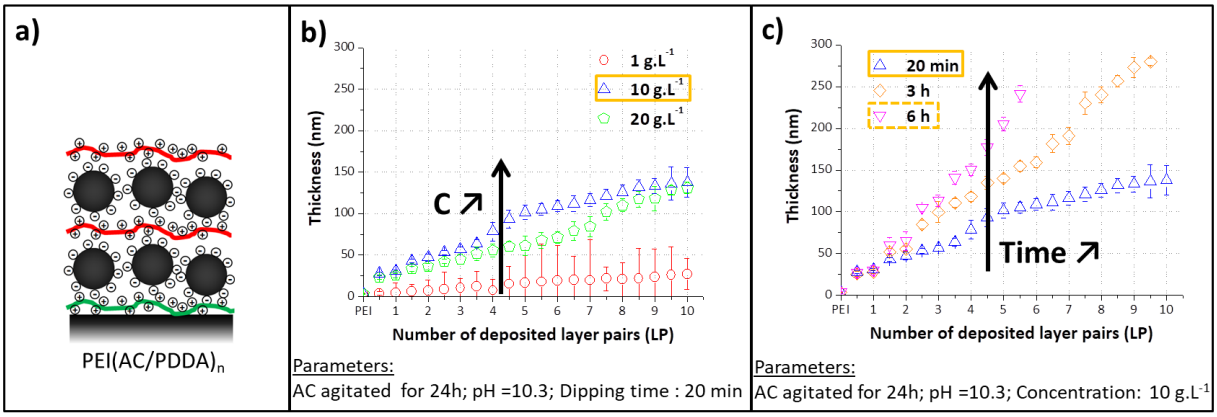


Figure 39 : **a)** Schéma du film PEI(AC/PDDA)$_n$ servant à optimiser les paramètres de construction; **b)** Evolution de l'épaisseur des films LbL PEI(AC/PDDA)$_n$ trempés dans des suspensions de AC à 1, 10 et 20 g·L^{-1} suivie par ellipsométrie; **c)** Evolution de l'épaisseur des films PEI(AC/PDDA)$_n$ trempés dans les suspensions de AC pendant 20 min, 3 h et 6 h, suivie par ellipsométrie.

Différents temps de trempage dans les suspensions de AC ont également été testés (20 min, 3 h et 6 h). Le suivi par ellipsométrie de l'épaisseur des films après chaque dépôt de LP est présenté en **Figure 39c**. Le film le plus épais, pour lequel le substrat est trempé pendant 6 heures dans la suspension de AC, a un incrément en épaisseur d'environ 38 nm par LP, soit environ 1,5 fois plus grande que l'incrément en épaisseur des films trempés pendant 3 h (28 nm par LP) et environ 3 fois supérieur à l'incrément en épaisseur des films trempés pendant 20 min (13 nm par LP) (les fits linéaires sont présentés en **Figure P** en **Annexe 8** (p. **xxiv**)). Toutefois, comme présenté dans le **Tableau 9**, lorsque les vitesses d'incrémentation en épaisseur sont comparées, il est possible de se rendre compte que le film trempé pendant 20 min dans la suspension de AC se construit quasiment 2 fois plus vite que le film trempé pendant 3 h et 2,5 fois plus vite que le film trempé pendant 6 h. Par exemple, pour élaborer un film d'environ 225 nm d'épaisseur, il faut environ 16,5 h pour un film trempé pendant 20 min dans les suspensions de AC (soit 17 LP), environ 29 h pour un film trempé pendant 3 h dans les suspensions de AC (soit 8 LP) et environ 40 h pour un film trempé pendant 6 h dans les suspensions de AC (soit 6 LP).

En résumé, bien que les films trempés pendant 6 heures dans la suspension de AC possèdent un incrément en épaisseur plus important, il n'est pas judicieux de travailler dans ces conditions ; **le trempage pendant 20 minutes** conduit à des films d'épaisseurs similaires (à condition d'augmenter le nombre de LP) en presque 2 fois moins de temps. Une optimisation du temps de trempage sera tout de même effectuée **(20 min, 1 h ou 3 h de trempage) sur les films à base de TiO_2 et de AC**.

Temps de trempage	20 min	3 h	6 h
Temps nécessaire pour 1 LP (TiO_2/PDDA/AC/PDDA + rinçages)	58	218	398
Incrément en épaisseur (nm par LP)	13	28	38
Vitesse d'increment en épaisseur ($nm \cdot min^{-1}$)	0,22	0,12	0,09
Epaisseur pour 5 LP (mesurée) (nm)	61	140	205
Epaisseur pour 5 LP (calculée avec l'incrément) (nm)	65	140	190
Temps nécessaire pour préparer un film de 5 LP	4h50	18h10	33h10
Nombre de LP nécessaire pour construire un film d'environ 225 nm	17	8	6
Epaisseur calculée avec l'incrément (nm)	221	224	228
Temps nécessaire pour préparer ces films	16h30	29h00	40h00

Tableau 9 : Impact des différents temps de trempage dans la suspension de AC sur le temps de réalisation total des films

ii) Optimisation des paramètres de construction sur les films PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)n

Comme expliqué précédemment, une dernière optimisation des temps de trempage est effectuée sur le film contenant à la fois TiO_2 et AC. Le suivi par ellipsométrie de l'épaisseur des films après chaque dépôt de LP est présenté en **Figure 40b**. Il n'y a pas de différences significatives entre chacune des constructions. Le **temps de trempage de 20 minutes** dans les suspensions de AC est ainsi définitivement choisi. Pour chaque QP déposée, il est intéressant de remarquer que le saut en incrément est plus important après le dépôt de la couche de TiO_2 (entre chaque QP composée de TiO_2/PDDA-1/AC/PPDA-2, 4 mesures d'épaisseur sont prises : la première correspond à l'épaisseur après dépôt de la couche de TiO_2, la deuxième après dépôt de la première couche de PDDA-1, la troisième après dépôt de la couche de AC et la quatrième après dépôt de la seconde couche de PDDA-2).

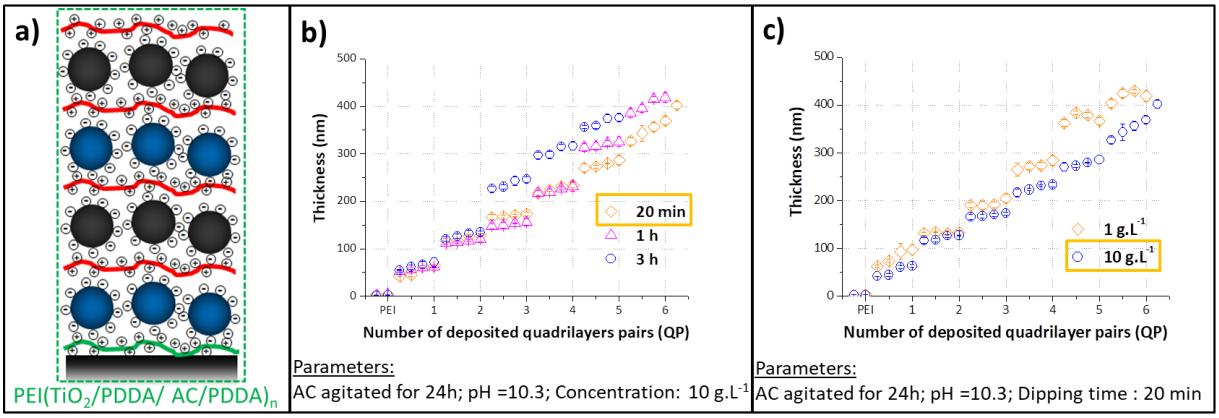


Figure 40 : **a)** Schéma représentant le film LbL PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ qui a servi à optimiser les paramètres de construction. Evolution de l'épaisseur suivie par ellipsométrie de films LbL PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ **b)** trempés dans des suspensions de AC pendant 20 min, 3 h et 6 h (10 g·L^{-1}), **c)** trempés dans des suspensions de AC à 1 et 10 g·L^{-1} (20 min).

Une dernière vérification de l'impact de la concentration de la suspension de AC sur la construction du film a été effectuée. Le suivi par ellipsométrie de cette construction est présenté en **Figure 40c**. Il est possible de se rendre compte que la construction avec la suspension de AC concentrée à 10 g·L^{-1} est plus régulière que celle avec la suspension de AC concentrée à 1 g·L^{-1}, bien que les épaisseurs finales soient proches. **La concentration en AC de 10 g·L^{-1}est ainsi choisie**.

En résumé, la suspension de AC élaborée à partir d'un AC modifié pendant 24 h, concentrée à 10 g·L^{-1}, centrifugée à 3500 tr·min^{-1} et à pH=10,3 est retenue. Le temps de trempage dans cette suspension en vue de construire des films LbL est également validé et est de 20 minutes.

Ainsi, l'élaboration des films LbL de PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ commence par le dépôt de la couche de PEI (trempage pendant 20 minutes dans la solution de PEI, suivi de 3 étapes de rinçage de 3 minutes dans de l'eau milliQ). Les étapes 1 à 8 peuvent ensuite être répétées un nombre n de fois souhaité et sont représentées en **Figure 41** :

(1) Trempage de 20 minutes de la suspension de TiO_2 (concentration de 22 g·L^{-1} à pH=10,3)
(2) 3 étapes de rinçage de 3 minutes dans de l'eau milliQ à un pH ajusté à 10,3
(5) Trempage de 20 minutes de la solution de PDDA (concentration de 1 g·L^{-1} à pH=10,3)
(3) 3 étapes de rinçage de 3 minutes dans de l'eau milliQ à un pH ajusté à 10,3
(6) Trempage de 20 minutes de la suspension de AC (concentration de 10 g·L^{-1} à pH=10,3)
(4) 3 étapes de rinçage de 3 minutes dans de l'eau milliQ à un pH ajusté à 10,3
(7) Trempage de 20 minutes de la solution de PDDA (concentration de 1 g·L^{-1} à pH=10,3)
(5) 3 étapes de rinçage de 3 minutes dans de l'eau milliQ à un pH ajusté à 10,3

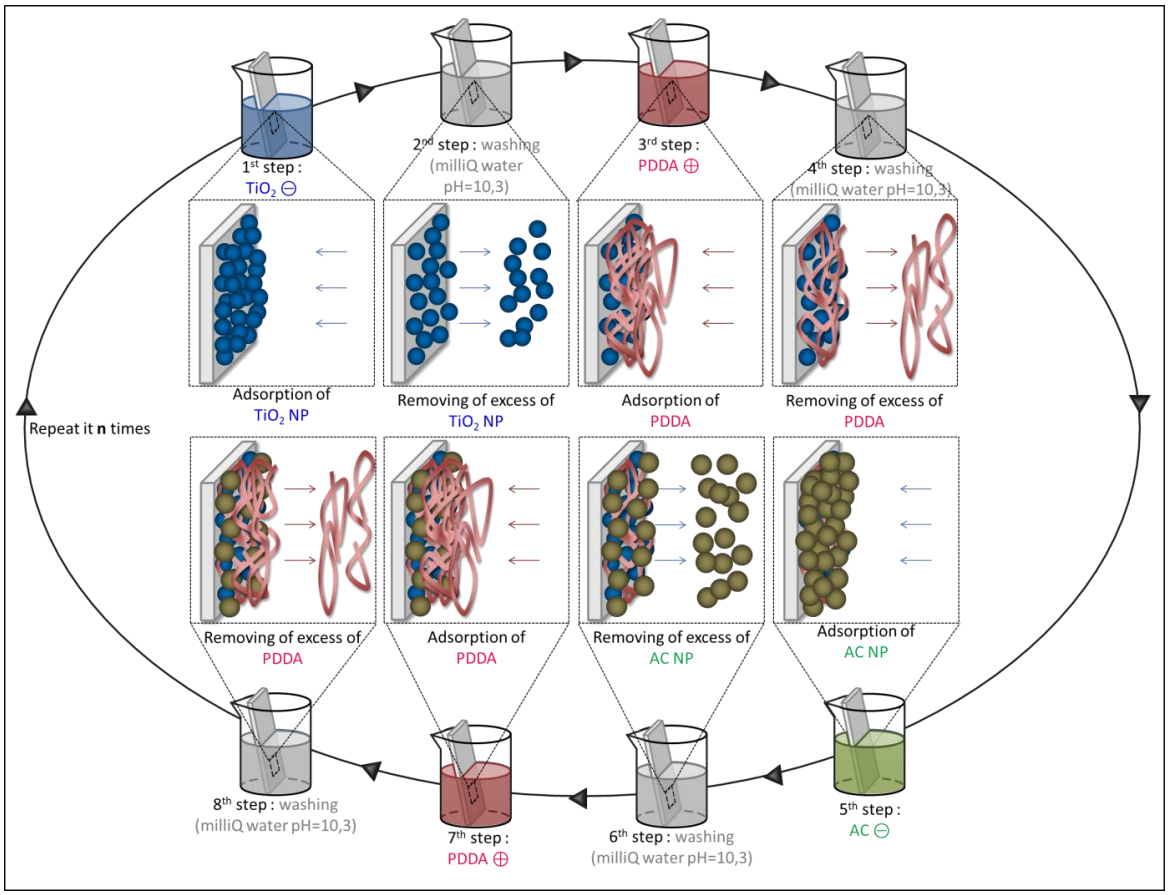


Figure 41 : Représentation schématique de l'alternance des dépôts de TiO_2, de PDDA et de AC dans l'élaboration des films LbL PEI$(TiO_2$/PDDA/AC/PDDA$)_n$.

2.4. Elaboration des films LbL à base de TiO_2 et de nanodiamants (ND)

2.4.1. Introduction et élaboration des suspensions de ND

Les nanodiamants sont fournis par V. Pichot et D. Spitzer du laboratoire NS3E (UMR 3208 ISL/CNRS/UDS))[237,250]. Les ND sont de tailles contrôlées et sont stables dans l'eau. Une étape de sonication de 25 minutes à l'aide d'une pointe de sonication permet de les disperser durablement, pendant plusieurs mois (sans observer aucune décantation). Deux types de ND avec une distribution en taille relativement monodisperse ont été fournis (2 et 4 nm de diamètre) pour le laboratoire NS3E. Des ND commerciaux de 50 nm de diamètre ont également été employés (SYP0-0.05, *Van Moppe*). Les ND se dispersent très facilement dans l'eau, sans doute dû à la grande monodispersité en taille des ND et à la présence de liaisons oxygénées de surface, notamment -OH.

Quelques caractérisations sur les nanodiamants de 4 nm sont fournies (**Figure 42a**). Ces ND sont synthétisés par détonation d'un mélange explosif (TNT/RDX). Des étapes de purifications suivent, visant à retirer les impuretés métalliques dans un premier temps, puis dans un second temps les phases carbonées non pertinentes, trouvées dans les suies de détonation[238]. Ces groupements –OH sont chargés négativement pour des pH supérieurs au point isoélectrique de 3. A pH=10,3, les nanodiamants de 4 nm de diamètre sont donc chargés négativement. Ceci a été confirmé par une mesure du potentiel zeta, ζ, d'une suspension de ND de 3 $g{\cdot}L^{-1}$ (-37,0 mV ± 1,6 mV). Leur surface spécifique est de 355 $m^2{\cdot}g^{-1}$. Le diffractogramme obtenu en DRX des ND purifiés est présenté en **Figure 42b**, et montre les pics de diffraction correspondant aux plans du diamant[251,252], ce qui confirme l'obtention de ND cristallins sans autres impuretés cristallines.

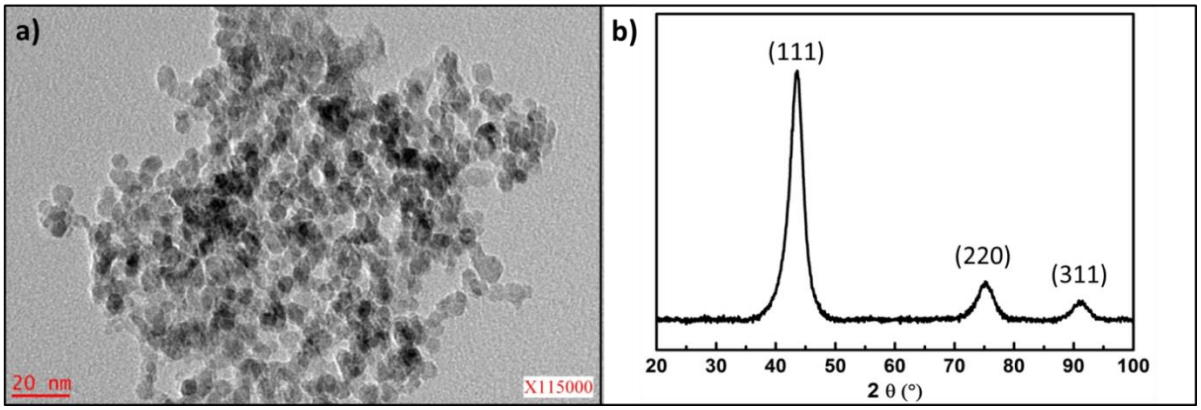


Figure 42 : Caractérisations de ND obtenus par détonation, exemple de taille monodisperse de 4 nm et après purification : **a)** Image de TEM d'un amas de ND avant mise en suspension ; **b)** Diffractogramme RX.

L'élaboration de films à base de ND a été effectuée en collaboration avec Dr. Lai Truong-Phuoc, effectuant un stage post-doctoral au sein du laboratoire ICPEES.

2.4.2. Elaboration des films LbL à base de TiO_2 et de ND

Nous avons choisi de travailler avec les même temps de trempage que pour l'élaboration des films de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_n$. Pour confirmation, un suivi par QCM a montré que ces temps de trempage étaient également efficaces pour l'élaboration des films $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$ (voir la **Figure 47** et **l'Annexe 10** (p. **xxv**)). Après dépôt de la couche de PEI, les films $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$ sont construits comme les films $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$.

Comme pour les films LbL contenant AC, nous avons d'abord vérifié la bonne construction des films à base de ND et optimisé quelques paramètres sur une architecture simplifiée $PEI(ND/PDDA)_n$ avant de transférer le procédé sur le film final avec TiO_2, $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$, comme le schématise la **Figure 43a**. La construction suivie par ellipsométrie du film LbL $PEI(ND/PDDA)_n$, présentée en **Figure 43b** est régulière avec un incrément en épaisseur croissant de 8 nm par LP. Sachant que les ND employés pour cette construction mesurent 4 nm, cette évolution est tout à fait correcte. Le trempage du wafer de silicium dans la suspension de **ND concentrée à 3 g·L^{-1}** pendant 20 minutes semble être un bon choix de paramètres de construction des films. Ces mêmes paramètres ont été appliqués à l'élaboration du film LbL contenant les ND et TiO_2, également présentée en **Figure 43b**. Cette fois encore, l'incrément en épaisseur est régulier et vaut 57 nm par QP. Cette évolution est tout à fait cohérente, et ces paramètres de construction sont ainsi validés.

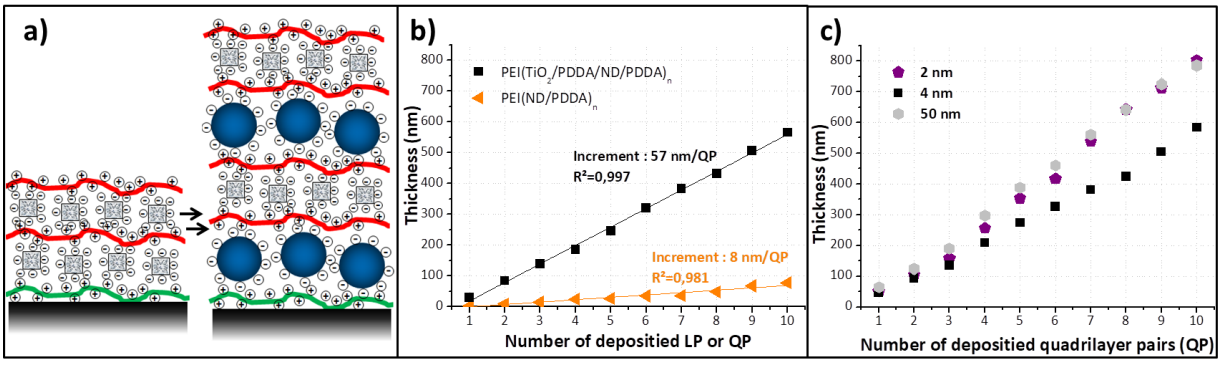


Figure 43 : **a)** Schéma de principe de l'élaboration des films LbL $PEI(ND/PDDA)_n$ puis $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$, **b)** Suivi par ellipsométrie des constructions LbL précédemment décrites, avec un temps de trempage dans la suspension de ND de 20 min pour des ND mesurant 4 nm et **c)** Impact de la taille des ND sur la construction suivie par ellipsométrie des films LbL $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$.

Une seconde série de mesures a consisté à évaluer l'impact de la taille des ND sur la construction des films LbL à base de TiO_2 et de ND, présenté en **Figure 43b**. Les constructions sont régulières, même si le film contenant des ND de 4 nm est moins épais que ceux contenant des ND de 2 ou 50 nm (200 nm de différence après 10 QP). Cette différence est tout de même importante, mais peut s'expliquer par le fait que les films n'ont pas été construits exactement dans les mêmes conditions (notamment de température). L'impact de la taille des ND sera mesuré ultérieurement sur les propriétés photocatalytiques des films (cf. **Chap. III**, en section **2.1** en page **122**).

En résumé, l'élaboration des films LbL de PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$ commence par le dépôt de la couche de PEI (trempage pendant 20 minutes dans la solution de PEI suivi de 3 étapes de rinçage de 3 minutes dans de l'eau milliQ). Les étapes 1 à 8 peuvent ensuite être répétées un nombre n de fois souhaité et sont représentées en **Figure 44** :

(1) Trempage de 20 minutes de la suspension de TiO_2 (concentration de 22 $g \cdot L^{-1}$ à pH=10,3)
(2) 3 étapes de rinçage de 3 minutes dans de l'eau milliQ à un pH ajusté à 10,3
(3) Trempage de 20 minutes de la solution de PDDA (concentration de 1 $g \cdot L^{-1}$ à pH=10,3)
(4) 3 étapes de rinçage de 3 minutes dans de l'eau milliQ à un pH ajusté à 10,3
(5) Trempage de 20 minutes de la suspension de ND à une concentration de 3 $g \cdot L^{-1}$ à pH=10,3
(6) 3 étapes de rinçage de 3 minutes dans de l'eau milliQ à un pH ajusté à 10,3
(7) Trempage de 20 minutes de la solution de PDDA (concentration de 1 $g \cdot L^{-1}$ à pH=10,3)
(8) 3 étapes de rinçage de 3 minutes dans de l'eau milliQ à un pH ajusté à 10,3

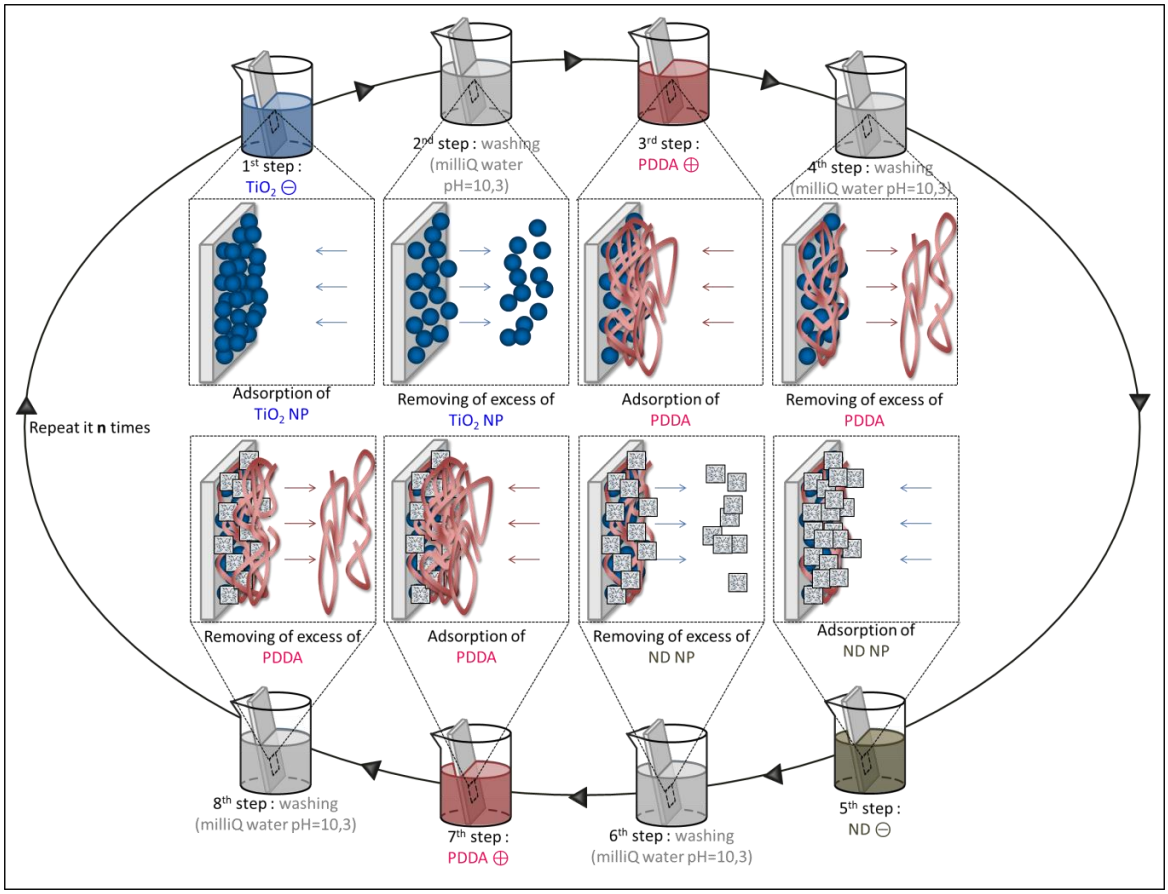


Figure 44 : Représentation schématique de l'alternance des dépôts de TiO_2,de PDDA et de ND dans l'élaboration des films LbL PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$.

2.5. Résumé des conditions d'élaboration des films LbL utilisées ultérieurement pour les tests photocatalytiques

Les différents paramètres d'élaboration des différents films décrits et optimisés précédemment sont synthétisés dans le **Tableau 10** ci-dessous :

Suspensions	**pH** (ajusté avec TBAOH)	**Eau employée comme solvant**	**Charge**	**C** ($g \cdot L^{-1}$)	**Sonication** (pointe)	**Centrifugation**	**Temps de tremapge** (min)	**Rinçage** (Eau milliQ pH ajusté à 10,3)
PEI	/	✔	+	1	✘	✘	20	≃*
TiO_2	10,3	✔	-	22	✔	✔	20	✔
PDDA	10,3	✔	+	1	✘	✘	20	✔
FLG (Graphite:PMA 1:2)	/	✔	+	10	✔	✘	20	≃*
AC	10,3	✔	-	-	✔	✔	20	✔
ND	10,3	✔	-	3	✔	✘	20	✔

Tableau 10 : Résumé des paramètres d'élaboration des différents films LbL. * Ces films ont été rincés dans de l'eau milliQ à pH non ajusté.

3. Caractérisations détaillées et comparées des films LbL obtenus selon les procédures optimisées

3.1. Introduction

Après avoir optimisé les paramètres d'élaboration des films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, PEI(TiO_2/FLG)$_n$, PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$, ceux-ci ont été caractérisés, dans le but de les comparer et de pouvoir corréler ultérieurement leurs caractéristiques aux propriétés photocatalytiques de dégradation du sulfure de diéthyle DES, simulant du gaz moutarde.

En ce qui concerne les films contenant des ND, seuls les films LbL PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$ à base de **ND de taille de 4 nm** sont caractérisés et détaillés de manière approfondie. En effet, d'une part, le rendement de synthèse de ND de diamètre de 2 nm est bien plus faible que pour l'obtention de ND de 4 nm et d'autre part, les ND de 50 nm de diamètre nous semblaient trop grands pour la réalisation des films. Notre choix s'est donc porté sur la construction des films contenant des ND de 4 nm de diamètre. Nous verrons également dans le chapitre suivant que ce choix influe très peu sur l'activité photocatalytique des films vis-à-vis de la dégradation du DES.

3.2. Suivi des constructions

3.2.1. Suivi par ellipsométrie

L'évolution comparée de l'épaisseur des films après chaque dépôt de paires de couches (LP) ou de quadripaires de couches (QP) a été suivie par ellipsométrie, présentée en **Figure 45**. L'évolution est régulière pour chacun des films. Toutefois, les films à base de TiO_2 et de PDDA, AC ou ND présentent des épaisseurs proches, contrairement au film PEI(TiO_2/FLG)$_n$ (environ 4 fois plus faible après 10 LP déposées). De plus, les films semblaient visuellement homogènes (les interférences de la lumière avec les films LbL élaborés sur wafer de silicium donnent une couleur régulière, signifiant que l'épaisseur est visuellement homogène (un exemple de ce changement de couleur en fonction de l'épaisseur est visible dans le **Chap. III** en **Figure 58**)).

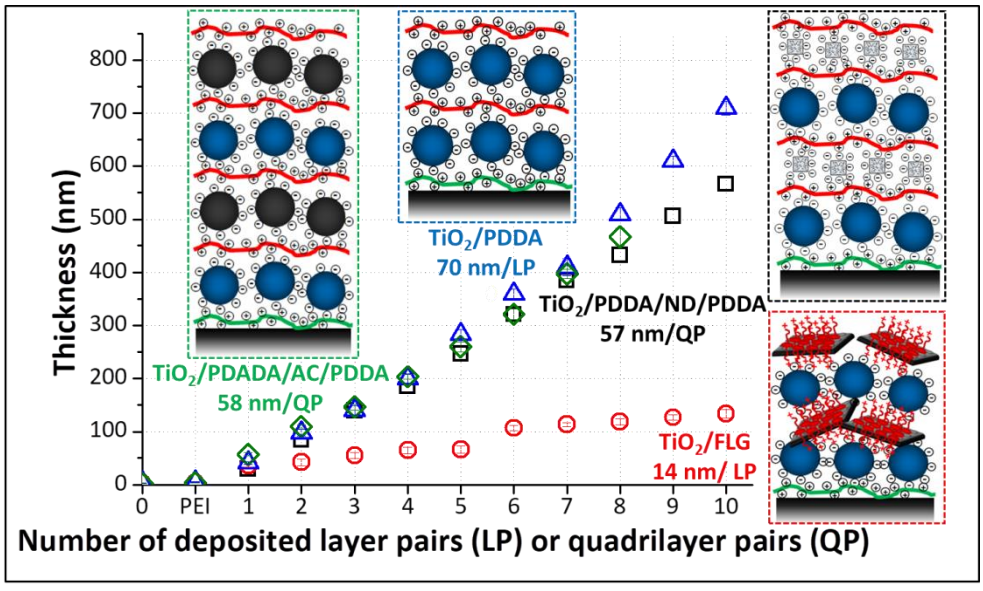


Figure 45 : Evolution de l'épaisseur suivie par ellipsométrie des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$ après chaque dépôt de LP et des films LbL PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/PDDA/ND(4 nm) /PDDA)$_n$ après chaque dépôt de QP.

3.2.2. Suivi par spectroscopie UV-Visible

L'élaboration des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$ a aussi été suivie par spectroscopie UV-Visible (présentée en **Figure 46a** et **c**) en fonction du nombre de LP (soit l'épaisseur des films). Pour ces mesures, les films ont été construits directement sur des lamelles de quartz par trempage. Ainsi, Il faut noter que la fonctionnalisation des lamelles est réalisée sur les deux faces. Par conséquent, l'absorbance mesurée résulte du dépôt de 2LP (contrairement aux mesures par MEB et par ellipsométrie).

L'évolution de l'absorbance est extrêmement régulière avec le nombre de LP (**Figure 46b**) pour les films de référence, et relativement régulière pour les films contenant FLG (**Figure 46d**). Toutefois, le film PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ conduit à des valeurs en absorbance plus élevées. Dans le film PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, seul TiO_2 est responsable de l'absorbance du film dans le domaine spectral UV. En effet, PEI et PDDA n'absorbent pas entre 200 et 800 nm (voir **Figure Q** en **Annexe 9** (p. **xxiv**)). Il est important de noter que le PMA utilisé pour l'exfoliation du graphite présente une absorbance dans le domaine spectral UV. Il est par conséquent très difficile d'estimer la quantité de TiO_2 présente dans les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$ par spectroscopie UV-Visible. A noter tout de même une faible absorbance des films dans la partie visible du spectre, due probablement à l'absorption de FLG. Ainsi, ces mesures nous permettent uniquement de déterminer la quantité de TiO_2 déposée dans les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$.

Pour déterminer la quantité de TiO_2, nous avons tracé l'absorbance à 300 nm (absorbance maximale avant saturation) en fonction du nombre de LP.

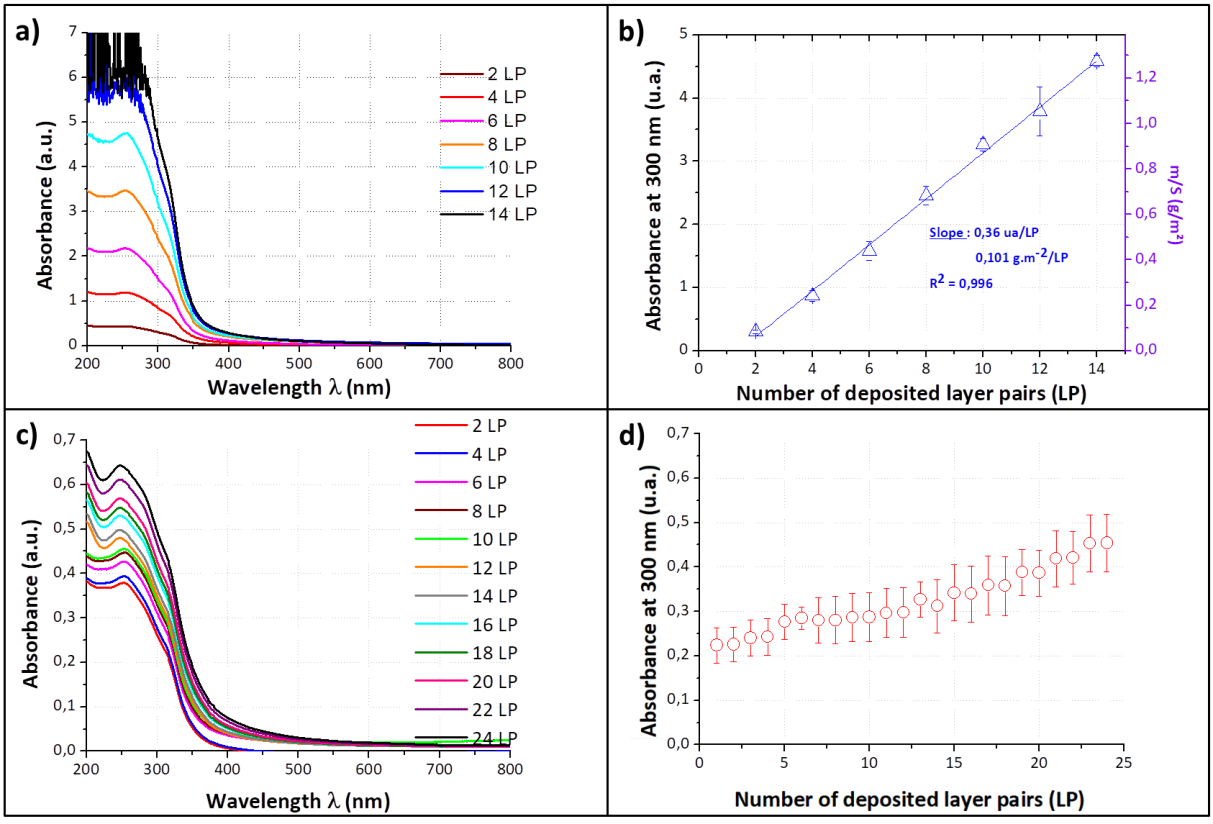


Figure 46 : Mesures issues de spectroscopie UV-Visible présentant **a)** l'absorbance du film PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ entre 200 et 800 nm après chaque dépôt de paires de couches ; **b)** l'absorbance du film PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ à 300 nm après chaque dépôt de paires de couches ; **c)** l'absorbance du film PEI(TiO_2/FLG)$_n$ entre 200 et 800 nm après chaque dépôt de paires de couches et **d)** l'absorbance du film PEI(TiO_2/FLG)$_n$ à 300 nm après chaque dépôt de paires de couches.

La non absorbance des polymères à 300 nm permet d'estimer la quantité de TiO_2 déposée par paire de couches pour le film $PEI(TiO_2/PDDA)_n$.

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \qquad \text{Équation 5}$$

Avec ε, le coefficient d'absorption molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), l, la longueur (en cm) de la cuve contenant une solution de concentration C (en $mol \cdot L^{-1}$).

Appliquons cette loi à un film f et à une suspension s:

$$A_f = \varepsilon_f \cdot l_f \cdot C_f \qquad \text{Équation 6}$$

$$A_s = \varepsilon_s \cdot l_s \cdot C_s \qquad \text{Équation 7}$$

En faisant l'approximation que $\varepsilon_f = \varepsilon_s$, l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{A_s}{l_s \cdot C_s} = \frac{A_f}{l_f \cdot C_f} \qquad \text{Équation 8}$$

$$\Rightarrow \frac{m}{S} = l_f \cdot C_f = l_s \cdot A_f \cdot \frac{C_s}{A_s} \qquad \text{Équation 9}$$

Pour déterminer la valeur de C_s/A_s, deux courbes de titration ont été effectuées sur deux appareils différents avec des suspensions de TiO_2 de concentrations connues, présentées sur la **Figure R** en **Annexe 9** (p. **xxiv**). La pente de la courbe de titration est 0,036 unité arbitraire d'absorbance par ($g \cdot m^{-3}$) dans les deux cas et correspond à A_s/C_s . La valeur de l_s correspond à la distance parcourue par la lumière à travers la suspension et vaut 0,01 m. Avec ces valeurs, il est possible d'estimer la quantité de TiO_2 déposée par surface, présentée en **Figure 46b** (échelle de droite). Bien entendu, il est essentiel de rappeler que c'est une estimation, un ordre de grandeur. En effet, le fait de dire que le coefficient d'absorption molaire est identique pour un film et pour une suspension est une approximation. De plus, la loi de Beer-Lambert ne s'applique en général que jusqu'à des absorbances de 1 au maximum. Enfin, la plus grosse source d'erreur provient du fait que les mesures de transmission au travers du film composé de nanoparticules ne prennent **pas en considération la diffusion de la lumière** au sein du film contenant des nanoparticules, minimisant la valeur mesurée. Ainsi, la valeur de **0,1 $g \cdot m^{-2}$ par LP** est un ordre de grandeur, qui surestime sans doute la valeur réelle. A titre de comparaison, *Dontsova et al.* ont effectué le même calcul pour un film LbL $PEI(PSS/TiO_2)_n$ (contenant des NP de TiO_2 chargées positivement dans ce cas)[253]. Ils trouvent une valeur de 0,0342 $g \cdot m^{-2}$ par LP, ce qui est dans le même ordre de grandeur (environ 3 fois plus faible). Toutefois il est à noter que le film LbL $PEI(PSS/TiO_2)_n$ se construit environ 2 fois moins vite que notre film LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$: il atteint l'épaisseur de 500 nm pour 13 LP (comparé à 8LP dans notre cas, voir **Figure 45**).

3.2.3. Suivi par microbalance à quartz QCM

L'élaboration des films LbL a été suivie par microbalance à quartz. La **Figure 47** présente les courbes correspondant aux films $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ (**a**), $PEI(TiO_2/FLG)_n$ (**b**), $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$ (**c**) et $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$ (**d**) construits sur le cristal de quartz qui sert à la mesure. Les courbes brutes conduisant à la **Figure 47** sont présentées en **Annexe 10** (p. **xxv**).

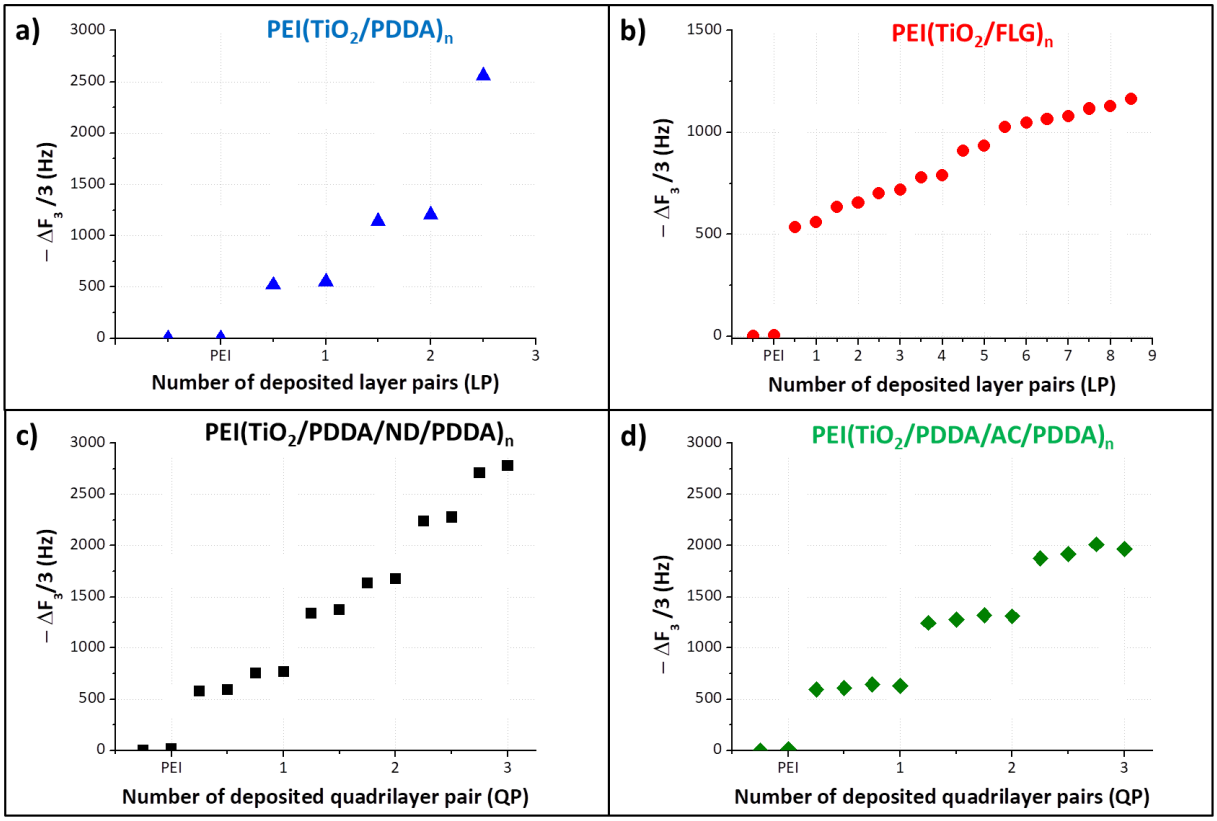


Figure 47 : Mesures de QCM présentant la chute de fréquence due à l'adsorption de chacune des couches du film **a)** $PEI(TiO_2/PDDA)_n$; **b)** $PEI(TiO_2/FLG)_n$; **c)** $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$ avec des ND de 4 nm et **d)** $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$

Pour chacun des films, la croissance est relativement régulière par paire de couches. Toutefois, l'adsorption de chacun des composés est différente et conduit à des chutes de fréquence différentes, dont la moyenne pour chaque type de couche est détaillée dans le **Tableau 11**. Le saut le plus important en fréquence est obtenu après l'ajout de TiO_2 (entre 500 et 700 Hz). Ceci avait également été observé par ellipsométrie (non présenté ici). L'ajout de PDDA conduit à un saut en fréquence beaucoup plus faible (maximum 30 Hz), ce qui a également été constaté en ellipsométrie.

L'ajout de charbon actif conduit à un saut en fréquence un peu plus élevé (50 Hz), tandis que l'ajout de nanodiamants conduit à un saut beaucoup plus important (200 Hz). Toutes ces différences peuvent s'expliquer par des densités différentes (un objet plus dense conduit à une chute de fréquence plus élevée qu'un objet moins dense). De plus, lors de ces mesures, le cristal de quartz ainsi que le film LbL sont constamment immergés, donc chacune des chutes de fréquence est liée au composé adsorbé mais également à l'eau adsorbée sur le composé. Ainsi, la chute de fréquence liée à l'absorption de polymère est surestimée, car le polymère retient davantage l'eau que les nanoparticules, par exemple.

Film LbL concerné	Chute de fréquence due à l'injection du composé :				
	TiO_2	PDDA	FLG	AC	ND
$PEI(TiO_2/PDDA)_n$	710	30	/	/	/
$PEI(TiO_2/FLG)_n$	500	/	30		/
$PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$	580	15	/	50	/
$PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$	550	20	/		200

Tableau 11: Moyennes des chutes de fréquence observées par QCM suite à l'injection des composés en vue de construire les différents films LbL. Pour le film $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$, les ND employés ont une taille de 4 nm.

A partir du **Tableau 11** et de la formule de Sauerbrey (**Équation 10**), il est possible de lier la chute de fréquence, Δf_n, de rang d'harmonique n (n = 1, 3, 5, 7, …) à une masse adsorbée, Δm, à la surface du cristal de mesure :

$$\Delta \mathrm{m} = -\mathrm{C} * \left(\frac{\Delta f_n}{n}\right)$$ Équation 10

Avec C, la constante de sensitivité en masse liée aux propriétés intrinsèques du quartz utilisé et valant dans notre cas 17,7 $ng \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$. Toutefois, cette formule s'applique à l'adsorption de composés gazeux conduisant à des films rigides. L'employer dans notre cas est ainsi une approximation.

Ainsi, il est possible d'avoir une estimation des quantités de matériaux déposées (surestimée, notamment pour le PDDA). Ces données sont présentées dans le **Tableau 12**.

Film LbL concerné	Estimation de la masse déposée de composé ($g \cdot m^{-2}$) par couche				
	TiO_2	PDDA	FLG	AC	ND
PEI(TiO_2/PDDA)$_n$	0,042 ± 4	0,002 ± 0,2	/	/	/
PEI(TiO_2/FLG)$_n$	0,030 ± 3		0,002 ± 0,2		/
PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$	0,034 ± 3	0,001 ± 0,1	/	0,003 ± 0,3	/
PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$	0,032 ± 3	0,001 ± 0,1	/		0,012 ± 1

Tableau 12 : Masses moyennes de matériaux déposées et évaluées par QCM. Pour le film PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$, les ND employés ont une taille de 4 nm.

En comparant l'estimation de la quantité de TiO_2 déposée dans le film PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ obtenue par spectroscopie UV-Visible (environ 0,1 $g \cdot m^{-2}$ par LP) et par QCM (environ 0,04 $g \cdot m^{-2}$ par LP), il s'avère que les valeurs sont du même ordre de grandeur. Néanmoins, les valeurs obtenues en spectroscopie UV-Visible sont à peine 2 fois supérieures, ce qui est cohérent avec le fait que la diffusion de la lumière n'est pas prise en compte dans cette dernière mesure.

3.3. Caractérisation des films obtenus

3.3.1. Analyses chimiques

Pour ce faire, les films LbL ont été construits sur wafer de silicium et la quantité de TiO_2 déposée sur une surface donnée a été mesurée par analyses chimiques. Ces analyses ont été faites en spectrométrie à plasma à couplage inductif (*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES)*) au sein de la plateforme d'Analyse Inorganique de l'IPHC à Strasbourg, permettant de doser précisément la quantité de titane. Pour cela, une solution composée de l'élément à doser est préparée avant d'être analysée (le wafer de silicium recouvert du film à analyser a été plongé dans une solution concentrée d'acide sulfurique afin de dissoudre le titane à doser en solution).

Cette préparation de l'échantillon peut être une source d'erreur, notamment dans notre cas car TiO_2 est contenu dans un film déposé à la surface d'un wafer de silicium. Afin de s'assurer que tout le titane a été convenablement dissout dans la solution à analyser, deux tests ont été effectués. Dans un premier temps, un second dosage de la solution d'analyse a mis en évidence la présence de silicium, indiquant que l'acide n'a pas seulement dissout le film à base de TiO_2 mais aussi une partie du support. Un second test en microscopie électronique à balayage avec un détecteur EDX a permis d'analyser chimiquement la surface des wafers de silicium après dissolution des films dans l'acide.

Les analyses ne montrent que la présence de silicium (de carbone et d'oxygène), mais pas de titane. D'après ces deux tests, il est possible d'affirmer que l'ensemble du film a bien été dissout. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 13**.

Films concernés	TiO_2 ($g \cdot m^{-2}$ par LP)
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$	0,7 ± 0,1
$PEI(TiO_2/FLG)_{10}$	0,1 ± 0,01
$PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_{10}$	0,4 ± 0,05
$PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_{10}$	0,9 ± 0,05

Tableau 13 : Estimation de la quantité de TiO_2 déposée dans les films, obtenue par analyses chimiques. Les ND employés ont une taille de 4 nm.

En comparant l'estimation de la quantité de TiO_2 déposée dans le film $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ obtenue par spectroscopie UV-Visible (environ 0,01 $g \cdot m^{-2}$ par LP), par QCM (environ 0,04 $g \cdot m^{-2}$ par LP) et par analyses chimiques (environ 0,07 $g \cdot m^{-2}$ par LP), les même ordres de grandeurs sont obtenus. Rappelons que le suivi par spectroscopie UV-Visible conduit à des valeurs surestimées (la lumière diffusée par les nanoparticules n'est pas prise en compte, la lumière transmise à travers le film est alors plus faible). Les films construits et suivis par QCM donnent des valeurs moins élevées que celles résultant des analyses chimiques. Les films construits en QCM peuvent être légèrement différents car ils ne sont pas construits exactement dans les mêmes conditions. Tout d'abord, les films élaborés par QCM sont constamment immergés (le séchage n'est pas possible). Ensuite, les substrats sont différents pour chacune des mesures (wafer de silicium, lamelle de quartz et cristal de QCM) et il est reconnu que la nature du substrat peut influer l'élaboration du film sur plusieurs nanomètres[62]. Dans la suite de cette étude, **les estimations de TiO_2 obtenues par analyses chimiques seront utilisées**, car elles sont au plus proche de la réalité (films réalisés avec séchage) et intermédiaires par rapport aux mesures obtenues par spectroscopie UV-Visible et par QCM.

3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les films déposés sur wafer de silicium ont été analysés en microscopie électronique à balayage, les images sont présentées sur la **Figure 48**, avec une vue prise au-dessus de l'échantillon (**a**, **c**, **e** et **g**) et une vue de profil à 45 °(**b**, **d**, **f** et **h**). Il est visible que les films sont réguliers en épaisseur et uniforme sur toute la surface de l'échantillon à l'échelle de l'observation : il n'y a pas de zones non couvertes ou moins bien couvertes. Les films sont également poreux, permettant à priori un bon passage du gaz. Enfin, les épaisseurs mesurées sur les images prises en profil correspondent aux mesures déterminées par ellipsométrie.

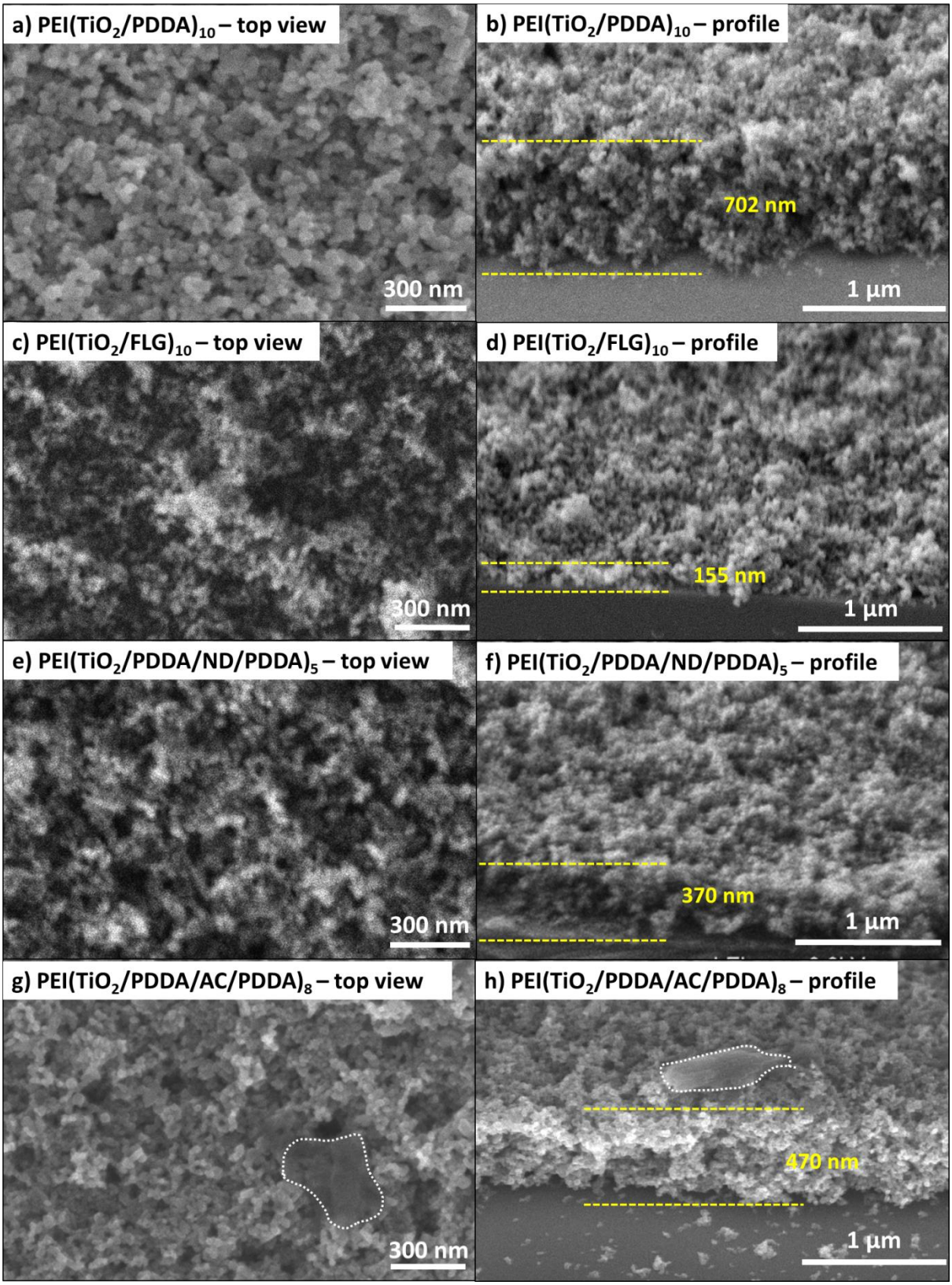


Figure 48 : Images de microscopie électronique à balayage prises sur des films LbL construits sur wafers de silicium, soit le film PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ **a)** vue du dessus et **b)** vue de profil, le film PEI(TiO_2/FLG)$_{10}$ **c)** vue du dessus et **d)** vue de profil, le film PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_5$ avec des ND de 4 nm **e)** vue du dessus et **f)** vue de profil, et le film PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_8$ **g)** vue du dessus et **h)** vue de profil.

Toutefois, on peut noter que le film PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_8$ (**Figure 48g** et **h**) présente des zones de densité différentes. Une analyse plus détaillée (**Figure 49**) a été menée sur un endroit identique (vue de profil du film PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_8$), avec deux détecteurs différents. Le détecteur d'électrons secondaires intégré à la colonne (InLens) (**a**) permet l'obtention d'images topographiques claires, sans contraste chimique. Le détecteur *Energy selective Backscattered* (ESB) (**b**) capte les électrons rétrodiffusés et permet de mettre en évidence les contrastes de compositions chimiques et de révéler et différencier ainsi les différents éléments chimiques. Plus l'élément a un numéro atomique élevé, plus il apparait brillant. Grace à ses deux détecteurs et aux images prises de la même zone, il est possible d'affirmer que les zones « floconneuses » visibles avec le détecteur InLens (**a**) ne correspondent pas à des effets d'ombrage, puisque ces mêmes flocons, sont visibles sur l'image (**b**) obtenue avec le détecteur ESB. De plus, ces zones plus sombres (moins riches en électrons) correspondent à un élément de numéro atomique plus bas ; l'hypothèse que ces flocons soient du charbon actif (et donc du carbone) prend ainsi tout son sens.

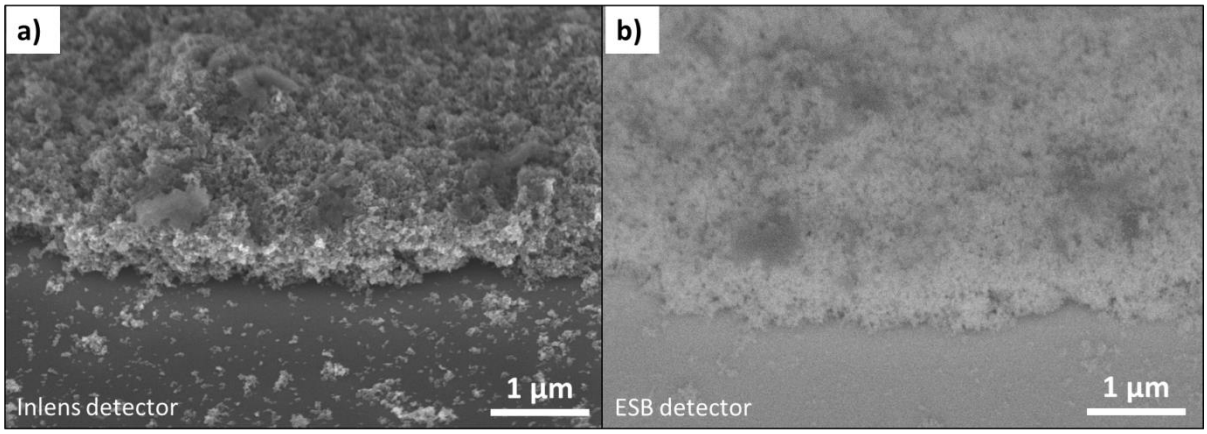


Figure 49 : Images TEM du même endroit du film PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_8$ prises avec **a)** un détecteur Inlens et **b)** un détecteur ESB.

Ainsi, la caractérisation des films PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ par MEB a permis de mettre en évidence la présence du charbon actif au sein des films LbL. Il s'avère que les zones associées au AC sont de formes plutôt aléatoires et semblent être réparties assez régulièrement au sein du film.

3.3.3. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Des analyses en microscopie électronique à transmission ont été effectuées et sont présentées sur la **Figure 50**. Afin d'avoir une visualisation la plus proche possible du film réel, les films LbL ont été élaborés directement sur les grilles de TEM (voir **Annexe 2** (p. **iv**)). Les observations TEM révèlent que le contact entre les différents matériaux est intime : PDDA entoure les nanoparticules de TiO_2 dans le film PEI(TiO_2/PDDA)$_2$ (**Figure 50a**), tout comme FLG dans le film PEI(TiO_2/FLG)$_2$ (**Figure 50b**). Pour les films PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_1$, il est possible de constater que les nanoparticules de TiO_2 et de ND sont également en contact intime (**Figure 50c**). En ce qui concerne les films PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_1$ (**Figure 50d**), TiO_2 et AC sont également en interaction proche, avec PDDA qui entoure les différentes NP.

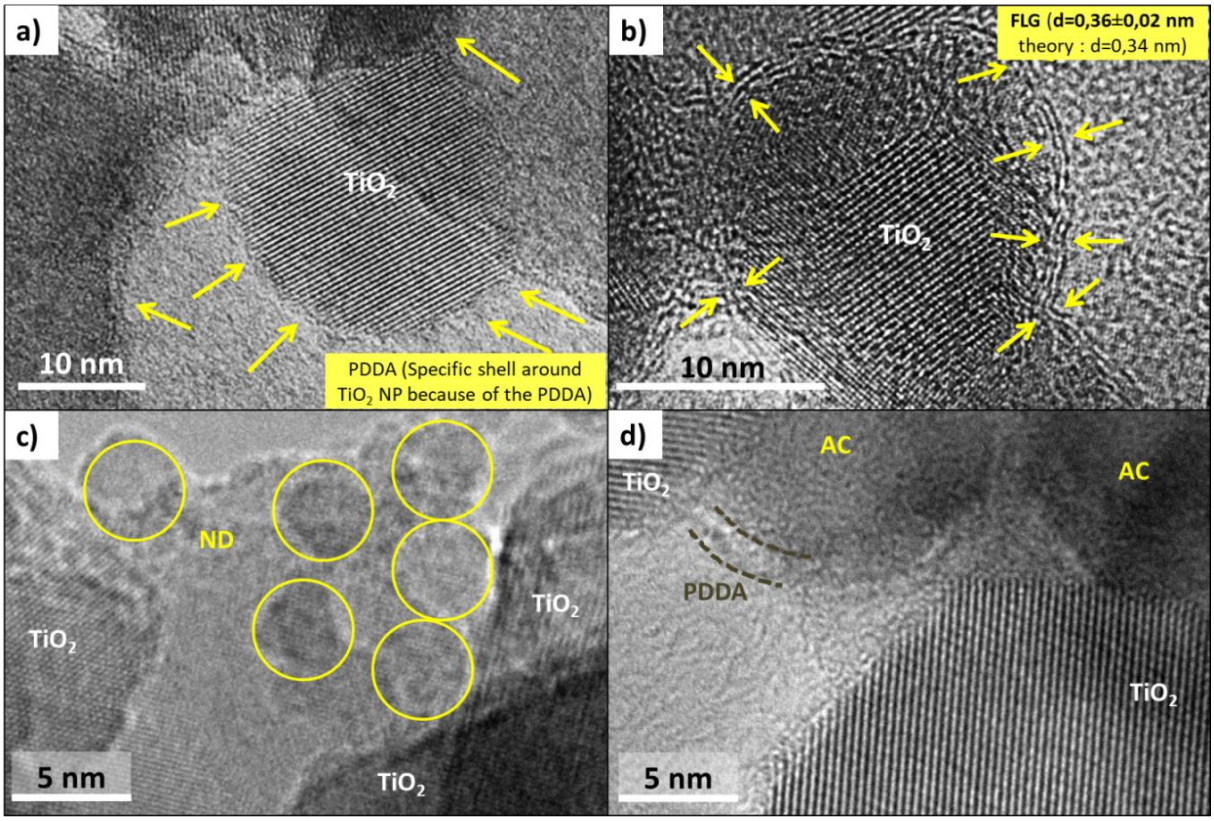


Figure 50: Images de microscopie électronique à transmission des films LbL construits directement sur des grilles de TEM de cuivre recouverte d'une couche de Formvar, soit le film **a)** PEI(TiO_2/PDDA)$_2$; **b)** PEI(TiO_2/FLG)$_2$; **c)** PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_1$ avec des ND de 4 nm et **d)** PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_1$.

3.3.4. Mesure de surface spécifique par BET au krypton

Afin de mesurer l'impact des différents adsorbants carbonés sur la capacité d'adsorption des films LbL, des mesures de surface spécifique ont été effectuées. Pour ce faire, les films LbL ont été construits directement sur la paroi interne des cellules de BET. Pour cela, un dispositif expérimental a été conçu spécialement. Il est présenté en **Annexe 3** (p. **vi**). Des tubes stériles permettent d'introduire les suspensions directement au niveau de la boule de la cellule de BET, grâce à un système de pousse-seringue adapté. Les trois étapes de rinçage ont également été effectuées de cette manière entre chaque dépôt de couche. Afin d'avoir des quantités de matière les plus élevées possibles, 100 paires de couches ont été réalisées pour les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$ et 50 quadripaires de couches pour les films PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$ (**Figure 51a**). Il a fallu 5 semaines à temps complet afin de réaliser ces revêtements pour faire les mesures de surface spécifique. A noter tout de même qu'après ces nombres élevés de LP ou QP déposés, les films sur les surfaces transparentes des tubes BET prennent **différentes teintes selon leur composition**. Ainsi, il est possible de mettre en évidence visuellement la **présence des adsorbants carbonés** : les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ sont majoritairement blancs (dû à la présence de TiO_2 (blanc), sachant que PDDA et PEI sont incolores) et les films à base d'adsorbants carbonés sont plus foncés. Les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$ ont des teintes moins prononcées que les autres films (film moins épais et présence de FLG, légèrement sombre). Les films PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ sont très sombres (dû à la présence de AC) et les films PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$ sont aussi plus sombres (dû à la présence des ND). Seulement, même avec cette stratégie, la quantité de matière disponible était très faible. Pour déterminer la surface spécifique de quantités de matière aussi faibles, des mesures à

l'aide d'adsorption de Krypton ont été effectuées en collaboration avec le Dr. P. Gibot du laboratoire NS3E (UMR 3208 ISL/CNRS/UDS). Les résultats sont présentés en **Figure 51b**.

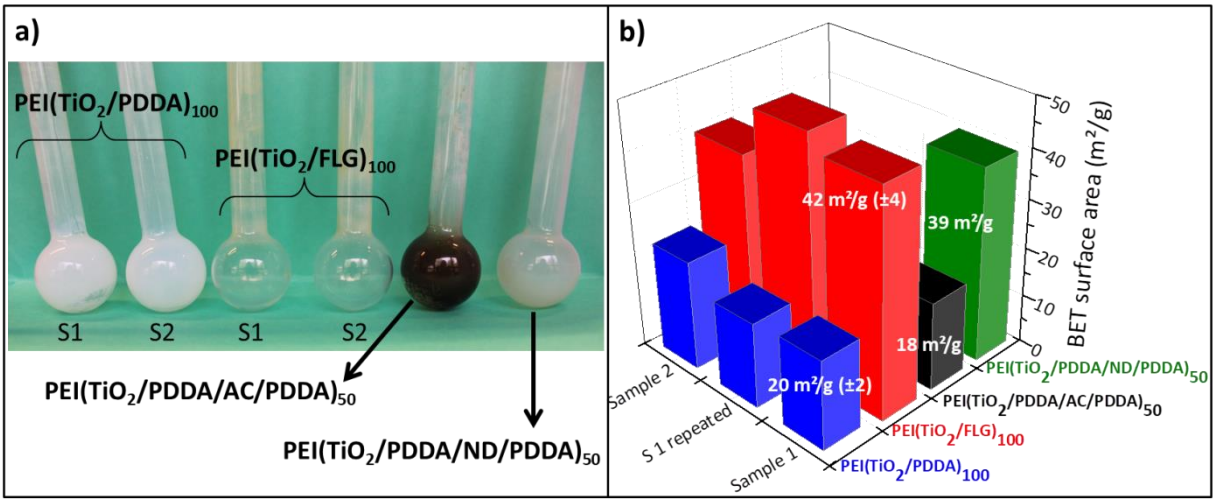


Figure 51 : **a)** Image de cellules BET recouvertes (à l'intérieur) par les films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_{100}$, $PEI(TiO_2/FLG)_{100}$ (dont la teinte plus transparente que celle des autres films, due à des épaisseurs plus faibles ne ressort pas convenablement sur ce type de fond et de luminosité), $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_{50}$ et $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_{50}$ avec des ND de 4 nm et **b)** Mesures de surfaces spécifiques BET sur chacun des films construits directement dans les cellules.

Les valeurs de surface spécifique des films de référence sont plus faibles que celle de TiO_2 - P25 pulvérulent. En effet, TiO_2 - P25 possède une surface spécifique d'environ 50 $m^2 \cdot g^{-1}$. Toutefois, immobilisé dans un film, sa surface spécifique disponible chute à 25 $m^2 \cdot g^{-1}$, comme l'ont déjà montré *Arconada et al.* Leurs études consistaient à déterminer la surface d'un revêtement de TiO_2 obtenu par voie sol-gel en recouvrant des microsphères en verre. Leur méthode de détermination de la surface semble être efficace, mais est source d'erreur[159].

Il est important de noter que les quatre types de films LbL sont poreux avec des surfaces spécifiques variant de 18 à 42 $m^2 \cdot g^{-1}$. **Le film possédant la plus grande surface spécifique est celui contenant le FLG.** Il a une surface spécifique 2 fois supérieure au film de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_n$. Ces résultats peuvent provenir de l'ajout de FLG sous forme de feuillets séparés au sein des films. En effet, le graphène peut posséder une surface spécifique théorique de 2630 $m^2 \cdot g^{-1}$. Les valeurs obtenues sont souvent plus basses. Toutefois, *Zhu et al.* ont réussi à synthétiser un graphène par exfoliation de GO à l'aide de KOH et d'un apport d'énergie (micro-onde ou thermique)[254] possédant une surface spécifique de 3100 $m^2 \cdot g^{-1}$.

De même, le film à base de nanodiamants possède une surface deux fois supérieure par rapport au film de référence. Les ND ont une surface spécifique de 355 $m^2 \cdot g^{-1}$, ce qui peut expliquer cette augmentation de surface spécifique des films par rapport aux films de référence.

La surface spécifique du film à base de charbon actif quant à elle ne dépasse pas celle du film de référence, malgré la grande surface spécifique du charbon actif (990 $m^2 \cdot g^{-1}$). Le charbon actif étant majoritairement un matériau microporeux avec une grande porosité interne, il est fort probable qu'une partie de celle-ci soit masquée par le polymère lors de la construction des films. Mais il est également possible d'envisager une destruction de cette porosité lors de la réalisation du traitement de fonctionnalisation du AC.

4. Résumé et conclusion

Dans cette partie, il a été question de l'élaboration contrôlée et de la caractérisation poussée des films LbL contenant TiO_2 associé à des nanostructures carbonées. Tous les films LbL ont été élaborés par trempages alternés dans des suspensions/solutions de charges opposées, afin d'établir des liaisons électrostatiques en couches successives. Dans tous les cas, les nanoparticules de TiO_2 sont chargées négativement en surface.

En ce qui concerne l'élaboration des **films de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_n$**, l'optimisation des paramètres de construction a été vérifiée et validée par QCM et ellipsométrie. Pour cela, les suspensions de TiO_2 servant à construire les films LbL ont également été caractérisées, par mesure de point isoélectrique et de DLS.

Puis le PDDA a été remplacé dans ces films par le FLG, **conduisant aux films PEI(TiO_2/FLG)$_n$**. Pour ce faire, nous avons choisi d'exfolier du graphite en FLG par l'intermédiaire d'une molécule ayant pour double rôle d'exfolier le graphite et de donner une charge positive au FLG résultant, afin d'élaborer des films LbL reposant sur des liaisons électrostatiques. De nombreuses optimisations ont dû être effectuées, en ce qui concerne notamment le choix de la molécule, le ratio molécule:graphite ou encore le choix de la force mécanique à employer pour exfolier le graphite. Des mesures de potentiel zeta, ζ, d'ellipsométrie ainsi que des tests photocatalytiques préliminaires ont dû être menés ainsi qu'une investigation par TEM afin d'expliquer les différents résultats obtenus.

Des films contenant à la fois TiO_2 et du charbon actif ont ensuite été mis au point : PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$. Pour cela, le charbon actif a dû être modifié, afin de lui conférer une charge de surface positive permettant son insertion au sein de films LbL. Ainsi, différentes caractérisations ont été effectuées sur le charbon actif modifié (mesure de point isoélectrique et de surface BET). Puis les paramètres d'élaboration des films (choix du pH, de la vitesse de centrifugation des suspensions, de la concentration des suspensions ou encore du temps de trempage dans les suspensions) ont été optimisés sur un film LbL PEI(AC/PDDA)$_n$ puis sur les films PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$, notamment grâce à des mesures d'ellipsométrie.

Les films à base de TiO_2 et de ND ont également été étudiés : PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$ avec des ND de 4 nm. La stratégie d'élaboration a été la même que celle des films à base de AC : l'optimisation des paramètres et le suivi des constructions ont d'abord été menés sur des films LbL PEI(ND/PDDA)$_n$, puis sur les films PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$. Le choix de la taille des nanodiamants a également pu être investigué.

Après avoir optimisée l'élaboration de chacun des films, le suivi détaillé de la construction des films a été effectué par ellipsométrie, QCM ou encore par mesures de spectroscopie UV-Visible. Les films présentent des croissances régulières par paire de couches. Les films ont ensuite été caractérisés par microscopies électroniques (MEB et TEM), par analyses chimiques et aussi par mesures de surface spécifique BET. Il en ressort que les films sont d'épaisseurs régulières, et poreux, ce qui peut permettre un bon transport du contaminant gazeux ou liquide au sein de sa structure.

Cette étude nous a également permis de mettre en évidence que les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$ conduisent à des épaisseurs plus faibles que les autres films, diminuant ainsi la teneur en TiO_2 (ce qui a pu être vérifié grâce à des mesures en ellipsométrie, de QCM, de spectroscopie UV-Visible, en

analyses chimiques ou encore de clichés obtenus en microscopie). Toutefois, la surface spécifique de ces films est améliorée, ce qui pourrait conduire à des performances photocatalytiques accrues.

Les évaluations des propriétés photocatalytiques des films élaborés et optimisés dans ce chapitre feront l'objet du chapitre suivant.

Chapitre III : Evaluation des propriétés photocatalytiques des films sur surfaces modèles

Dans ce chapitre, une première partie porte sur la définition des conditions de tests photocatalytiques menés sur les films LbL élaborés sur surfaces modèles et sur l'importance de l'optimisation des protocoles pour l'obtention de résultats comparables. La partie suivante présente les résultats photocatalytiques des films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$, $PEI(TiO_2/FLG)_n$, $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$ et $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$ élaborés sur wafer de silicium et déjà caractérisés de manière détaillée dans le chapitre II. Les performances photocatalytiques ont été évaluées vis-à-vis de la photo-oxydation du sulfure de diéthyle DES (simulant du gaz moutarde) en phase gazeuse, principalement sous irradiation UV-A, mais aussi solaire et visible ($\lambda > 405$ nm). Dans la suite, des études plus approfondies ont été menées avec les deux architectures $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ et $PEI(TiO_2/FLG)_n$, étant donné qu'il s'agit, dans le premier cas, des films de référence, et dans le second cas des films présentant les meilleurs activités photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DES. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés à la corrélation entre l'épaisseur des films et l'activité photocatalytique. Des caractérisations plus poussées par *Time Resolved Microwave Conductivity* (TRMC) ont également été menées, ainsi que des calculs de rendements quantiques. Ensuite, des caractérisations post-tests telles que la détermination de la quantité de soufre déposée sur les films et des mesures XPS ont été mises en œuvre. Enfin, une dernière partie s'est portée sur la régénération des films après tests photocatalytiques, avant de conclure.

1. Mise en œuvre des tests photocatalytiques

1.1. Préambule : les conditions de tests

Il existe deux grands types de tests photocatalytiques. On peut citer **les tests sous flux continu entrant** : l'activité photocatalytique est évaluée quant à la dégradation d'un flux continu d'une molécule (réactif) ou d'un mélange de molécules déterminées. Dans ces conditions sous flux, on peut réaliser des tests en passage unique ou en recirculation. Il existe également les **tests en « batch »** : une quantité initiale de molécule ou d'un mélange de molécules à dégrader est placée dans le réacteur. Cette quantité fixe est ensuite dégradée au cours du temps par le photocatalyseur irradié et la cinétique de dégradation des molécules est suivie. Ces deux types de réacteurs sont présentés en **Figure 52a** et **b**. Il existe un nombre important de réacteurs pour pouvoir effectuer ces types de tests, avec par exemple des différences sur le volume libre dans lequel la molécule à dégrader peut évoluer, la présence ou non de mélangeur, l'immobilisation ou non du photocatalyseur, la mise en œuvre de sources d'irradiation de nature et de géométrie variées[188,255,256]. Les résultats obtenus peuvent alors être très différents en fonction du réacteur et des conditions de tests, rendant les résultats souvent difficilement comparables entre équipes[256].

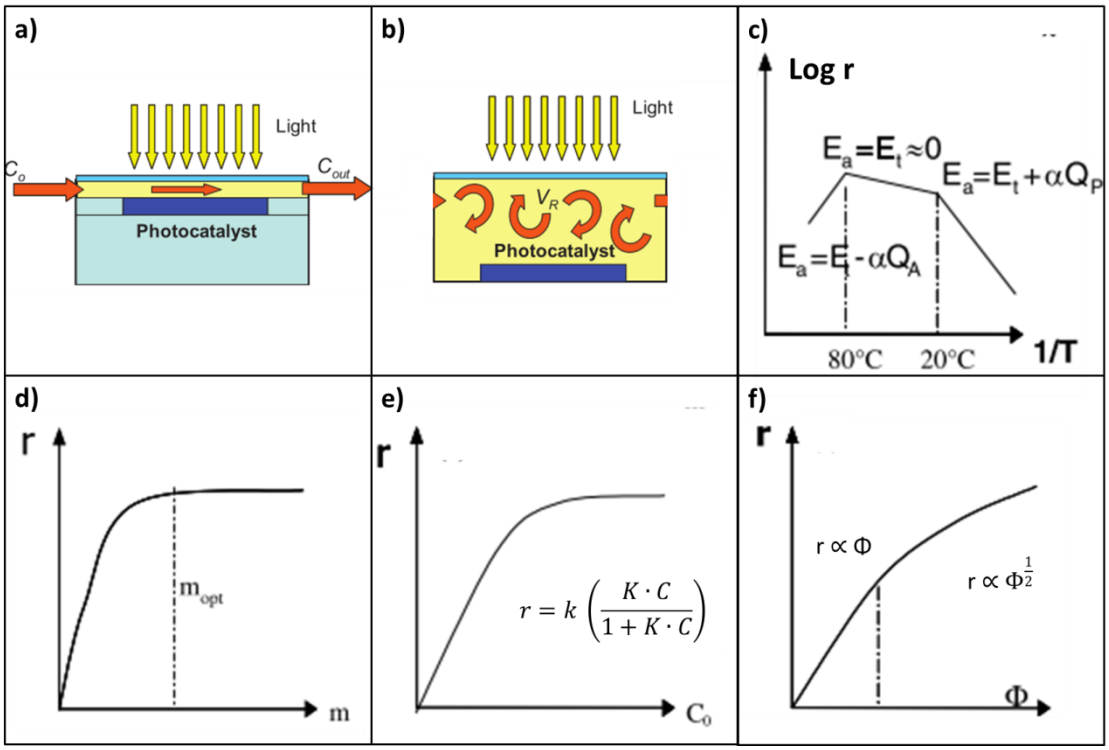


Figure 52 : Schéma de réacteurs fonctionnant **a)** en flux continu avec C_0, la concentration initiale en réactif rentrant dans le réacteur et C_{out}, la concentration en réactif en sortie de réacteur, ou **b)** en batch où V_R, représente le volume du réacteur, adapté de *Minero et al.*[256]. Influences de paramètres physiques sur la cinétique de dégradation en photocatalyse *(ie)* la vitesse de réaction, *r*, en **c)** la température, *T*, avec E_a l'énergie d'activation apparente, E_t, l'énergie d'activation réelle, α un coefficient dépendant de la température, Q_A, l'énergie nécessaire pour l'adsorption du réactif et Q_P, l'énergie nécessaire pour désorber les produits de réaction inhibiteurs, **d)** la masse, *m*, de photocatalyseur, avec m_{opt}, la masse de catalyseur optimale, **e)** la concentration C_0 en réactif où K représente la constante d'adsorption, *C*, la concentration en réactif en chaque instant et *k*, la constante de réaction réelle et **f)** le flux lumineux radiant, ϕ, d'après *Herrmann et al.*[18]

Herrmann et al. a également montré que les **conditions initiales** en masse de photocatalyseur et en réactif à dégrader, de température ou encore d'illumination (longueur d'onde d'illumination et flux radiant *(ie)* le nombre de photons émis par la source d'irradiation) ont un impact non négligeable

sur l'évaluation de l'activité photocatalytique[18]. De plus, la **nature du photocatalyseur** (nature chimique, cristallinité, taille des cristallites, chimie de surface, …), la **nature de la molécule à dégrader** (affinité avec le photocatalyseur, force de la liaison à dégrader, composé toxique plus ou moins volatil ou miscible dans le solvant, présence et taille d'agrégats[191] …) ainsi que les **conditions extérieures** (présence ou non d'O_2, d'H_2O ou d'autres polluants dans les milieux, qui peuvent bloquer les sites actifs du photocatalyseur et/ou conduire à des compétitions d'adsorption), **nature et intensité de l'irradiation** (conduisant à un nombre plus ou moins élevé d'excitons générés) ou encore la **répartition de la molécule** à dégrader dans le milieu (présence ou non d'agitation pour amener la molécule à dégrader sur le site actif, …) constituent des paramètres à prendre en compte avant tout test et toute comparaison de résultats[188,189]. Quelques-unes de ces influences sont présentées en **Figure 52c** à **f**.

Minero et al. ont montré que des conditions de **tests standardisées** étaient nécessaires pour pouvoir comparer l'activité des photocatalyseurs. Un même test à base de TiO_2 - P25 (déposé en drop-casting) dans des conditions et réacteurs différents conduisaient à des résultats très éloignés[256] : ainsi un photocatalyseur avec des performances moyennes peut conduire à de très bons résultats en changeant les conditions de tests et en appliquant certains modèles, pas toujours « applicables »[257].

Malgré toutes les tentatives de normalisation qui ont vu le jour depuis une quinzaine d'années, principalement pour des applications dans le domaine de la dépollution de l'air, de l'eau et des surfaces et qui dépendent de paramètres aussi variables que la nature des polluants, le dimensionnement des réacteurs, le type d'irradiation, l'immobilisation ou non du photocatalyseur, la concentration du photocatalyseur , …, les tests standardisés sont rarement mis en œuvre en milieu académique. Ainsi, les résultats sont difficilement comparables. Il convient donc d'être très prudent dans la comparaison de ses propres résultats avec ceux de la littérature et d'autres équipes, mais également entre eux, en attendant qu'une ou plusieurs méthodes standardisées ne fassent l'unanimité au sein de la communauté spécialisée en photocatalyse.

Les tests que nous avons choisis de mener sont calibrés de manière à **fixer au mieux la plupart des paramètres** (quantité de photocatalyseur, flux de photons, température, débit de flux contaminé, concentration en polluant, épaisseur du film et surface du film irradiée). Ainsi, nous pouvons estimer que **nos tests sont comparables au moins entre eux**. Sur surfaces modèles, les tests photocatalytiques sont menés sous flux continu de DES. Toutefois, nous verrons dans le **Chap. 4** que les tests photocatalytiques menés sur textiles sont plutôt réalisés dans une configuration de type batch, mais avec un contaminant sous forme de gouttelettes déposées sur le substrat à décontaminer.

1.2. Conditions des tests photocatalytiques d'élimination du DES gazeux

1.2.1. Le pilote de test

Le dispositif de test photocatalytique en phase gaz, présenté en **Figure 53a**, peut être décomposé en trois parties : **(1)** la génération du flux de contaminant, **(2)** la partie où s'opèrent les réactions de photocatalyse et **(3)** le système d'analyse *online* situé en sortie de réacteur composé d'une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) asservie par voie informatique.

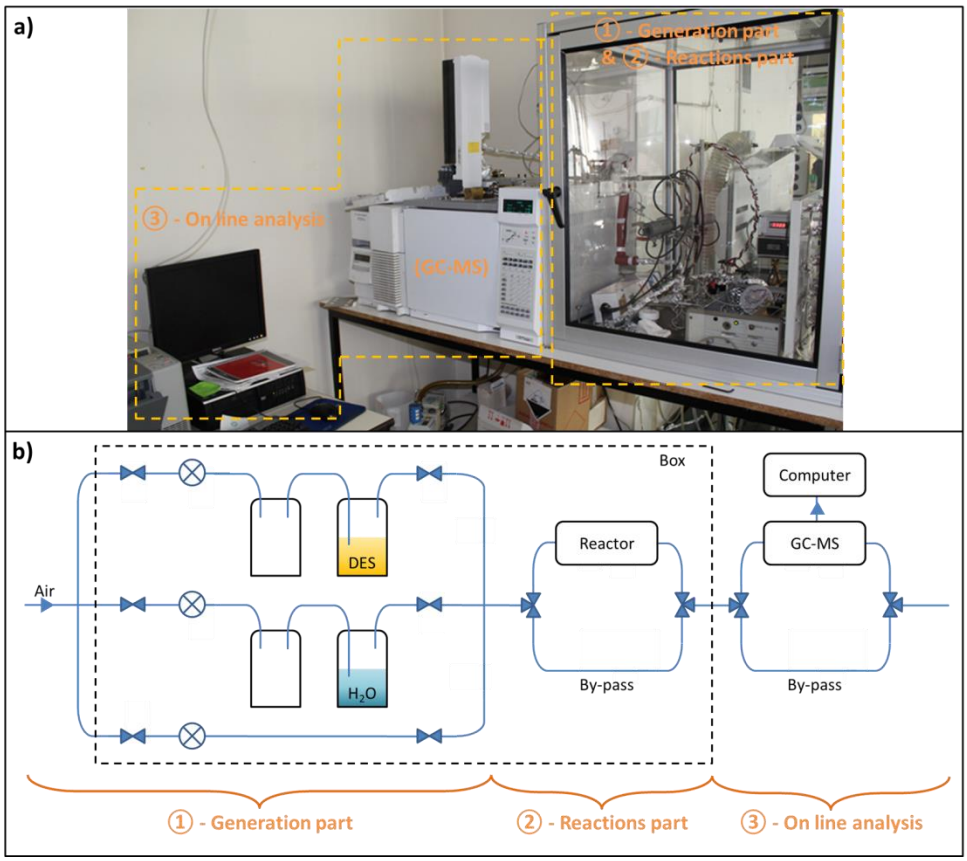


Figure 53 : **a)** Image et **b)** schéma du dispositif de test photocatalytiques en phases gaz.

(1) Le système de génération du flux de contaminant (DES)

Le mélange réactionnel est généré à partir d'un flux d'air sec qui permet d'alimenter 3 voies différentes qui se rejoignent en amont du réacteur (**Figure 53b**). Le débit est contrôlé sur chacune des 3 voies grâce à des débitmètres massiques (Brooks 5850 Serie E et Bronkhorst). La première voie permet d'alimenter le dispositif en air sec. Dans nos conditions de tests, ce débitmètre (Brooks) est paramétré à 100 % de son flux, ce qui fixe le débit de cette voie à 5,1 mL·min^{-1}. La seconde voie concerne l'air humide, généré à partir d'un flux d'air sec passant dans un saturateur contenant de l'eau. Dans nos conditions, ce débitmètre (Brooks) est paramétré à 70 % de son flux, pour délivrer un débit de 3,7 mL·min^{-1}. Enfin, une dernière voie génère un flux d'air saturé en DES (simulant choisi du gaz moutarde), à partir d'un flux d'air sec passant dans un saturateur contenant du DES. Ce débitmètre (Bronkhorst) est paramétré entre 12 et 18 % de son flux, ce qui correspond à un débit variant entre 0,08 et 0,13 mL·min^{-1}. Dans ces conditions de test standard (sous irradiation UV-A, solaire ou visible), le flux total est d'environ 9 mL·min^{-1}, conduisant à environ 500 ppmv de DES (2,5 g DES / m^3 air) et à un taux d'humidité relative RH égal à 50%.

(2) Le réacteur photocatalytique

Dans cette étude, les tests photocatalytiques sont menés dans un **réacteur hermétique de type « *Plug Flow Reactor* »** (**Figure 54a** et **b**) spécialement conçu au laboratoire[258] et qui permet de répondre aux normes ISO 22197 de tests standardisés pour évaluer les performances auto-épurantes vis-à-vis de l'élimination de COVs. A l'heure actuelle, nous n'avons pas connaissance de conditions standardisées pour évaluer les performances photocatalytiques vis-à-vis de l'élimination d'agents chimiques de guerre. Ce réacteur consiste en une chambre métallique en aluminium recouverte de Téflon® (de longueur interne de 26 cm, de largeur 5 cm et de 4 cm de hauteur), fermée par une vitre

en quartz. A l'intérieur du réacteur se trouve un support avec une encoche centrale pour déposer l'échantillon à analyser (le substrat fonctionnalisé par un film LbL). Ainsi, l'échantillon est placé à 0,5 cm de la vitre en quartz, afin de permettre au flux de contaminant de passer en contact intime avec l'échantillon. Le système d'illumination est place au-dessus de la vitre en quartz, soit à 3 cm de l'échantillon. Ainsi, ce réacteur permet de mettre en contact intime en flux léchant le film déposé sur surface modèle avec un flux continu de DES. Dans cette configuration, **le contaminant gazeux ne passe qu'une seule fois au contact du film actif illuminé**. Il est également important de préciser que l'intérieur du réacteur est recouvert de Téflon®, afin de limiter au maximum les phénomènes d'adsorption sur les parois internes du réacteur. De même, l'ensemble des conduites acheminant le flux de contaminant est chauffé à l'aide de fils chauffant les entourant, également dans le but de limiter les phénomènes d'adsorption.

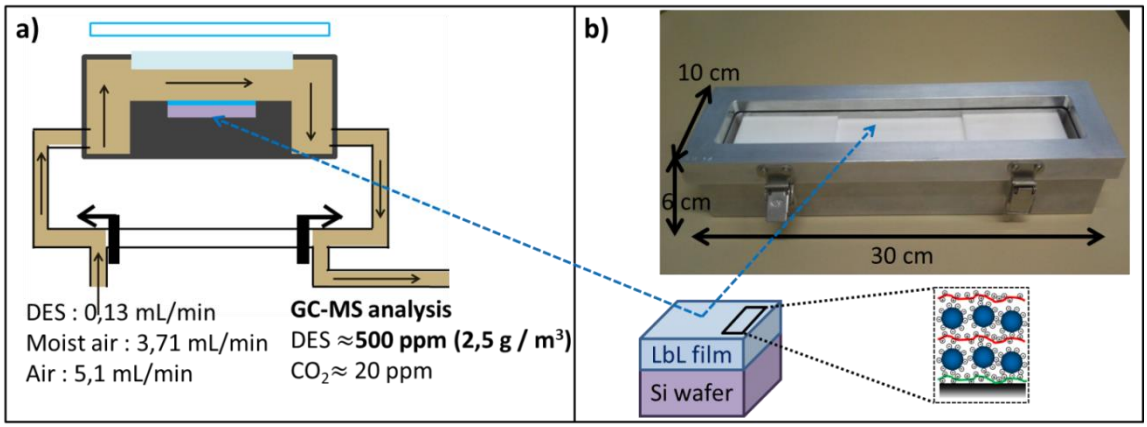


Figure 54 : **a)** Schéma et **b)** image du réacteur utilisé durant les tests photocatalytiques.

(3) Le système analytique (GC-MS)

Les gaz circulant sur le « by-pass » ou sortant du réacteur sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse simple quadripôle (Agilent 6890N-5973) avec une vanne d'échantillonnage. Les paramètres d'analyses ont été développés précédemment[11]. La colonne utilisée est une HP-5MS (5%phényl)-méthylpolysiloxane, de longueur de 30 m pour un diamètre de 250 µm. Dans nos conditions de tests, le gaz vecteur (l'hélium) est à un débit de 20 mL·min^{-1}. L'injecteur de type split (ratio 0,1 :50) est à une température de 220°C. Le programme de température du four de la chromatographie gazeuse comporte une isotherme de 40°C pendant 4,80 minutes. Le spectromètre de masse possède une source chauffée à 230°C et le quadripôle est placé à une température de 150°C, permettant de mesurer des masses de 33 à 150 m/z. La limite basse permet d'exclure la détection du dioxygène (32 m/z) et du diazote (28 m/z) contenus dans l'air, puisque ces espèces conduisent à l'obtention de pics très larges, englobant le CO_2 et le SO_2. Cependant, ceci ne permet pas de mesurer la quantité d'eau. Pour cela, la connaissance de la température et des débits permet d'évaluer cette quantité, autour de 50% RH pour tous les tests photocatalytiques. Ces conditions ont permis d'identifier et de séparer les principales espèces chimiques présentes avec des temps de rétention différents, notamment le sulfure de diéthyle DES (3,62 min) et le dioxyde de carbone CO_2 (1,62 min), mais aussi les composés produits lors de la photo-oxydation du DES dans nos conditions de tests, soit l'acétaldéhyde Me-COH (1,7 min), le dioxyde de soufre SO_2 (1,65 min) et le diéthyle disulfure Et_2-S_2 (20 min). Pour ce dernier composé au temps de rétention plus long, il apparaît 3 injections plus tard avec un temps de rétention de 0,8 min. La calibration a été conduite avec une bouteille de référence pour les composés gazeux à température ambiante (CO_2 et SO_2) et par différentes dilutions appropriées.

1.2.2. Les sources d'irradiation

Le système d'irradiation est placé à 3 cm au-dessus de l'échantillon. Un spectrophotomètre (SpectroLight RPS900-W ILT) a permis de déterminer le spectre d'émission des lampes dans les mêmes conditions d'emploi. Trois types d'irradiation ont été mis en œuvre, dont les spectres sont donnés en **Figure 55** :

- **Irradiation UV-A** (**a**) : avec une lampe UV-A Phillips (PL-L, 13W), d'irradiance totale de 55 $W \cdot m^{-2}$, avec une partie UV (entre 300 et 400 nm) de 48 $W \cdot m^{-2}$, soit 87% de l'irradiance totale et une partie visible de 7 $W \cdot m^{-2}$, soit 13% de l'irradiance totale.
- **Irradiation solaire** (**b**) : avec une lampe Phillips (Luxe Pro, TL5 HO 24W/965), d'irradiance totale de 65 $W \cdot m^{-2}$, avec une partie UV (entre 300 et 400 nm) de 1 $W \cdot m^{-2}$, soit 1% de l'irradiance totale et une partie visible de 64 $W \cdot m^{-2}$, soit 99% de l'irradiance totale.
- **Irradiation visible** (**c**) : pour ce faire, la lampe solaire est couplée à un filtre bloquant les longueurs d'ondes inférieures à 405 nm. Ainsi, l'irradiance totale est diminuée (à cause du filtre) et vaut 59 $W \cdot m^{-2}$, avec une partie UV (entre 300 et 400 nm) de 0,1 $W \cdot m^{-2}$, soit 0,2% de l'irradiance totale et une partie visible de 59 $W \cdot m^{-2}$, soit 99,8% de l'irradiance totale.

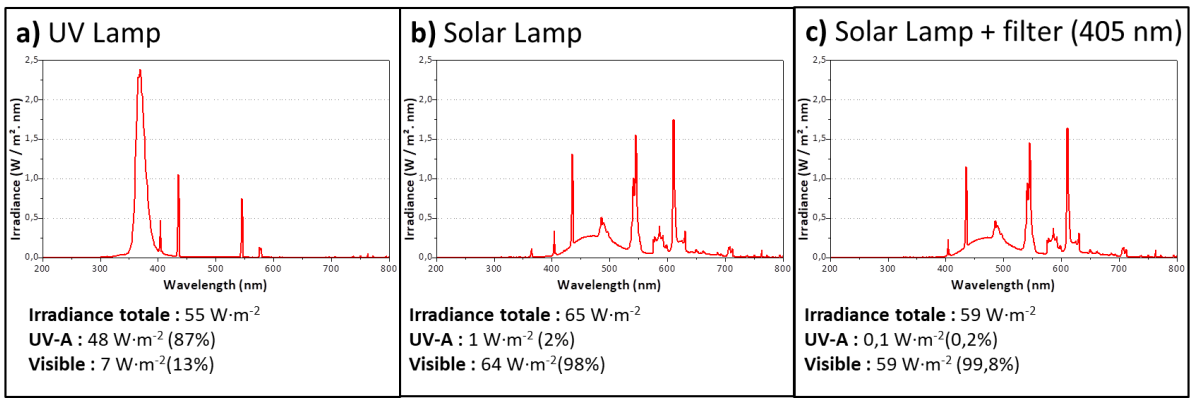


Figure 55 : Spectres d'émission des lampes utilisées pour les tests photocatalytiques en phase gaz vis-à-vis de la photo-oxydation du DES, avec les indications d'irradiance totale, d'irradiance dans la zone spectrale UV-A (300-400 nm) et d'irradiance dans le visible (400-800 nm), à savoir **a)** la lampe UV, **b)** la lampe solaire et **c)** la lampe solaire avec un filtre (λ > 405 nm).

1.3. Déroulement d'un test

Un test photocatalytique se déroule en 3 grandes étapes, représentées sur les **Figure 56a** et **b** :

- ① **L'adsorption du DES dans le noir** : le flux de DES gazeux est mis en contact avec le film LbL sans illumination (dans le noir) après stabilisation préalable sur le by-pass, pour atteindre l'équilibre d'adsorption dans nos conditions réactionnelles. L'adsorption peut se produire au sein du film LbL, mais également sur les parois internes du réacteur, bien que cette contribution soit faible (grâce au Téflon® les recouvrant). Cette phase est accompagnée d'une chute de la concentration en DES, qui revient ensuite à une valeur d'équilibre proche de la concentration initiale. Cette étape permet notamment de discriminer l'adsorption du film de son activité photocatalytique.
- ② **Illumination du film actif** : une fois l'équilibre d'adsorption atteint, la lampe est allumée. Nous définissons ce moment comme le temps t = 0. Une partie du DES est photo-oxydée et des produits d'oxydation (totale ou partielle) apparaissent. L'évolution quantitative du DES et des produits de réaction est alors suivie en fonction de la durée d'irradiation sous flux continu de DES. Typiquement, la durée caractéristique d'un test est d'environ 4 heures. Cette durée a été

choisie car elle couvre les contraintes du cahier des charges de la DGA (soit une exposition continue à l'agent chimique pendant 3 heures). De même, la concentration initiale en DES est volontairement choisie à ≈ 500 ppmv, ce qui correspond à un peu plus du double du cahier des charges (1 $g \cdot m^{-3}$, soit 200 ppmv). Nous avons choisi volontairement des conditions de tests plus sévères aussi bien au niveau de la durée d'irradiation que de la concentration en contaminant. Notons, que l'équilibre d'adsorption/désorption sous irradiation lumineuse n'est certainement pas le même que dans le noir, ceci en raison de la modification de la chimie de surface de TiO_2 activé. Ainsi, la concentration initiale en DES, sous irradiation, peut être légèrement différente de celle mesurée avant d'allumer la lampe, le temps d'atteindre le nouvel équilibre. L'utilisation d'un système d'analyse de type GC-MS ne nous permet de suivre l'évolution de la concentration en réactif (DES) et en produits de réaction que toutes les 5 minutes environ, ce qui est un temps relativement long, rendant cet effet difficilement discernable. Néanmoins, nous supposons que cet effet est négligeable comparé aux variations de concentrations dues aux réactions photocatalytiques.

- ③ **Après test, vérification de la concentration en DES** : la lampe est éteinte et le flux de DES revient à une concentration proche de la concentration initiale. Ceci permet d'extrapoler la concentration de DES traversant le réacteur durant toute la phase d'irradiation et ainsi de déterminer la quantité de DES photo-oxydée durant un test (**Figure 56b** et **c**).

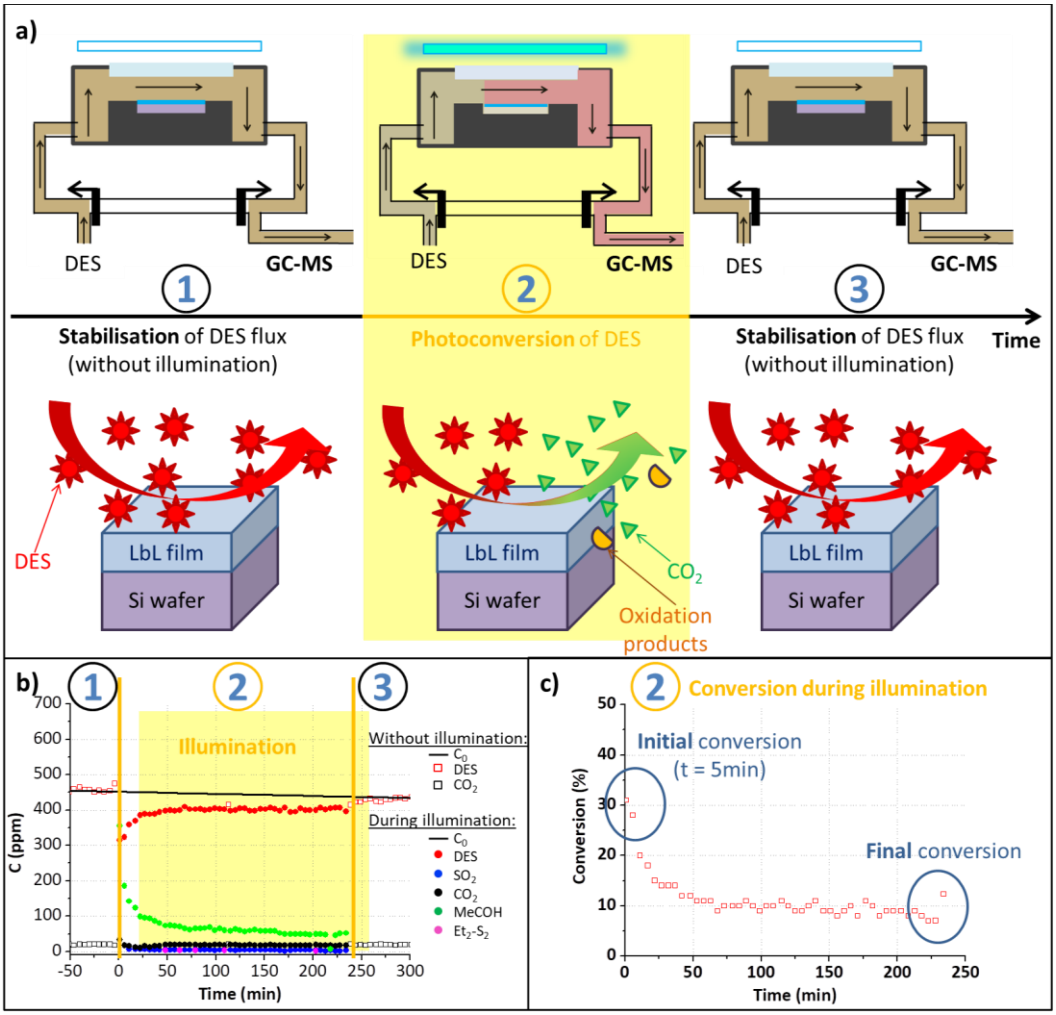


Figure 56 : **a)** Représentation schématique du déroulement d'un test photocatalytique vis-à-vis de la photo-oxydation du DES en phase gaz, **b)** exemple de courbes représentant les concentrations de DES et de produits d'oxydation (totale et partielle) en fonction du temps, pour un film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$, **c)** la courbe de conversion correspondant à ce test.

1.4. Les grandeurs caractéristiques d'évaluation des performances photocatalytiques

Afin de comparer les propriétés photocatalytiques des différents matériaux et films élaborés, 6 grandeurs caractéristiques ont été calculées.

1.4.1. La conversion totale (%)

Cette donnée correspond au **pourcentage de DES ayant réagi chimiquement pour former d'autres espèces**. Pour cela, la concentration de DES initiale à l'entrée du réacteur, C_0, est estimée à partir d'une régression linéaire entre les mesures de concentration réalisées dans le noir avant et après test photocatalytique (phase 1 et 3 de la **Figure 56b**). Ainsi, la variation de concentration initiale de DES au cours du temps est prise en compte (due à des légers changements de température). La concentration en DES mesurée lors de la phase d'irradiation (phase 2 de la **Figure 56b**) correspond à la concentration en DES en sortie de réacteur C_{out} qui n'a pas été photo-oxydée par le matériau ou le film actif. Ainsi, le pourcentage de conversion est calculé d'après l'**Équation 11**.

$$Conversion\ (\%) = \frac{C_0 - C_{out}}{C_0} * 100 \qquad \text{Équation 11}$$

Ainsi, nous avons pu déterminer la **conversion initiale** (conversion maximale après allumage de la lampe) et la **conversion finale** (après une durée standard d'irradiation de 4 heures).

1.4.2. La quantité de DES éliminée (mg) durant le test

Cette mesure permet de déterminer la quantité de DES photo-oxydée durant la phase d'irradiation (phase ② de la **Figure 57**). Ce calcul utilise également les données de C_0 et C_{out} : la quantité de DES photo-oxydée correspond donc à l'aire entre ces deux courbes, calculée par la méthode des trapèzes.

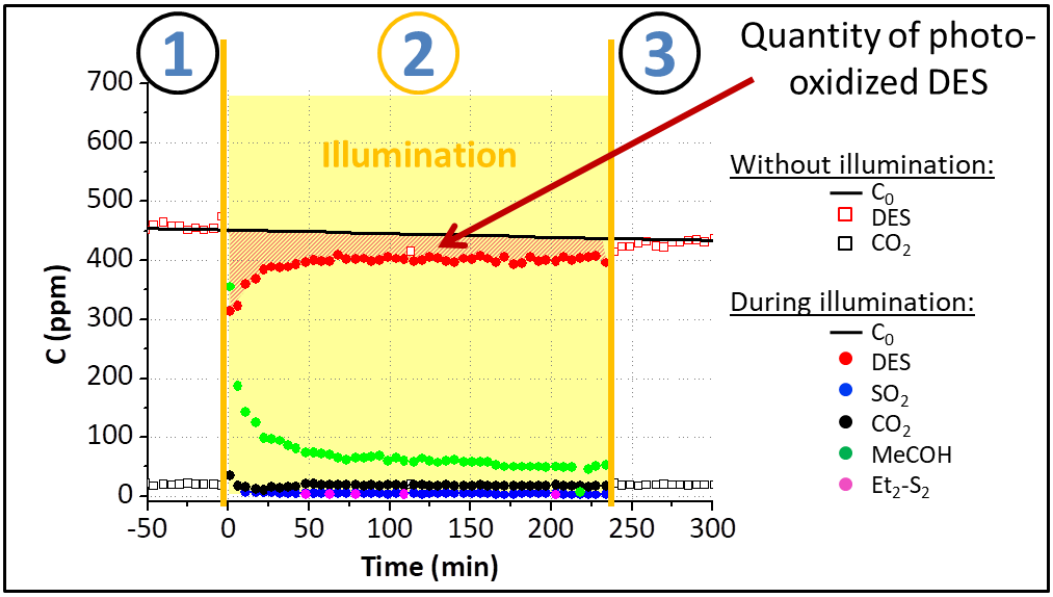


Figure 57 : Courbe représentant les concentrations de DES et de produits d'oxydation (totale et partielle) en fonction du temps, pour un film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$, avec indication de la quantité de DES photo-oxydée.

Il est également possible de déterminer la quantité de produits de réaction, correspondant aussi à l'aire sous la courbe donnant l'évolution de chaque produit de réaction.

1.4.3. La vitesse d'élimination du DES (10^{-3} mg DES / min · mg TiO_2)

Afin de pouvoir comparer l'activité photocatalytique des films et matériaux, nous avons souhaité normaliser les différents résultats, selon l'**Équation 12**.

$$Vitesse\ d'élimination\ du\ DES\ \left(\frac{10^{-3}\ \text{mg DES}}{\text{min} * \text{mg TiO}_2}\right) = 10^{-3}\ \frac{m(DES)_{éliminé}}{Durée\ d'irradiation * m(TiO_2)}$$

Équation 12

1.4.4. La sélectivité en produits de réaction

Ce calcul correspond au pourcentage de produit *i* formé parmi l'ensemble des produits de réaction (**Équation 13**).

$$Sélectivité\ de\ i\ (\%) = 100 * \frac{n(i)_{formé}}{\sum_k n(k)_{formé}}$$

Équation 13

Dans le cas de la photo-oxydation du DES sous irradiation UV-A dans nos conditions de tests, l'ensemble des produits de réaction en phase gaz est détecté par le système d'analyse (GC-MS). Les produits de réaction formés détectés en phase gaz sont principalement de l'acéthaldéhyde (MeCOH), mais aussi le dioxyde de soufre (SO_2), le dioxyde de carbone (CO_2) et de diéthylsulfure (Et_2-S_2) en plus faibles quantités. Des sulfates, correspondant au degré d'oxydation ultime du soufre, sont également formés, mais qui restent à la surface des films (tout comme certaines molécules organosoufrées ou SO_2 qui restent adsorbées sur la surface). Nous ne pouvons donc pas les quantifier par GC-MS. Néanmoins, des mesures par analyses chimiques des échantillons dégazés après test nous ont permis d'avoir accès à la quantité de sulfates déposée ou adsorbée dans le film.

Ces produits de réaction peuvent être obtenus par diverses réactions chimiques (détaillées dans le chapitre **Chap. I**, **Figure 16**, en page **51**). Toutefois, notons que d'autres types de réactions chimiques minoritaires (non décrites ici), tels que la photolyse peuvent également se produire. Néanmoins, un test sous irradiation sur un substrat sans revêtement photocatalytique (non présenté ici) a montré que cette contribution était négligeable.

1.4.5. Bilan en carbone et en soufre

Ce calcul permet de déterminer la **quantité totale de carbone ou de soufre déposée ou adsorbée sur l'échantillon**, c'est-à-dire de produits de réactions qui ne se trouvent pas en phase gaz.

- Pour le **bilan en carbone**, cela correspond à la différence entre la quantité initiale de carbone apportée par le DES gazeux et la quantité finale de carbone contenue dans les produits gazeux tels que MeCOH, CO_2 et Et_2-S_2 (**Équation 14**).

$$Carbone\ stocké\ (\%) = 100 * \frac{(4 \cdot n(DES)) - (n(CO_2) + 2 \cdot n(MeCOH) + 4 \cdot n(Et_2S_2))}{4 \cdot n(DES)}$$

Équation 14

- Pour le **bilan en soufre**, cette quantité correspond à la différence entre la quantité initiale de soufre apportée par le DES gazeux et la quantité finale de soufre contenue dans les produits gazeux tels que SO_2 et Et_2-S_2 (**Équation 15**).

$$Soufre\ stocké\ (\%) = 100 * \frac{(n(DES)) - (n(SO_2) + 2 \cdot n(Et_2S_2))}{n(DES)}$$

Équation 15

Remarque : On note que le soufre stocké peut provenir à la fois des espèces sulfates déposées, mais également de molécules organosoufrées ou SO_2 adsorbées.

1.4.6. Les rendements quantiques

Le rendement quantique permet de rendre compte de la capacité d'un matériau activé par irradiation (un photocatalyseur) à utiliser les photons émis par la source d'irradiation (dans notre cas, une lampe) ou absorbés par le matériau. On distingue ainsi le rendement quantique global et le rendement quantique efficace. Ces rendements quantiques sont habituellement déterminés pour des solutions et suspensions. Nous avons adapté ces calculs pour des films, nous obtenons alors des rendements quantiques apparents. Nous les noterons simplement rendements quantiques.

Le **rendement quantique global** est déterminé par la relation en **Équation 16**.

$$\eta_{global} = \frac{n*r}{\Phi_{émis}} \qquad \text{Équation 16}$$

Avec

r, la vitesse de réaction (en mol·h^{-1}) (dans notre cas, la vitesse de photo-oxydation du DES)

n, le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction de photo-oxydation du DES. Toutefois, il est difficile de connaître précisément n, étant donné le nombre élevé de réactions possibles pour la dégradation photocatalytique du DES par TiO_2[120,135,137]. Néanmoins, étant donné que l'acétaldéhyde est le principal produit de réaction détecté en phase gaz, et supposant que d'après les mécanismes déjà identifiés dans la littérature (cf. **Chap. I**, **Figure 16**, en page **51**), il y a un seul électron échangé dans la transformation de DES en MeCOH, nous avons fixé *n* à 1.

Φ, le flux de photons émis par la lampe (en mol·h^{-1}) et valant :

$$\Phi_{Emis} = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \left[\frac{P(\lambda)}{E(\lambda)}\right] d\lambda \qquad \text{Équation 17}$$

P(λ), la puissance d'irradiation de la lampe à la longueur d'onde λ (en W) et valant :

$$P(\lambda) = I(\lambda) * S \qquad \text{Équation 18}$$

I(λ), l'intensité de la lampe (en W·m^{-2})

S, la surface illuminée du film (en m^2)

E(λ), l'énergie d'un photon à la longueur d'onde λ (en J·m), calculée à partir de :

$$E(\lambda) = \frac{h*c}{\lambda} \qquad \text{Équation 19}$$

Le **rendement quantique efficace** ne prend en compte que les photons absorbés par le matériau et est déterminé par la relation en **Équation 20**. Ce paramètre permet de considérer les propriétés intrinsèques du photocatalyseur, uniquement en termes d'utilisation des photons absorbés.

$$\eta_{eff} = \frac{n*r}{\Phi_{abs}} \qquad \text{Équation 20}$$

Avec

Φ, le flux de photons absorbé par le film (en mol·h^{-1}) et valant :

$$\Phi_{Abs} = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \left[\frac{P(\lambda)*\left(1-10^{-A(\lambda)}\right)}{E(\lambda)}\right] d\lambda \qquad \text{Équation 21}$$

A, l'absorbance du film LbL à la longueur d'onde λ (en u.a.).

2. Comparaison préliminaire des différents films LbL vis-à-vis de leurs performances de photo-oxydation de DES

2.1. Résultats sous illumination UV-A pour les films LbL de 10LP ou 10QP

Dans un premier temps, les propriétés des différentes architectures LbL, $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$, $PEI(TiO_2/FLG)_{10}$, $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_{10}$ et $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_{10}$ ont été évaluées et comparées pour un même nombre de paires ou de quadripaires de couches, *(ie)* 10 LP et 10 QP.

Les résultats des tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 $mL \cdot min^{-1}$, 50% RH, concentration initiale ≈ 500 ppm) sous illumination UV-A (55 $W \cdot m^{-2}$ dont 48 $W \cdot m^{-2}$ dans la fenêtre spectrale UV-A) sont présentés dans le **Tableau 14**, comparés à ceux obtenus pour un dépôt de TiO_2 réalisé en drop-casting (**a**). En ce qui concerne les ND, trois diamètres de cristallites ont été testés : 4 nm (**d**), 2 nm (**e**) et 50 nm (**f**).

Echantillons	S (cm^2)	C. de TiO_2 surfacique ($g \cdot m^{-2}$)	TiO_2 déposé (mg)	DES éliminé (mg)	Temps d'irradiation (min)	Conv. initiale (%)	Conv. finale (%)	Vitesse d'élimination du DES (10^{-3} mg DES/min·mg TiO_2)
(a) Film de TiO_2 réalisé par drop-cating	-	-	**3,3** ±0,1	**1,5** ± 0,2	**226**	**25** ± 4	**6** ± 1	**2 ± 1**
(b) $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$	**28** ± 0,5	**0,7** ± 0,1	**1,8** ± 0,3	**6,2** ± 0,9	**234**	**31** ± 5	**8** ± 1	**14 ± 2**
(c) $PEI(TiO_2/FLG)_{10}$	**29** ± 0,5	**0,1** ± 0,01	**0,3** ± 0,04	**5,5** ± 0,8	**254**	**13** ± 2	**8** ± 1	**68 ± 10**
(d) $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_{10}$ – 4 nm	**31,5** ± 0,5	**0,9** ± 0,05	**2,8** ± 0,2	**9,1** ± 1,4	**239**	**40** ± 6	**10** ± 1	**14 ± 2**
(e) $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_{10}$ – 2 nm	**23** ± 0,5	**0,9** ± 0,05	**2,1** ± 0,1	**5,2** ± 0,8	**197**	**31** ± 5	**8** ± 1	**13 ± 2**
(f) $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_{10}$ – 50 nm	**28,5** ± 0,5	**0,9** ± 0,05	**2,6** ± 0,2	**5,5** ± 0,8	**223**	**30** ± 5	**8** ± 1	**10 ± 1**
(g) $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_{10}$	**30,5** ± 0,5	**0,4** ± 0,05	**1,2** ±0,2	**3,4** ± 0,5	**173**	**14** ± 2	**6** ± 1	**13 ± 2**

Tableau 14 : Résultats des tests photocatalytiques obtenus sur un dépôt de TiO_2 en drop-casting et sur les films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$, $PEI(TiO_2/FLG)_{10}$, $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_{10}$ et $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_{10}$ vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 $mL \cdot min^{-1}$, 50% RH, C_0 ≈ 500 ppm) sous illumination UV-A (55 $W \cdot m^{-2}$ dont 48 $W \cdot m^{-2}$ dans la fenêtre spectrale UV-A). *S* (cm^2) représente la surface géométrique du film construit sur wafer de silicium et *C.* la concentration.

La première observation repose sur la comparaison des activités photocatalytiques entre le **dépôt de TiO_2 effectué par drop-casting (a) et le film LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ (b).** Ces deux échantillons sont réalisés à partir de la même suspension de TiO_2 (P25 dans de l'eau milliQ à 22 $g \cdot L^{-1}$ et à pH=10,3 ajusté avec TBAOH). Si l'on compare la vitesse d'élimination du DES ramenée à la quantité de TiO_2, l'activité du **film LbL est 7 fois plus importante que celle du dépôt réalisé par drop-casting**. Ceci montre bien l'intérêt de l'architecture LbL dans la réalisation de films ayant des propriétés photocatalytiques. Cette activité améliorée des films LbL peut provenir de divers facteurs :

- **Le contrôle de l'épaisseur des films**, afin d'obtenir un recouvrement complet et régulier du substrat par TiO_2. Cela peut permettre une irradiation et une activation lumineuse plus efficace de l'ensemble des NP de TiO_2, en limitant considérablement les zones dépourvues de TiO_2 et les zones plus ombragées (dues à des épaisseurs de film trop importantes). Ainsi, ce type d'architecture induit par la construction LbL peut favoriser un éclairement plus optimal de TiO_2.

- **Une porosité accrue des films LbL**, comme le montre les caractérisations MEB et les mesures de surfaces spécifiques en BET au krypton (**Chap2.-III**), comparée à la porosité de films plus denses. Le résultat peut conduire à un rapport *« surface de TiO_2 éclairée / Volume de TiO_2 »* largement amélioré, tout en considérant une très bonne accessibilité aux réactifs gazeux.

La seconde observation porte sur l'impact des nanostructures carbonées au sein des films LbL. En effet, la présence de FLG dans **le film LbL PEI(TiO_2/FLG)$_{10}$ améliore les vitesses de réaction du film (c) d'un facteur presque 5, comparé au film LbL de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ (b) et d'un facteur 34 par rapport au dépôt de TiO_2 réalisé par drop-casting (a)**. Ce film associant TiO_2 et FLG est celui qui présente les meilleures activités photocatalytiques en terme de vitesse de réaction (ou d'élimination du DES). Afin de mieux comprendre ces observations et cette amélioration des performances, différentes investigations ont été menées, présentées dans la **partie 3** (à partir de la page **124**).

Par contre, la présence de ND ou de AC au sein des films **PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_{10}$ (d, e et f) ou PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_{10}$ (g) n'améliore pas les propriétés photocatalytiques des films,** comparées au film de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ (**b**). Toutefois, par rapport au dépôt de TiO_2 réalisé par drop-casting (**a**), les films à base de ND et AC présentent une amélioration de la vitesse d'élimination du DES d'un facteur 7 (pour des ND de 4 nm (**d**)), d'un facteur 6,5 (pour des ND de 2 nm (**e**)), d'un facteur 5 (pour des ND de 50 nm (**f**)) et d'un facteur 6,5 pour les films à base de AC (**g**). Ce facteur est similaire à celui relevé pour la comparaison entre un film PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ et le dépôt de TiO_2 fait par drop casting (facteur de 7). Ainsi, cette amélioration est majoritairement due à la structuration spécifique du film par assemblage LbL et non pas à l'ajout de ND ou de AC. De plus, il est possible de remarquer que la taille des ND n'influe que peu sur l'activité photocatalytique des films LbL associés, les ND de tailles 50 nm conduisant au résultat le moins bon.

Notons que dans chacune des expériences mentionnées, une majorité de MeCOH est formée (supérieur à 95 %) et très peu de SO_2, de Et_2-S_2 et de CO_2 sont détectés. La sélectivité ne varie pas avec le type de film.

2.2. Résultats sous illumination solaire et visible

Les tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 mL·min^{-1}, 50% RH, C_0 ≈ 500 ppm) sous illumination solaire et visible (λ > 405 nm) ont été effectués pour les films PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$, PEI(TiO_2/PDDA)$_{75}$, PEI(TiO_2/FLG)$_{75}$, PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_{10}$ et PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_{10}$ avec des ND de 4 nm de diamètre.

Il s'avère que dans nos conditions de test, les films de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ ne présentent aucune activité sous illumination visible et une activité très faible sous illumination solaire, ceci quelle que soit leur épaisseur. La concentration de DES durant les tests ne varie quasiment pas et aucun produit de réaction n'est observé. En ce qui concerne les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$, nous n'avons détecté aucune conversion de DES pour les tests sous illumination visible. Sous illumination solaire, une très faible quantité de produit d'oxydation partielle (acétaldéhyde), difficilement quantifiable (quelques ppm), est observée. De même, la partie de DES convertie durant ce test est très difficilement discernable avec les erreurs de mesures inhérentes à ce test.

Etant donné que les films LbL contenant FLG présentent les meilleurs activités parmi les différentes nanostructures carbonées testées photocatalytiquement, une étude plus approfondie concernant l'influence de l'épaisseur des films a été réalisée avec ces films, en comparaison avec les films de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_n$.

3. Corrélation activité photocatalytique – épaisseur des films LbL

3.1. Films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$

3.1.1. Caractérisations en fonction de l'épaisseur

Afin de mesurer l'impact de l'épaisseur sur l'activité photocatalytique des films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, plusieurs films ont été élaborés sur wafer de silicium avec un nombre de paires de couches variable, soit 5, 10, 20, 30, 50, 75 et 100 LP, comme le montre la **Figure 58**. Le changement de couleur est dû à la diffusion de la lumière par les nanoparticules de TiO_2 présentes sur le wafer de silicium, dont les quantités varient avec le nombre de LP. Comme l'élaboration de ces films est très consommatrice en temps, un robot de trempage conçu antérieurement à l'ICS a été employé (voir **Annexe 3** (p. **vi**)).

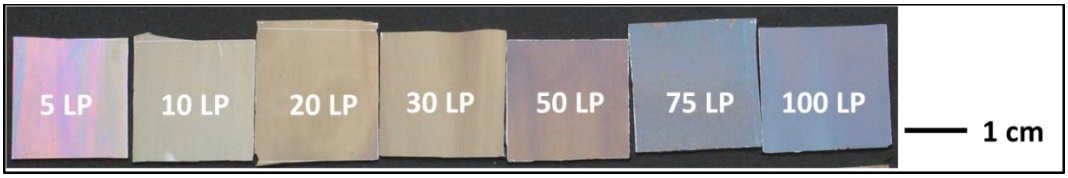


Figure 58 : Films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ élaborés sur wafer de silicium

Caractérisations par MEB

La surface des films a été caractérisée par MEB. Sur la **Figure 59**, les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ de 5, 20, 50 et 100 LP sont présentés, à faible grandissement et de profil. Les clichés nous permettent de mettre en évidence des surfaces bien couvertes et assez lisses (à l'échelle de l'observation), avec une épaisseur régulière. Néanmoins, pour le film avec 5 LP, cette épaisseur est plus difficilement mesurable et moins régulière que pour les autres films. A partir de ces images, il est possible de mesurer l'épaisseur des films, ce qui a été réalisé dans le prochain paragraphe.

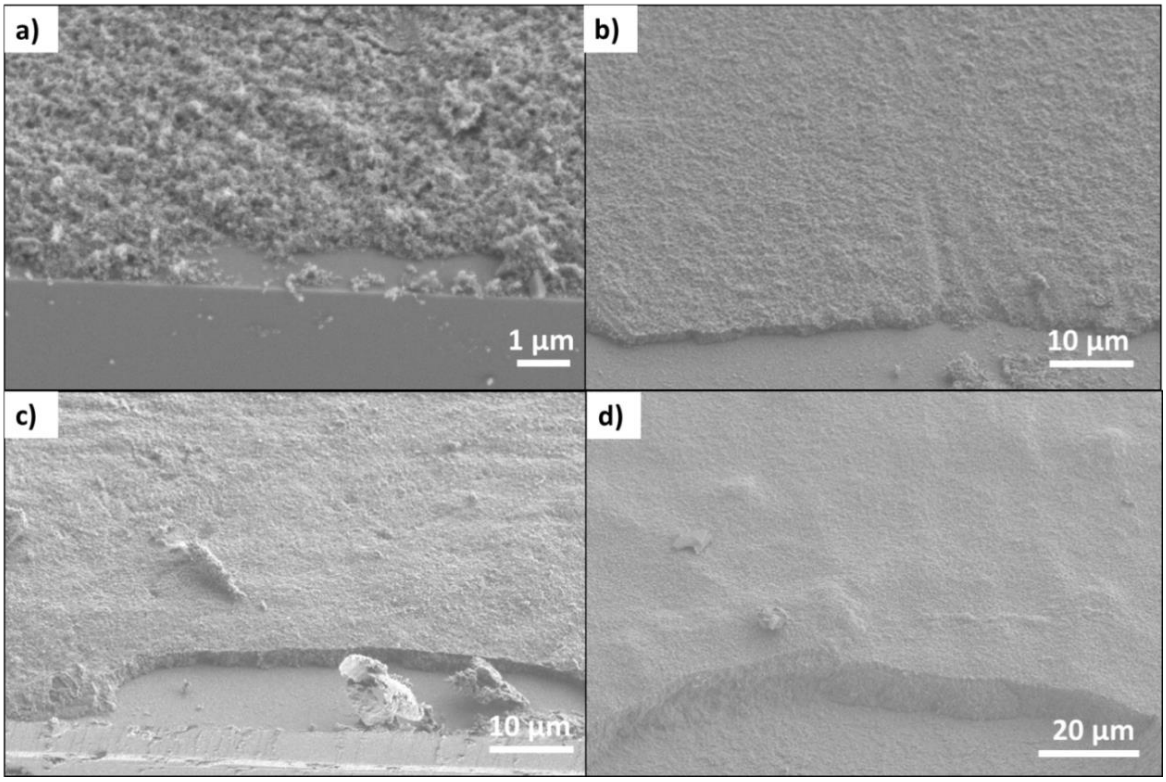


Figure 59 : Images MEB de surfaces des films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ avec *n* valant : **a)** 5 LP, **b**) 20 LP, **c)** 50 LP et **d)** 100 LP.

L'épaisseur des films a été évaluée par mesure directe de la tranche du film par MEB (vue de profil), visible en **Figure 60**. Pour ce faire, l'échantillon est placé avec une inclinaison de 45°. Par mesure directe de la tranche sur les images MEB, nous avons accès à l'épaisseur avec un facteur multiplicatif de cos(45°). Ainsi, pour accéder à la valeur réelle de l'épaisseur, les mesures sont divisées par $\sqrt{2}$. Ce sont ces valeurs qui sont indiquées sur la **Figure 60**.

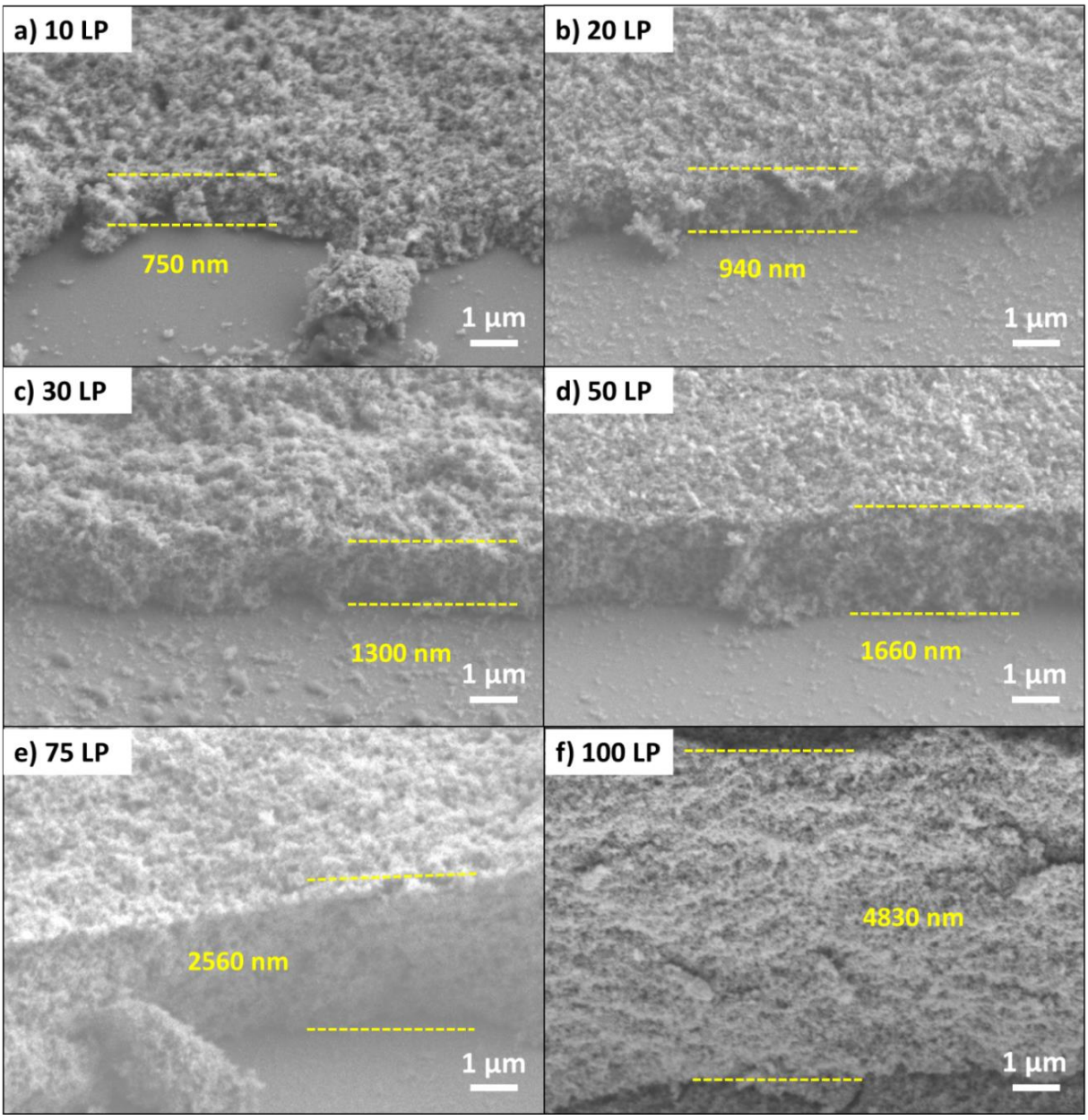


Figure 60 : Images MEB de profil (à 45°) des films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ avec *n* valant : **a)** 10 LP, **b)** 20 LP, **c)** 30 LP, **d)** 50 LP, **e)** 75 LP et **f)** 100 LP.

Il est aussi possible de remarquer que les films restent poreux, même pour des épaisseurs plus importantes. Ces propriétés devraient permettre un bon passage du contaminant (liquide ou gazeux) et une bonne accessibilité aux sites actifs, en minimisant les problèmes de limitation diffusionnelles.

Caractérisations par ellipsométrie

L'épaisseur des films a également été évaluée par ellipsométrie (jusqu'à 10 LP). Ce type de mesure n'a pas été réalisé au-delà de 10 LP, en raison d'une absence de réflexion de la lumière pour des films plus épais, rendant ces mesures difficilement réalisables. Ces mesures sont regroupées avec celles de l'épaisseur de la tranche du film, effectuées par MEB (vue de profil en **Figure 61**), qui ont pu être réalisées entre 10 LP et 100 LP.

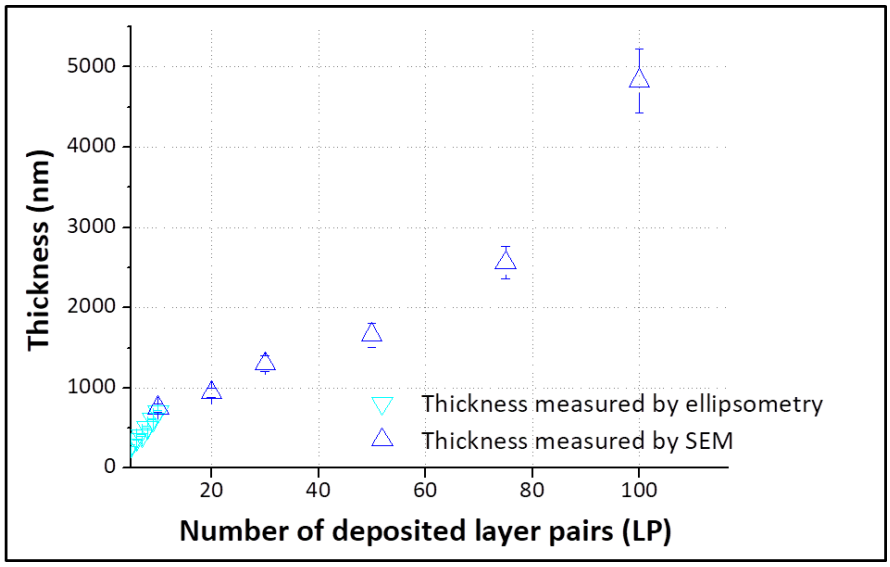


Figure 61 : Evaluation de l'épaisseur des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ par mesures ellipsométriques (▽) et par mesures de la tranche en MEB (△).

Ainsi, l'épaisseur du film croit régulièrement avec le nombre de paires de couches. Il y a toutefois une différence de pente entre les épaisseurs mesurées avant et après 10 LP (uniquement réalisées par MEB) : l'évolution de la croissance du film peut sans doute varier avec l'épaisseur du film ou encore en raison de changements de température ou d'humidité. En effet, l'élaboration des films a pris plus d'un mois avec le robot, qui travaillait jour et nuit, ce qui peut conduire à des variations de température, par exemple. Ces observations peuvent également provenir tout simplement d'un changement de technique de caractérisation entre l'ellipsométrie et le MEB (les sources d'erreurs sont alors différentes). Cela peut être également dû à un changement de technique de caractérisation (les sources d'erreurs sont alors différentes). Enfin, il se peut également que les NP de TiO_2 (d'environ 25 nm de diamètre) ne se déposent pas en couches parfaitement structurées, avec des modes de croissances qui évoluent et/ou que des réarrangements se produisent en augmentant l'épaisseur du film. Toutefois, cette observation n'est pas bloquante pour la suite de notre étude.

Caractérisations par mesure de l'absorbance

Nous nous intéressons ici à l'absorbance des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ en fonction du nombre de LP déposées. Cette étude a déjà été présentée dans le **Chap. II**, page **100** sur la **Figure 46a** et est rappelée ici sur la **Figure 62a**. Cette figure présente l'absorbance des films sur la gamme d'irradiation allant de 200 à 800 nm. Néanmoins, des analyses plus détaillées et complémentaires sont représentéessur la **Figure 62b** par la détermination des absorbances aux longueurs d'onde de 300 nm, 350 nm, 370 nm, 390 nm, 400 nm, 420 nm et 450 nm. Etant donné que les spectres d'émission de la lampe utilisée pour l'activation sous irradiation UV-A (spectre en **Figure 55a**) présente un maximum centré vers 370 nm, l'insert de la **Figure 62a** représente l'évolution de l'absorbance à cette longueur d'onde, en fonction du nombre de LP.

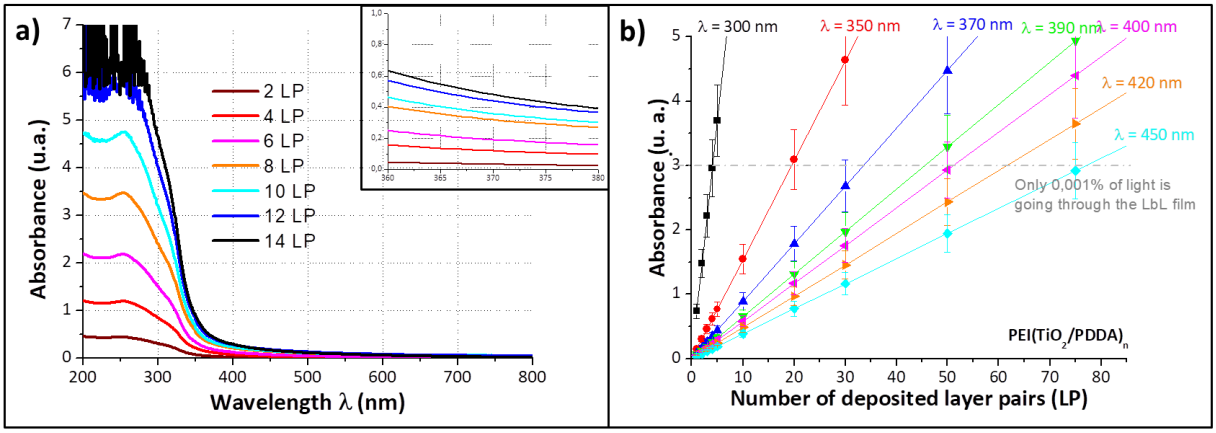


Figure 62 : **a)** Mesures prises par spectroscopie UV-Visible présentant l'absorbance des films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ entre 200 et 800 nm après chaque dépôt de LP, avec un focus autour de 370 nm (insert). Bien que les mesures d'absorbances soient supérieures à 1, les résultats n'en restent pas moins corrects, grâce à des corrections effectuées automatiquement par l'appareil de mesure, **b)** extrapolations de l'absorbance des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ en fonction du nombre de paires de couches à différentes longueurs d'onde, obtenues à partir de l'absorbance moyenne par LP (mesurée et représentée en a)).

Il faut noter que la fonctionnalisation des lamelles ayant été faite par trempage, nous avons une construction des films sur les deux faces. Par conséquent, pour chaque LP déposée, on mesure l'absorbance résultant du dépôt de 2LP (contrairement aux mesures par MEB et par ellipsométrie).

D'après ces mesures, il est observé que l'absorbance des films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ croît avec le nombre de LP (soit avec l'épaisseur des films). Après 12 LP déposées, le signal obtenu est saturé pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. En ce qui concerne l'absorbance maximale à 370 nm et aux autres longueurs d'onde supérieures, elle continue à augmenter. Le calcul du flux photonique absorbé par les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ a permis de mettre en évidence un flux de photons qui croit régulièrement avec l'épaisseur des films, que ce soit sur l'ensemble du spectre (200-800 nm, **Figure 63a**) ou à 370 nm (**Figure 63b**). Toutefois, en prenant en compte l'absorbance moyenne due à chaque dépôt de LP en fonction des différentes longueurs d'ondes (voir la **Figure 62b**), on peut considérer que la quantité infime de lumière (soit 1 millième de la quantité initiale) qui traverse le film pour une absorbance de 3 (ligne grise en pointillé) n'est pas suffisante pour activer TiO_2 en profondeur au-delà de 30 LP (principalement à la longueur d'onde d'excitation de TiO_2, à 370 nm).

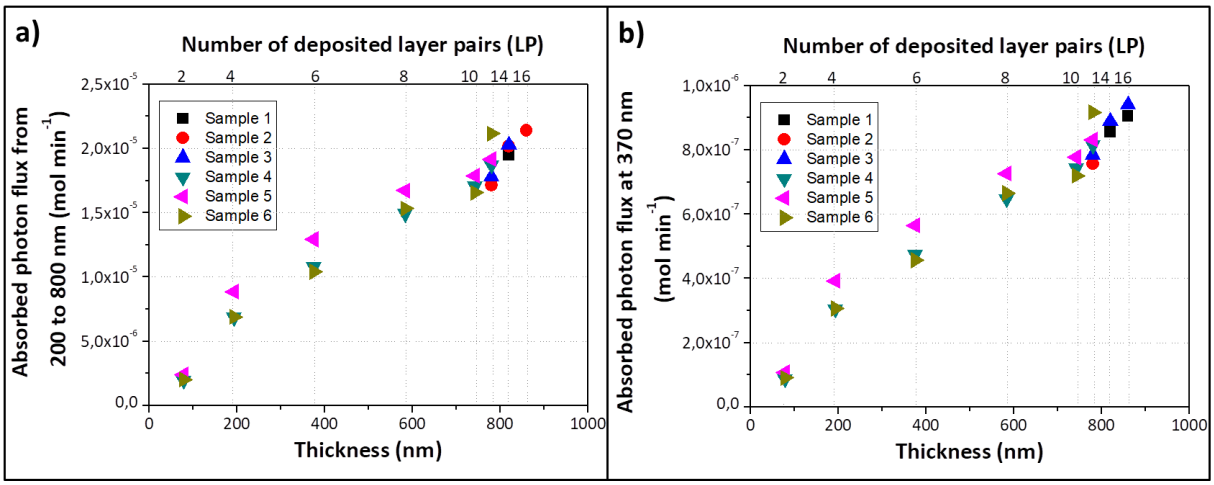


Figure 63 : Flux photonique absorbé par les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ irradiés par la lampe UV-A (présentée en Figure 55a), pour **a)** l'ensemble du spectre (200-800 nm) et **b)** pour la longueur d'onde de 370 nm. Les mesures ont été répétées sur 6 échantillons différents.

3.1.2. Photo-oxydation du DES sous irradiation UV-A

Les différents films LbL avec des épaisseurs variant entre 5 LP et 100 LP ont ensuite été testés en photocatalyse, vis-à-vis de la photo-oxydation du DES sous illumination UV-A dans les conditions de tests standards. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 15**.

Dans ce tableau, nous observons que la **quantité de DES photo-oxydée augmente avec le nombre de LP** (autrement dit, avec l'épaisseur des films) pour se stabiliser au-delà de 75 LP. De plus**, plus les films sont épais, plus les conversions initiales et finales sont importantes** et se stabilisent aussi vers 75 LP. Ceci est cohérent avec le fait que plus les films sont épais, plus ils contiennent de TiO_2, et donc plus le film est potentiellement actif (jusqu'à une épaisseur limite). Toutefois, lorsque les vitesses d'élimination du DES sont comparées, la valeur maximale est atteinte pour le film **$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ avec $14 \cdot 10^{-3}$ mg DES photo-oxydé par minute et par mg de TiO_2**. Cette évolution signifie que les nanoparticules de TiO_2 ne sont pas vraiment utilisées aussi efficacement dans les films d'épaisseurs supérieures à 10 LP (750 nm). Par exemple, le meilleur film avec 10 LP (soit 1,8 mg de TiO_2) et possédant une épaisseur de 750 nm convertit 6,2 mg de DES en 234 minutes d'illumination. Le film avec 100 LP contient environ 18 fois plus de TiO_2. Si TiO_2 était utilisé de manière aussi efficace dans les deux films, il devrait y avoir 18 fois plus de DES photo-oxydé, soit 113 mg de DES éliminé. Or, seulement 32,2 mg de DES initial sont photo-oxydés par le film avec 100 LP en 220 minutes, soit environ 3,5 fois moins que la valeur maximale attendue. Enfin, la vitesse d'élimination du DES semble stagner au-delà de 30 LP, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a plus d'activation lumineuse suffisante de TiO_2 à 370 nm au-delà de cette épaisseur (environ 1300 nm), comme le montrait déjà l'extrapolation de la **Figure 62b**.

Echantillons	S (cm^2)	C. de TiO_2 surfacique ($g \cdot m^{-2}$)	TiO_2 déposé (mg)	Epaisseur (nm)	DES éliminé (mg)	Temps d'irradiation (min)	Conv. Initiale (%)	Conv. Finale (%)	Vitesse d'élimination du DES (10^{-3} mg DES/min·mg TiO_2)
(a) 5 LP	**36,5** ± 0,5	**0,4** ± 0,1	**1,4** ± 0,2	**280** ± 10	**3,6** ± 0,5	**223**	**15** ± 2	**7** ± 1	**12 ± 2**
(b) 10 LP	**28** ± 0,5	**0,7** ± 0,1	**1,8** ± 0,3	**750** ± 50	**6,2** ± 0,9	**234**	**31** ± 5	**8** ± 1	**14 ± 2**
(c) 20 LP	**30** ± 0,5	**1,9** ± 0,2	**5,7** ± 0,8	**940** ± 60	**15,3** ± 2,3	**239**	**55** ± 8	**18** ± 3	**11 ± 2**
(d) 30 LP	**34,5** ± 0,5	**2,4** ± 0,2	**8,2** ± 1,1	**1300** ± 100	**24,3** ± 3,6	**239**	**79** ± 12	**23** ± 3	**12 ± 2**
(e) 50 LP	**32** ± 0,5	**5,9** ± 0,6	**18,9** ± 2,8	**1660** ± 150	**28,8** ± 4,3	**244**	**86** ± 13	**30** ± 5	**6 ± 1**
(f) 75 LP	**29** ± 0,5	**13,5** ± 1,3	**39,1** ± 5,6	**2560** ± 200	**32,4** ± 4.8	**248**	**87** ± 13	**31** ± 5	**3 ± 1**
(g) 100 LP	**27** ± 0,5	**12,2** ± 1,2	**32,9** ± 4,7	**4830** ± 400	**32,2** ± 4,8	**219**	**86** ± 13	**35** ± 5	**4 ± 1**

Tableau 15: Résultats des tests photocatalytiques des films $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 $mL \cdot min^{-1}$, 50% RH, $C_0 \approx 500$ ppm) sous illumination UV-A (55 $W \cdot m^{-2}$ dont 48 $W \cdot m^{-2}$ dans la fenêtre spectrale UV-A). *S* (cm^2) représente la surface géométrique du film construit sur wafer de silicium et *C.* la concentration.

Ces résultats peuvent provenir soit *(i)* de **différences de diffusion** du contaminant gazeux ou des produits d'oxydation au sein du film: plus le film est épais, plus les phénomènes de limitations diffusionnelles contribuent négativement à l'activité photocatalytique, autant pour l'accessibilité des

réactifs que pour l'évacuation des produits de réaction. Une autre explication peut reposer sur *(ii)* des **phénomènes d'écrantage de la lumière**, augmentant potentiellement avec l'épaisseur des films (**Figure 64**). En effet, l'évolution du flux de photons absorbés (**Figure 63**) n'ayant pas été mesurée au-delà de 850 nm d'épaisseur ne nous permet malheureusement pas de confirmer cette seconde hypothèse. Toutefois l'extrapolation de l'absorbance des films à 370 nm (**Figure 62b**) peut nous permettre d'estimer que cette hypothèse est bien envisageable.

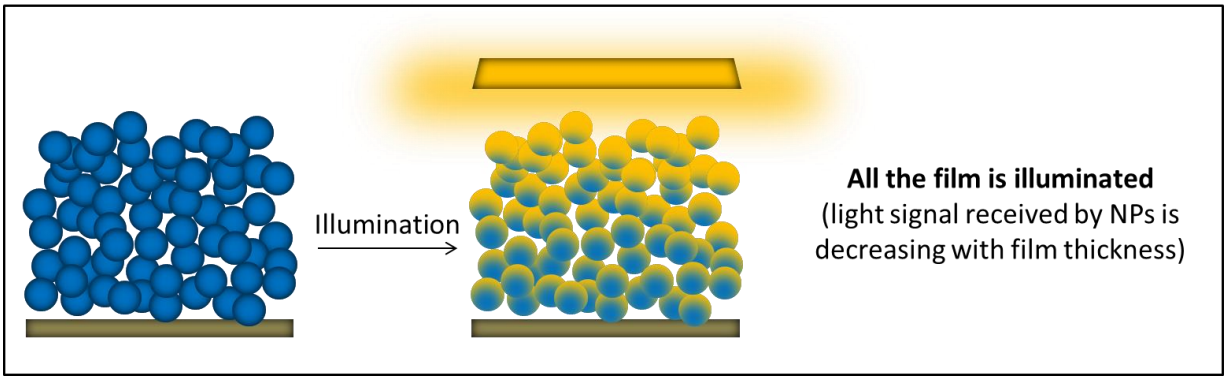


Figure 64 : Schéma représentant l'illumination d'un film LbL, avec l'écrantage de la lumière pour TiO_2 profond. Par soucis de représentation, le PDDA entourant les NP de TiO_2 n'est pas représenté ici.

3.1.3. Mesures de TRMC

Des mesures de *Time Resolved Microwave* Conductivity (**TRMC**) ont été conduites au laboratoire de Chimie-Physique d'Orsay (LCP, UMR 8000), en collaboration avec le Pr. Colbeau-Justin. Le principe et le protocole de test sont décrits en **Annexe 4** (p. **xv**). Les mesures ont été effectuées sous pulses laser à 350 nm sur les films LbL PEI$(TiO_2/PDDA)_n$ et PEI$(TiO_2/FLG)_n$ avec des nombres de LP variables, allant de 10 à 100 LP. Cette étude, qui repose sur le suivi des électrons mobiles dans le matériau grâce à des mesures de conductivité micro-ondes, a pour but de mettre en évidence à la fois la quantité d'électrons photogénérés suite à un pulse (maximum du signal) et leur cinétique de disparition (décroissance du signal) due à leur perte de mobilité. En effet, après génération des électrons, leur durée de vie est limitée. Une décroissance du signal TRMC, dû à la perte de mobilité des électrons, peut correspondre à plusieurs phénomènes : les électrons peuvent se recombiner avec les lacunes électroniques ou être piégés dans le matériau.

D'après la **Figure 65**, on peut noter plusieurs observations. Tout d'abord, **les films LbL PEI$(TiO_2/PDDA)_n$ conduisent à des intensités de signal très élevées**, sachant qu'il a fallu atténuer l'intensité du signal avec un filtre de densité neutre ND = 1. Dans ce cas, le filtre ne laisse passer que 10% du signal initial (voir **Équation 22** et **Équation 23**).

$$D = -\log_{10} T \leftrightarrow T = 10^{-D} \qquad \text{Équation 22}$$

$$Pour\ D = 1\ alors\ T = 10^{-1} = 0{,}1 \qquad \text{Équation 23}$$

Avec *D,* la densité optique du milieu et *T*, la transmittance du signal à travers le milieu.

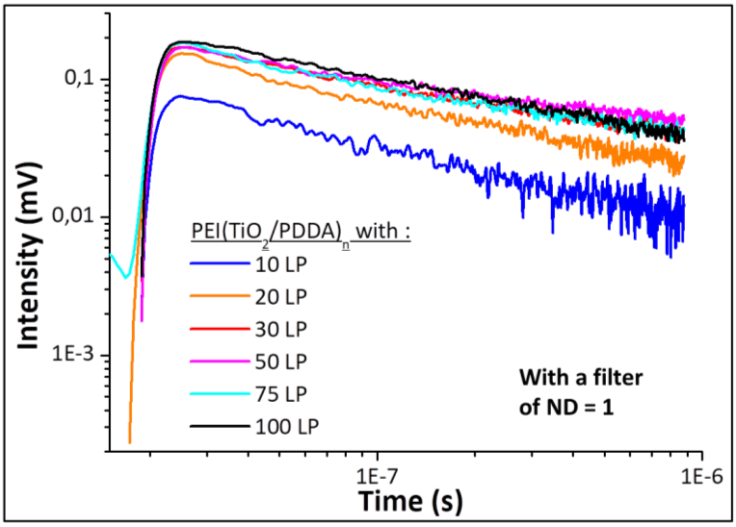


Figure 65 : Mesures de TRMC avec un filtre de densité neutre ND=1, à la longueur d'onde d'excitation laser de λ = 350 nm, avec une densité d'énergie reçue au niveau de l'échantillon de 1,7 mJ·cm^{-2} sur des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ avec différents nombres de LP.

Apport de l'assemblage LbL

Afin de comprendre l'origine de ce signal très élevé, des mesures sur des échantillons de référence (obtenus par drop-casting ainsi que par grattage des films LbL et par grattage des dépôts réalisés par drop-casting conduisant à des poudres) ont également été effectuées et sont présentées sur la **Figure 66**. Etant donné que seuls les signaux issus de matériaux de forme similaire sont comparables, il faut analyser séparément les dépôts réalisés par drop-casting entre-eux (**Figure 66a**) et les poudres grattées entre-elles (**Figure 66b**). Pour les mesures relatives aux dépôts réalisés par drop-casting (**Figure 66a**), seul le dépôt de la suspension de TiO_2 servant à élaborer les films LbL (pH = 10,3 ajusté avec TBAOH, à 22 g·L^{-1}) conduit à un signal, toutefois bien moins important que celui obtenu pour les films LbL (les mesures sont prises ici sans filtre). Les polymères PEI et PDDA et la lamelle ne produisent que peu de signal, voir aucun. Ainsi, **seul TiO_2 est responsable de la photogénération d'électrons**. Toutefois, ceci n'explique pas pourquoi les signaux obtenus pour les films LbL sont si importants.

Au sujet des mesures effectuées sur poudres (grattées à partir de films LbL et grattées à partir de dépôts réalisés par drop-casting, **Figure 66b**), le signal le plus élevé est obtenu pour l'échantillon de poudre usuelle de référence de TiO_2 - P25 (sans traitement). La poudre obtenue après abrasion d'un dépôt mis en œuvre par drop-casting des suspensions de TiO_2 servant à élaborer les films LbL (pH = 10,3 ajusté avec TBAOH à 22 g·L^{-1}) conduit à un signal un peu moins important. Le **TBAOH aurait une légère influence néfaste** sur la photogénération d'électrons. Néanmoins, la décroissance moins lente du signal pourrait être attribuée à un piégeage des électrons par le TBAOH. De plus, les poudres récupérées après abrasion des différents films LbL (PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$) conduisent à des signaux très faibles (sans filtre), voire inexistants, très loin des signaux obtenus (en présence d'un filtre) pour les films LbL élaborés sur lamelle (**Figure 65**). Lorsque les films LbL sont grattés (afin de récupérer la poudre), la structuration, la porosité ou encore l'organisation apportée par la méthode de fonctionnalisation LbL semblent être perdues. En effet, la diffusion de la lumière n'est pas la même dans une poudre et dans un film poreux organisé, ce qui peut conduire à ces différences observées.

Cette observation montre toute l'**importance de la structuration LbL dans la photogénération et dans la dynamique des porteurs de charges**. Dans cet assemblage LbL, il faut également noter l'influence possible du polymère PDDA entourant les NP de TiO_2, notamment au niveau des cinétiques de recombinaison des charges et du mouillage de TiO_2 qui peut être différent en présence de PDDA, et ainsi engendrer des changements de constante diélectrique et pourquoi pas de légères variation des positions énergétiques des BV et BC de TiO_2 [259].

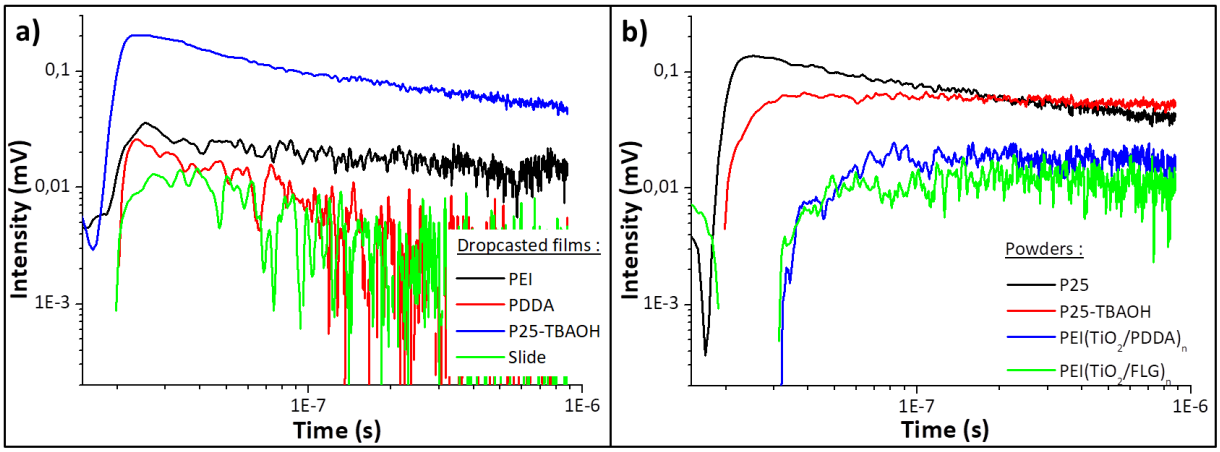


Figure 66 : Mesures de TRMC à la longueur d'onde d'excitation laser de λ = 350 nm, une densité d'énergie reçue au niveau de l'échantillon de 1,7 mJ·cm^{-2} sur **a)** des dépôts réalisés en drop-casting (sur lamelle de verre) de PEI, de PDDA, d'une suspension de TiO_2 utilisée pour la construction des films LbL (pH = 10,3 ajusté avec TBAOH à 22 g·L^{-1}) et d'une lamelle non couverte ; **b)** de poudres de P25, obtenues après abrasion d'un dépôt réalisé par drop-casting de suspensions de TiO_2 utilisées pour la construction des films LbL (pH = 10,3 ajusté avec TBAOH à 22 g·L^{-1}), de poudres obtenues après avoir frotté un film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et de poudres obtenues après avoir frotté un film LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$

Impact du nombre de LP sur la quantité et la cinétique des porteurs de charges

Toujours sur la **Figure 65**, il est possible de se rendre compte que la quantité d'électrons photogénérés après les pulses laser (valeur la plus élevée du signal) est maximale à partir de 30 LP. Ceci signifie que pour des films possédant **plus de 30 LP (soit 1300 nm), il n'y a pas davantage d'électrons photogénérés** au sein du film sous irradiation à 350 nm. Rappelons que la durée de vie des porteurs de charges peut être décrite complètement par la totalité de la décroissance du signal TRMC. Néanmoins, cette décroissance est complexe car elle peut être due à des mécanismes de recombinaison aussi bien qu'à des mécanismes de trappes d'électrons. Par conséquent, la durée de vie des porteurs de charges ne peut être décrite par un modèle mathématique simple. Rappelons aussi que le signal maximal est le résultat à la fois du nombre de charges photogénérées tout en considérant les phénomènes de recombinaison de charges possibles entre la fin de l'excitation lumineuse et l'acquisition du signal. Néanmoins, il est possible de calculer le rapport de l'intensité maximale du signal I_{max} sur l'intensité du signal 40 ns après le maximum I_{40}, qui permet de nous faire une idée de la perte de mobilité des porteurs de charges. Ces calculs du rapport I_{max}/I_{40} sont présentés dans le **Tableau 16**. Il s'avère que ce rapport ne varie pas de manière significative en fonction du nombre de LP (et donc de l'épaisseur du film). Ainsi, il semble que **le mécanisme de disparition des électrons photogénérés mobiles ne soit pas influencé par l'épaisseur du film PEI(TiO_2/PDDA)$_n$**.

Echantillons	Film 1	Film 2	Film 3	Moyenne	±
(a) 10 LP	0,52	0,53	0,57	**0,54**	0,02
(b) 20 LP	0,55	0,58	0,61	**0,58**	0,03
(c) 30 LP	0,63	0,67	0,69	**0,66**	0,03
(d) 50 LP	0,65	0,62	0,62	**0,63**	0,02
(e) 75 LP	0,58	0,60	-	**0,59**	0,01
(f) 100 LP	0,60	0,68	-	**0,64**	0,06

Tableau 16 : Calcul du rapport I_{max}/I_{40} pour les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ (à 10, 20, 30, 50, 75, et 100 LP), correspondant au rapport de I_{max} (l'intensité maximale du signal) sur I_{40} (l'intensité du signal 40 ns après le maximum), à partir de mesures de TRMC effectuées avec un filtre de densité neutre ND=1, à λ = 350 nm et une densité d'énergie reçue de 1,7 mJ·cm^{-2}.

Résumé

Il semblerait que la **méthode d'élaboration des films par LbL et notamment la structuration des films et l'assemblage particulier, apportés par cette méthode, permette la création d'une densité de charges photogénérées plus importante que pour les dépôts effectués par drop-casting**. De plus, pour des films LbL **PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ ayant un nombre de LP supérieur à 30 (1300 nm), nous avons observé que la quantité d'électrons photogénérés n'augmente plus** sous irradiation à 370 nm. D'autre part, **le mécanisme de disparition des électrons photogénérés mobiles ne semble pas être influencé par le nombre de LP et donc par l'épaisseur du film**.

3.2. Films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$

3.2.1. Caractérisations en fonction de l'épaisseur

Caractérisations par MEB

Les films les plus épais (100 LP) ont été caractérisés par MEB (en vue de profil à 45°). Les clichés sont présentés en **Figure 67**. Il est possible de s'apercevoir que la surface des films PEI(TiO_2/FLG)$_{100}$ (**b**) est plus rugueuse, moins régulière que celle des films PEI(TiO_2/PDDA)$_{100}$ (**a**).

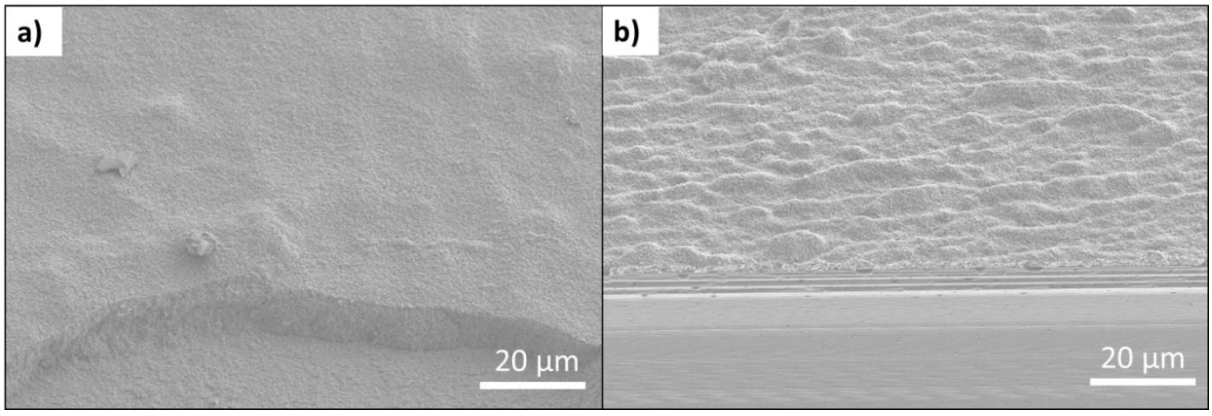


Figure 67 : Comparaison de l'état de la surface vue par MEB de profil (à 45°) pour les films LbL **a)** PEI(TiO_2/PDDA)$_{100}$ et **b)** PEI(TiO_2/FLG)$_{100}$.

Les images permettant de comparer les épaisseurs des films PEI(TiO_2/FLG)$_{75}$ et PEI(TiO_2/FLG)$_{100}$ sont présentées en **Figure 68**. Ainsi, seul le film PEI(TiO_2/FLG)$_{100}$ (**b**) possède une épaisseur évaluable, étant donné l'état de surface. En effet, le film PEI(TiO_2/FLG)$_{75}$ (**a**) n'est pas suffisamment épais pour estimer son épaisseur avec cet outil de caractérisation. Cependant, on peut dire qu'il présente les mêmes irrégularités, mais moins prononcées que le film PEI(TiO_2/FLG)$_{100}$. Pour finir, les films à base de FLG semblent encore poreux (non présentés ici), même à épaisseur importante.

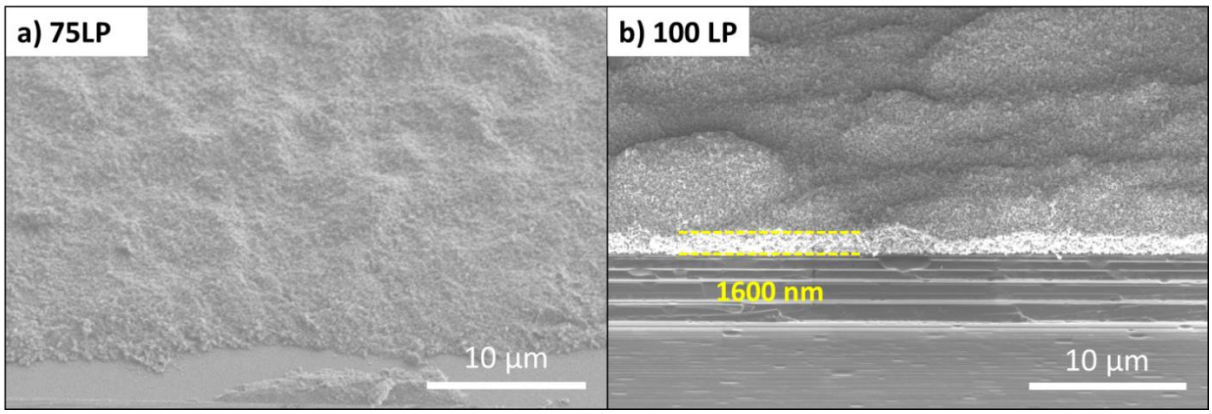


Figure 68 : Images prises de profil (à 45°) en MEB de surface de films PEI(TiO_2/FLG)$_n$ avec *n* valant : **a)** 75 LP et **b)** 100 LP.

Caractérisations par ellipsométrie

Les quelques mesures d'épaisseur réalisées par MEB ont été regroupées avec les mesures d'ellipsométrie qui n'ont pu être réalisées que jusqu'à 10 LP, dans la **Figure 69**. Ainsi, l'épaisseur du film croit régulièrement avec le nombre de paires de couches entre 1 LP et 10 LP. Il y a toutefois une différence de pente pour des épaisseurs supérieures à 140 nm (10 LP), comme cela a été observé pour les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ (en **Figure 61**, page **126**). Ainsi, l'incrément en épaisseur passe de 14 à 16 nm par LP. Les mêmes raisons que celles déjà évoquées pour les films de référence peuvent à nouveau être évoquées pour les films avec FLG (page **126**). Cette faible variation n'est pas déterminante pour la suite de notre étude. Toutefois ces observations permettent d'évaluer, par extrapolation, l'épaisseur des films entre 10 et 100 LP. Par exemple, l'épaisseur estimée du film PEI(TiO_2/FLG)$_{75}$ est d'environ 1190 nm (140 nm pour les 10 premières LP ajouté à l'épaisseur des 65 LP suivantes ayant un incrément de 16 nm par LP).

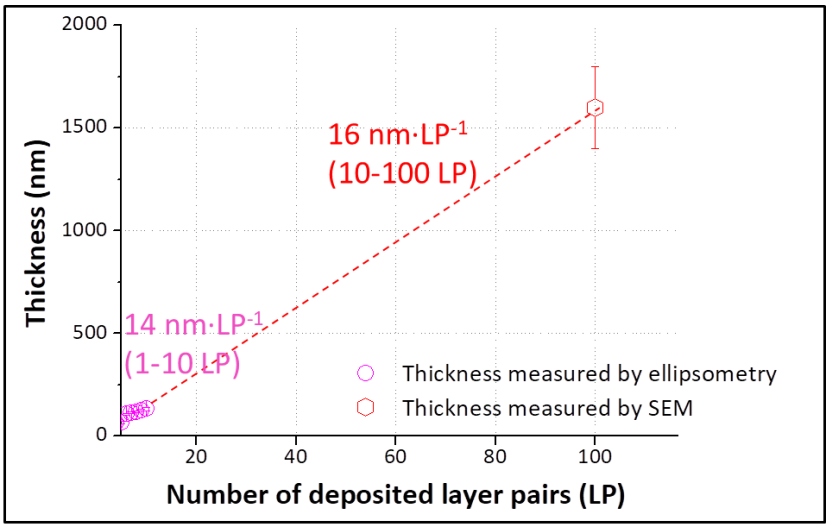


Figure 69 : Evaluation de l'épaisseur des films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ par mesures ellipsométriques et par mesures en MEB (pour les films les plus épais).

Caractérisations par mesure de l'absorbance

En ce qui concerne l'absorbance des films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ en fonction du nombre de LP déposées, la **Figure 46** présentée dans le **Chap. II**, page **100** est rappelée ici sur la **Figure 70a** et est complétée par l'évolution extrapolée de l'absorbance des films à différentes longueurs d'onde (*(ie)* à 300 nm, à 350 nm, à 370 nm, à 390 nm, à 400 nm, à 420 nm et à 450 nm, en **Figure 70b**).

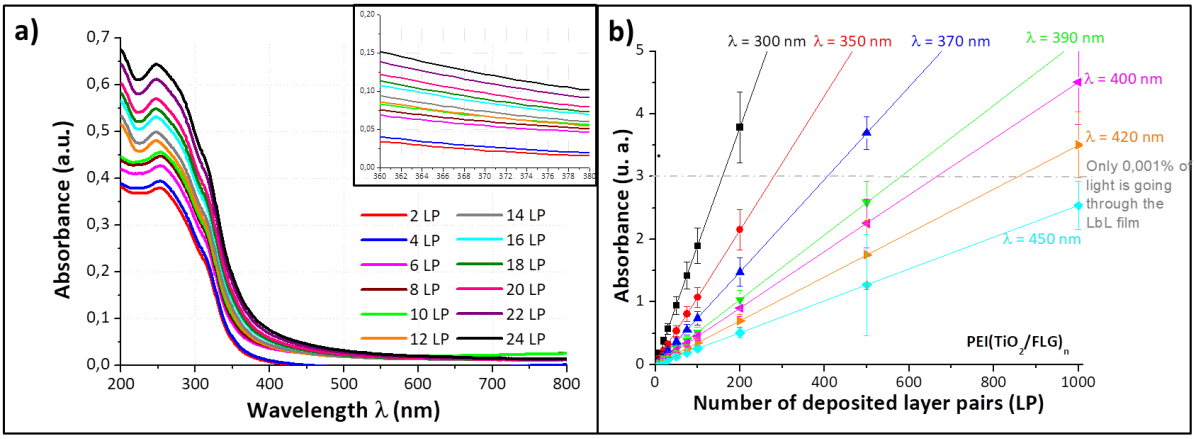


Figure 70 : **a)** Mesures prises par spectroscopie UV-Visible présentant l'absorbance du film PEI(TiO_2/FLG)$_n$ entre 200 et 800 nm après chaque dépôt de paires de couches, avec un focus autour de 370 nm (insert), **b)** extrapolation de l'absorbance des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ en fonction du nombre de paires de couches à différentes longueurs d'onde.

Cette figure présente l'absorbance des films sur la gamme d'irradiation allant de 200 à 800 nm. Etant donné que les spectres d'émission de la lampe utilisée pour l'activation sous irradiation UV-A présente un maximum centré vers 370 nm, l'insert de la **Figure 70a** représente l'évolution de l'absorbance à cette longueur d'onde en fonction du nombre de LP. D'après ces mesures, il est observé que l'absorbance des films PEI(TiO_2/FLG)$_n$ croît avec le nombre de LP (soit avec l'épaisseur des films). Le calcul du flux photonique a permis de mettre en évidence un flux de photons absorbés par les films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ croissant régulièrement avec l'épaisseur des films sur l'ensemble du spectre (200-800 nm, **Figure 71a**) ou à 370 nm (**Figure 71b**) mais avec un saut aux alentours de 10 - 12LP. Ce phénomène avait déjà été observé lors du suivi par ellipsométrie (voir le **Chap. II**, **Figure 45**, page **99**). Contrairement aux mesures d'absorbance des films (élaborés sur lamelle de quartz) réalisés sur les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, il n'y a pas de saturation du signal pour des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm ; les photons continuent à traverser les films, beaucoup plus fins que les films de référence contenant PDDA. Toutefois, là encore, si l'on considère l'absorbance moyenne après chaque dépôt de LP en fonction des différentes longueurs d'ondes (sur la **Figure 70b**) et en supposant que la quantité faible de lumière (soit 1 millième de la quantité initiale) qui traverse le film pour une absorbance de 3 (ligne grise en pointillé) n'est plus suffisante pour activer TiO_2 plus en profondeur, on s'aperçoit qu'il faut près de 400 LP pour arriver à la quasi saturation lumineuse du film à la longueur d'onde de 370 nm : au-delà, il n'y a plus de lumière qui traverse le film. Rappelons que pour les films de référence, les mêmes phénomènes apparaissent déjà à partir de 30 LP.

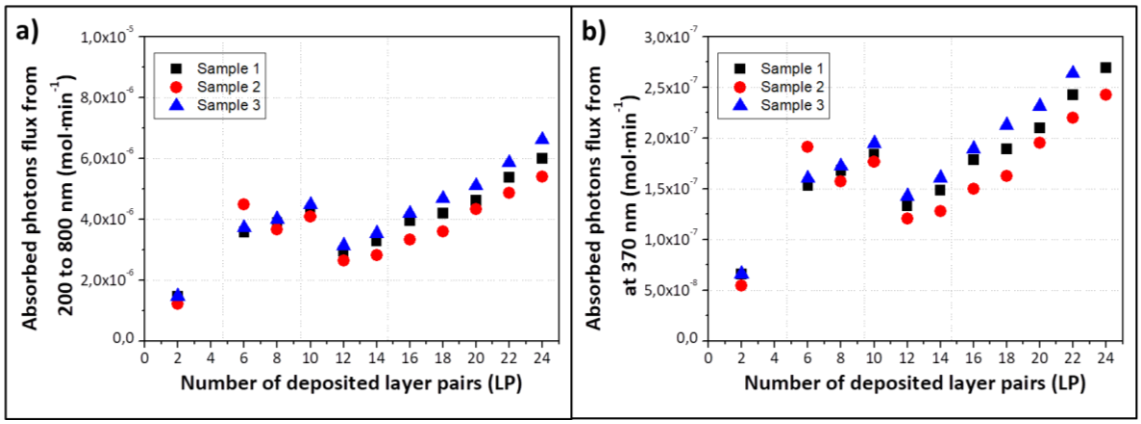


Figure 71 : Flux photonique absorbé par les films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ à partir de la lampe UV-A, pour **a)** l'ensemble du spectre (200-800 nm) et **b)** pour une longueur d'onde de 370 nm. Les mesures ont été répétées sur 3 échantillons différents. *S* (cm^2) représente la surface géométrique du film construit sur wafer de silicium.

3.2.2. Photo-oxydation du DES sous irradiation UV-A

Les résultats des tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 mL·min^{-1}, 50% RH, concentration initiale ≈ 500 ppm) sous illumination UV-A sont présentés dans le **Tableau 17**, pour les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$ avec *n* variant de 5 à 100 LP.

Echantillons	S (cm²)	C. de TiO_2 surfacique (g·m^{-2})	TiO_2 déposé (mg)	Epaisseur (nm)	DES éliminé (mg)	Temps d'irradiation (min)	Conv. Initiale (%)	Conv. Finale (%)	Vitesse d'élimination du DES (10^{-3} mg DES/min·mg TiO_2)
(a) 5 LP	**27,5** ± 0,5	**0,06** ± 0,01	**0,2** ± 0,03	**67** ± 7	**2,7** ± 0,4	**290**	**5** ± 1	**5** ± 1	**58 ± 9**
(b) 10 LP	**29** ± 0,5	**0,1** ± 0,01	**0,3** ± 0,04	**140** ± 15	**5,5** ± 0,8	**254**	**13** ± 2	**8** ± 1	**68 ± 10**
(c) 20 LP	**31** ± 0,5	**0,2** ± 0,02	**0,7** ± 0,1	***300** ± 40*	**5,8** ± 0,9	**254**	**16** ± 2	**8** ± 1	**31 ± 5**
(d) 30 LP	**26,5** ± 0,5	**0,5** ± 0,05	**1,3** ± 0,2	***460** ± 60*	**11,5** ± 1,7	**275**	**37** ± 6	**19** ± 3	**32 ± 5**
(e) 50 LP	**32** ± 0,5	**1,6** ± 0,2	**5,2** ± 0,9	***780** ± 100*	**18,8** ± 2,8	**239**	**56** ± 8	**18** ± 3	**15 ± 2**
(f) 75 LP	**28,5** ± 0,5	**2,1** ± 0,2	**5,8** ± 0,8	***1190** ± 150*	**19,1** ± 2,9	**270**	**59** ± 9	**19** ± 3	**12 ± 2**
(g) 100 LP	**28** ± 0,5	**3,6** ± 0,4	**10,1** ± 1,5	**1600** ± 200	**26,6** ± 4,0	**280**	**69** ± 10	**25** ± 4	**9 ± 1**

Tableau 17 : Résultats des tests photocatalytiques sur des films PEI(TiO_2/FLG)$_n$ vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 mL·min^{-1}, 50% RH, C_0 ≈ 500 ppm) sous illumination UV-A (55 W·m^{-2} dont 48 W·m^{-2} dans la fenêtre spectrale UV-A). *S* (cm^2) représente la surface géométrique du film construit sur wafer de silicium et *C.* la concentration. Au-delà de 10 LP, les valeurs d'épaisseur en italiques ont été estimées à partir des mesures d'ellipsométrie et de tranche par MEB (**Figure 69**).

Nous observons que la **quantité de DES photo-oxydée augmente avec le nombre de LP** (autrement dit, avec l'épaisseur des films). De plus**, plus les films sont épais, plus les conversions initiales et finales sont importantes**, ce qui avait déjà été observé pour les films de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_n$. Cette observation est en accord avec l'augmentation de la quantité de TiO_2 avec l'épaisseur des films, à la différence que les valeurs ne se stabilisent pas à partir d'une certaine épaisseur, ce qui est dû à des épaisseurs de films plus faibles que pour les références avec PDDA.

Si l'on compare les vitesses d'élimination du DES, la valeur maximale est obtenue pour le film **PEI(TiO_2/FLG)$_{10}$ avec 68 · 10^{-3} mg DES photo-oxydés par minute et par mg de TiO_2**. Ce film (le meilleur) contenant 10 LP (soit 0,3 mg de TiO_2 et possédant une épaisseur de 140 nm) convertit 5,5 mg de DES en 290 minutes d'illumination. En comparant avec le film LbL de 100 LP (de 1600 nm d'épaisseur), contenant environ 34 fois plus de TiO_2, il ne convertit que 26,6 mg de DES en 280 min (soit uniquement 5 fois plus que le film contenant 10 LP).

Afin d'expliquer ces observations, nous pouvons à nouveau supposer, tout comme pour les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, l'existence de (i) phénomènes d'écrantage de la lumière et/ou (ii) de limitations diffusionnelles. Ces deux phénomènes prennent logiquement plus d'ampleur avec l'augmentation de l'épaisseur des films. Il faut toutefois préciser que les films contenant du FLG sont 5 fois moins épais que les films de référence et que la limite établie correspondant à l'absorbance de 99,999% des photons n'est obtenue en théorie qu'à partir de 400 LP (**Figure 70**).

3.2.3. Mesures de TRMC

Des mesures de TRMC ont également été effectuées sur les films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ avec des nombres de LP variant de 10 à 100 LP et sont présentées en **Figure 72**.

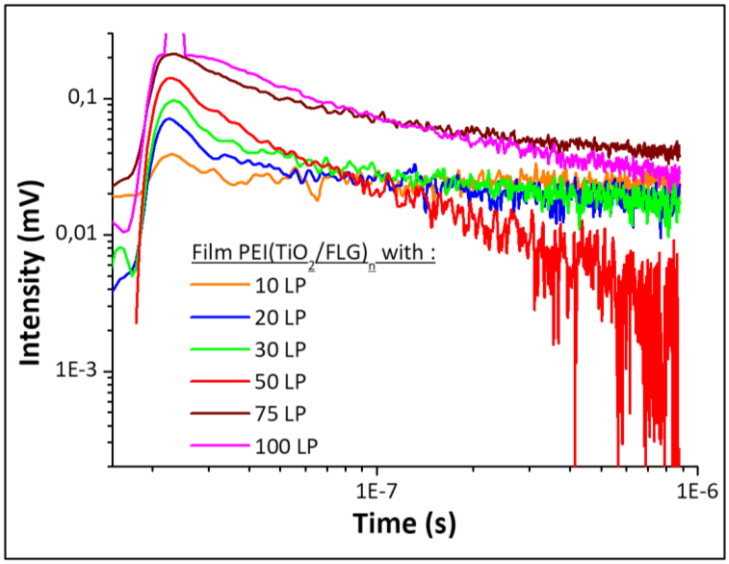


Figure 72 : Mesures de TRMC (en l'absence de filtre) à la longueur d'onde d'excitation du laser λ = 350 nm, avec une densité d'énergie reçue au niveau de l'échantillon de 1,7 mJ·cm^{-2} sur des films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ avec différents nombres de LP.

Dans la partie précédente (**3.1.3 en page 129**) relative aux mesures TRMC sur les films de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, nous avions mis en évidence l'importance de la structuration par assemblages LbL, en montrant que **des poudres issues de films LbL abrasés ne conduisaient qu'à un signal TRMC très faible et bien moins élevé que les films LbL eux-mêmes.**

Sur la **Figure 65**, il est possible de se rendre compte que la quantité d'électrons photogénérés après le pulse laser (valeur la plus élevée du signal) augmente avec le nombre de LP jusqu'à 100 LP, où le signal est saturé. Ceci signifie que **plus les films sont épais, plus il y a d'électrons photogénérés** au sein du film après irradiation à 350 nm et ceci jusqu'à des épaisseurs de 1600 nm. Rappelons que dans le cas des films de références, la quantité d'électrons photogénérés stagnait à compter de 1300 nm.

En ce qui concerne la décroissance du signal et donc la vitesse de disparition des électrons mobiles photogénérés, le rapport I_{max}/I_{40} est calculé et présenté dans le **Tableau 18**. Nous observons que ce rapport ne varie que légèrement en fonction du nombre de LP (et donc de l'épaisseur du film) et vaut environ 0,35 ± 0,04. Par conséquent, **le mécanisme de disparition des électrons photogénérés ne dépent pas significativement de l'épaisseur du film**, ce qui avait déjà été mis en évidence pour les films de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_n$. Toutefois, il est visible sur la **Figure 72** que, directement après avoir atteint le maximum, le signal chute très rapidement vers 0, signifiant que les électrons photogénérés perdent très rapidement leur mobilité après leur génération, soit parce qu'ils sont recombinés, soit parce qu'ils sont piégés.

Echantillons	Film 1	Film 2	Film 3	Moyenne	±
(a) 10 LP	0,51	0,32		**0,41**	0,12
(b) 20 LP	0,40	0,31		**0,36**	0,06
(c) 30 LP	0,35	0,30	0,31	**0,32**	0,03
(d) 50 LP	0,23	0,44	0,30	**0,32**	0,10
(e) 75 LP	0,40	0,47	0,36	**0,41**	0,05
(f) 100 LP	Saturé				

Tableau 18 : Calcul du rapport I_{max}/I_{40} pour les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$ (à 10, 20, 30, 50, 75 et 100 LP), correspondant au rapport de I_{max} (l'intensité maximale du signal) sur I_{40} (l'intensité du signal 40 ns après le maximum), à partir de mesures de TRMC effectuées sans filtre, à λ = 350 nm et à une densité d'énergie reçue de 1,7 mJ·cm^{-2}.

En comparant les signaux TRMC obtenus pour les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$ avec 10 LP (sans filtre, **Figure 73a**) et avec 100 LP (avec filtre, **Figure 73b**), les films LbL de référence contenant PDDA conduisent à des intensités maximales plus élevées que les films contenant FLG, signifiant que davantage d'électrons sont photogénérés dans les films de référence. De plus, les pentes de décroissance du signal des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ sont deux fois plus faibles (I_{40}/I_{max} = 0,54 ± 0,02 pour 10 LP (sans filtre) et 0,64 ± 0,06 pour 100 LP (avec filtre)) que celles des films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ (I_{40}/I_{max} plus faibles valant 0,32 ± 0,19 pour 10 LP (sans filtre) et 0,41 ± 0,05 pour 75 LP (avec filtre)). Ceci signifie que les électrons mobiles photogénérés dans les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ perdent leur mobilité 2 fois moins vite que les électrons photogénérés dans les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$.

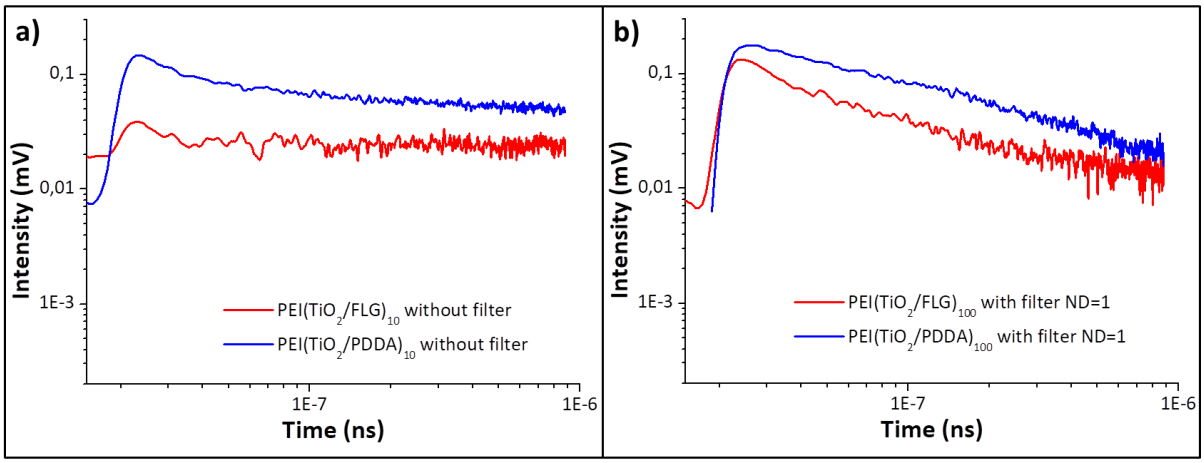


Figure 73 : Mesures de TRMC à la longueur d'onde d'excitation de λ = 350 nm, avec une densité d'énergie reçue au niveau de l'échantillon de 1,7 mJ·cm^{-2} sur des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$ **a)** 10 LP, sans filtre et **b)** 100 LP, avec un filtre de densité neutre ND=1.

Globalement, lorsque les résultats de photo-oxydation du DES sous illumination UV-A sont comparés, ce sont les films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ qui conduisent aux meilleures performances en terme de vitesse d'élimination du DES. Cette amélioration des performances peut s'expliquer par **une meilleure utilisation des électrons photogénérés dans les films LbL contenant FLG** par rapport aux films LbL contenant PDDA. Il y a moins d'électrons photogénérés, ce qui est lié à une quantité de TiO_2 plus faible, mais ils sont utilisés de manière plus efficace. Par conséquent, nous pouvons émettre l'hypothèse que la perte de mobilité plus importante des électrons **dans les films LbL à base de FLG provient d'un piégeage plus rapide, ce qui permet une meilleure séparation des charges, une survie plus longue des lacunes électroniques et donc par conséquent une amélioration des performances photocatalytiques d'oxydation**. Après génération des excitons dans TiO_2, les électrons seraient délocalisés très rapidement, grâce à l'excellente conductivité des feuillets de graphène (en interaction intime avec TiO_2) vers les molécules de PMA intercalées entre les feuillets et à la surface des feuillets, pour y être piégés.

3.3. Comparaison des performances photocatalytiques des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$

3.3.1. Comparaison des conversions initiales et finales et des vitesses de réactions

Les films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ et PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ contenant entre 5 et 100 LP sont comparés de manière plus détaillée sur la **Figure 74**, en terme de conversions initiales et finales (**a**) et de vitesses d'élimination du DES (**b**). Ces dernières sont corrélées avec le nombre de LP et la quantité de TiO_2.

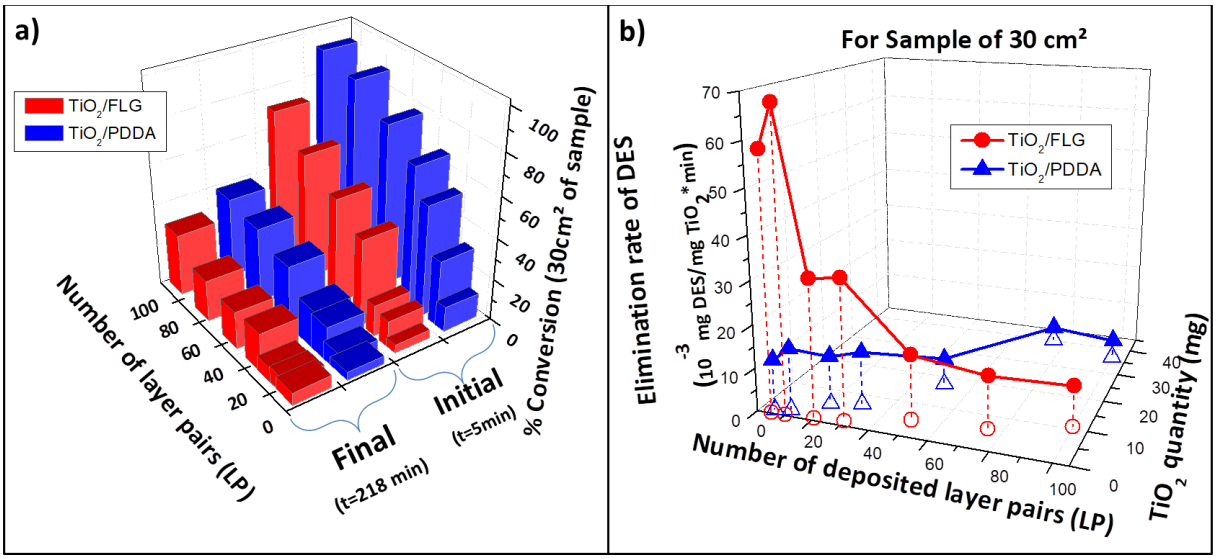


Figure 74 : **a)** Conversions initiales et finales des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$ vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 mL·min^{-1}, 50% RH, C_0 ≈ 500 ppm) sous illumination UV-A (55 W·m^{-2} dont 48 W·m^{-2} dans la fenêtre spectrale UV-A) ; **b)** Vitesse de d'élimination du DES des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$ en fonction de la quantité de TiO_2, du nombre de LP et de l'épaisseur.

Dans l'absolu, il n'est pas aisé de comparer les activités des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$. En effet, il y a plusieurs critères de comparaison : en fonction de l'épaisseur (conduisant à des différences de porosité des structures), en fonction de la quantité de TiO_2 contenue dans les films (influant sur le nombre de sites actifs présents) ou encore en fonction du nombre de LP (correspondant à un temps de fonctionnalisation similaire).

Sur la **Figure 74a**, on observe que les conversions initiales et finales (pour des nombres de LP équivalents) sont globalement plus élevées pour les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ que pour les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$, ce qui peut s'expliquer par des épaisseurs et teneurs en TiO_2 plus élevées dans le premier cas. Néanmoins, l'évolution des vitesses de réaction des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$ en fonction du nombre de LP et de la quantité de TiO_2 est très différente, comme le montre la **Figure 74b**. Ces différences sont explicitées davantage dans le **Tableau 19**.

Echantillons	C. de TiO_2 surfacique (g·m^{-2})	TiO_2 déposé (mg)	Epaisseur (nm)	Vitesse d'élimination du DES (10^{-3} mg DES/min·mg TiO_2)
(a) PEI(TiO_2/PDDA)$_5$	0,4 ± 0,1	1,4 ± 0,2	280 ± 10	**12 ± 2**
(b) PEI(TiO_2/FLG)$_{20}$	0,2 ± 0,02	0,7 ± 0,1	300 ± 40	**31 ± 5**
(c) PEI(TiO_2/FLG)$_{30}$	0,5 ± 0,05	1,3 ± 0,2	460 ± 60	**32 ± 5**
(d) PEI(TiO_2/PDDA)$_{20}$	1,9 ± 0,2	5,7 ± 0,8	940 ± 60	**11 ± 2**
(e) PEI(TiO_2/FLG)$_{75}$	2,1 ± 0,2	5,8 ± 0,8	1190 ± 150	**12 ± 2**
(f) PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$	0,7 ± 0,1	1,8 ± 0,3	750 ± 50	**14 ± 2**
(g) PEI(TiO_2/FLG)$_{10}$	0,1 ± 0,01	0,3 ± 0,04	140 ± 15	**68 ± 10**
(h) PEI(TiO_2/PDDA)$_{100}$	12,2 ± 1,2	32,9 ± 4,7	4830 ± 400	**4 ± 1**
(i) PEI(TiO_2/FLG)$_{100}$	3,6 ± 0,4	10,1 ± 1,5	1600 ± 200	**9 ± 1**

Tableau 19 : Comparaison des teneurs en TiO_2, épaisseurs et vitesses d'élimination du DES de films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$. C. représente la concentration.

D'après ce **Tableau 19**, il est néanmoins possible de comparer certains films, comme par exemple :

- **Le film PEI(TiO_2/PDDA)$_5$ (a) avec le film PEI(TiO_2/FLG)$_{20}$ (b)** : Les films ont des épaisseurs proches (≈ 300 nm pour PEI(TiO_2/FLG)$_{20}$ et ≈ 280 nm pour PEI(TiO_2/PDDA)$_5$). Le **film à base de**

FLG contient 2 fois moins de TiO_2 que le film à base de PDDA (0,2 *vs* 0,4 $g \cdot m^{-2}$, soit 0,7 g de TiO_2 pour le film à base de FLG et 1,4 pour celui à base de PDDA), et pourtant le film à base de **FLG est presque 3 fois plus actif** en terme de vitesse de réaction que le film à base de PDDA (31 *vs* $12 \cdot 10^{-3}$ mg DES/min·mg TiO_2).

- **Le film $PEI(TiO_2/PDDA)_5$ (a) avec le film $PEI(TiO_2/FLG)_{30}$ (c)**: Les deux films renferment des **quantités de TiO_2 proches** (0,5 $g \cdot m^{-2}$ de TiO_2 pour le film à base de FLG, soit 1,3 mg au total et 0,4 $g \cdot m^{-2}$ de TiO_2 pour le film de référence avec PDDA, soit 1,4 mg au total). Pourtant, le film à base de **FLG présente une vitesse de réaction presque 3 fois supérieure** à celle du film de référence. Il est important de noter que pour ces deux films, les **épaisseurs diffèrent d'environ 30 %** (≈ 460 nm pour $PEI(TiO_2/FLG)_{30}$ et ≈ 280 nm pour $PEI(TiO_2/PDDA)_5$, estimées d'après les mesures d'ellipsométrie). Ainsi, **à quantité de TiO_2 déposée similaire, les films à base de FLG semblent plus volumineux et plus poreux**.

- **Le film $PEI(TiO_2/PDDA)_{20}$ (d) avec le film $PEI(TiO_2/FLG)_{75}$ (e)**: Les deux films contiennent aussi des **quantités de TiO_2 proches** (2,1 $g \cdot m^{-2}$ de TiO_2 pour le film à base de FLG, soit 5,8 mg au total et 1,9 $g \cdot m^{-2}$ de TiO_2 pour le film à base de PDDA, soit 5,7 mg au total) et **présentent des activités photocatalytiques similaires** (11 et $12 \cdot 10^{-3}$ mg DES/min·mg TiO_2). Il est important de noter que pour ces deux films, les **épaisseurs varient de l'ordre de 20 %** (≈ 1190 nm pour $PEI(TiO_2/FLG)_{75}$ et ≈ 940 nm pour $PEI(TiO_2/PDDA)_{20}$, estimées d'après les mesures d'ellipsométrie et de MEB). Ainsi, nous pouvons en déduire comme précédemment qu'à **quantité de TiO_2 déposée similaire, les films à base de FLG sont plus volumineux et plus poreux**. Néanmoins, on peut noter, en comparant avec les cas précédents (à quantité de TiO_2 comparable), que le bénéfice des films LbL contenant FLG se réduit pour des films plus épais.

- **Le film $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ (f) avec le film $PEI(TiO_2/FLG)_{10}$ (g)** : Ces films possèdent le même nombre de LP et nécessitent ainsi le même temps pour être construits avec le robot. Le **film à base de FLG contient environ 6 fois moins de TiO_2** que le film à base de PDDA (0,1 *vs* 0,7 $g \cdot m^{-2}$, soit 0,3 mg de TiO_2 pour le film à base de FLG et 1,8 pour celui à base de PDDA). Pourtant le film à base de FLG est **5 fois plus actif** en terme de vitesse d'élimination du contaminant que le film à base de PDDA (68 *vs* $14 \cdot 10^{-3}$ mg DES/min·mg TiO_2).

- **Le film $PEI(TiO_2/PDDA)_{100}$ (h) avec le film $PEI(TiO_2/FLG)_{100}$ (i)**: Ces films possèdent le même nombre de LP et nécessitent environ 110 heures chacun pour être construits avec le robot (environ 5 jours consécutifs). Le **film à base de FLG contient environ 3 fois moins de TiO_2** que le film à base de PDDA (3,6 $g \cdot m^{-2}$ *vs* 12,2 $g \cdot m^{-2}$, soit 10,1 mg de TiO_2 pour le film à base de FLG et 32,9 pour celui à base de PDDA). Néanmoins, le film à base de FLG est **2 fois plus actif** que le film à base de PDDA (9 *vs* $4 \cdot 10^{-3}$ mg DES/min·mg TiO_2) en terme de vitesse de dégradation du DES.

Ce qu'il faut retenir de ces comparaisons :

- **(i)** à quantité de **TiO_2 équivalente**, et ceci jusqu'à des épaisseurs d'environ 1 µm, **les films contenant du FLG présentent des vitesses d'élimination** du DES (10^{-3} mg DES/min·mg TiO_2) beaucoup **plus élevées**.
- **(ii)** à nombre de **LP équivalent**, les films **avec FLG conduisent à des vitesses d'élimination du DES supérieures**.
- **(iii)** les films à base de **FLG semblent plus volumineux** que les films à base de PDDA, ceci à quantité équivalente de TiO_2. Ceci peut signifier que les films à base de FLG sont plus poreux, ce

qui coïncide avec les mesures de porosité au krypton, réalisées précédemment (voir le **Chap. II**, la **Figure 51b**, page **108**).

3.3.2. Comparaison des rendements quantiques

Pour rappel, le rendement quantique permet de rendre compte de la capacité d'un matériau activé par illumination (photocatalyseur) à utiliser les photons émis par la lampe (rendement quantique global) ou absorbés par le matériau (rendement quantique efficace) afin de réaliser des réactions photo-chimiques (dans notre cas, la photo-oxydation du DES).

Les rendements quantiques globaux et efficaces ont ainsi été calculés pour les films LbL de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ (**Figure 75a**) et pour les films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ (**Figure 75b**) en fonction de l'épaisseur (ou du nombre de LP déposé). Le rendement quantique efficace n'a pu être évalué que pour les films ayant 5, 10 et 20 LP (au-delà de ces valeurs, pour des raisons de manque de temps engendré par les délais long de réalisation des films LbL supérieurs à 20 LP, l'absorbance en spectroscopie UV-Visible des films LbL n'a pas été mesurée).

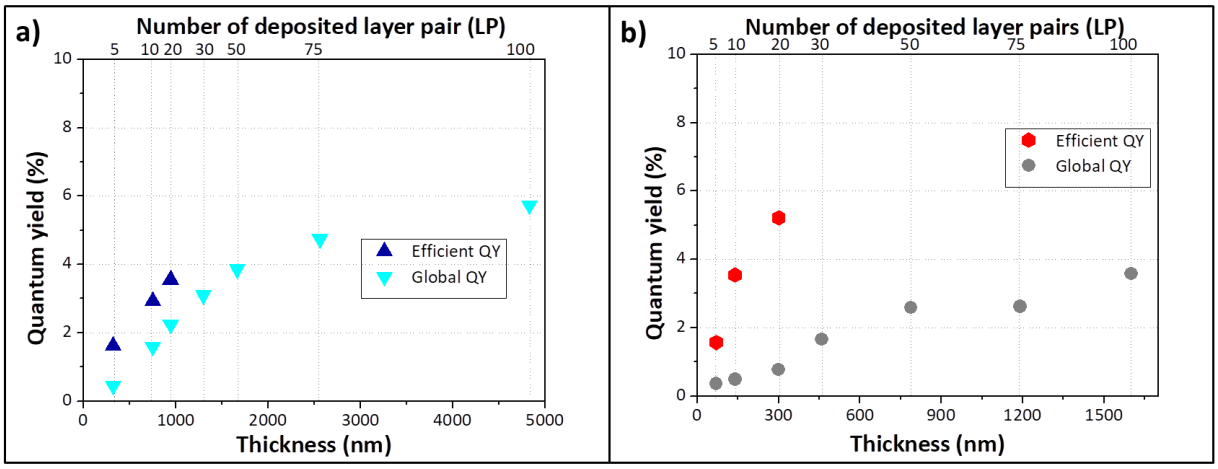


Figure 75 : Courbes de rendements quantiques efficaces et globaux pour les films **a)** PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et **b)** PEI(TiO_2/FLG)$_n$

Sur la **Figure 75**, on observe que le rendement quantique global augmente avec le nombre de LP (et donc avec l'épaisseur) bien qu'il y ait un changement de pente (plus douce) au-delà de 30 LP. Ceci peut certainement être corrélé avec une quantité de photons absorbés (notamment à la longueur d'onde d'émission de la lampe et d'activation de TiO_2 de 370 nm) qui augmente avec l'épaisseur des films pour se tasser vers 30 LP. Il en va de même pour le rendement quantique efficace, bien que quelques valeurs seulement figurent (jusqu'à 20 LP). Nous pouvons toutefois supposer, d'après l'extrapolation de la **Figure 62b** pour le film PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, que cette absorption de photons commence à stagner pour un nombre de LP supérieur 30, ce qui peut induire une augmentation du rendement quantique globale plus lente avec le nombre de LP ou l'épaisseur. Pour les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$, cette saturation ne semble se produire qu'à partir de 400 LP (**Figure 70b**), ce qui peut expliquer la croissance plus régulière des rendements quantiques avec le nombre de LP (ou de l'épaisseur) jusqu'à au moins 100 LP pour ces films.

Si l'on compare les rendements quantiques globaux et efficaces, on remarque que les différences sont beaucoup plus marquées pour les films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$. Dans ce dernier cas, les rendements quantiques efficaces sont jusqu'à 7 fois supérieurs aux rendements quantiques globaux. Ce facteur n'est au maximum que de 3,5 pour les films de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_n$. Nous pouvons ainsi conforter l'hypothèse que les photons absorbés sont utilisés plus efficacement dans les films contenant FLG.

Même si les critères de comparaisons ne sont pas toujours simples à définir entre différents types de films, nous pouvons néanmoins établir certaines comparaisons (d'après la **Figure 75** et le **Tableau 20**). Il est ainsi possible de comparer :

- **Le film PEI(TiO_2/PDDA)$_5$ (a) avec le film PEI(TiO_2/FLG)$_{20}$ (c)** : Le **film à base de FLG contient 2 fois moins de TiO_2** que le film à base de PDDA (0,7 mg de TiO_2 pour le film à base de FLG et 1,4 pour celui à base de PDDA), et pourtant le film à base de FLG possède un **rendement quantique efficace 3 fois plus élevé** que le film à base de PDDA (5,2% *vs* 1,6%) et un **rendement quantique global 1,5 fois plus élevé** (0,8% *vs* 0,5%). De plus, ces films ont des **épaisseurs proches** (≈ 300 nm pour PEI(TiO_2/FLG)$_{20}$ et ≈ 280 nm pour PEI(TiO_2/PDDA)$_5$). Nous pouvons ainsi en conclure qu'à des **épaisseurs proches, le film à base de FLG absorbe et utilise mieux les photons que les films à base de PDDA.**

- **Le film PEI(TiO_2/PDDA)$_5$ (a) avec le film PEI(TiO_2/FLG)$_{30}$ (d)**: Les deux films contiennent des **quantités de TiO_2 proches** (1,3 mg de TiO_2 pour le film à base de FLG et 1,4 mg pour le film à base de PDDA). Toutefois, le film à base de **FLG présente un rendement quantique global plus de 3 fois supérieure** à celui du film contenant PDDA (1,7% *vs* 0,5%). Il est important de noter que pour ces deux films, les épaisseurs diffèrent d'environ 30 % (≈ 460 nm pour PEI(TiO_2/FLG)$_{30}$ et ≈ 280 nm pour PEI(TiO_2/PDDA)$_5$). Ainsi, **à quantité de TiO_2 déposée similaire, les films à base de FLG absorbe et utilise mieux les photons que les films à base de PDDA.**

- **Le film PEI(TiO_2/PDDA)$_{20}$ (c) avec le film PEI(TiO_2/FLG)$_{75}$ (f)**: Les deux films possèdent également des **quantités de TiO_2 proches** (5,8 mg pour le film à base de FLG et 5,7 mg pour le film à base de PDDA). Le film à base de **FLG présente un rendement quantique global** légèrement supérieur à celui du film contenant PDDA (2,6% *vs* 2,2%). Les **épaisseurs sont différentes de l'ordre de 20 %** (≈ 1190 nm pour PEI(TiO_2/FLG)$_{75}$ et ≈ 940 nm pour PEI(TiO_2/PDDA)$_{20}$,). Ainsi, **à mesure que l'on augmente l'épaisseur des films et à quantité de TiO_2 déposée similaire, les films à base de FLG sont tout aussi performants que les films à base de PDDA.**

- **A nombre de LP équivalent**, les rendements quantiques globaux sont plus élevés pour les films à base de PDDA tandis que les rendements quantiques efficaces sont plus élevés pour les films à base de FLG. Par exemple, pour 10 LP (**b**), le **film à base de FLG contient 6 fois moins de TiO_2** que le film à base de PDDA (0,3 mg de TiO_2 pour le film à base de FLG et 1,8 pour celui à base de PDDA), et pourtant le premier utilise **mieux les photons absorbés** que le film à base de PDDA (3,5% *vs* 2,9%).

Nombre de LP	Rendement quantique des films PEI(TiO_2/FLG)$_n$		Rendement quantique des films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$	
	Efficace	Global	Efficace	Global
(a) 5 LP	1,6 ± 0,3	0,4 ± 0,1	**1,6 ± 0,3**	**0,5 ± 0,1**
(b) 10 LP	3,5 ± 0,7	0,5 ± 0,1	2,9 ± 0,6	1,6 ± 0,3
(c) 20 LP	**5,2 ± 1,0**	**0,8 ± 0,2**	**3,5 ± 0,7**	**2,2 ± 0,4**
(d) 30 LP	-	**1,7 ± 0,3**		3,1 ± 0,6
(e) 50 LP	-	2,6 ± 0,5		3,9 ± 0,8
(f) 75 LP	-	**2,6 ± 0,5**		**4,7 ± 0,9**
(g) 100 LP	-	3,6 ± 0,7		5,7 ± 1,1

Tableau 20: Calculs des rendements quantiques globaux et efficaces des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$.

Grâce à ces différentes comparaisons, il est possible de mettre en évidence l'impact positif de la présence du FLG au sein de films LbL en vue de la photo-oxydation du DES. En effet, le calcul des rendements quantiques montre qu'**à épaisseur similaire ou à quantité de TiO_2 proche, les films à base de FLG présentent les meilleures performances d'absorption et d'utilisation de photons**. Cette différence s'atténue néanmoins en augmentant l'épaisseur des films. Les résultats de ce calcul mettent aussi en évidence le fait que plus le film est épais (ou possède un nombre élevé de LP), plus les rendements quantiques (globaux et efficaces) augmentent. Ceci signifie que **les photons absorbés sont mieux employés par le film dans des réactions photocatalytiques lorsque les films sont plus épais**, d'autant plus qu'aux épaisseurs étudiées pour les films contenant FLG, nous ne sommes jamais en conditions de saturation pour l'absorption des photons (**Figure 70b**).

3.3.3. Caractérisations après test

iii) Evaluation de la quantité de soufre déposée

Lors de la photo-oxydation du DES sous irradiation UV-A, des composés soufrés sont produits, qu'ils soient organiques ou minéraux (sulfates et/ou SO_2). Bien évidemment, l'objectif est d'éliminer toute la contamination organique et d'arriver à une minéralisation totale du DES, qui conduirait à la formation de SO_2 (degré d'oxydation +IV) et de sulfates (degré d'oxydation +VI). La situation la plus favorable néanmoins est la formation de sulfates plutôt que de SO_2, ce dernier étant un gaz relativement toxique. Cependant, l'oxydation en sulfates conduit au dépôt de ces espèces à la surface du catalyseur. Ainsi, si les sulfates restent piégés au sein du film, principalement sur les sites actifs de TiO_2, il apparaît une désactivation au cours du temps (voir **Chap1 – III**)[135,137]. Il est donc important de pouvoir évaluer la quantité de soufre piégée dans le film, responsable de la perte d'activité photocatalytique.

Ces mesures sont présentées dans le **Tableau 21** et dans la **Figure 76**. Deux types de mesure sont effectués :

- (1) le suivi quantitatif des produits de réaction gazeux par **GC-MS**. La quantité de DES photo-oxydée est mesurée tout au long du test photocatalytique, tout comme la quantité des produits d'oxydation soufrés en phase gaz (le SO_2 et de Et_2-S_2, principalement). Les informations donnent accès à la quantité de soufre produite en phase gaz et par déduction à la quantité de soufre adsorbée ou déposée à la surface. Ainsi, ces mesures de soufre adsorbé ou déposé prennent en compte, le soufre minéral (sulfates stockés au sein du film) et les espèces organosoufrées ou SO_2 qui peuvent être adsorbées au sein du film. En effet, nous avons bien constaté que les films relarguent ces espèces volatiles après test (une odeur forte se dégage).

- (2) le suivi quantitatif des produits stockés dans les films par **analyses chimiques (ICP-AES)**. Après avoir laissé dégazer les films pendant plusieurs semaines, les mesures ICP-AES ne donnent accès qu'à la quantité de soufre minéral (sulfates) déposée. Les espèces organiques soufrées ou SO_2 éventuellement adsorbées ont alors eut le temps de désorber.

Ainsi, concernant les espèces soufrées déposées à la surface après test photocatalytique, la différence entre les mesures déduites par GC-MS et mesurées par ICP-AES nous renseignent sur la quantité d'espèces organosoufrées ou SO_2 adsorbées ou déposées temporairement dans les films LbL.

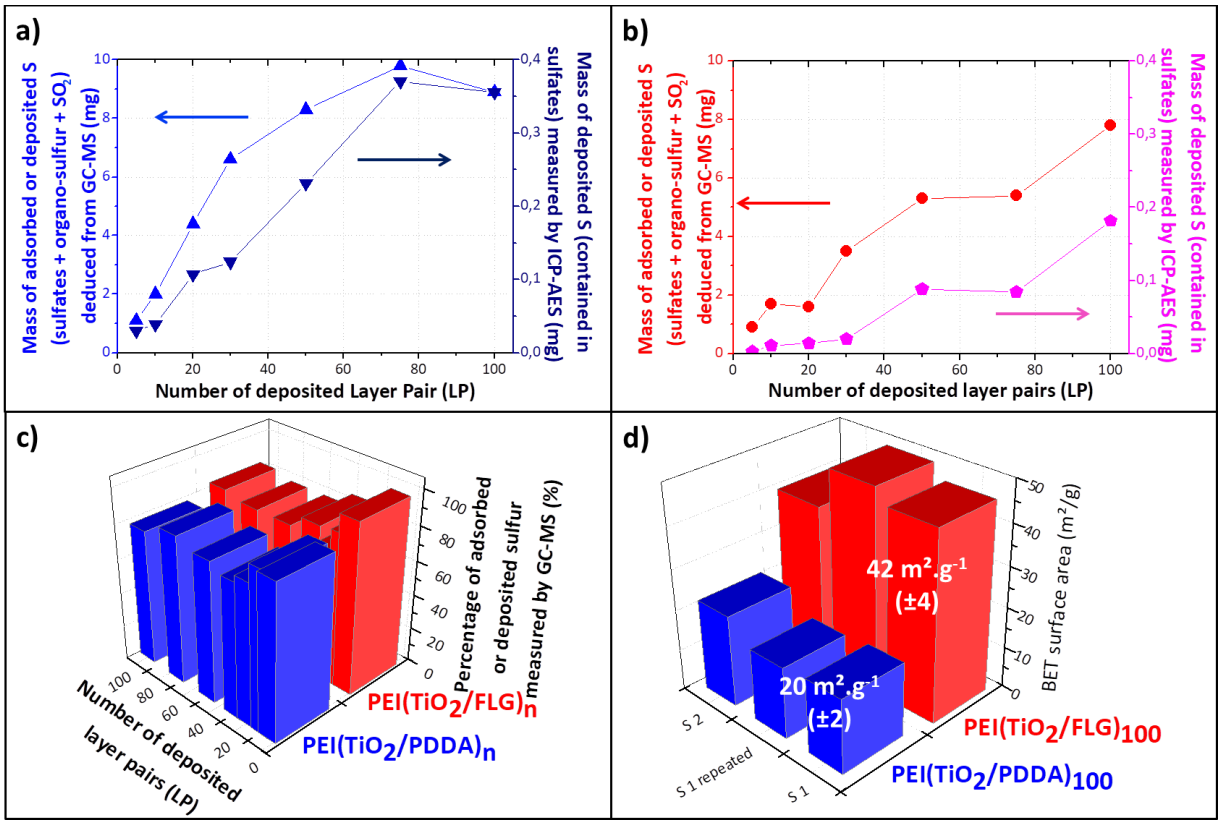


Figure 76 : Evaluation, après tests photocatalytiques, de la masse de soufre stockée au sein des films LbL en fonction du nombre de LP déposées pour les films LbL **a)** $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ et **b)** $PEI(TiO_2/FLG)_n$, mesurée par GC-MS (gauche, qui donne accès à la quantité d'espèces sulfates, SO_2 et organosoufrées) et par analyses chimiques (ICP-AES) (droite, qui renseigne sur la quantité de sulfates stockée) ; **c)** Pourcentage de soufre contenu dans les espèces soufrées adsorbées ou déposées (molécules organosoufrées, SO_2 et sulfates) au sein du film, comparé à la quantité totale de soufre produite en phase gaz ; **d)** Mesure de la surface spécifique de films LbL ($PEI(TiO_2/PDDA)_{100}$ et $PEI(TiO_2/FLG)_{100}$ par BET au krypton.

Sur les **Figure 76a** et **b**, on remarque que pour les films de référence ou à base de FLG, les quantités de soufre déposées déduites par GC-MS (*(ie)* espèces sulfates, organosoufrées et SO_2) et mesurées par ICP-AES (*(ie)* sulfates) suivent les mêmes tendances et augmentent en fonction du nombre de LP. Ceci signifie que la quantité de produits soufrés (organiques et minéraux) augmente avec l'épaisseur des films. En effet, d'après la **Figure 76c**, les films stockent en moyenne 84% (±6%) du soufre issu de la photo-oxydation du DES, et ceci indépendamment de l'épaisseur et du type de film. On note que plus le taux de photo-oxydation du DES est élevée, plus on stocke de composés soufrés au sein du film. D'après le **Tableau 21**, on met en évidence, **qu'à nombre de LP égal, les films les plus actifs sont ceux qui stockent le plus de soufre**. Par exemple, le film LbL $PEI(TiO_2/FLG)_{10}$ a une capacité de stockage en masse des sulfates 3,5 fois plus élevée que le film LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ alors qu'il possède 6 fois moins de TiO_2. De plus, ce film à base de FLG est 4,5 fois plus actif en terme de vitesse de réaction que celui à base de PDDA. Nous pouvons mettre en avant l'hypothèse de la présence de **FLG qui permettrait un meilleur stockage des espèces soufrées, limitant ainsi l'empoisonnement des sites actifs de TiO_2, et par conséquent la désactivation**.

De plus, le fait que la surface spécifique des films (mesurée par BET au krypton voir **Chap. II**, **Figure 51b**, page **108**) soit 2 fois supérieure pour les films LbL $PEI(TiO_2/FLG)_n$, comparée aux films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ (**Figure 76d**) permet de conforter ce résultat. En effet, la surface supplémentaire apportée par la présence de FLG au sein de l'architecture peut augmenter la capacité de stockage de tous les produits soufrés.

Toutefois, à teneur en TiO_2 équivalente ($PEI(TiO_2/PDDA)_5$ et $PEI(TiO_2/FLG)_{30}$ ou encore $PEI(TiO_2/PDDA)_{20}$ et $PEI(TiO_2/FLG)_{75}$), **les films à base de FLG contiennent moins d'espèces sulfates déposées ou adsorbées en masse (mesuré par ICP-AES)** que les films à base de PDDA. Ceci peut être dû soit à une quantité plus faible de sulfates produite (en raison de réactivités différentes induites par les structures des films LbL (contenant PDDA ou FLG)), soit à une accumulation différente des produits soufrés dans les films.

	Films $PEI(TiO_2/PDDA)_n$			Films $PEI(TiO_2/FLG)_n$		
Nombre de LP	% de S total (sulfates, organosoufrés et SO_2) déposé sur la surface (déduite par GC-MS)	Masse de S total (sulfates, organosoufrés et SO_2) déposée sur la surface (déduite par GC-MS)	Masse de S (sulfates) déposée sur la surface (mesurée par ICP-AES (µg)	% de S total (sulfates, organosoufrés et SO_2) déposé sur la surface (déduite par GC-MS)	Masse de S total (sulfates, organosoufrés et SO_2) déposée sur la surface (déduite par GC-MS)	Masse de S (sulfates) déposée sur la surface (mesurée par ICP-AES (µg)
(a) 5 LP	**89** ± 13	**1,1** ± 0,2	**30** ± 1	**98** ± 15	**0,9** ± 0,1	**3** ± 1
(b) 10 LP	**91** ± 14	**2,0** ± 0,3	**39** ± 2	**88** ± 13	**1,7** ± 0,3	**11** ± 1
(c) 20 LP	**81** ± 12	**4,4** ± 0,7	**107** ± 2	**77** ± 12	**1,6** ± 0,2	**14** ± 1
(d) 30 LP	**77** ± 12	**6,6** ± 1,0	**124** ± 2	**87** ± 13	**3,5** ± 0,5	**20** ± 1
(e) 50 LP	**81** ± 12	**8,3** ± 1,2	**232** ± 5	**80** ± 12	**5,3** ± 0,8	**88** ± 1
(f) 75 LP	**85** ± 13	**9,8** ± 1,5	**370** ± 6	**80** ± 12	**5,4** ± 0,8	**85** ± 1
(h) 100 LP	**78** ± 12	**8,9** ± 1,3	**356** ± 8	**83** ± 12	**7,8** ± 1,2	**182** ± 7

Tableau 21 : Récapitulatif des capacités de stockage en soufre S après tests photocatalytiques (vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 $mL \cdot min^{-1}$, 50% RH, $C_0 \approx 500$ ppm) sous illumination UV-A (48 $W \cdot m^{-2}$) par les films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ et $PEI(TiO_2/FLG)_n$.

En conclusion, il est fort probable que le **FLG permette d'adsorber davantage de sulfates, de produits organosoufrés et/ou de SO_2 diminuant ainsi la désactivation de TiO_2 et permettant une activité photocatalytique améliorée**.

iv) ATG

Des mesures ATG ont été réalisées après tests photocatalytiques afin de déterminer, par suivi de perte de masse, la quantité de soufre déposée. Malheureusement, ces investigations n'ont pas été concluantes (voir l'**Annexe 14** (p. **xxxiv**) pour davantage de détails).

v) XPS

Des analyses XPS ont été effectuées afin de mettre en évidence l'état chimique de surface (sur moins de 10 nm d'épaisseur), notamment l'état d'oxydation des espèces, l'environnement chimique ainsi que les rapports atomiques de surface. Plusieurs signaux ont été analysés, à savoir le $\mathbf{C_{1s}}$ (présent notamment dans FLG, PMA (utilisé pour exfolier le graphite en FLG), PDDA ou encore TBAOH), $\mathbf{N_{1s}}$ (présent dans PDDA, PMA et TBAOH), $\mathbf{O_{1s}}$ (présent principalement dans TiO_2 mais aussi dans TBAOH, PMA, PDDA, …), $\mathbf{Ti_{2p}}$ (présent uniquement dans TiO_2) et enfin le $\mathbf{S_{2p}}$ (présent après tests photocatalytiques vis-à-vis du DES). Des mesures ont été effectuées sur les films LbL ($PEI(TiO_2/PDDA)_{50}$ et $PEI(TiO_2/FLG)_{50}$) avant test photocatalytique et sur les films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ et $PEI(TiO_2/FLG)_n$ (avec *n* valant 5, 10, 20, 30, 50, 75 et 100 LP) après tests photocatalytiques de 4 heures. Les références TiO_2 - P25 (poudre) et des dépôts réalisés par drop-casting de suspensions de TiO_2 – P25 utilisées pour la construction des films LbL (pH = 10,3 ajusté avec TBAOH à 22 $g \cdot L^{-1}$) ont aussi été analysées afin de connaître l'influence de la mise en œuvre de la suspension sur l'environnement chimique de TiO_2.

Références TiO_2

Les spectres XPS d'un **dépôt réalisé par drop-casting d'une suspension de TiO_2-P25 + TBAOH** utilisée pour la construction des films LbL sont présentés en **Figure 77**. **TiO_2** est clairement identifié par la liaison Ti^{4+}-O^{2-} visible grâce aux pics caractéristiques correspondant au couplage spin-orbit du titane $Ti_{2p1/2}$ et $Ti_{2p3/2}$ (à 463,7 eV et 458,0 eV)[260,261] et au signal **O_{1s}** (à 529,2 eV) [261]. Le ratio atomique de surface O/Ti vaut 2,2 (en ne tenant compte que de la contribution de l'oxygène O^{2-}-Ti^{4+}). Cette valeur reste proche du rapport stœchiométrique attendu pour TiO_2.

En ce qui concerne le signal **C_{1s}**, 3 contributions sont visibles. La contribution majeure située à 284,6 eV correspond au C-sp^2, issue probablement du carbone de contamination présent sur l'échantillon (servant de référence interne pour le décalage dû à l'effet de charge). Les deux autres contributions sont attribuées aux liaisons C-O et C=O (à 286,0 eV et 288,3 eV), issues des interactions entre les groupements –OH à la surface de TiO_2, le carbone présent dans le TBAOH et/ou le carbone de contamination. Pour le signal **O_{1s}**, 2 contributions sont également visibles. La plus importante correspondant à la liaison O^{2-}-Ti^{4+} (529,2 eV)[261] et la seconde est attribuée à la liaison Ti-O-H (531,0 eV)[261]. La contribution relative du signal correspondant aux espèces –OH est de 11%. Pour le signal **N_{1s}**, une faible contribution est observée à 401,9 eV, correspondant probablement à de l'azote de contamination ou à l'azote présent dans TBAOH.

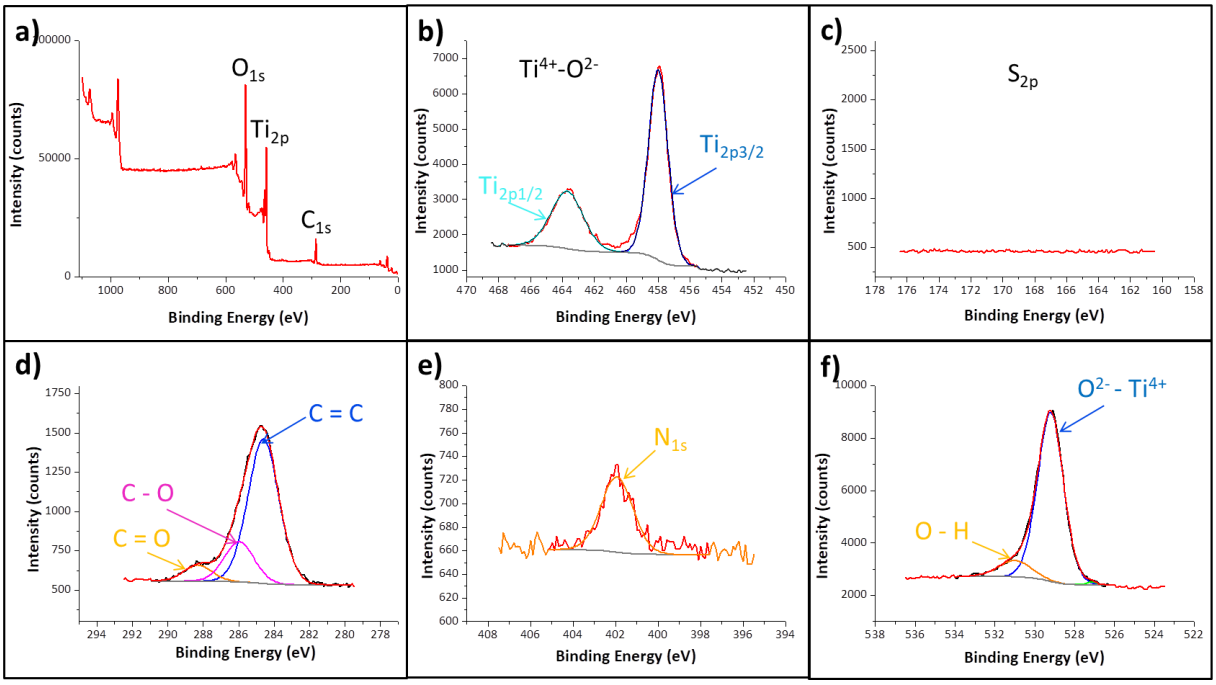


Figure 77 : Spectres XPS du dépôt réalisé par drop-casting d'une suspension de TiO_2-P25 + TBAOH, utilisées pour la construction des films LbL à pH= 10,3 ajusté avec TBAOH à 22 $g{\cdot}L^{-1}$), du **a)** scan général, **b)** Ti_{2p}, **c)** S_{2p}, **d)** C_{1s}, **e)** N_{1s} et **f)** O_{1s}.

En comparant ces données avec celle obtenues pour **TiO_2 - P25 (poudre)**, présenté en **Annexe 11** (p. **xxvi**) et synthétisées dans le **Tableau 22**, on note que les contributions du **C_{1s}** et du **N_{1s}** sont quasiment identiques, sans décalage notable des énergies de liaisons

Pour les signaux de l'**O_{1s}**, la contribution de la liaison O-H est inchangée (531,2 eV). Cependant, pour la contribution O^{2-}-Ti^{4+}-, un décalage de 0,6 eV vers les énergies plus faibles est à noter, sans doute dû à la présence de TBAOH. Pour le signal **Ti_{2p}**, un décalage de 0,6 eV vers les énergies plus faibles est visible ($Ti_{2p1/2}$ à 464,3 eV et $Ti_{2p3/2}$ à 458, 6 eV). Ce décalage est le signe de la modification de l'environnement chimique du Ti^{4+} accompagné par l'augmentation de la densité électronique du titane, provenant certainement de la mise en œuvre de la suspension de TiO_2 en présence de TBAOH.

En conclusion, les différents signaux caractéristiques de TiO_2 - P25 ont été déterminés. Il a aussi été mis en évidence que la mise en œuvre de la suspension de TiO_2 à l'aide de TBAOH modifie légèrement l'environnement chimique du Ti^{4+} (en le rendant légèrement plus dense en électrons).

	TiO_2 -P25 poudre	Suspension TiO_2 (avec TBAOH)	$PEI(TiO_2/PDDA)_{50}$		$PEI(TiO_2/FLG)_{50}$	
			Avant test	Après test	Avant test	Après test
C=C	284,6	284,6	284,6	284,6	284,6	284,6
C-O	286,0	286,0	286,1	286,1	286,3	286,1
C=O	288,6	288,3	288,2	288,4	288,3	288,7
N-1s	-	-	399,6	399,6	399,6	399,3
N-1s	400,3	401,9	402,5	401,6	401,8	401,6
O-1s - O^{2-}–Ti^{4+}	529,8	529,2	529,4	529,6	529,7	529,9
O-1s - -O-H	531,2	531,0	531,0	531,4	531,3	531,6
Ti-2p3/2	458,6	458,0	458,4	458,5	458,5	458,7
Ti2p1/2	464,3	463,7	464,1	464,1	464,2	464,4
Composé1- $S_{2p3/2}$		-	-	168,0	-	168,2
Composé1- $S_{2p1/2}$		-	-	169,3	-	169,5
Composé2- $S_{2p3/2}$		-	-	-	-	166,2
Composé2- $S_{2p1/2}$		-	-	-	-	167,4
Composé3- $S_{2p3/2}$		-	-	-	-	163,5
Composé3- $S_{2p1/2}$		-	-	-	-	164,8

Tableau 22 : Mesures issues des spectres XPS : énergies de liaisons (en eV) des pics déconvolués correspondants aux différentes contributions des échantillons de référence (TiO_2-P25 poudre avant et après mise en œuvre de la suspension) et des films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_{50}$ et $PEI(TiO_2/FLG)_{50}$ avant et après tests photocatalytiques (erreur de ±0,3 eV sur les mesures).

Films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$

Les films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ ont été analysés avant (pour 50 LP) et après tests photocatalytiques (pour 10, 20, 30, 50, 75 et 100 LP). Les résultats du film $PEI(TiO_2/PDDA)_{50}$ après tests photocatalytiques sont présentés en **Figure 78** pour exemple et l'ensemble de tous les résultats est présenté en **Annexe 11** (p. **xxvi**) et synthétisé dans le **Tableau 22**.

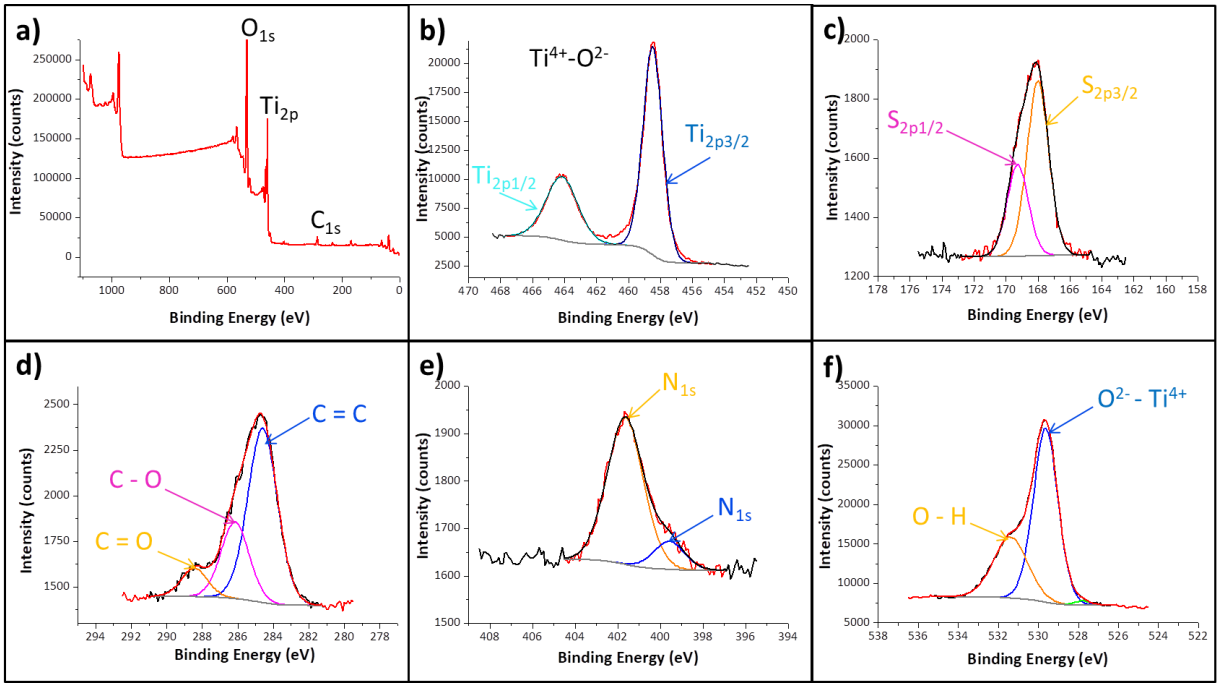


Figure 78 : Spectres XPS du film LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_{50}$ après tests photocatalytiques (vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 mL·min^{-1}, 50% RH, $C_0 \approx 500$ ppm) sous illumination UV-A (55 W·m^{-2} dont 48 W·m^{-2} dans la fenêtre spectrale UV-A)), du **a)** scan général, **b)** Ti_{2p}, **c)** S_{2p}, **d)** C_{1s}, **e)** N_{1s} et **f)** O_{1s}.

Si l'on prend comme exemple le film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_{50}$ avant test, comparé avec les résultats obtenus pour la suspension de TiO_2 (avec TBAOH), nous observons que les contributions du **C_{1s}**, de l'**O_{1s}** et du **Ti_{2p}** demeurent proches. Il y a aussi deux signaux qui sont observés pour **N_{1s}**, pouvant correspondre au TBAOH (comme dans la référence) et/ou au PDDA et/ou à l'azote de contamination.

De même, il n'y a pas de changements significatifs observés (sachant qu'on peut tolérer une erreur de 0,3 eV sur les énergies de liaison) entre le film avec 50 LP avant et après tests photocatalytiques pour les signaux du **C_{1s}**, de **O_{1s}** et du **Ti_{2p}** (**Tableau 22** et **Figure 79b**). On remarque également qu'une des deux contributions de **N_{1s}** (**Tableau 22** et **Figure X** en **Annexe 11** (p. **xxvi**)) est décalée vers les énergies plus basses, peut être dû à la dégradation du PDDA et/ou du TBAOH par TiO_2 durant les tests photocatalytiques. La différence la plus importante se situe au niveau du signal **S_{2p}** (**Figure 79b**), avec l'apparition d'un signal correspondant au couplage spin-orbit $S_{2p1/2}$ - $S_{2p3/2}$. La **Figure 82** et l'**Annexe 11** (p. **xxvi**) représentent une analyse plus détaillée des signaux relatifs au $S_{2p1/2}$ et $S_{2p3/2}$ avant et après tests photocatalytiques en fonction du nombre de LP. Les résultats sont discutés ci-après.

Par exemple, pour le film PEI(TiO_2/PDDA)$_{50}$, les signaux correspondant à $S_{2p1/2}$ eV et $S_{2p3/2}$ sont visibles à 169,5 à 168,3 eV respectivement. Ils peuvent être attribués à la présence d'espèces SO_4^{2-} à la surface[262]. Ces pics sont observés pour tous les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ après tests photocatalytiques (**Figure 79a** et **Figure 82**). Ainsi, la photo-oxydation du DES conduit bien à un dépôt d'espèces sulfates SO_4^{2-}.

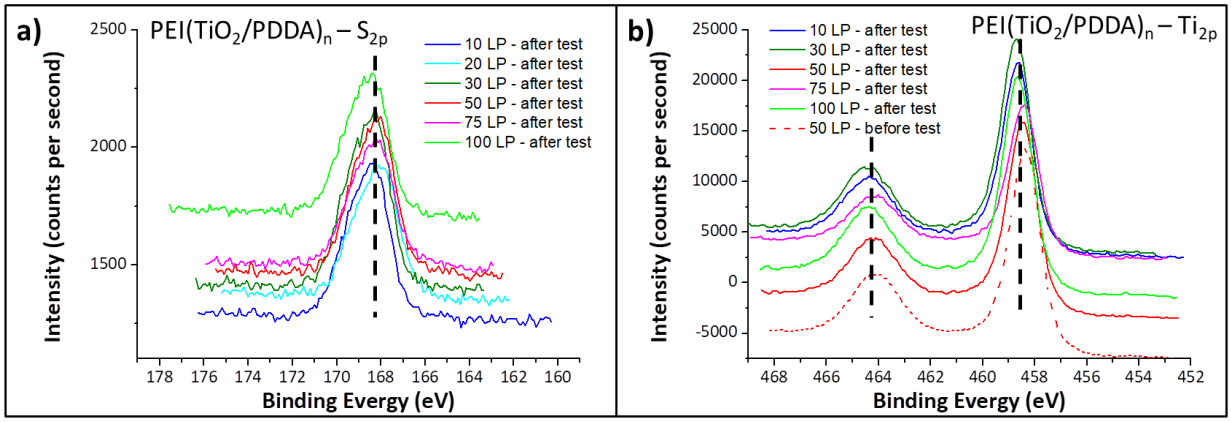


Figure 79 : Superposition des signaux XPS avant et après tests photocatalytiques pour les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ **a)**S_{2p},**b)** Ti_{2p}.

Films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$

Les films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ ont été analysés avant (pour 50 LP) et après tests photocatalytiques pour 10, 20, 30, 75 et 100 LP. L'ensemble de ces résultats est présenté en **Annexe 11** (p. **xxvi**) et synthétisé dans le **Tableau 22**. Tout comme les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, les contributions du **C_{1s}**, de l'**O_{1s}** et du **Ti_{2p}** demeurent proches en terme d'énergie de liaison entre les films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ avant test et la suspension de TiO_2 (avec TBAOH). De même, deux signaux sont observés pour **N_{1s}**, pouvant correspondre au TBAOH (comme dans la référence) et/ou à FLG et/ou à l'azote de contamination.

De la même manière que pour le film de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_{50}$, il n'y a pas de changements significatifs observés entre le film avec 50 LP avant et après tests photocatalytiques pour les signaux du **C_{1s}**, de **O_{1s}**, de **N_{1s}** et de **Ti^{4+}** (**Figure 80b** et **Figure 81b**).

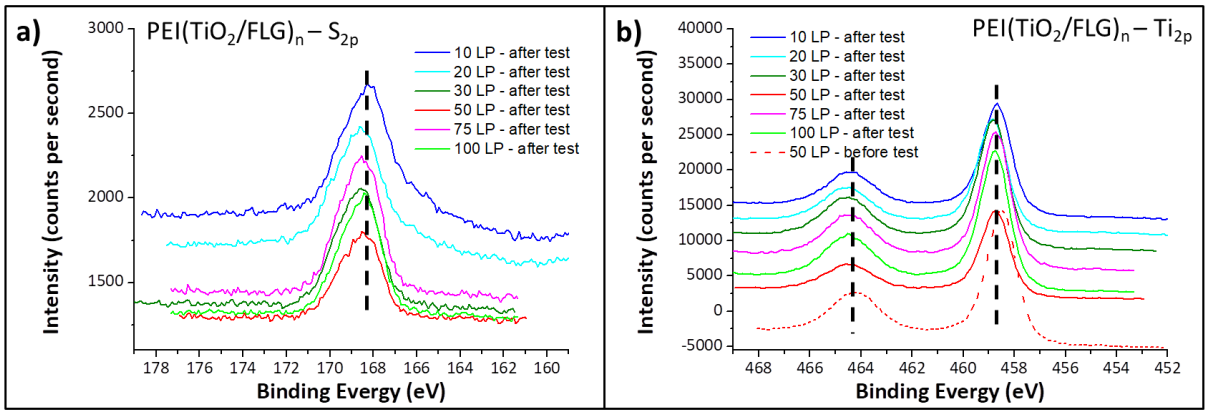


Figure 80 : Superposition des signaux XPS avant et après tests photocatalytiques pour les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$ **a)** S_{2p}, **b)** Ti_{2p}.

Là encore, la différence la plus importante se situe au niveau du signal **S_{2p}**, où 6 contributions sont observées, correspondant à 3 espèces. Par exemple, pour le film PEI(TiO_2/FLG)$_{50}$, la première espèce peut être identifiée à des énergies de liaisons proches de celles de l'espèce soufrée identifiée pour le film PEI(TiO_2/PDDA)$_{50}$, soit le pic $S_{2p1/2}$ à 168,2 eV et le pic $S_{2p3/2}$ à 169,5 eV, correspondant là encore sans doute à la présence de SO_4^{2-} à la surface[262] (degré d'oxydation +VI). Les deux autres espèces (l'*espèce 2* avec le pic $S_{2p1/2}$ à 166,2eV et le pic $S_{2p3/2}$ à 167,4 eV et l'*espèce 3* avec le pic $S_{2p1/2}$ à 163,5 eV et le pic $S_{2p3/2}$ à 164,8 eV) peuvent correspondre à des composés de degrés d'oxydation moins élevés (inférieur à VI, tels que SO_2 (IV) ou à des molécules organosoufrées adsorbées dans les films). Il est toutefois très difficile d'identifier ces pics avec les données actuelles. Ces différentes espèces sont observés pour tous les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$ après tests photocatalytiques (**Figure 80a**, **Figure 81c** et **Figure 82**).

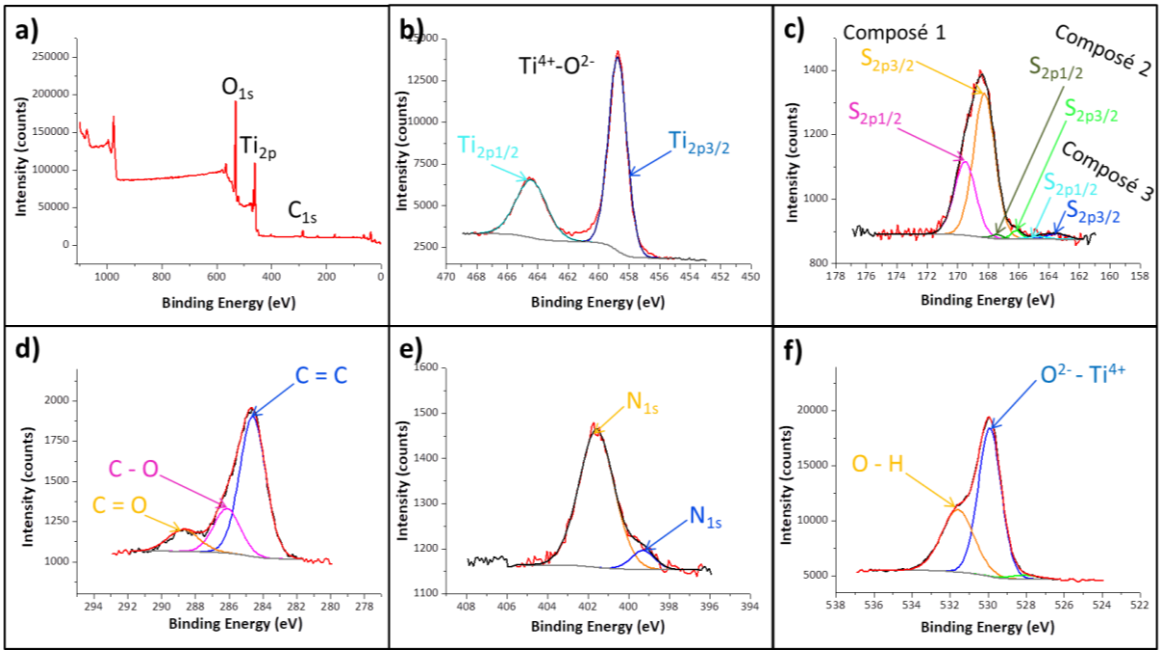


Figure 81 : Spectres XPS du film LbL PEI(TiO_2/FLG)$_{50}$ après tests photocatalytiques (vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 mL·min^{-1}, 50% RH, C_0 ≈ 500 ppm) sous illumination UV-A (55 W·m^{-2} dont 48 W·m^{-2} dans la fenêtre spectrale UV-A)) **a)** scan général, **b)** Ti_{2p}, **c)** S_{2p}, **d)** C_{1s}, **e)** N_{1s} et **f)** O_{1s}.

Tous les spectres déconvolués relatifs au S_{2p} sont synthétisés sur la **Figure 82** pour tous les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$ après tests photocatalytique et pour les références (avant test).

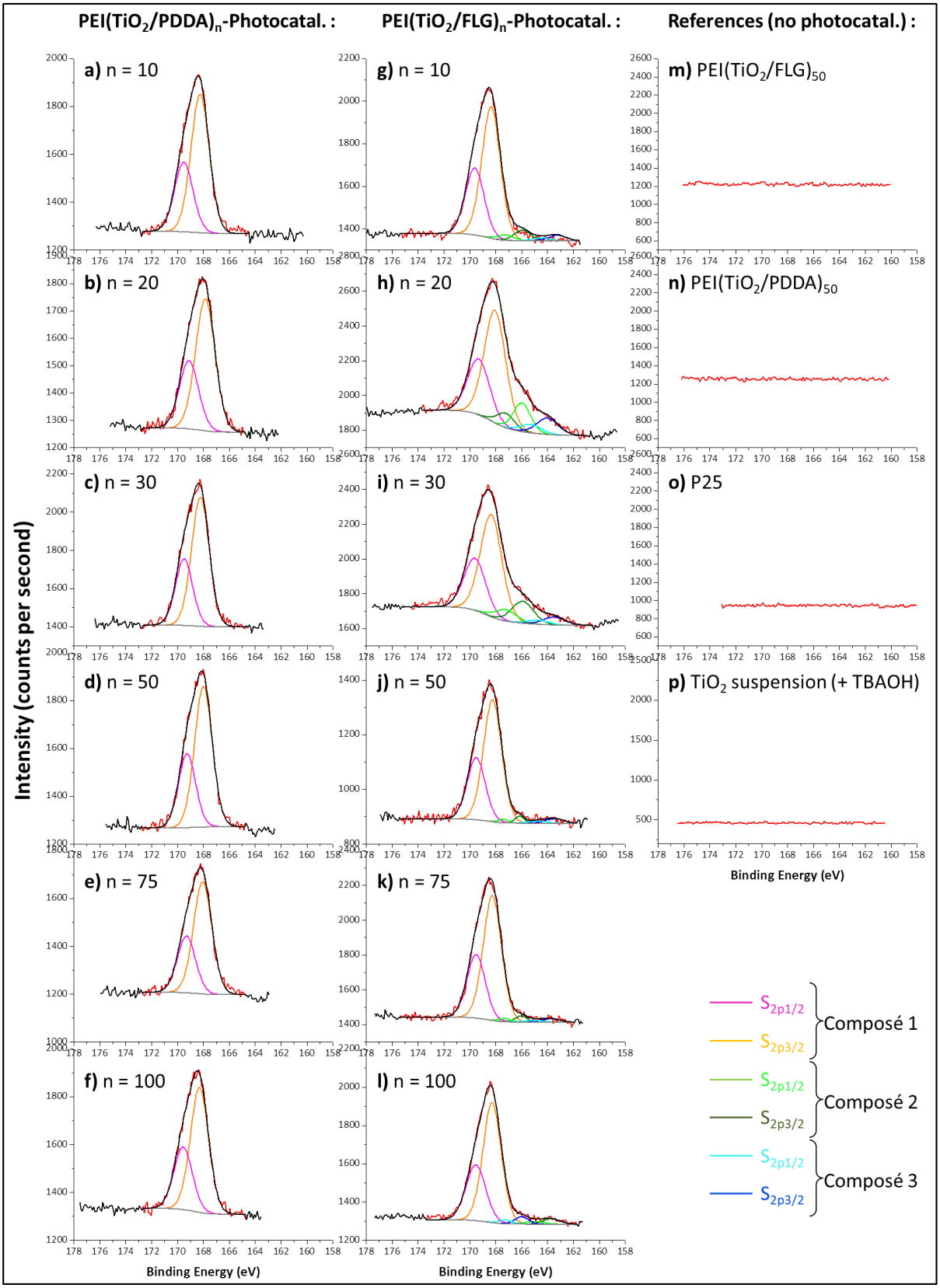


Figure 82 : Spectres XPS du soufre S_{2p} après tests sur des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ (colonne gauche) avec *n* valant **a)** 10 LP, **b)** 20 LP, **c)** 30 LP, **d)** 50 LP, **e)** 75 LP, **f)** 100 LP ; sur des films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ (colonne milieu) avec *n* valant **g)** 10 LP, **h)** 20 LP, **i)** 30 LP, **j)** 50 LP, **k)** 75 LP, **l)** 100 LP ; et avant tests photocatalytiques (colonne droite) sur **m)** un film LbL PEI(TiO_2/FLG)$_{50}$, **n)** un film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_{50}$, **o)** sur de la poudre de TiO_2 - P25 (brut) et **p)** sur un dépôt en drop casting de la suspension de TiO_2 utilisée pour construire les films LbL (à base de TiO_2 - P25 et de TBAOH).

Rapports atomiques de surface S/Ti

La quantification du rapport de surface S/Ti après test est obtenue à partir des contributions des spectres S_{2p} et Ti_{2p}. Les calculs sont décrits en **Annexe 4** (p. **xi**) et les résultats sont présentés en **Figure 83**, en fonction du nombre de LP.

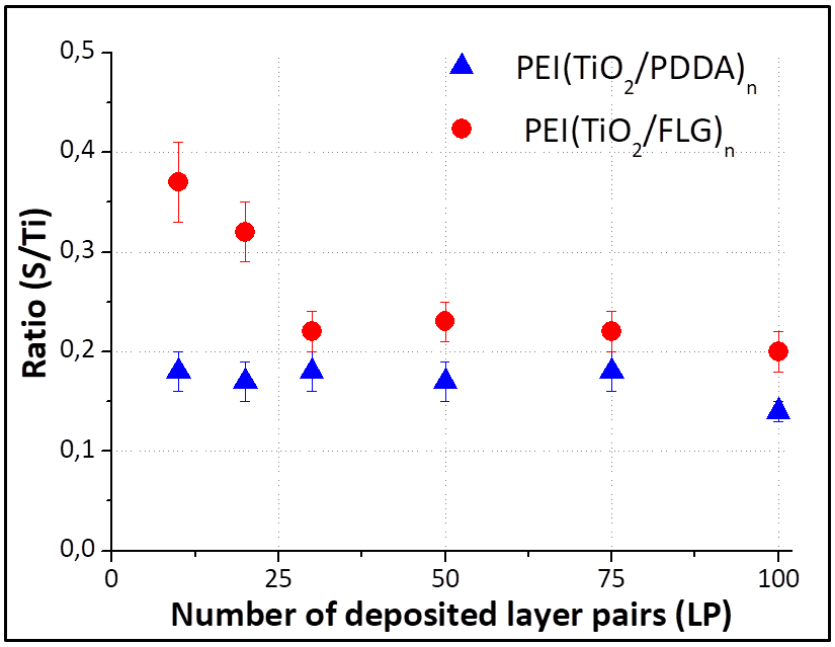


Figure 83 : Rapports atomiques de surface S/Ti pour les films $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ et $PEI(TiO_2/FLG)_n$ après tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DES, en fonction du nombre de LP.

Sur la **Figure 83**, il est visible que le rapport de surface S/Ti est relativement constant pour les films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ (valant 0,17 en moyenne). En ce qui concerne les films LbL $PEI(TiO_2/FLG)_n$, le ratio S/Ti diminue avec le nombre de LP jusqu'à 30 LP (épaisseur de 460 nm), passant d'un rapport d'une valeur de 0,37 à 0,22) et se stabilise pour des nombres de LP supérieurs (0,22 en moyenne). Il est important de noter également que ces ratios sont supérieurs à ceux relevés pour les films LbL à base de PDDA. Ces observations signifient que **les films LbL à base de FLG semblent stocker davantage de composés soufrés en surface ou permettent leur diffusion dans le volume**.

En conclusion, il est possible d'affirmer que la présence du FLG au sein des films LbL impacte à la fois sur la nature et sur la quantité des espèces soufrées présentes dans les films après tests photocatalytiques. Dans le cas des **films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$**, nous supposons la formation très majoritaire, voire exclusive d'espèce sulfates déposées. Dans le cas des **films LbL avec FLG**, nous avons mis en évidence la présence de sulfates déposés mais également d'autres espèces soufrées SO_2 ou d'autres molécules organosoufrées adsorbées. L'absence d'espèces, autres que les sulfates, sur les films $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ peut résulter de leur non adsorption durant le test photocatalytique ou de leur désorption due aux conditions d'ultra-vide dans l'enceinte XPS. Néanmoins, quelle qu'en soit l'origine, nous pouvons supposer une moins bonne capacité de stockage de ces espèces dans les films de référence que dans les films avec FLG.

Cependant, pour tous les films, il ne semble pas y avoir d'interactions particulières entre ces espèces soufrées et Ti^{4+}, ce qui aurait conduit à une modification de l'environnement chimique de Ti^{4+}.

4. Régénération des films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$

4.1. Observation

Nous venons de voir lors des tests photocatalytiques sous illumination UV-A, qu'un empoisonnement des sites actifs principalement par des sulfates[135,137] peut expliquer le phénomène de désactivation plus marqué pour les pour les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ (voir **Chap1 – III**). Il semble que la présence de FLG au sein des films PEI(TiO_2/FLG)$_n$ permet de nettement limiter ce phénomène. Si l'on prend l'exemple du film de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$, la conversion finale (12%) est bien diminuée comparée à la conversion initiale (47%) (**Figure 84**). Les courbes de conversion correspondantes sont présentées en **Annexe 12** (p. **xxxii**). En réalisant un deuxième et un troisième cycle de tests photocatalytiques successifs, on observe une chute des performances photocatalytiques, ce qui limite considérablement la réutilisation de tels films photocatalytiques dans l'hypothèse de ne plus travailler en usage unique. Les conversions initiales (13% et 14%) et finales (11%) des deux derniers tests successifs sont alors proches de la conversion finale du test 1 (12%). Une étape de régénération semble alors nécessaire pour retrouver les performances photocatalytiques initiales du film et éliminer l'empoisonnement des films dû au sulfates (qui bloquent les sites actifs de TiO_2 ou peuvent limiter la diffusion des réactifs et produits de réaction).

4.2. Etape de régénération

Afin d'éliminer les espèces sulfates bloquant les sites actifs de TiO_2, nous avons rincé les films avec une solution de lavage basique. Comme les films LbL sont élaborés à pH=10,3 ajusté avec TBAOH, une solution aqueuse basique au même pH et utilisant la même base a été employée (environ 0,9 mM de TBAOH). Le film a été lavé avec un filet de 2 L de cette solution aqueuse avec un flux de 2 mL·s^{-1}. A la suite de cette étape de régénération, le même film PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ est à nouveau testé d'un point de vue de ses propriétés photocatalytiques (**Figure 84**, Reg. 1). Nous observons qu'il est ainsi possible de restaurer la conversion initiale du film en vue de sa réutilisation. **Cette étape de lavage à l'aide d'une solution basique a ainsi certainement permis d'éliminer les espèces sulfatées responsables de l'empoisonnement des sites actifs et ainsi de régénérer le film**.

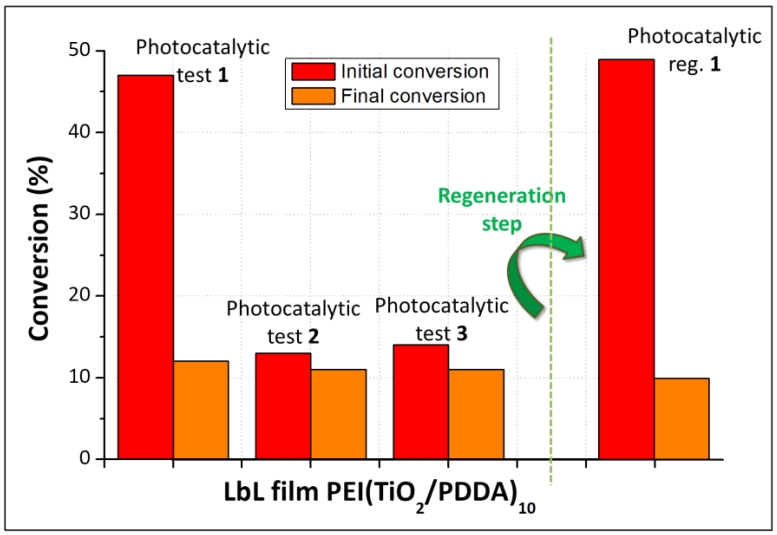


Figure 84 : Conversions initiales et finales pour les tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 mL·min^{-1} 50% RH, C_0 ≈ 500 ppm) sous illumination UV-A (55 W·m^{-2} dont 48 W·m^{-2} dans la fenêtre spectrale UV-A) pendant environ 4 heures d'un même film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ après 3 tests successifs, suivis de l'étape de régénération. Les résultats ont une précision de l'ordre de 10% relatif.

Remarque : Ces conversions sont obtenues avec des films LbL élaborés sur des substrats de surfaces plus grandes (wafer de silicium de 40 cm^2 de surface), que les résultats déjà présentés dans le **Tableau 15** (en page **128**), induisant par conséquent des conversions plus importantes. En effet, l'utilisation de surfaces plus grandes est plus adaptée et plus pratique à l'étude de la régénération des films.

4.3. Régénérations multiples

Une autre question importante demeurait sur la possibilité de régénérer plusieurs fois les films actifs, ceci en vue de réutilisations multiples. Les résultats de ces étapes successives de régénération , effectuées sur un nouvel échantillon, sont résumées sur la **Figure 85**. Les courbes de conversion correspondantes sont présentées en **Annexe 12** (p. **xxxii**). Ainsi, 4 tests photocatalytiques ont été effectués entrecoupés d'étapes de lavage visant à régénérer les films LbL entre chaque test. Dans chacun des cas, les conversions initiales sont quasiment restaurées (44% pour le test 1 puis 48%, 45% et 39% respectivement après chacun des trois cycles de régénération). Ainsi, il est possible de **régénérer plusieurs fois le même film** et de retrouver des performances photocatalytiques comparables, bien qu'une légère diminution de la conversion initiale soit observée après chaque régénération.

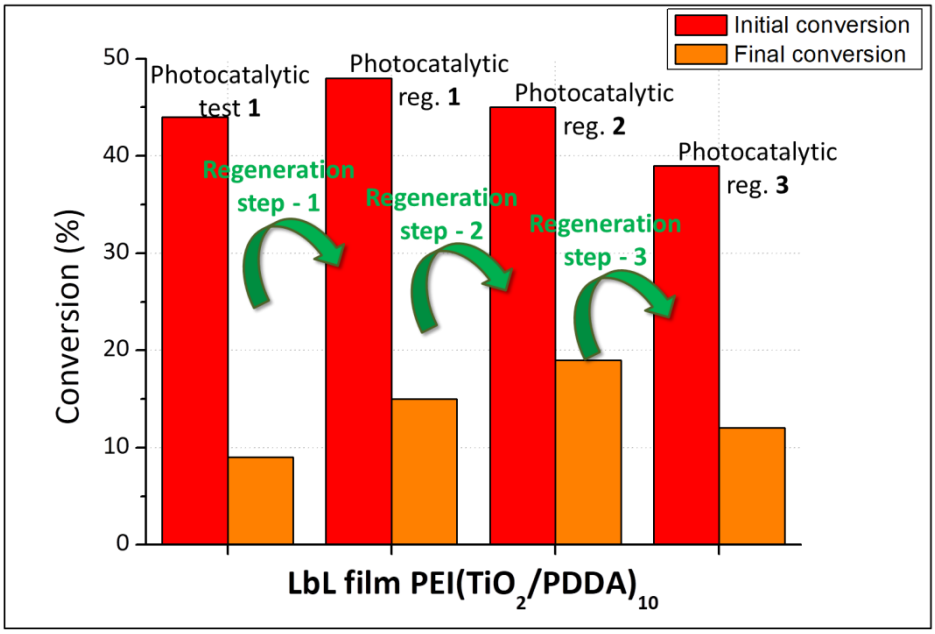


Figure 85 : Conversions initiales et finales pour les tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 $mL \cdot min^{-1}$, 50% RH, $C_0 \approx 500$ ppm) sous illumination UV-A (55 $W \cdot m^{-2}$ dont 48 $W \cdot m^{-2}$ dans la fenêtre spectrale UV-A) pendant environ 4 heures d'un film LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$. Chaque test est suivi d'une étape de régénération. Les résultats ont une précision de l'ordre de 10% relatif.

Il est également important de noter que cette voie de régénération est **douce et compatible avec les textiles**. De plus, il est possible d'imaginer que cette étape, qui requiert l'utilisation d'une solution basique **puisse être remplacée par l'utilisation de lessive**, également basique.

5. Résumé et conclusion

Dans ce chapitre, l'activité photocatalytique des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, PEI(TiO_2/FLG)$_n$, PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ élaborés sur wafer de silicium a été évaluée vis-à-vis de la photo-oxydation du DES sous irradiation UV-A. Un premier résultat important a alors été relevé, à savoir que la **structuration des films construits par la méthode LbL** améliore les performances photocatalytiques de l'ordre de 7 fois (comparées à un dépôt en drop casting). Les premières étapes menées de manière comparative sur les différents films construits avec 10 LP ont montrés que **les films LbL à base de FLG sont beaucoup plus actifs que tous les autres films** testés, à savoir, PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$, PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_{10}$ et PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_{10}$. Des tests ont également été conduits sous illumination solaire et visible (λ > 405 nm), mais les films ne présentaient pas d'activité particulière.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la corrélation plus détaillée de l'activité photocatalytique avec l'épaisseur pour les films LbL de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$. Pour cela, des films ont été élaborés avec des nombres de LP compris entre 10 et 100 et caractérisés par des techniques complémentaires. L'épaisseur et l'état de surface ont été caractérisés par MEB et ellipsométrie. Les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$ moins épais présentent des surfaces **plus rugueuses et moins régulières** que les films à base de PDDA. Des mesures en spectrométrie UV-Visible ont montré que les **deux types de films absorbaient davantage de photons émis par la lampe UV-A avec l'augmentation de l'épaisseur**, et que ce phénomène semblait régulier sur les premières LP. Des mesures de TRMC ont également montré (i) l'importance de la structuration des films élaborés **par LbL pour la quantité d'électrons photogénérés** et (ii) que les films ne présentaient **pas les mêmes cinétiques de perte de mobilité** des électrons photogénérés : les électrons photogénérés dans les films LbL à base de FLG perdent plus rapidement leur mobilité, comparé aux films à base de PDDA (environ 2 fois plus vite). Ceci peut être dû à un piégeage plus efficace des électrons en présence de FLG, ce qui permettrait d'expliquer l'activité photocatalytique plus élevée des films à base de FLG. Nous supposons que les feuillets de graphène en interaction intime avec TiO_2 permettraient une délocalisation rapide des électrons photogénérés (due à l'excellente conductivité du graphène), pour être ensuite trappés par les molécules de PMA à la surface et intercalées entre les feuillets de graphène. En effet, l'association de TiO_2 et PMA réalisée par drop-casting avait déjà révélé des propriétés photocatalytiques accrues en comparaison avec TiO_2. Ainsi, le **FLG impacte sur l'utilisation des charges photogénérées** au sein des films LbL, **pouvant éventuellement conduire à des mécanismes réactionnels différents et/ou à des performances photocatalytiques accrues** : les électrons ainsi piégés permettent une meilleure séparation des charges (des électrons photogénérés) dans les films à base de FLG (contenant PMA pour rappel) que dans les films à base de PDDA. En effet, les tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DES sous illumination UV-A menés sur les films montrent que (i) la quantité de **DES photo-oxydée augmente avec l'épaisseur** des films et que (ii) à quantité de TiO_2 égales, **les films à base de FLG sont plus actifs que les films à base de PDDA**. Toutefois, ces augmentations ne sont pas régulières, et s'atténue avec l'épaisseur des films. En effet, l'extrapolation de l'absorbance à 370 nm pour des épaisseurs des films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ supérieures à 30 LP (*(ie)* 1300 nm) nous indique qu'au-delà il y a saturation, c'est-à-dire moins d'un millième des photons émis qui traversent le film. Dans le cas des films contenant FLG, il serait nécessaire d'augmenter le nombre de LP à 400 pour observer le même phénomène de

saturation. Ceci peut être dû à (i) un écrantage des photons avec l'épaisseur des films et/ou (ii) à des limites diffusionnelles augmentant avec l'épaisseur des films. Des calculs de rendements quantiques (globaux et efficaces) ont également montré que les films LbL à base de FLG utilisent de manière plus efficace les photons absorbés que les films LbL à base de PDDA, et une meilleur absorption des photons.

Afin de mieux comprendre ces résultats, des analyses après tests photocatalytiques ont été menées afin d'évaluer la quantité de soufre déposée, notamment par analyses chimiques et par XPS. Ces mesures ont permis de mettre en évidence des quantités de soufre résiduelles différentes pour les films LbL à base de PDDA et de FLG. Par exemple, le film LbL PEI(TiO_2/FLG)$_{10}$ a une capacité de stockage du soufre 1,5 fois plus élevée que le film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ alors qu'il possède 6 fois moins de TiO_2, tout en étant 4,5 fois plus actif que celui à base de PDDA. Il semblerait que la présence de **FLG permette un stockage différent des composés soufrés, laissant certainement libres les sites actifs de TiO_2 en limitant son empoisonnement et donc sa perte d'activité.** Ceci peut être aussi dû à une surface spécifique 2 fois plus importante pour les films LbL à base de FLG que celle des films LbL contenant le PDDA. De plus, les investigations en XPS ont montré que la concentration surfacique S/Ti est plus importante pour les films contenant FLG. Les films de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ se désactiveraient par la présence de sulfates, sur les sites de TiO_2 actifs photocatalytiquement. En ce qui concerne les films contenant FLG, on peut supposer que les espèces soufrées (sulfates, SO_2 et espèces organosoufrées) soient en interactions préférentielles avec FLG (qui présente aussi une surface d'adsorption plus élevée avec TiO_2), ce qui limiterait considérablement l'empoisonnement des sites de TiO_2.

Les calculs de rendements quantiques ont également permis de mettre en évidence des **meilleures performances d'absorption et d'utilisation de photons** dans les films à bases de FLG comparées à celle des films à base de PDDA (à épaisseurs similaires ou à quantité de TiO_2 proches). Ceci peut également conduire à des mécanismes différents. D'après toutes ces observations, il semblerait que la présence de **FLG** au sein des films **LbL** permette (i) une utilisation **améliorée des charges photogénérées**, (ii) de conduire à des **mécanismes réactionnels différents** et à (iii) un **stockage différent des composés soufrés** de manière préférentielle sur FLG (qui limite l'empoisonnement des sites actifs de TiO_2).

Pour finir, une dernière partie a été consacrée à l'étude de la régénération des films après tests photocatalytiques. Un **procédé simple et doux de lavage des films** à l'aide d'une solution aqueuse basique a été mis en place afin de régénérer les sites actifs de TiO_2 en éliminant les espèces sulfates résiduelles. Notons que ce procédé est **compatible avec les textiles** : des développements sont alors possibles afin de remplacer ce procédé par l'utilisation de lessive, également basique.

Chapitre IV : Fonctionnalisation des textiles : élaboration, caractérisations et propriétés photocatalytiques

Cette partie se concentre sur les textiles fonctionnalisés par les films LbL, en transposant certaines des procédures optimisées préalablement sur les surfaces modèles. Dans un premier temps, l'étude se concentre sur le choix de la méthode de fonctionnalisation avec les assemblages LbL (soit par trempage, soit par spray). Pour cela, seul le film LbL de référence (PEI(TiO_2/PDDA)$_n$) est étudié en détail. Dans un second temps, la méthode optimisée est transposée à l'étude de l'impact des nanostructures carbonées (FLG, AC et ND) sur la réalisation des films LbL élaborés sur textile ainsi que sur leurs propriétés photocatalytiques (vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP, simulant du gaz Sarin en contact avec le textile sous forme de gouttelettes dans différentes configurations de test). Une dernière étude concerne le renforcement de surface des textiles vis-à-vis de l'abrasion et du lavage par le dépôt d'un film LbL à base de ND, développé et optimisé spécifiquement, avant de conclure.

1. Préambule : fonctionnalisation des textiles et évaluation de leurs propriétés photocatalytiques dans le contexte de notre étude

1.1. Méthode de fonctionnalisation des textiles à plus grande échelle : cas particulier des assemblages LbL.

Il existe plusieurs façons de fonctionnaliser, à grande échelle, un textile tout au long de sa fabrication, que ce soit au niveau de la fabrication des fibres (synthèse et filage) ou après tissage de l'étoffe avec différents traitements de surface, par des ennoblisseurs notamment. En effet, *« l'ennoblissement regroupe l'ensemble des opérations mécaniques et chimiques qui apportent au textile son aspect final (apparence et toucher) et lui confère des propriétés qu'il n'avait pas au départ »*[263]. Ainsi, on retrouve les traitements de préparation et de blanchissement, de coloration et de finition. Les traitements les plus communs sont regroupés en deux grandes catégories, à savoir[263] :

- **Les apprêts mécaniques** : réalisés par des machines spécifiques. Par exemple, une *gratteuse* permet d'ébouriffer des tricots en surface en utilisant des brosses métalliques afin de les rendre plus épais et plus doux, leur conférant ainsi des propriétés de rétention calorifique (ce textile est alors appelé « polaire »).
- **Les apprêts chimiques** : réalisés par diverses techniques, à savoir les techniques de :
    - **Foulardage** : la technique la plus employée (**Figure 86a**). Elle consiste à imprégner le textile dans un bain contenant les produits spécifiques puis de l'exprimer, *(ie)* à forcer la pénétration du produit et à enlever le surplus par application d'une force de pression entre deux rouleaux. Cette technique permet de traiter le textile dans sa masse, sur les deux faces avec une large variété de produits chimiques en contrôlant la quantité de produit déposée. Toutefois, lorsque plusieurs traitements sont combinés, il faut veiller à ne pas contaminer les différents bains.
    - **Plein bain** : cette technique a pour principe de faire circuler le bain de produits sur le textile, ou inversement le textile dans le bain ou les deux. Ainsi, les machines utilisées permettent de travailler des pièces ou des bobines de fils (par *autoclave*, appareils à circulation de bain, **Figure 86d**)), des pièces dites en boyau (par des machines de type overflow, **Figure 86b**)). Cette technique est employée à la condition que le textile et le produit aient une bonne affinité chimique afin de favoriser l'absorption et la fixation.
    - **Enduction** : cette technique permet de ne fonctionnaliser qu'une seule face du tissu par l'application de pâtes plus ou moins visqueuses contenant le produit d'intérêt. Cette approche peut être réalisée par plusieurs types d'enduction, à savoir l'enduction à la racle (**Figure 86c**), sur bande transporteuse ou sur cylindre, au cadre rotatif (sérigraphie), par cylindres (reverse roll, par exemple) ou encore par transfert (la pâte est déposée sur papier siliconé puis transférée sur textile par calandrage *(ie)* par pression entre deux cylindres chauffants.
    - **Pulvérisation** : la pulvérisation de fines gouttelettes permet de fonctionnaliser des textiles. Bien que cette technique de fonctionnalisation soit rapide, il faut toutefois faire attention au mouillage du textile.

Toutefois, de nouvelles technologies de fonctionnalisation pouvant être transférées à plus grande échelle émergent, par traitement sol-gel[45,46,48,264], par utilisation de plasma[264] ou encore par micro-encapsulation[265].

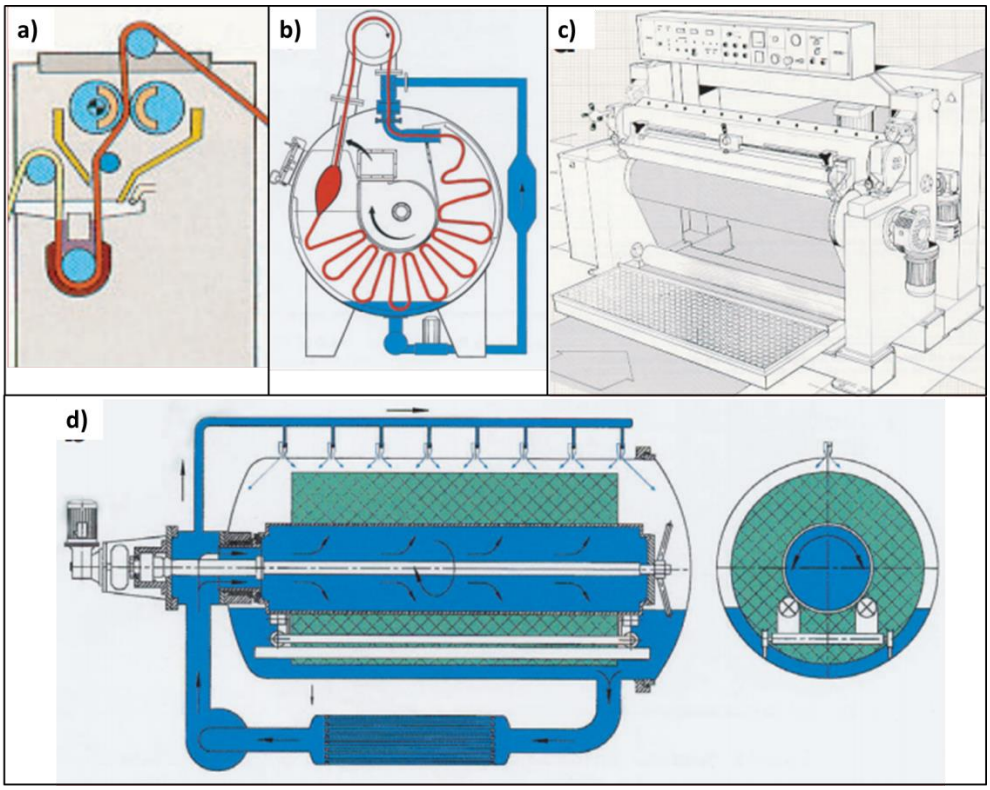


Figure 86 : Différentes machines employées pour les traitements chimiques, à savoir **a)** le foulard pour l'application de produits chimiques par imprégnation et exprimage entre deux rouleaux; **b)** l'overflow pour les applications en plein bain sur pièces en boyau ; **c)** une machine pour enduction à la racle et **d)** l'autoclave horizontal pour les traitements en plein bain de pièces textiles au large, adapté de Roland et al.[263]

Notre étude concerne principalement la **fonctionnalisation de textiles après fabrication, et notamment par des traitements de finitions chimiques permettant de revêtir le textile par des assemblages LbL**. Il faut savoir qu'à l'heure actuelle, des lignes de production industrielles combinant plusieurs des aspects présentés précédemment (notamment le foulardage) ont été développées pour la fonctionnalisation de textiles par assemblage LbL, comme le montre la **Figure 87**, adaptée de l'étude de *Mateos et al.*[59]

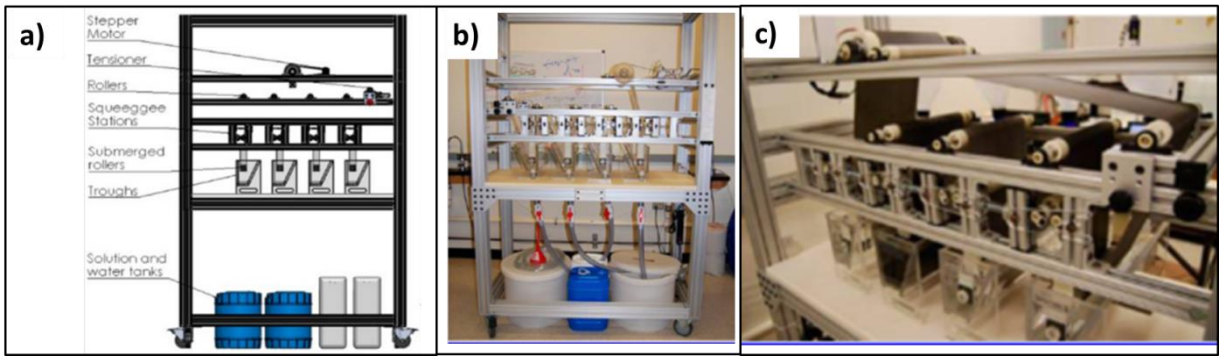


Figure 87 : **a)** Schéma et **b)** Images du système d'immersion continu pour la fonctionnalisation de textile par des assemblages LbL, sans textile et **c)** avec un textile, adapté de *Mateos et al.*[59]

A l'échelle du laboratoire, plusieurs méthodes différentes visent à mimer les techniques employées à l'échelle industrielle, à savoir le trempage et le spray. **Le trempage** se rapproche du foulardage (si ce n'est que le textile n'est pas exprimé, diminuant ainsi la quantité de matériau déposée) et du plein-bain. **Le spray** est également réalisable à l'échelle du laboratoire à l'aide de

flacons ou de buses à air comprimé. Des développements récents à l'Institut Charles Sadron ont permis d'optimiser une technique de fonctionnalisation par LbL combinant spray et système de rotation (centrifugeuse) pour le dépôt d'assemblages LbL sur textile[83]. Toutefois, cette méthode de fonctionnalisation demande des étapes d'optimisation de paramètres supplémentaires. Elle ne sera donc pas employée dans la suite de notre étude, mais peut néanmoins être considérée comme une voie d'optimisation de la fonctionnalisation de textiles avec des assemblages LbL.

Ainsi, notre étude va se concentrer sur deux méthodes de fonctionnalisation mettant en œuvre la technique LbL, **le trempage et le spray**, permettant de couvrir une large gamme de techniques employées à plus grande échelle (mais demandant encore des étapes d'optimisation pour le transfert d'échelle avant toute utilisation préalable).

1.2. Identification des textiles employés dans cette étude

Les textiles employés ont été fournis par *Sagem*, une entreprise qui fonctionnalise des textiles (fabriqué par *Europrotect*) en vue de la réalisation de tenues de fantassins. En effet, les textiles après traitements possèdent plusieurs propriétés : ils sont ignifugés, oléophobes, hydrophobes, bloquants vis-à-vis des rayonnements infrarouges et ultraviolets ou encore anti-moustiques. Seulement, après contamination, les textiles sont décontaminés par de lourds traitements chimiques avant leur destruction. Nous avons souhaité travailler avec des textiles n'ayant subi aucun traitement (**Figure 88a**). Les fibres, vue au MEB (**Figure 88b**, **c** et **d**), présentent une surface plutôt lisse à l'échelle micrométrique.

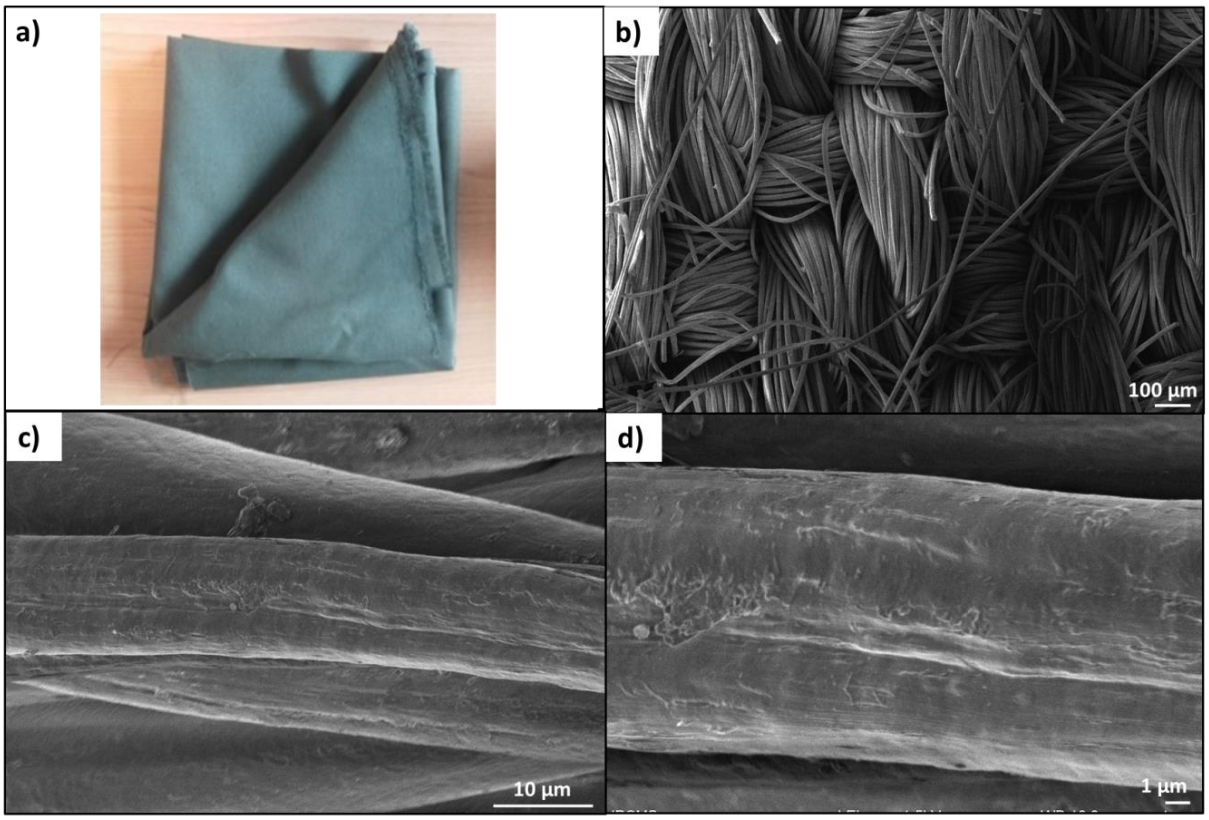


Figure 88 : **a)** Image du textile utilisé et vues en MEB des fibres à **b)** faible grandissement, **c)** et **d)** à grandissements croissants.

Ces textiles sont composés de fibres contenant 50% de Kermel®, 49% de viscose « *Flame Retardant* » et 1% de fibres inox. La fibre Kermel® est une fibre méta-aramide (**Figure 89a**) de très haute performance. Parmi ses diverses propriétés, cette fibre est ininflammable par nature et assure une excellente isolation thermique, ainsi qu'une très bonne résistance mécanique et une résistance aux produits chimiques[266]. Malheureusement, la composition chimique exacte des fibres est protégée et n'est pas donnée. Ainsi, la combinaison de ses trois matériaux tissés avec un motif sergé (un motif de tissage où un fil passe sous deux fils perpendiculaires avec un décalage en diagonale, voir **Figure 89b**) permet d'obtenir un textile performant, ignifugé et possédant de bonnes propriétés mécaniques.

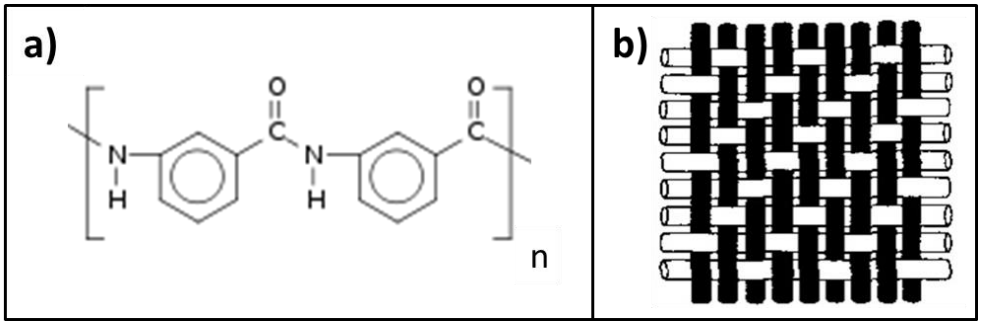


Figure 89 : **a)** Représentation topologique d'une fibre méta-aramide ; **b)** motif de tissage de sergé « main droite avec effet chaîne »[267]

1.3. Protocole d'évaluation des performances photocatalytiques des textiles

Après fonctionnalisation par les assemblages LbL développés dans le chapitre précédent, c'est-à-dire $(PEI(TiO_2/PDDA)_n$, $PEI(TiO_2/FLG)_n$, $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$ et $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n)$, les textiles sont testés en photocatalyse vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP (simulant du Sarin), déposé sous forme de gouttelettes. Pour cela, des gouttelettes de DMMP sont déposées sur le textile (**Figure 90a**), qui est placé dans une boite recouverte d'une lamelle de quartz. Les textiles contaminés sont ensuite disposés dans une enceinte thermostatée à 11°C, afin de limiter au maximum l'évaporation, avant d'être irradiés pendant une durée de X minutes (**Figure 90b**). Les performances auto-décontaminantes des textiles fonctionnalisés ont été évaluées avec deux conditions de concentration surfacique en DMMP : 20 $g \cdot m^{-2}$ appelées « fortes concentrations » et 10 $g \cdot m^{-2}$ notées « conditions standards ». Ceci conduit à la photo-oxydation d'une partie du DMMP. La quantité de DMMP restante, qui n'a pas été photo-oxydée, est ensuite extraite du textile dans l'isopropanol, puis dosée par GC-MS (**Figure 90c**).Il est ainsi possible de suivre la cinétique de décontamination en fonction de la durée d'illumination. Il est important de noter l'utilisation d'une enceinte thermostatée à 11°C, ce qui va également limiter la cinétique de la photocatalyse, en plus de la cinétique d'évaporation du DMMP. Par conséquent, il est fort probable qu'à des températures supérieures à 11°C, les performances photocatalytiques soient encore améliorées.

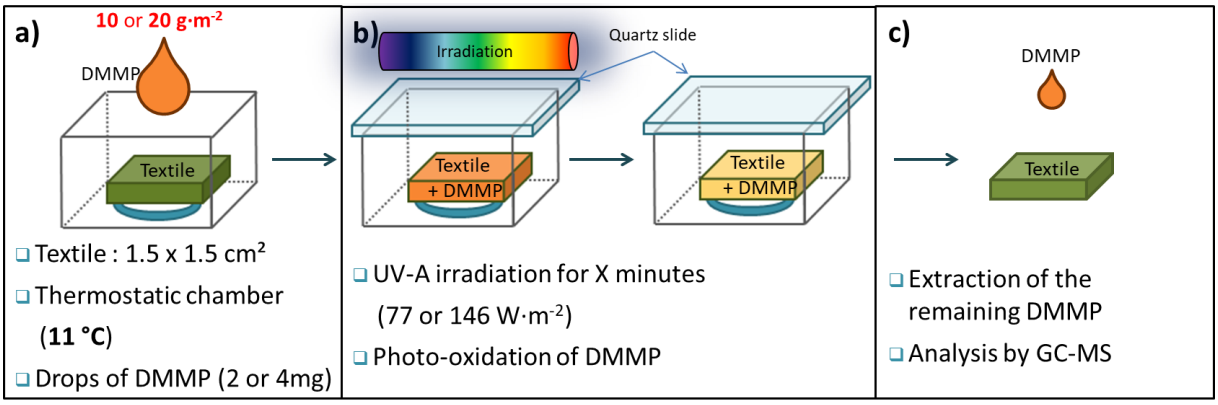


Figure 90 : Représentations schématiques du protocole de test photocatalytique vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP, avec les étapes **a)** de dépôt de DMMP sous forme de gouttelettes sur le textile (à deux concentrations différentes), **b)** d'irradiation du textile contaminé avec le DMMP en vue de sa photo-oxydation, et **c)** d'extraction de la quantité restante de DMMP non photo-oxydée.

Deux types de lampe émettant principalement dans l'UV ont été utilisés, permettant des irradiances de 77 et 146 W·m^{-2}. Leur spectre d'émission est représenté sur les **Figure 91a** et **b**.

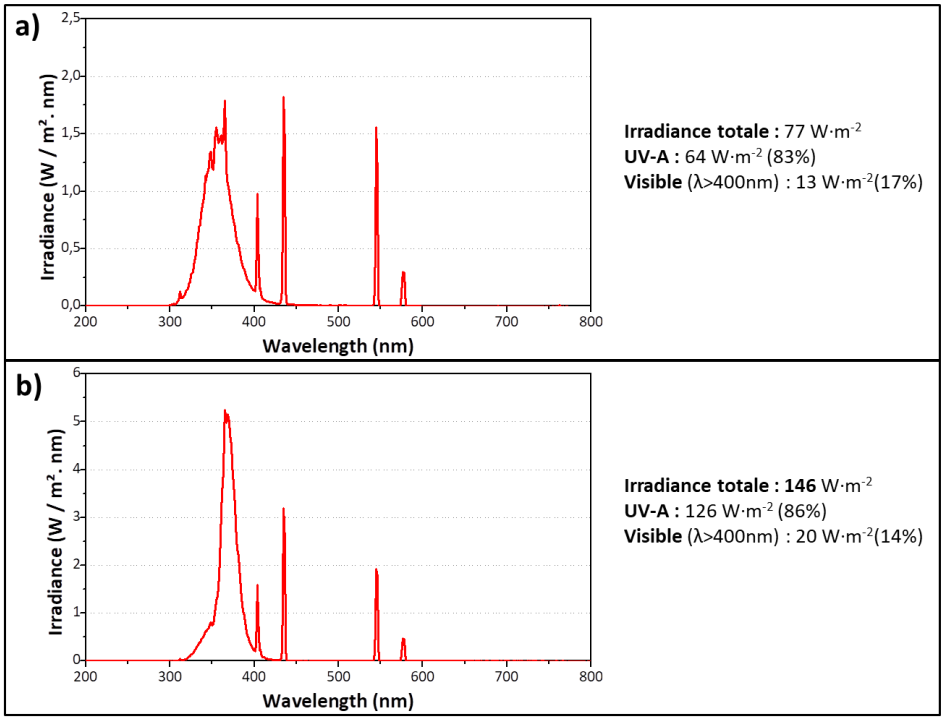


Figure 91 : **a)** et **b)** Spectres des lampes utilisées pour les tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP déposé sous forme de gouttelettes, avec les indications d'irradiance.

Les tests standards mis en œuvre sont basés sur une méthodologie militaire de tests de décontamination selon les normes validées par l'OTAN, sur les principes et procédures d'essais en campagne pour les vêtements de combat et les équipements individuels (STANAG n° 2138).

Pour résumer les conditions de tests, deux types de configurations ont été établis, correspondant à la concentration demandée dans le cahier des charges :

(1) Conditions standards : concentration surfacique de DMMP à 10 g·m^{-2}, irradiance de la lampe : 176 W·m^{-2} (dont 126 W·m^{-2} dans la fenêtre spectrale UV-A).

(2) Conditions plus drastiques : concentration surfacique de DMMP à 20 g·m^{-2}, irradiance de la lampe : 77 W·m^{-2} (dont 64 W·m^{-2} dans la fenêtre spectrale UV-A).

2. Etude de l'impact de la technique d'élaboration des assemblages LbL : influence du trempage et du spray pour les films $PEI(TiO_2/PDDA)_n$

2.1. Comparaison des deux méthodes de fonctionnalisation

Notre étude débute par la comparaison de deux techniques de fonctionnalisation : le trempage (**Figure 92a**) et le spray (**Figure 92b**). Cette phase d'optimisation sur des échantillons de textile a été réalisée avec l'**assemblage LbL de référence, $PEI(TiO_2/PDDA)_n$**.

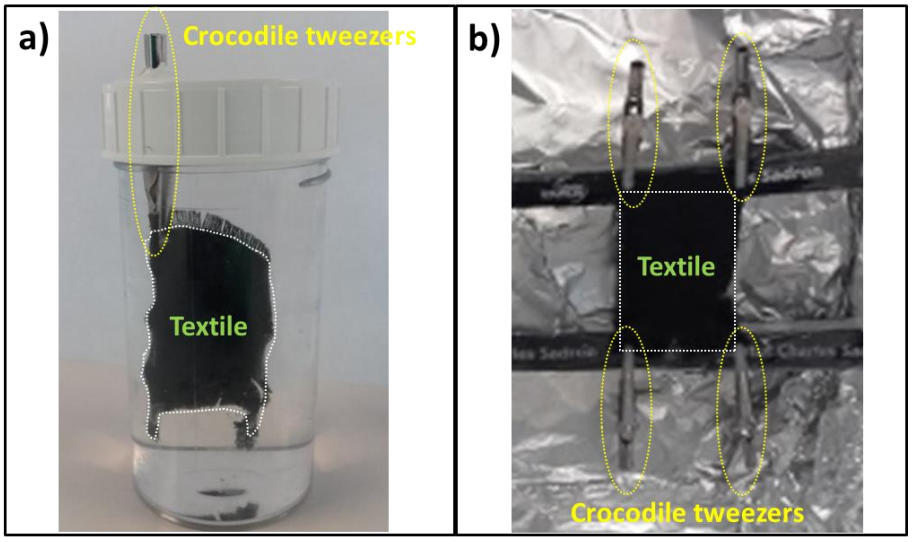


Figure 92 : Images des deux méthodes de fonctionnalisation d'échantillons de textile, **a)** par trempage d'un textile maintenu par une pince crocodile et **b)** par spray sur un textile tendu à l'aide de pinces crocodiles.

Afin de réaliser **la fonctionnalisation par trempage**, les textiles sont immergés dans les différentes suspensions et solutions et sont maintenus par une pince crocodile, afin d'éviter que le textile ne se replie sur lui-même, auquel cas le film ne serait pas fonctionnalisé de manière régulière sur toute sa surface. Tout comme pour la fonctionnalisation sur wafer de silicium, (i) une unique étape de trempage dans la suspension de PEI pendant 20 minutes, (ii) suivie de 3 rinçages de 3 minutes chacun dans de l'eau milliQ permet de déposer la couche d'ancrage. Puis le textile est centrifugé pendant 1 minute, afin d'évacuer un maximum d'eau rapidement. Ces étapes de rinçage et de « séchage » permettent non seulement de retirer l'excédent de polymère peu lié à la surface mais aussi d'éviter la contamination croisée des suspensions. En effet, ce risque est plus important pour les textiles, car la quantité d'eau retenue est beaucoup plus importante que pour les films élaborés sur wafer. Puis le textile est trempé (iii) pendant 20 minutes dans la suspension de TiO_2 (22 $g{\cdot}L^{-1}$ à pH de 10,3 ajusté avec TBAOH), (iv) suivi de 3 étapes de rinçage de 3 minutes chacune dans de l'eau milliQ (à pH=10,3 ajusté avec TBAOH), avant l'étape de « séchage » à la centrifugeuse. Enfin, le textile est trempé (v) pendant 20 minutes dans la solution de PDDA (1 $g{\cdot}L^{-1}$ à pH = 10,3 ajusté avec TBAOH), (vi) pour finir par 3 rinçages successifs de 3 minutes dans de l'eau milliQ (à pH=10,3 ajusté avec TBAOH), avant l'étape de « séchage » à la centrifugeuse. Ces étapes peuvent ensuite être répétées *n* fois.

2. Etude de l'impact de la technique d'élaboration des assemblages LbL : influence du trempage et du spray pour les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$

Afin de réaliser **la fonctionnalisation par spray**, les textiles sont tout d'abord immobilisés et tendus par un système de pinces crocodiles. Le dépôt de la couche d'ancrage de PEI (i) est effectué par trempage, dans les mêmes conditions que précédemment (pour s'assurer d'un mouillage convenable de la surface du textile afin que cette couche soit déposée de manière homogène à l'échelle nanométrique sur l'ensemble de la surface du textile, ce qui favorise la construction du film par la suite). Puis (ii) la suspension de TiO_2 (10 fois moins concentrée que la suspension utilisée pour le trempage, soit 2,2 $g{\cdot}L^{-1}$, à pH de 10,3 ajusté avec TBAOH) est déposée sur le textile par spray à l'aide de flacons à air comprimé (dit « airboy® ») placés à 10 cm du textile, pendant 30 secondes ininterrompues. Cette étape est complétée (iii) par 30 secondes de spray avec la solution de rinçage (eau milliQ à pH=10,3 ajusté avec TBAOH). Le textile est ensuite « séché » à l'aide de la centrifugeuse. Enfin, (iv) 30 secondes de spray avec la solution de PDDA (1 $g{\cdot}L^{-1}$ à pH = 10,3 ajusté avec TBAOH), suivies de (v) 30 secondes de rinçage (eau milliQ à pH=10,3 ajusté avec TBAOH) sont réalisées avant l'étape de « séchage » à la centrifugeuse. Ces étapes peuvent ensuite être répétées *n* fois. Les temps caractéristiques pour les deux techniques de fonctionnalisation sont résumés dans le **Tableau 23**.

	Méthode de trempage	Méthode de spray
Durée de contact du textile avec la suspension de TiO_2	**20 min**	**30 s**
Concentration de la suspension de TiO_2	22 $g{\cdot}L^{-1}$	2,2 $g{\cdot}L^{-1}$
pH de la suspension (ajusté avec TBAOH)	10,3	10,3
Durée du rinçage	**3 x 3 min**	**30 s**
pH de la solution de rinçage (ajusté avec TBAOH)	10,3	10,3
Etape de séchage (centrifugeuse)	1 min	1 min
Durée de contact du textile avec la solution de PDDA	**20 min**	**30 s**
Concentration de la suspension de PDDA	1 $g{\cdot}L^{-1}$	1 $g{\cdot}L^{-1}$
pH de la solution (ajusté avec TBAOH)	10,3	10,3
Durée du rinçage	**3 x 3 min**	**30 s**
pH de la solution de rinçage (ajusté avec TBAOH)	10,3	10,3
Etape de séchage (centrifugeuse)	1 min	1 min
Fonctionnalisation sur	2 faces	1 face
Temps total nécessaire pour 1LP	**1 heure**	**4 minutes**

Tableau 23 : Caractéristiques des différentes étapes de fonctionnalisation des textiles par le film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ avec les techniques de trempage et de spray (durées des étapes et caractéristiques des suspensions de TiO_2 et des solutions de PDDA employées).

La durée de spray a été déterminé au regard de la mouillabilité de la surface. *Krogman et al.* ont également employé le spray assisté par des buses à air comprimé afin de réaliser des films LbL (TiO_2/PDDA)$_n$ sur un substrat de plastique[187]. Toutefois, ils ont utilisé des durées de spray plus courtes : les temps choisis étaient de 3 secondes de spray pour l'étape avec PDDA, puis 17 secondes de pause avant de rincer pendant 10 secondes avec de l'eau et de laisser 10 secondes de pause afin de sécher. Le cycle dure 80 secondes et est répété pour le dépôt de la couche de TiO_2. Toutefois, ce temps court de spray ne permet pas de mouiller suffisamment le textile utilisé. *Grancolas et al.* ont travaillé quant à eux avec des temps plus longs pour fonctionnaliser une surface de textile Coton/polyamide (50/50)[106]. Ainsi, nous avons testé des temps de 30 secondes et observé que ces durées étaient suffisantes pour mouiller convenablement la surface du textile. Nous avons également choisi de ne pas continuer à optimiser ces différents paramètres, déjà étudiés au sein des différentes équipes de l'ICS et de l'ICPEES, afin de pouvoir passer davantage de temps sur d'autres aspects de l'étude.

Parmi les différentes caractéristiques résultant des deux types de méthodes de fonctionnalisation, on peut relever que le trempage conduit à la fonctionnalisation des deux faces du textiles, alors que le spray décrit ici permet d'être plus sélectif et de ne recouvrir qu'une seule face.

2.2. Suivi de l'élaboration des films LbL et caractérisations

Le suivi de l'élaboration des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ par spray et par trempage sur textile s'effectue par la mesure de l'incrément en masse après la fonctionnalisation. Toutefois, l'élaboration des films a également été conduite en parallèle sur wafer de silicium, afin de vérifier la bonne construction des films avec le spray (ce qui avait déjà été vérifié par trempage (voir **Chap. II, Figure 45**, page **99**). Nous avons ainsi comparé l'incrément en épaisseur des films élaborés avec les deux techniques, construits dans les mêmes conditions de température et d'humidité.

2.2.1. Films déposés sur wafer de silicium

Le suivi comparé par ellipsométrie de la mesure de l'épaisseur des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ après chaque dépôt de LP, construits sur wafer de silicium par trempage et par spray, est présenté en **Figure 93**.

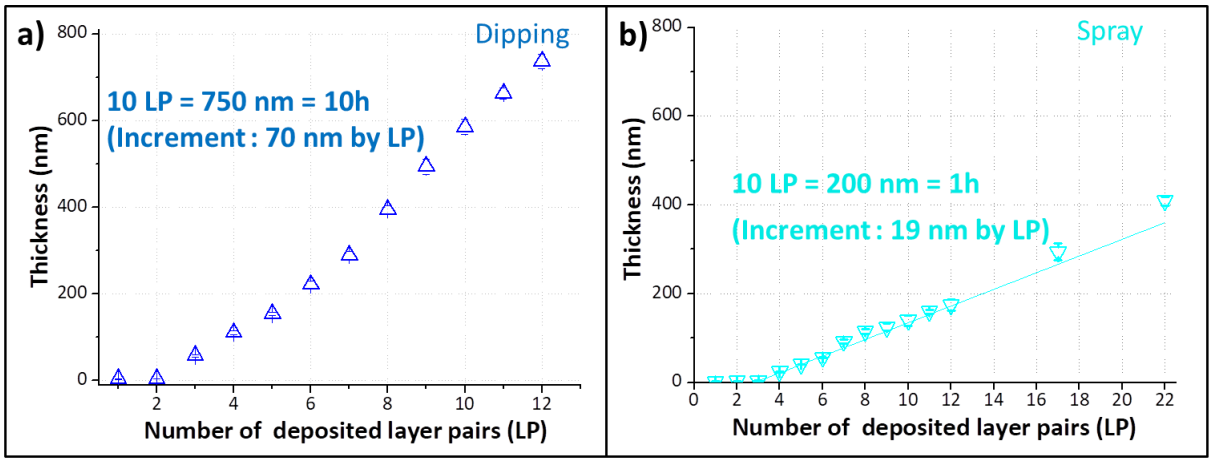


Figure 93 : Suivi par ellipsométrie de la mesure de l'épaisseur après chaque LP déposée pour les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ élaborés sur wafer de silicium par **a)** trempage et par **b)** spray.

Nous pouvons observer que, dans nos conditions de construction, l'incrément en épaisseur est régulier dans les deux cas. Par spray, nous observons des films environ 3,5 fois moins épais que par trempage : 70 nm par LP pour le film élaboré par trempage (**Figure 93a**) et 19 nm par LP pour le film élaboré par spray (**Figure 93b**).

Les résultats de l'étude de *Krogman et al.* montrent un incrément en épaisseur des films (TiO_2/PDDA)$_n$ de 10 nm par LP en utilisant la méthode par spray[187]. En effet, leurs conditions de spray ainsi que le substrat diffèrent, mais l'ordre de grandeur reste proche. Enfin, *Schlenoff et al.* ont également étudié les différences d'incréments en épaisseur des films LbL de polyélectrolytes (PSS/PDDA)$_n$ élaborés par spray et par trempage[268]. Ils ont montré qu'à temps de contact équivalent (10 secondes), les films avaient des incréments en épaisseurs très proches. De même, en augmentant le temps de trempage (à 5 minutes cette fois), l'incrément en épaisseur est doublé. Ces résultats sont synthétisés sur la **Figure 94**.

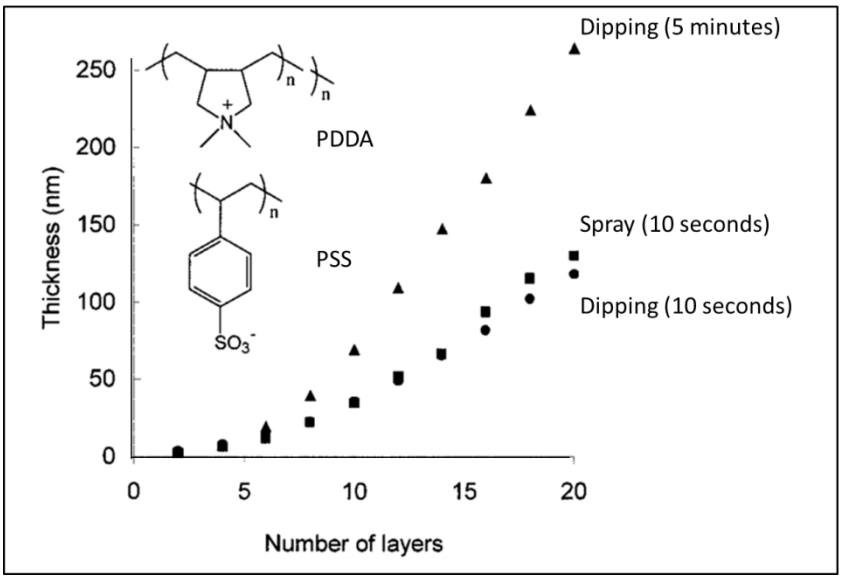


Figure 94 : Suivis ellipsométriques de l'épaisseur de films LbL (PSS/PDDA)$_n$ après chaque LP déposée, élaborés par trempage (10 secondes et 5 minutes) et par spray (10 secondes) ; adapté de *Schlenoff et al.* [268]

Ainsi, la différence en incrément peut s'expliquer par un nombre important de facteurs tels que des temps de contact différents, des mouillages de surfaces variés, des concentrations de suspension de TiO_2 changeantes, des températures de travail nuancées, des textiles de nature diversifiées…

2.2.2. Films déposés sur textile

Le suivi de l'incrément en masse, dû à la fonctionnalisation du textile par les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ après chaque dépôt de LP est présenté en **Figure 95**. Pour ce faire, après fonctionnalisation, les textiles sont séchés dans une étuve à 60°C pendant 4 heures et laissés au minimum 24 h dans un dessicateur, où l'humidité est fixée. Les textiles sont ensuite pesés dans les 10 secondes suivant leur sortie du dessicateur. Ainsi, l'humidité relative des textiles est identique dans chacun des cas, afin de diminuer au maximum les erreurs de mesures.

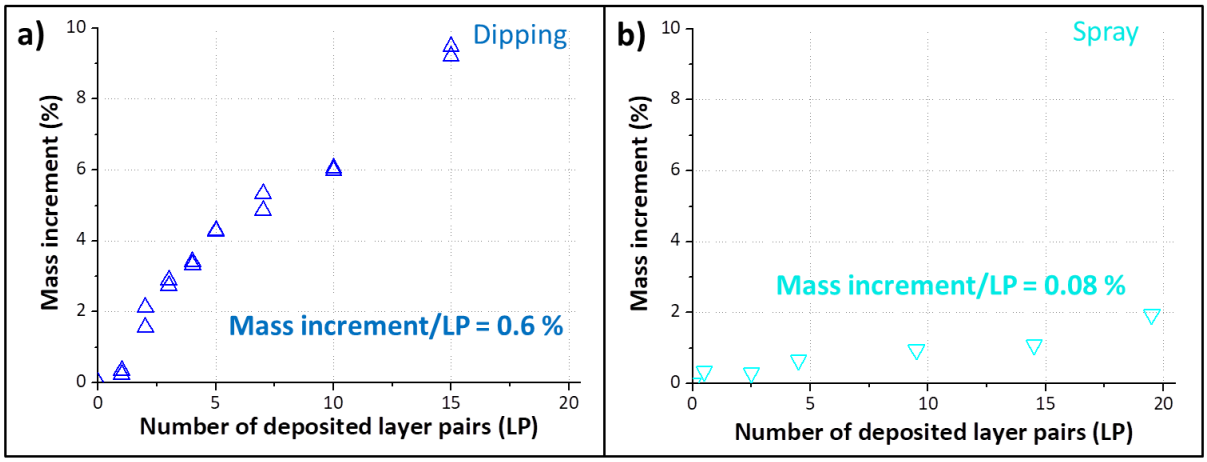


Figure 95 : Suivi de l'incrément en masse dû à la fonctionnalisation du textile par les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ après chaque dépôt de LP par **a)** trempage et par **b)** spray.

Ainsi, comme pour les suivis ellipsométriques qui présentaient des incréments en épaisseur réguliers mais différents entre les films élaborés par trempage et par spray sur surface modèle

(**Figure 93**), l'incrément en masse mesuré sur textile est également régulier et suit la même tendance pour la fonctionnalisation par trempage (0,6% d'incrément en masse, **Figure 95a**) et par spray (0,08% d'incrément en masse, **Figure 95b**, soit environ 10 fois moins que par trempage).

De plus, les images présentées en **Figure 96** ne montrent pas de fortes altérations de la couleur du textile suite à la fonctionnalisation des textiles avec les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ par trempage : entre le textile brut (0 LP) et le textile fonctionnalisé avec 15 LP, la différence visible est faible. Toutefois, il faut aussi noter que le textile fonctionnalisé perd également un peu en souplesse.

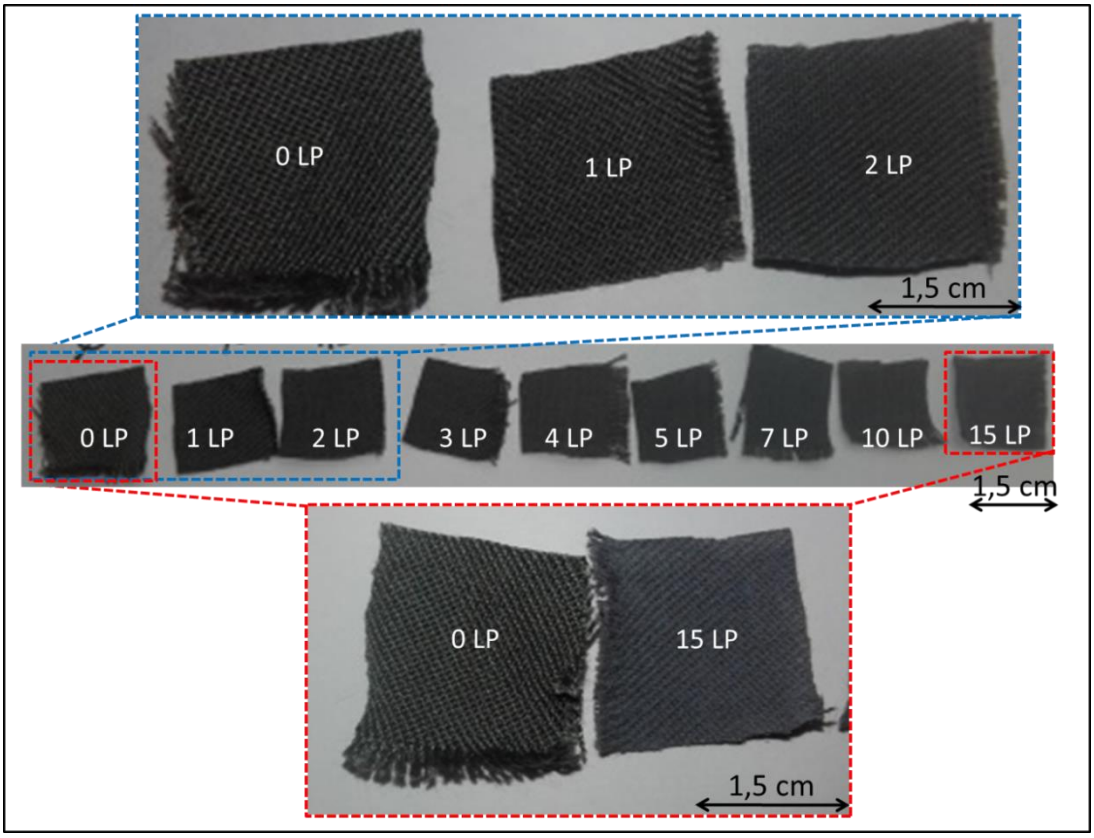


Figure 96 : Images des textiles après fonctionnalisation par trempage avec des assemblages LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$.

2.3. Caractérisation des films élaborés sur textile par MEB

Afin de mieux comparer les deux techniques de fonctionnalisation (trempage et spray), les fibres ont été analysées au MEB et comparées.

2.3.1. Films LbL élaborés par la technique de spray

Les images MEB des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ élaborés par spray sur textile sont présentées en **Figure 97** pour des nombres de paires de couches variables : 1 LP (**Figure 97a** et **b**), 5 LP (**Figure 97c** et **d**), 10 LP (**Figure 97e** et **f**) et 15 LP (**Figure 97g** et **h**). Il est possible de noter que la totalité des fibres n'est pas recouverte à l'échelle microscopique pour des nombres de LP inférieurs à 10 LP (**a**, **c** et **e**), contrairement au textile avec 15 LP (**g**). Cela peut s'expliquer par le fait que le flux de gouttelettes envoyées par le spray n'atteint pas de la même manière l'ensemble de la surface de la fibre. De plus, pour des nombres de LP inférieurs à 5 (**b** et **d**), le film déposé ne recouvre pas l'ensemble de la fibre à l'échelle microscopique : le dépôt est clairsemé et la surface de la fibre est visible en certains points, contrairement aux films avec 10 et 15 LP (**f** et **h**). Ainsi, augmenter le

nombre de LP permet de s'affranchir de ces deux défauts et d'obtenir un film plus régulier sur l'ensemble de la fibre, tant à l'échelle microscopique qu'à l'échelle nanoscopique.

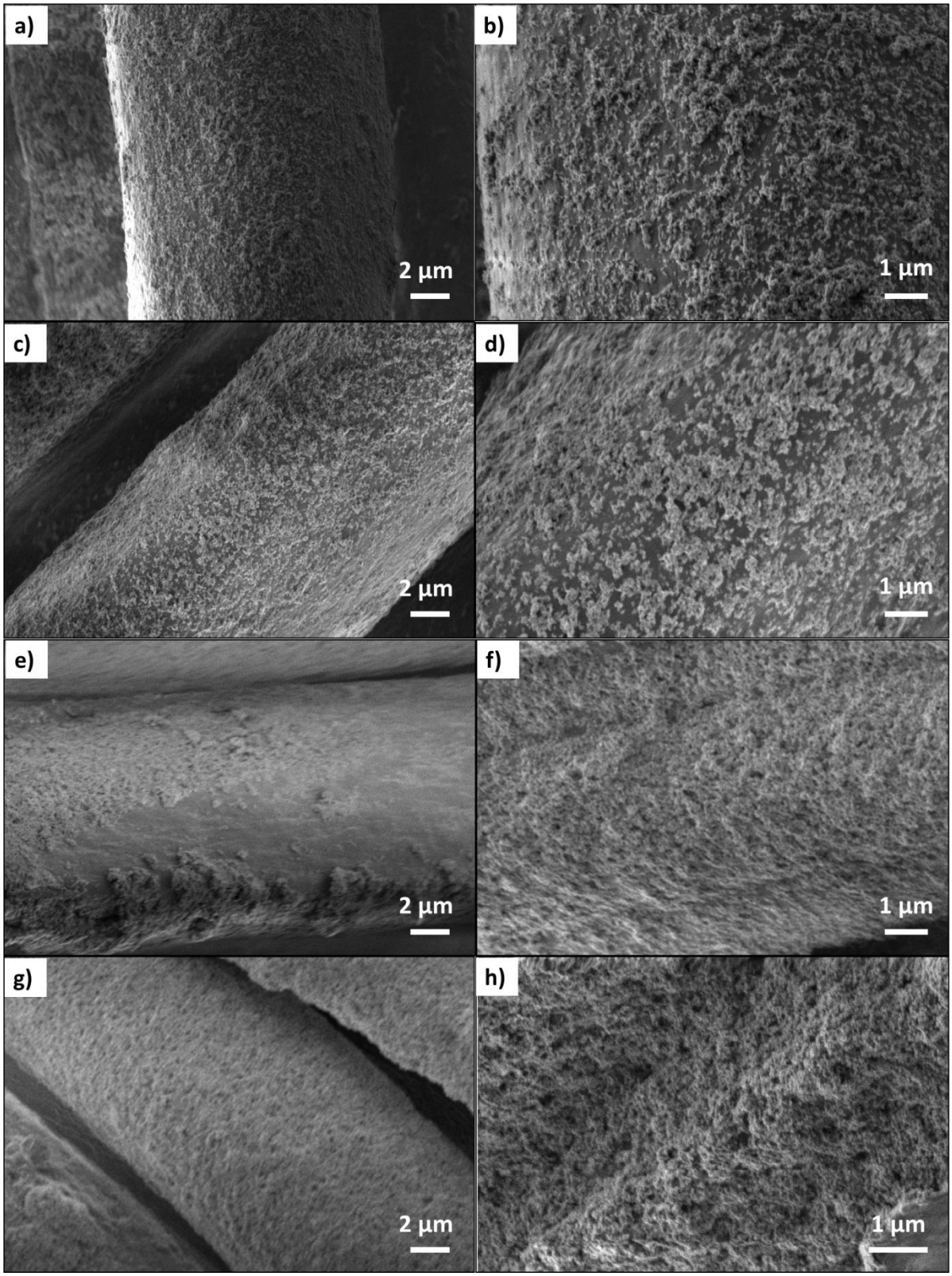


Figure 97 : Images MEB de fibres textiles fonctionnalisées par spray avec des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ ayant **a)** 1 LP à faible grandissement et **b)** 1 LP à plus grand grandissement, **c)** 5 LP à faible grandissement et **d)** 5 LP à plus grand grandissement, **e)** 10 LP à faible grandissement et **f)** 10 LP à plus grand grandissement, **g)** 15 LP à faible grandissement et **h)** 15 LP à plus grand grandissement.

2.3.2. Films LbL élaborés par la technique de trempage

Les images MEB des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ réalisés par trempage sur textile sont présentées en **Figure 98** : 1 LP (**a** et **b**), 5 LP (**c** et **d**), 10 LP (**e** et **f**) et 15 LP (**g** et **h**).

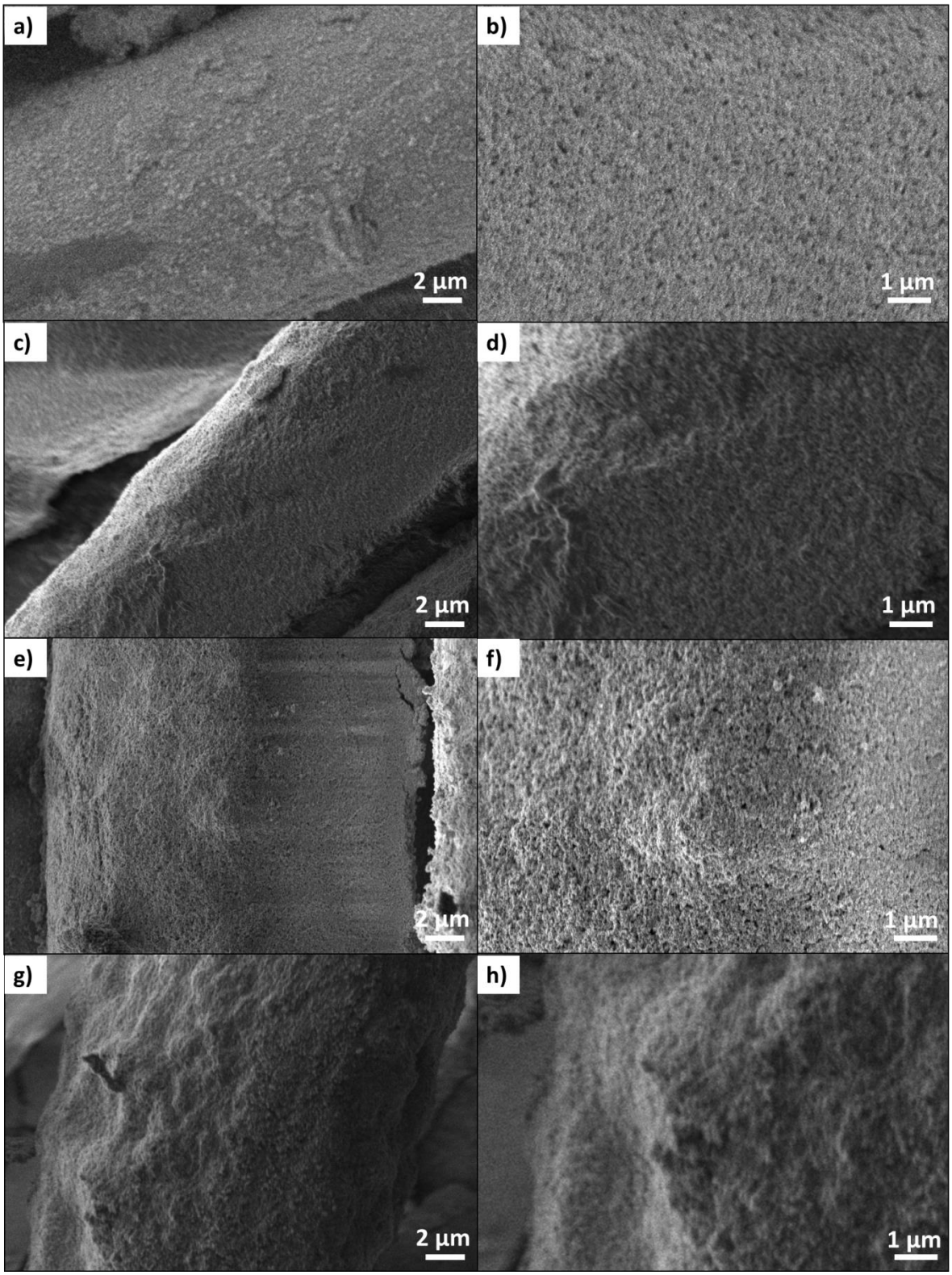


Figure 98 : Images MEB de fibres textiles fonctionnalisées par trempage avec des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ ayant **a)** 1 LP à faible grandissement et **b)** 1 LP à plus grand grandissement, **c)** 5 LP à faible grandissement et **d)** 5 LP à plus grand grandissement, **e)** 10 LP à faible grandissement et **f)** 10 LP à plus grand grandissement, **g)** 15 LP à faible grandissement et **h)** 15 LP à plus grand grandissement.

Visiblement, au-delà de 1LP (**a**), la totalité des fibres est recouverte à l'échelle microscopique (**c**, **e** et **g**). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'immersion totale du textile (avec un temps de contact plus important que lors du spray) permet de mouiller l'ensemble de la fibre, contrairement à la technique de spray employée dans cette étude. De plus, le film semble tout aussi régulier et recouvre plus parfaitement l'ensemble de la fibre également à l'échelle nanoscopique à partir de 1LP (**b**, **d**, **f** et **h**) ; le dépôt n'est pas clairsemé, comme il l'était par spray jusqu'à 5 LP.

2.4. Comparaison des performances photocatalytiques des textiles fonctionnalisés par PEI(TiO$_2$/PDDA)$_{10}$ par trempage et par spray avec une forte concentration en DMMP (20 g·m^{-2})

Les textiles fonctionnalisés avec les films LbL PEI(TiO$_2$/PDDA)$_n$ par trempage et par spray sont testés et comparés en photocatalyse vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP déposé sous forme de gouttelettes (à 11°C, sous irradiation UV-A) avec une très forte concentration en DMMP (20 g·m^{-2}). Les résultats sont présentés sur la **Figure 99** pour les films réalisés par trempage (**a**) et par spray (**b**).

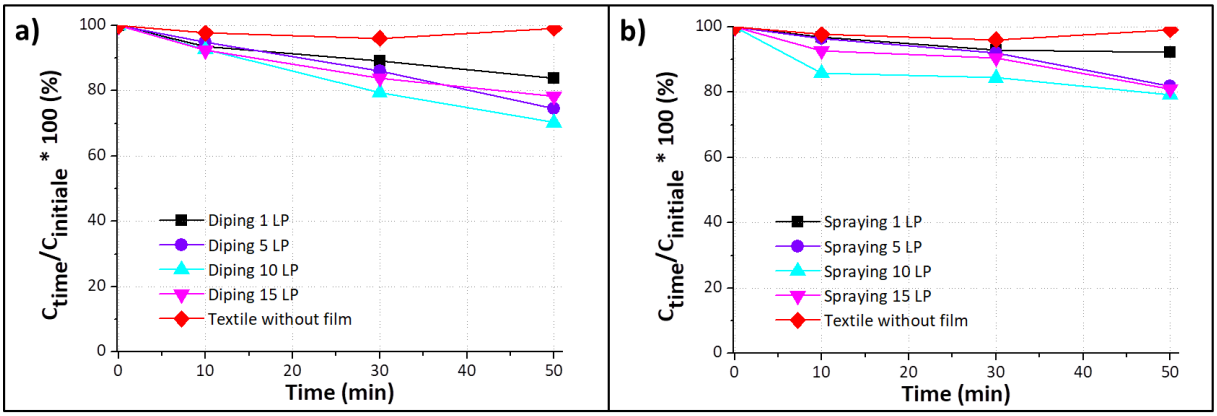


Figure 99 : Résultats des tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes (C_0 = 20 g·m^2, à 11°C, sous irradiation UV-A (77 W·m^{-2}, dont 64 W·m^{-2} dans la gamme UV-A)) sur des textiles fonctionnalisés avec des films LbL PEI(TiO$_2$/PDDA)$_n$ élaborés par **a)** trempage et par **b)** spray. Notons qu'il y a une barre d'erreur de 10% en relatif pour chacun des tests.

Dans un premier temps, des tests de référence ont été effectués afin d'estimer l'évaporation des gouttelettes de DMMP dans nos conditions de tests. Pour cela, des expériences ont été menées sur des films LbL PEI(TiO$_2$/PDDA)$_n$ élaborés par trempage sans illumination (non représenté sur la **Figure 99**). Ainsi, après 50 minutes, seul 4% de DMMP s'étaient évaporé dans nos conditions de tests. Un autre test de référence a ensuite été réalisé sous irradiation UV-A sur textile non fonctionnalisé mais contaminé afin d'estimer la contribution de l'évaporation du DMMP, due à l'échauffement provoqué par la lampe, ainsi que la contribution éventuelle due à la photolyse du DMMP. Ce test est présenté sur la **Figure 99** (losanges rouges). On note une différence relative de 4% signifiant (i) l'absence de photolyse du DMMP sous irradiation UV et (ii) l'efficacité de notre système de contrôle de température (dans le cas contraire, la température aurait augmenté favorisant l'évaporation).

La comparaison des activités des films réalisés par trempage et par spray montre que la fonctionnalisation par **trempage conduit à de meilleures performances** vis-à-vis de la décontamination du DMMP (environ 20% d'abattement au bout de 50 minutes pour le film PEI(TiO$_2$/PDDA)$_{10}$ élaboré par spray et environ 30% d'élimination pour le film PEI(TiO$_2$/PDDA)$_{10}$ élaboré par trempage). Ce comportement peut s'expliquer par une quantité de TiO$_2$ déposée moindre pour les films élaborés par spray. Néanmoins, même si les fibres élaborées par spray ne sont

pas recouvertes de manière régulière à l'échelle macroscopique et/ou à l'échelle nanoscopique (en dessous de 10 LP), les textiles présentent tout de même une activité de photo-oxydation du DMMP de 20% après 50 minutes d'illumination.

Si l'on considère l'influence du nombre de LP, on observe un optimum pour 10 LP pour les deux conditions de réalisation, bien que les différences ne soient pas très marquées en fonction du nombre de LP.

Il est important de noter que les tests photocatalytiques sont menés dans des conditions assez drastiques. En effet, les tests sont conduits à 11°C, limitant l'évaporation mais aussi la cinétique de photo-oxydation. De plus, la concentration initiale de DMMP (20 $g \cdot m^{-2}$) est volontairement doublée par rapport à celle requise dans le cahier des charges (10 $g \cdot m^{-2}$), afin de s'assurer de pouvoir discriminer au mieux les différents échantillons. Enfin, nous avons travaillé avec une puissance de lampe UV-A modérée (77 $W \cdot m^{-2}$, dont 64 $W \cdot m^{-2}$ dans la gamme UV-A). L'utilisation d'une lampe UV-A d'irradiance plus élevée permettrait certainement d'augmenter encore les performances de décontamination des textiles fonctionnalisés et correspondrait tout à fait à une configuration envisageable dans des situations de post-décontamination.

2.5. Discussion sur le choix de la technique de trempage

Les textiles fonctionnalisés par trempage et par spray ont abouti à la fonctionnalisation des fibres de textile dans les deux cas.

Dans nos conditions de fonctionnalisation, le recouvrement des fibres n'est pas régulier sur toute leur surface en dessous de 15 LP pour les films élaborés par spray, tandis que cette limite est réduite à 5 LP pour les films élaborés par trempage. Ceci est sans doute majoritairement dû à (i) un mouillage très différent dans les deux cas : le flux de gouttelettes envoyées par le spray n'atteint pas de la même manière toute la surface de la fibre, comparé au trempage où l'ensemble de la fibre est immergée et/ou à (ii) un temps de contact très différent, et beaucoup plus grand pour le trempage.

Les quantités de TiO_2 déposées sont ainsi plus importantes par trempage que par spray, ce qui conduit à des résultats photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP meilleurs pour les films construits par trempage.

De plus, lors de l'emploi du spray, les suspensions et solutions ne sont plus réutilisables après avoir été pulvérisées par spray. Dans l'hypothèse d'une récupération des suspensions pour être réutilisées, la contamination est importante conduisant à une perte de stabilité des suspensions et à la pollution des dépôts. Dans nos conditions de spray, 40 mL de suspension et/ou solution sont utilisés pour déposer une couche. Dans le cadre de notre étude où nous souhaitons développer des films et les optimiser, paramètre après paramètre, cet aspect peut représenter un désavantage, puisque les suspensions et les solutions employées sont en quantité limitées.

Toutefois, la fonctionnalisation par spray est plus rapide que la fonctionnalisation par trempage (4 minutes sont nécessaires pour déposer 1 LP par spray pour environ 1 heure par trempage), ce qui peut être un avantage certain pour un changement d'échelle de cette méthode de fonctionnalisation.

Ainsi, dans la suite de l'étude, nous avons choisi de fonctionnaliser les textiles **par trempage** afin de développer les films LbL d'intérêt sur textile. Il faut toutefois conserver en mémoire que les films développés par trempage peuvent également être adaptés à une fonctionnalisation par spray avec des étapes d'optimisation.

3. Influence des nanostructures carbonées au sein des assemblages LbL

3.1. Suivi de la construction des films LbL sur textiles

Afin de mesurer l'impact de la présence d'adsorbants carbonés et de leur nature sur les propriétés photocatalytiques des films, la fonctionnalisation des textiles par trempage, optimisée préalablement pour les revêtements de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ a été appliquée. Les suspensions employées sont les mêmes que celles utilisées pour fonctionnaliser des wafers de silicium (**Tableau 10**, page **98**).

Les suivis des incréments en masse, dû à la fonctionnalisation par trempage du textile par les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, PEI(TiO_2/FLG)$_n$, PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$, et PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ après chaque dépôt de LP, sont présentés et comparés en **Figure 100**.

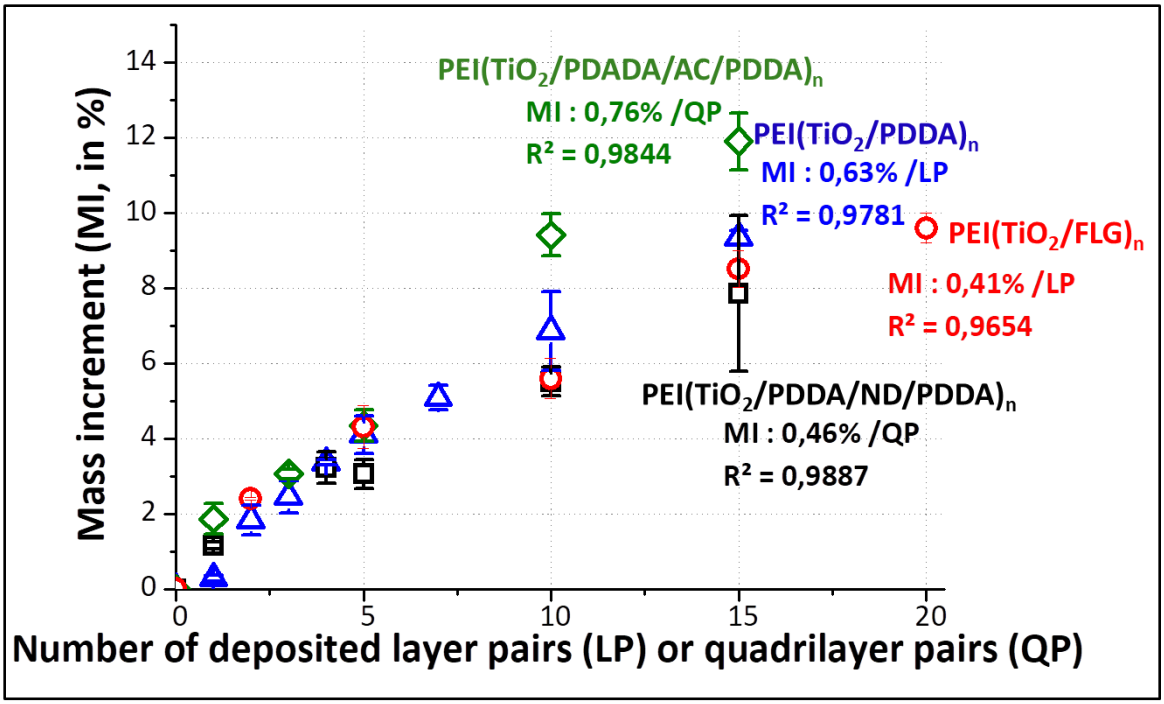


Figure 100 : Suivi de l'incrément en masse, dû à la fonctionnalisation par trempage du textile par les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, PEI(TiO_2/FLG)$_n$, PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$, et PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ après chaque dépôt de LP.

Les ND retenus (cf. **Chap. III**, page **123**) ont des diamètres de 4 nm en moyenne. L'incrément en masse est régulier pour chacun des films LbL et vaut 0,63% pour le film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, 0,41% pour le film LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$, 0,46% pour le film LbL PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$, et 0,76% pour le film LbL PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$. Ces observations diffèrent de celles relevées pour les films déposés sur wafer de silicium. Les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$, et PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ avaient des incréments en épaisseurs proches, bien plus importants que celui du film PEI(TiO_2/FLG)$_n$ (cf. **Chap. II**, **Figure 45** page **99**). Ces différences de comportement peuvent s'expliquer par le changement de support, des conditions expérimentales et par la différence de densité des différents composés notamment.

Malheureusement, dans le cas des textiles, il n'est pas possible d'avoir le suivi en épaisseur résultant des mesures ellipsométriques comme sur surfaces modèles.

3.2. Caractérisation des films LbL déposés sur textile avec 10 LP

Les différents films LbL ainsi élaborés avec les nanostructures carbonées par trempage sur textile sont ensuite caractérisés par analyses chimiques et par MEB.

3.2.1. Analyses chimiques

Les résultats des analyses chimiques sont présentés dans le **Tableau 24** pour chaque type de fonctionnalisation, ainsi que pour rappel les résultats obtenus sur wafer de silicium (voir **Chap. II**, **Tableau 13**, page **104**). Il est possible de remarquer que la quantité de TiO_2 déposée sur textile est plus de 100 fois plus importante que la quantité de TiO_2 déposée sur wafer de silicium dans les mêmes conditions de dépôt. Cette différence très importante peut provenir entres autres d'une meilleure affinité des suspensions et/ou solutions de matériaux à déposer avec le support textile, et/ou du fait que la surface géométrique du textile (composé de fibres) soit beaucoup plus importante que celle du wafer de silicium (très lisse).

Films concernés	C. surfacique de TiO_2 déposée sur wafer de silicium par LP ($g \cdot m^{-2}$)	C. surfacique de TiO_2 déposée sur textile par LP ($g \cdot m^{-2}$)
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$	0,07 ± 0,1	9,88 ±0,16
$PEI(TiO_2/FLG)_{10}$	0,01 ± 0,001	8,72 ± 0,23
$PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_{10}$	0,04 ± 0,005	7,87 ± 0,12
$PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_{10}$	0,09 ± 0,005	8,63 ± 0,16

Tableau 24 : Concentration (C.) surfacique de TiO_2 déposée dans les films, obtenue par analyses chimiques (les ND employés ont une taille de 4 nm).

Dans un second temps, les incréments en masse mesurés par pesées des textiles après fonctionnalisation et l'incrément en masse de TiO_2 sur wafer de silicium mesuré par analyses chimiques sont présentés et comparés dans le **Tableau 25**. Notons que les mesures sur textile sont assez proches. En effet, la mesure de l'incrément en masse par pesée prend en compte la présence de PDDA, ou de AC, ou des ND en plus de TiO_2, ainsi que l'humidité relative des films. Nous observons ainsi que la majorité de la masse déposée sur les textiles est due au dépôt de TiO_2. La différence la plus importante est observée pour les films à base de ND. Ceci peut certainement s'expliquer par le fait que les ND sont plus denses que les autres matériaux.

	Incrément en masse mesuré par pesée (%) (cf. Figure 100)	Incrément en masse de TiO_2 mesuré par analyses chimiques (%)
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$	12 ± 1	10 ± 1
$PEI(TiO_2/FLG)_{10}$	10 ± 1	9 ± 1
$PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_{10}$	10 ± 1	8 ± 1
$PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_{10}$	17 ± 2	9 ± 1

Tableau 25 : Incrément en masse mesuré par pesées et par analyses chimiques des textiles après fonctionnalisation par trempage par les films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$, $PEI(TiO_2/FLG)_n$, $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$, et $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$.

3.2.2. MEB

Les images MEB des films LbL élaborés par trempage sur textile sont présentées en **Figure 101**, à savoir les films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ (**Figure 101a** et **b**), $PEI(TiO_2/FLG)_{10}$ (**Figure 101c** et **d**), $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_{10}$ (**Figure 101e** et **f**) et $PEI(TiO_2/$ $PDDA/ND/PDDA)_{10}$ (**Figure 101g** et **h**). Il est possible de se rendre compte qu'à l'échelle microscopique, les fibres sont relativement bien recouvertes. Toutefois, les films à base de AC (**Figure 101e** et **f**) semblent plus *expansés* que les

autres films, donnant un aspect plus « cotonneux ». Les revêtements à base de ND, quant à eux, semblent légèrement plus clairsemés à la résolution de l'observation.

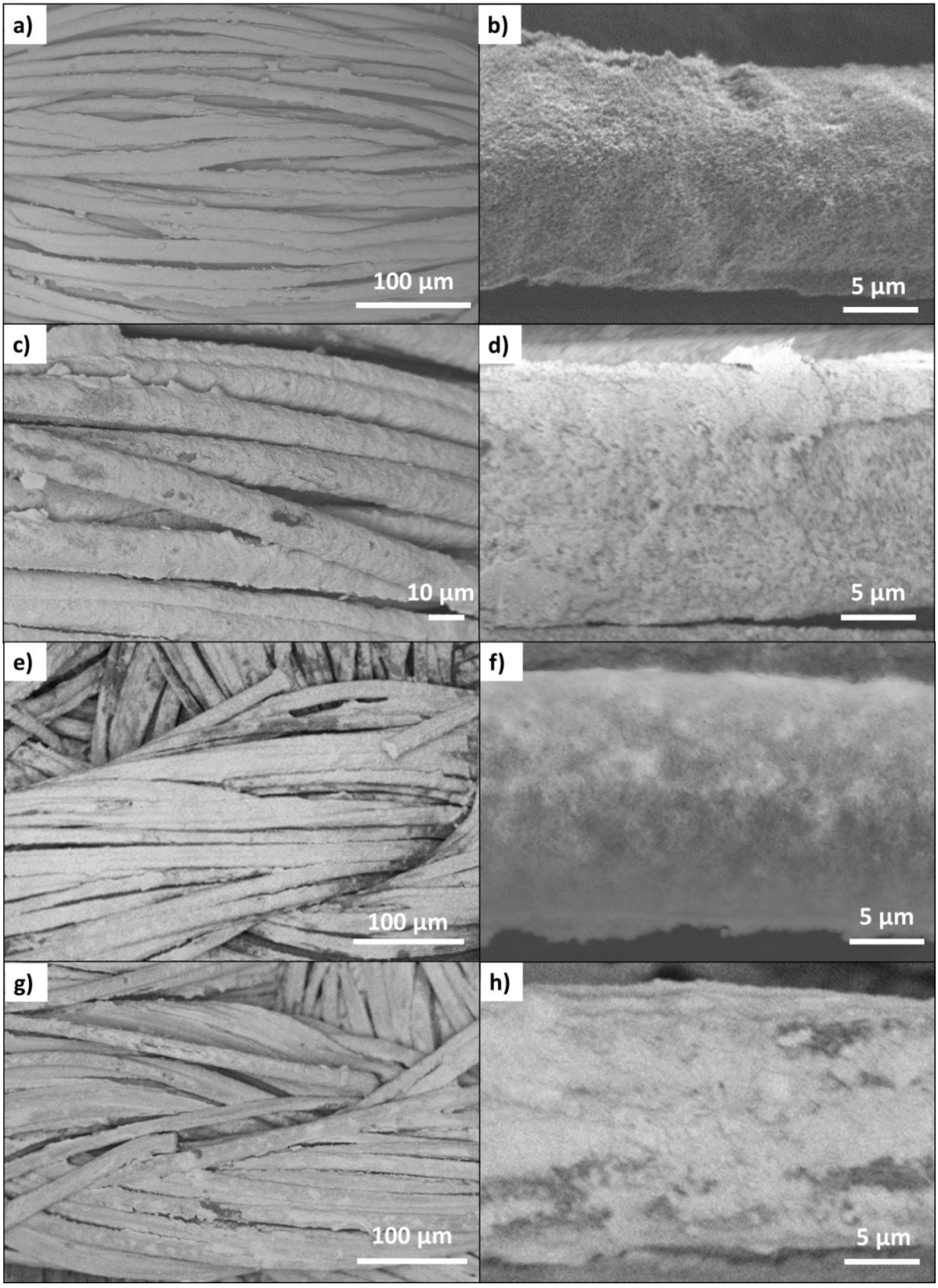


Figure 101 : Images MEB de fibres textiles fonctionnalisées par trempage avec des films LbL **a)** PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ à faible grandissement et **b)** à plus grand grandissement, **c)** PEI(TiO_2/FLG)$_{10}$ à faible grandissement et **d)** à plus grand grandissement, **e)** PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_{10}$ à faible grandissement et **f)** à plus grand grandissement, **g)** PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_{10}$ à faible grandissement et **h)** à plus grand grandissement.

3.3. Comparaison des performances photocatalytiques des textiles fonctionnalisés par les films LbL à base d'adsorbants carbonés avec une forte concentration en DMMP (20 g·m^{-2})

Les textiles fonctionnalisés avec les films LbL par trempage sont testés en photocatalyse vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes pour des conditions de concentration en contaminant sévères (C_0 = 20 g·m^2, à 11°C, sous irradiation UV-A (77 W·m^{-2}, dont 64 W·m^{-2} dans la gamme UV-A)). Les résultats sont présentés sur la **Figure 102,** pour les films PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ (**a**), PEI(TiO_2/FLG)$_n$ (**b**), PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ (**c**) et PEI(TiO_2/ PDDA/ND/PDDA)$_n$ (**d**).

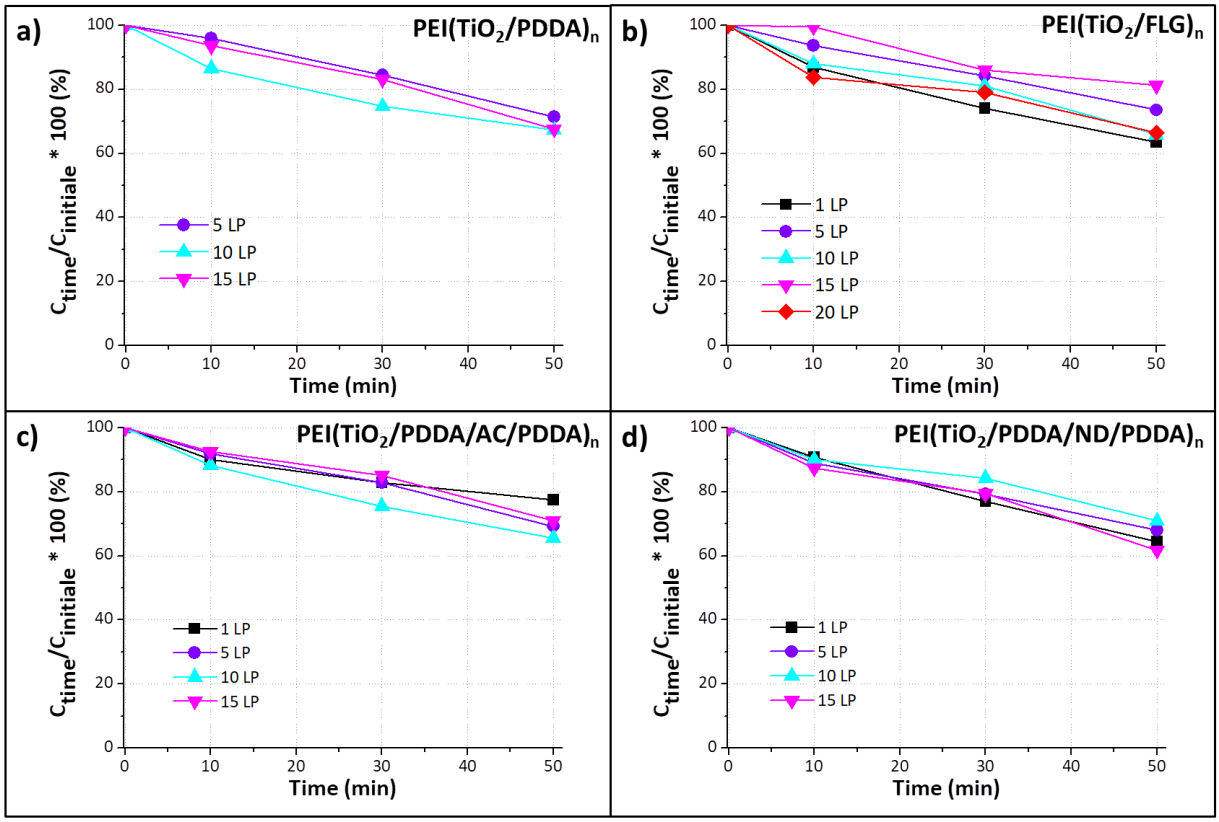


Figure 102 : Résultats des tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes (C_0 = 20 g·m^2, à 11°C, sous irradiation UV-A (77 W·m^{-2}, dont 64 W·m^{-2} dans la gamme UV-A)), pour des films LbL élaborés par trempage **a)** PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, **b)** PEI(TiO_2/FLG)$_n$, **c)** PEI(TiO_2/ PDDA/AC/PDDA $_n$, et **d)** PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$. Notons qu'il y a une barre d'erreur de 10% en relatif pour chacun des tests.

Les résultats photocatalytiques montrent qu'après 50 minutes d'irradiation, globalement entre 30 et 40% de la quantité initiale de DMMP est photo-oxydée, ceci quelles que soient les nanostructures carbonées associées à TiO_2. En effet, les résultats obtenus sont relativement proches, comme le montre la comparaison des meilleurs films pour chaque type de matériau en **Figure 103**. Ainsi, dans ces conditions expérimentales, il n'y a pas d'effet notable de la présence et de la nature des nanostructures carbonées associées à TiO_2, contrairement aux résultats obtenus avec le DES en phase gazeuse (cf. **Chap. III**, **Tableau 14**, page **122**). Ces différences d'activité peuvent être dues aussi bien à des réactivités différentes entre le DMMP et le DES, aux conditions de tests non comparables (phase gaz *vs* gouttelettes liquides en mode statique) ou à des natures (chimiques) et morphologiques des substrats complètements différentes ne permettant pas la comparaison des

fonctionnalisations. Les propriétés d'adsorption des nanostructures carbonées n'ont certainement pas le même impact pour des réactifs (ou produits de réaction) gazeux ou liquides.

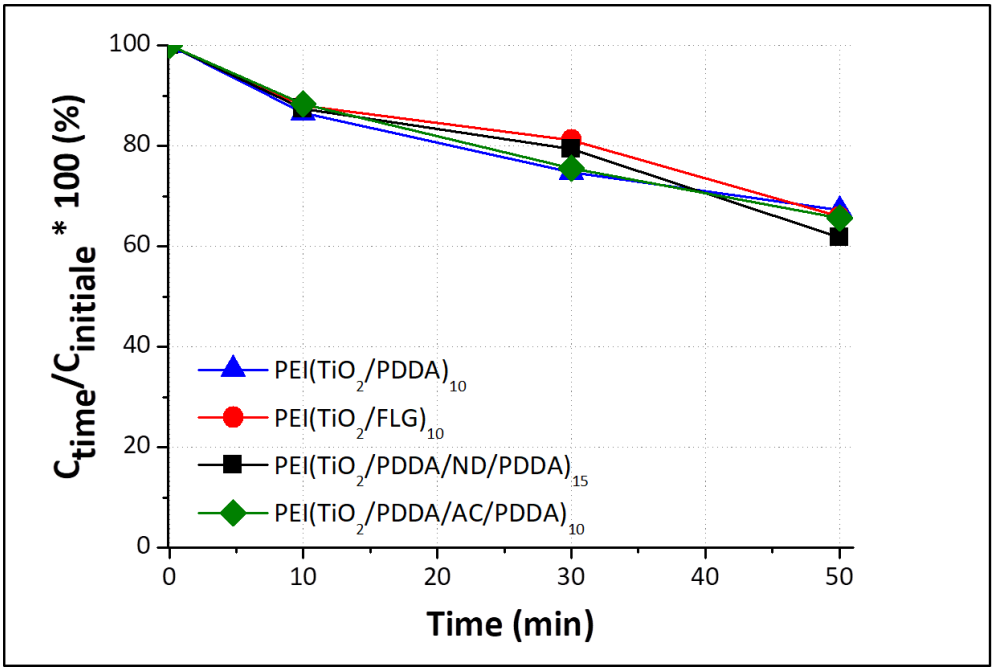


Figure 103 : Résultats des tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes (C_0 = 20 g·m^{-2}, à 11°C, sous irradiation UV-A (77 W·m^{-2}, dont 64 W·m^{-2} dans la gamme UV-A)), pour les films LbL élaborés par trempage, ayant montrés les meilleurs performances, à savoir les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$, **b)** PEI(TiO_2/FLG)$_{10}$, **c)** PEI(TiO_2/ PDDA/AC/PDDA)$_{10}$, et **d)** PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_{15}$. Notons qu'il y a une barre d'erreur de 10% en relatif pour chacun des tests.

Des analyses chimiques ont également été menées sur ces textiles fonctionnalisés après tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP, après 50 minutes d'irradiation sous UV-A, afin de déterminer la quantité de phosphore résiduelle (dû à la photo-oxydation du DMMP, soit des phosphates ou des molécules organophosphorées), qui pourrait empoisonner les sites actifs de TiO_2. Malheureusement, les textiles non fonctionnalisés et non testés en photocatalyse possèdent également une quantité non négligeable de phosphore (environ 2,7 g·m^{-2} déterminé par analyses chimiques). Ceci ne permet pas de comparer le dépôt de phosphore sur les films, dû à la photo-oxydation du DMMP. La présence du phosphore dans les textiles d'origine peut s'expliquer par le fait que les textiles ont été lavés et repassés après leur fabrication, or la lessive peut contenir des phosphates. De plus, la composition chimique des fibres textiles n'est pas connue dans le détail. Or la viscose *Flame Retardant* peut très bien contenir des phosphates, connus pour leurs propriétés de retardateur de flamme[269]. Nous n'avons malheureusement pas pu avoir connaissance de la composition chimique exacte des textiles qui nous ont été fournis par la société *Sagem*.

En résumé, il n'y a que **peu d'impact de la présence des nanomatériaux carbonés FLG, ND ou AC sur les performances photocatalytiques** des films élaborés sur textile vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP déposé sous forme de gouttelettes. En moyenne, jusqu'à **40% de la quantité initiale de DMMP est photo-oxydée après 50 minutes d'irradiation sous UV-A dans nos conditions sévères de tests** (concentration initiale en DMMP de 20 g·m^{-2}, température de test de 11°C et irradiation avec une lampe de 77 W·m^{-2}, dont 64 W·m^{-2} dans la gamme UV-A). Des tests en conditions plus standards et moins drastiques sont présentés dans la partie suivante.

4. Evaluation des performances photocatalytiques des textiles fonctionnalisés par PEI(TiO_2/FLG)$_{10}$ en conditions standards (DMMP à 10 mg·m^{-2})

4.1. Détails des conditions de tests

Cette partie concerne les tests photocatalytiques menés dans les conditions standards, d'après les principes et procédures d'essais en campagne pour les vêtements de combat et les équipements individuels (STANAG n° 2138) de l'OTAN. Pour ce faire, nous avons travaillé avec **une concentration en DMMP de 10 g·m^{-2}**, déposée sur textile. Nous avons également mis en œuvre une lampe qui présente une irradiance de **146 W·m^{-2}, dont 126 W·m^{-2} dans la gamme spectrale comprise entre 300 et 400 nm** (pour rappel, le spectre est présenté en **Figure 91b**), soit plus du double par rapport aux tests précédents (l'irradiance dans la partie spectrale des UV-A était pour rappel de 64 W·m^{-2}, voir la **Figure 91a**). Cette configuration nous place dans des conditions qui peuvent être mises en œuvre facilement sur le terrain dans une optique de procédure de post décontamination. Toutefois, la température de test relativement basse (11°C) n'a pas été modifiée pour limiter les phénomènes d'évaporation, bien que cela limite la cinétique de photo-oxydation du DMMP.

4.2.Tests photocatalytiques

Un textile fonctionnalisé par trempage avec un film LbL PEI(TiO_2/FLG)$_{10}$ a été testé en photocatalyse vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP (sous forme de gouttelettes, C_0 = 10 g·m^2, à 11°C, sous irradiation UV-A (146 W·m^{-2} dont 126 W·m^{-2} dans la fenêtre spectrale UV-A)). Les résultats sont présentés sur la **Figure 104**.

Après 50 minutes d'irradiation, environ 70% de la quantité initiale de DMMP est photo-oxydé. Ainsi, en extrapolant la courbe, **92% de la quantité initiale de DMMP serait photo-oxydée après 1 heure d'irradiation**. La cinétique de photo-oxydation du DMMP est beaucoup améliorée par ces conditions de test, et serait certainement encore bien meilleure à température ambiante plus élevée.

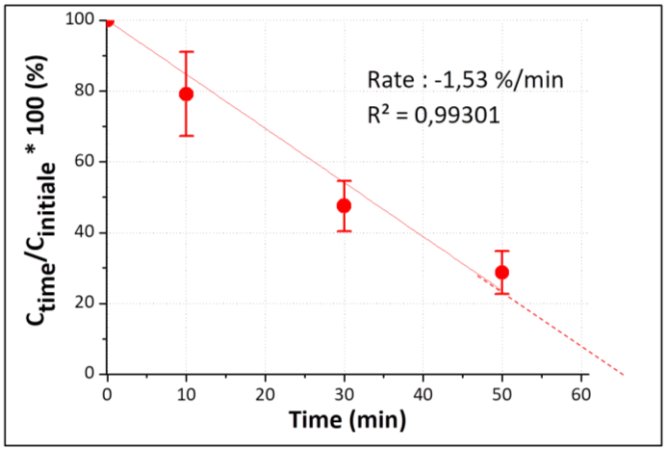


Figure 104 : Résultats des tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes (C_0 = 20 g·m^2, à 11°C, sous irradiation UV-A (146 W·m^{-2} dont 126 W·m^{-2} dans la fenêtre spectrale UV-A)), pour les films LbL élaborés par trempage PEI(TiO_2/FLG)$_{10}$.

Malheureusement, nous n'avons pas pu réaliser les tests photocatalytiques dans les mêmes conditions pour les textiles de référence (PEI(TiO_2/PDDA)$_n$) avec un nombre de LP variable et/ou fonctionnalisés avec les autres nanostructures carbonées (FLG, ND ou AC), ceci par manque de matériaux et de temps. Cette approche doit néanmoins faire partie des perspectives à terme.

5. Etude du renforcement des films actifs contre l'abrasion

5.1. Impact de l'abrasion sur les performances photocatalytiques des films LbL de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$

Afin de mimer le comportement des films actifs de référence (PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$) face à l'abrasion, deux tests ont été mis en place. **Un premier test** a consisté à réaliser des **cycles d'abrasion**. Pour cela, un système conçu au laboratoire (**Figure 105**) composé de papier de verre (ayant des grains moyens, P100) lesté avec une masse de 1468 g a été frotté sur le textile, 30 fois dans une même direction et un même sens et 30 fois dans la direction perpendiculaire à la précédente. La vitesse de frottement a été fixée à environ 15 cm·s^{-1}.

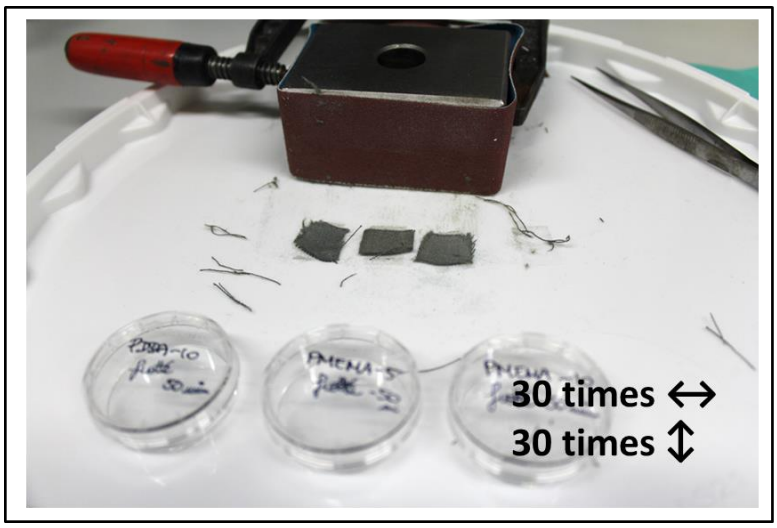


Figure 105 : Système d'abrasion développé au laboratoire. Une masse de 1468 g est pourvu de papier de verre (ayant des grains moyens, P100) et est ensuite frotté sur le textile, 30 fois dans une même direction et un même sens et 30 fois dans la direction perpendiculaire à la précédente. La vitesse de frottement a été fixée à environ 15 cm·s^{-1}.

Le **second test** a consisté à **laver les textiles en machine à laver**. La machine employée est de marque *Indesit*. Les lavages ont été effectués en présence de lessive Ariel®, à 40°C, et ont subi une étape d'essorage à 1200 tr·min^{-1}.

Les films ainsi éprouvés par les cycles d'abrasions ou le lavage ont ensuite été évalués à nouveau en photocatalyse vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes (en conditions sévères de concentration, à 20 g·m^{-2}, à 11°C, pendant 50 minutes sous irradiation UV-A). Les conversions mesurées sont de 33% pour le film n'ayant subi aucun cycle d'abrasion ou de lavage en machine, de 23% pour le film ayant subi les cycles d'abrasion et de 19% pour les films ayant été lavés. Ainsi, **les cycles d'abrasion ainsi que le lavage des textiles fonctionnalisés conduisent certainement à des dégradations du revêtement actif à base de TiO_2**[270].

Afin de surmonter ces contraintes, des moyens de protection des surfaces ont été développés pour limiter la dégradation des films et de ce fait conserver leurs propriétés. Une approche possible et simple à mettre en œuvre consiste à recouvrir la surface à protéger par un revêtement capable de lui conférer des propriétés particulières d'anti-abrasion, sans pour autant altérer les propriétés photocatalytiques du film. Par exemple, les verres *Essilor*® présentent des revêtement anti-rayures pour les lunettes, qui ne modifient pas les propriétés originales des verres[271]. Des développements ont permis de réaliser de nombreux revêtements anti-abrasion, notamment des revêtements

composites combinant des particules inorganiques à une matrice polymérique[272]. Les propriétés de ces films dépendent du taux de charges et de la distance entre les nano-renforceurs, qui doivent être contrôlés au mieux. Pour cela, l'assemblage LbL de polymères et de nanoparticules inorganiques semble être une méthode de revêtement de protection adéquat : polyvalente, simple et compatible avec les films actifs élaborés au préalable, cette méthode permet de contrôler l'assemblage du film avec une précision nanométrique.

L'association de résines époxy, connues entres autres pour leurs propriétés mécaniques[63,83,272] et de ND, des nano-renforceurs, est reconnue pour améliorer les propriétés mécaniques des résines[272]. Ainsi, nous allons nous intéresser à l'élaboration de films de renforcement contre l'abrasion, également construits par assemblages LbL.

5.2. Elaboration et caractérisation des films de protection

5.2.1. Stratégie d'étude

Afin de renforcer les films contre l'abrasion, des films de protection à base de résine époxy et de ND ont été imaginés. Ces films ont pour but de protéger les revêtements actifs à base de TiO_2 sans pour autant diminuer leur activité photocatalytique. Cette étude a été effectuée en collaboration avec Image Bizaguen, lors de son stage de master II, que j'ai encadré.

Ainsi, sur la base d'études antérieures menées à l'ICS, 2 polymères ont été testés, à savoir la résine CNER (poly[(o-crésylglycidyléther)-coformaldéhyde])[63,83] et le PMEMA (poly-méthyl vinyléther-alt-maléique anhydride), connus pour leurs propriétés de renforcement. Ces polymères ont ensuite été combinés à des ND (de 4 nm de diamètre, voir le **Chap. II**, page **95**). Ainsi, plusieurs types de films ont été étudiés : des films de référence sans ND ($(PEI/CNER)_n$ et $(PEI/PMEMA)_n$) et des films à base de ND ($PEI(CNER/ND)_n$ et $PEI(ND/PMEMA)_n$). Notons que les assemblages LbL réalisés dans cette étude reposent sur des liaisons covalentes cette fois, réalisées par attaque nucléophile entre les fonctions amines portées par le PEI ou les groupements azotés de surface des ND et les cycles époxy portés par le CNER et le PMEMA. Cette stratégie est présentée en **Figure 106**.

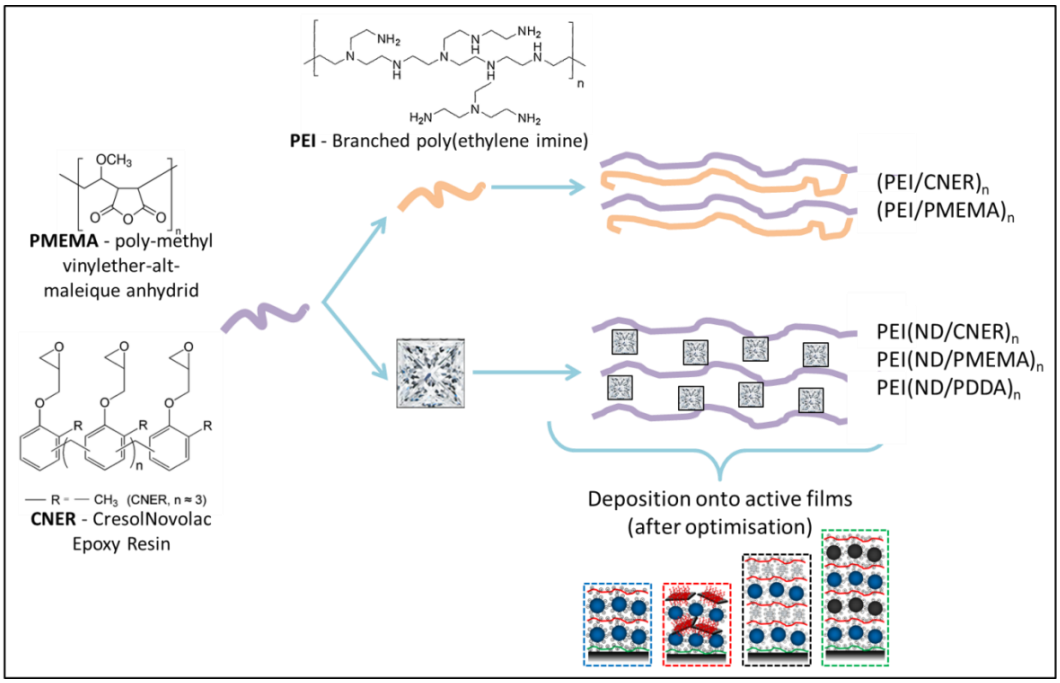


Figure 106: Stratégie d'élaboration des films de renforcement contre l'abrasion à base de ND, PMEMA, CNER et/ou PDDA.

Dans un premier temps, les films ont été élaborés et optimisés sur wafer de silicium afin de pouvoir suivre la construction des films. Puis les films optimisés ont été déposés sur lamelle de verre afin de pouvoir caractériser leurs propriétés de renforcement (par des tests de rayure). Pour finir, les meilleurs films sont déposés sur textile préalablement fonctionnalisé avec un film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ afin de pouvoir observer leurs propriétés de renforcement contre l'abrasion et l'impact sur les propriétés photocatalytiques.

5.2.2. Optimisation des paramètres de construction sur surface modèle (wafer de silicium)

Plusieurs paramètres ont été testés et comparés pour l'optimisation de chacun des films de renforcement ((PEI/CNER)$_n$, (PEI/PMEMA)$_n$, PEI(CNER/ND)$_n$ et PEI(PMEMA/ND)$_n$), à savoir :

- **le choix du solvant** : l'eau milliQ pour le PEI et les ND, et l'acétone, le toluène ou le THF pour le CNER et le PMEMA, n'étant malheureusement pas soluble dans l'eau.
- **la durée de trempage** : 20 minutes ou 50 minutes.
- **la concentration de la suspension de ND** : 2 ou 4 g·L^{-1}. Notons que la concentration de CNER et PMEMA est fixée à 40 g·L$^{-1,}$ tandis que celle de la solution de PDDA est fixée à 1 g·L^{-1}, sur la base d'études antérieures menées à l'ICS[63,83].

Afin d'élaborer les films, le wafer de silicium est trempé (i) pendant 20 ou 50 min dans une solution aqueuse de PEI, qui joue le rôle de première couche d'ancrage. Le choix du temps de trempage a été réalisé sur la base d'études antérieures réalisées à l'Institut Charles Sadron[63,83]. Suivent (ii) 3 rinçages successifs de 3 minutes dans de l'eau MilliQ avant séchage du substrat à l'air comprimé. Le wafer de silicium est ensuite (iii) immergé dans la première solution A (CNER, PMEMA ou PDDA) durant 20 ou 50 minutes, suivi par (iv) les étapes de rinçage dans le solvant adéquat (3 séquences de 2 minutes) et de séchage. La même procédure est répétée (v) avec la seconde suspension B (de ND). Ces deux opérations peuvent être répétées *n* fois, menant au film PEI(A/B)$_n$. Il est à souligner qu'un **dispositif adapté** a été mis en place du fait de la volatilité des solvants organiques. En effet, les solutions préparées dans l'acétone, le toluène et le THF ont été placées dans des dessiccateurs saturés en vapeur de solvant pour limiter leur évaporation.

i) Les assemblages de référence sans ND : (PEI/CNER)$_n$ et (PEI/PMEMA)$_n$

Le suivi ellipsométrique de l'élaboration **du film (PEI/CNER)$_n$** est présenté en **Figure 107a**. L'influence du solvant dans lequel se trouve le CNER (l'acétone, le toluène et le THF) est étudiée. L'évolution de l'épaisseur du film est régulière pour les films construits avec le CNER dans l'acétone et le toluène alors qu'un changement significatif de pente est observé pour le film construit avec le CNER dans le THF après le dépôt de 3 LP. Les films les plus épais sont obtenus avec le CNER dans l'acétone et les plus fins avec le CNER dans le THF. Sur la base de ces observations et des études antérieures[63], **l'élaboration des films avec le CNER dans l'acétone et un temps de trempage de 50 minutes** est choisie pour la suite de ce travail.

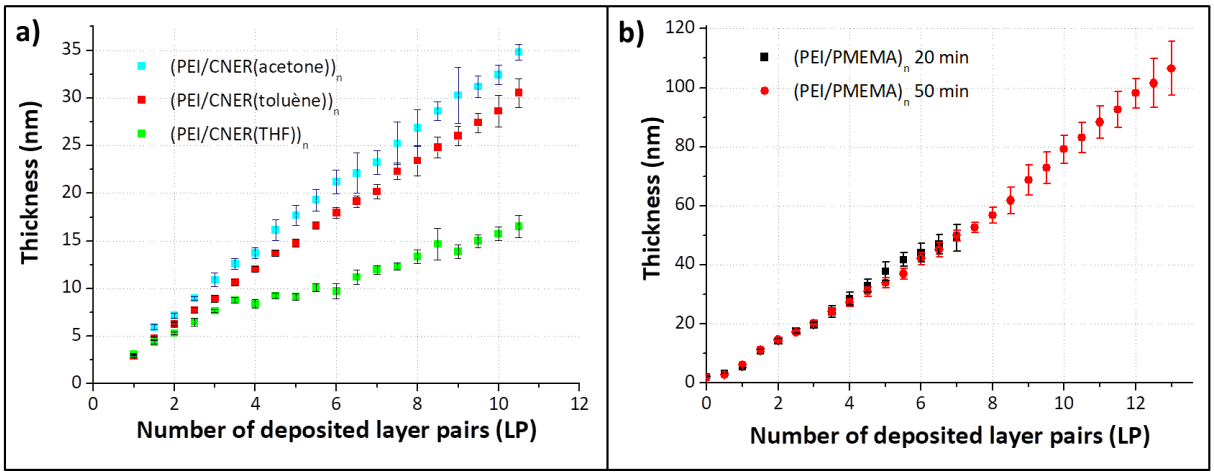


Figure 107 : Suivi ellipsométrique de la construction des films LbL **a)** $(PEI/CNER)_n$ en fonction du solvant utilisé pour le CNER (dans l'acétone, le toluène et le THF, à 40 $g{\cdot}L^{-1}$), avec le PEI (40 $g{\cdot}L^{-1}$ dans de l'eau milliQ), trempé pendant 50 minutes ; **b)** $(PEI/PMEMA)_n$ avec PMEMA (dans le THF à 40 $g{\cdot}L^{-1}$) et PEI (à 40 $g{\cdot}L^{-1}$ dans de l'eau milliQ), trempé pendant 50 minutes.

En ce qui concerne les **films $(PEI/PMEMA)_n$**, seul le temps de trempage a été varié et étudié. En effet, le PMEMA ne se solubilise pas convenablement dans l'acétone et le toluène, **seulement dans le THF**. Il est possible de constater (sur la **Figure 107b**) que les films présentent un incrément en épaisseur régulier et similaire pour les deux temps de trempage choisis. Toutefois, compte tenu des conditions retenues précédemment pour le film LbL $(PEI/CNER)_n$**, le temps de trempage constant retenu est de 50 minutes** pour la suite de l'étude.

ii) Les assemblages de renforcement avec ND : $PEI(PMEMA/ND)_n$ et $PEI(CNER/ND)_n$

L'évolution de l'épaisseur suivie par ellipsométrie en fonction du nombre de LP déposé pour les **films $PEI(PMEMA/ND)_n$** est présentée en **Figure 108**. Là encore, le solvant choisi est le THF (à cause des problèmes de solubilité du PMEMA dans l'acétone et le toluène). L'évolution est assez régulière, avec des changements de pentes observés. Toutefois, les films trempés plus longtemps dans le PMEMA (50 minutes) sont légèrement plus épais (différence d'environ 10 nm après 7LP déposées) que ceux trempés pendant 20 minutes (**Figure 108a**). Enfin, l'évolution de l'épaisseur des films est similaire pour les suspensions de ND à concentrations différentes (**Figure 108b**).

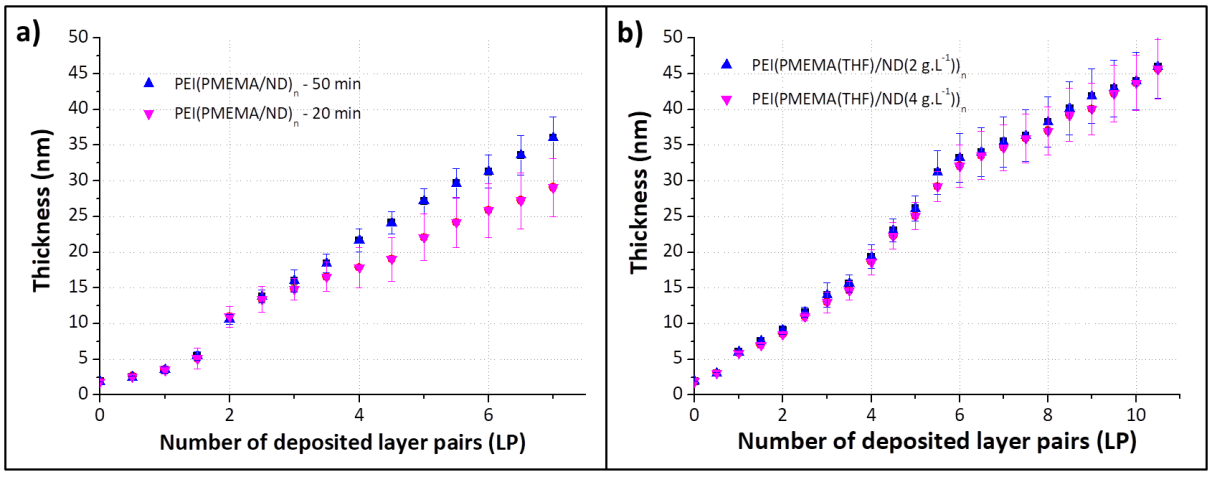


Figure 108 : Suivi ellipsométrique de la construction des films LbL $PEI(PMEMA/ND)_n$ en fonction **a)** du temps de trempage (20 ou 50 minutes) dans la solution de PMEMA (dans le THF à 40 $g{\cdot}L^{-1}$) avec des ND de diamètre de 4 nm (4 $g{\cdot}L^{-1}$ dans de l'eau milliQ) et **b)** de la concentration de la suspension de ND (2 ou 4 $g{\cdot}L^{-1}$ dans de l'eau milliQ) avec un temps de trempage de 50 minutes.

L'élaboration des **films PEI(CNER/ND)$_n$** a également été suivie par ellipsométrie, et différents paramètres ont été optimisés à savoir : la nature du solvant (toluène, acétone et THF, en **Figure 109a**), le temps de trempage (20 et 50 minutes, en **Figure 109b**) et la concentration en ND (2 et 4 gL^{-1}, en **Annexe 13** (p. **xxxiii**)). Les croissances des films sont régulières pour les différents paramètres étudiés. Toutefois, les films élaborés à partir des solutions de CNER dans l'acétone ou le toluène conduisent aux films les plus épais (l'emploi de THF conduit à des épaisseurs légèrement plus faibles). Ceci a également été observé pour les films sans ND, (PEI/CNER)$_n$ (**Figure 107a**). Des temps de trempage plus longs conduisent à des films plus épais dans le cas de l'emploi du toluène et à de très faibles différences dans le cas de l'acétone. Enfin, comme pour les films PEI(PMEMA/ND)$_n$, il n'y a pas d'impact de la concentration de ND sur la croissance des films.

Malgré une légère préférence pour le toluène donnant des films plus épais avec un temps de trempage de **50 minutes**, le film LbL élaboré à partir du **CNER dans l'acétone a été choisi**, afin d'avoir des conditions identiques au film de référence (PEI/CNER)$_n$.

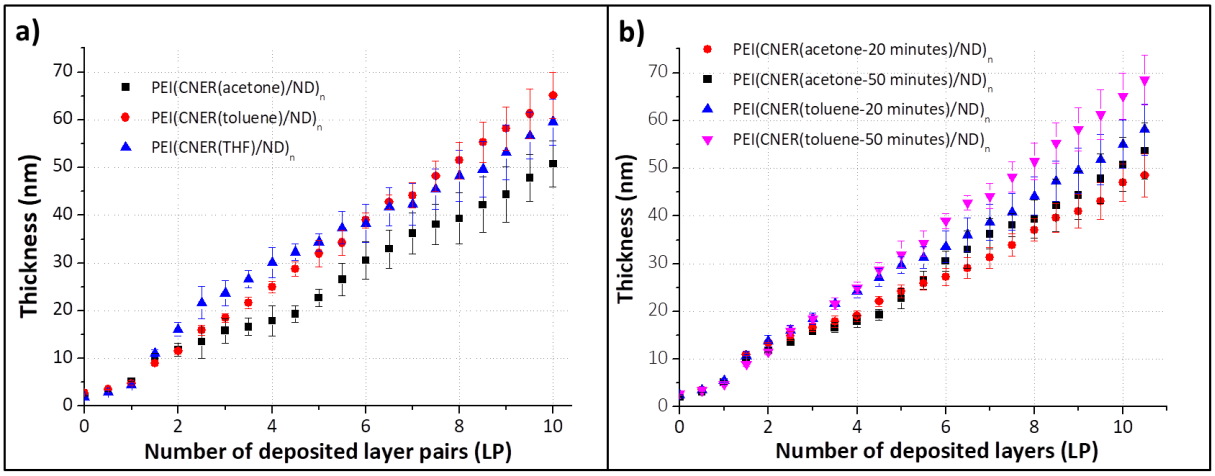


Figure 109 : Suivi ellipsométrique de la construction des films LbL PEI(CNER/ND)$_n$ en fonction **a)** du solvant utilisé pour le CNER (acétone, toluène et THF, à 40 g·L^{-1}) avec un temps de trempage de 50 minutes et une suspension de ND de diamètre de 4 nm (4 g·L^{-1} dans de l'eau milliQ) ; **b)** du temps de trempage (20 ou 50 minutes) dans la solution de CNER (dans l'acétone ou le toluène, à 40 g·L^{-1}) avec des ND (4 g·L^{-1} dans de l'eau milliQ).

En résumé, les constructions testées et retenues pour la suite de l'étude sont présentées dans le **Tableau 26**.

	Choix du solvant pour CNER et PMEMA (concentration de 40 g·L^{-1})			**Temps de trempage** (min)		**Concentration de la suspension de ND** (g·L^{-1})	
	Acétone	THF	Toluène	20	50	2	4
(PEI/CNER)$_n$	✔	✔	✔	-	✔	-	✔
PEI(CNER/ND)$_n$	✔	✔	✔	✔	✔	✔	✔
(PEI/PMEMA)$_n$	✘	✔	✘	✔	✔	✔	✔
PEI(PMEMA/ND)$_n$	✘	✔	✘	✔	✔	✔	✔

Tableau 26 : Résumé des paramètres étudiés pour les l'élaboration des films LbL et des paramètres retenus pour la suite de l'étude (surligné en orange). Les croix rouges correspondent à l'absence de construction.

5.2.3. Impact des constituants des films de protection sur les propriétés de renforcement contre l'abrasion : tests de rayures

Afin de caractériser les propriétés de renforcement des films LbL $(PEI/CNER)_n$, $(PEI/PMEMA)_n$, $PEI(CNER/ND)_n$ et $PEI(ND/PMEMA)_n$, la résistance à la rayure de lamelles de verre fonctionnalisées avec ces couches de protection a été mesurée sur un banc de nano-scratch (CSM instrument), en collaboration avec la plateforme mécanique de l'ICS à Strasbourg (Dr. Le Houerou et Dr. Favier). Cet instrument permet d'appliquer sur la surface à tester une force allant de 0,1 à 10 mN (découpée en 30 paliers d'incrément constant, et à vitesse constante) via une pointe en diamant (rayon de 2 µm au bout d'un cône de 90°). Chaque rayure mesure 2 mm de long. La surface de chaque film sur lamelle de verre a pu être ensuite caractérisée par microscopie optique post-mortem (**Figure 110**). Cette partie a été conduite en collaboration avec Imane Bizaguen, lors de son stage de master II, que j'ai encadré.

En ce qui concerne les films à base de résine CNER, et particulièrement **le film $(PEI/CNER)_n$** (**Figure 110a**), on note pour les premiers paliers de force exercés, la présence d'une légère trace autour de 3 mN : le comportement du revêtement passe d'un régime élastique à plastique. Au fur et à mesure que la force appliquée augmente, le sillon plastique est accentué, conduisant à un endommagement du film (fissuration, arrachage et décollement), témoignant d'un comportement plastique irréversible. La première rupture est observée aux alentours de 5 – 6 mN, le revêtement adopte alors un comportement davantage fragile comme en témoigne l'écaillage présent sur les bords du sillon résiduel. Pour **le film $PEI(CNER/ND)_n$** (**Figure 110b**), au début de la mesure, le même type de comportement quasi-élastique que celui observé pour le film de référence $(PEI/CNER)_n$ est visible. Cependant, le revêtement se décroche très rapidement du substrat aux alentours de 2,25 mN. Ceci est certainement lié à la dureté du revêtement associé à une adhésion faible au substrat qui engendre le comportement cassant du film et son délaminage du substrat. Ainsi, il est observé que **le film de référence $(PEI/CNER)_n$ présente une meilleure tenue mécanique** et est **plus stable que le film renforcé $PEI(CNER/ND)_n$**. De plus, le mode de rupture observé pour les deux films est différent.

En ce qui concerne les films à base de résine PMEMA, et particulièrement **le film $(PEI/PMEMA)_n$** (**Figure 110c**), il est observé pour les premiers paliers de force appliqués 0,10 – 0,33 mN, que le revêtement adopte un comportement élastique, puis très vite se dirige vers de l'endommagement au niveau des bords. Ce revêtement a un comportement élastique fragile. Pour le **film $PEI(PMEMA/ND)_n$** (**Figure 110d**), très peu de traces (peu profondes) sont observées. En effet, le premier sillon résiduel n'est observé qu'à partir de 3 mN. Le revêtement commence à se décoller du substrat à partir de 4 mN. Contrairement au premier système étudié à base de CNER, nous observons cette fois-ci que **le renforcement du film par des ND améliore significativement les propriétés mécaniques du revêtement**. La dureté apportée par les nano-charges et le nombre de liaisons entre le PMEMA et les ND augmentent la résistance à la rayure du matériau. L'adhésion du film sur le substrat est probablement meilleure que dans le cas du film à base de CNER, ce qui évite l'endommagement fragile qui avait pu être observé précédemment. Finalement, le film $PEI(PMEMA/ND)_n$ possède un meilleur comportement que celui du film de référence $(PEI/PMEMA)_n$.

Ainsi**, les revêtements de protection LbL réalisés sur plaques de verre présentant les meilleurs propriétés de renforcement contre l'abrasion sont les films $PEI(PMEMA/ND)_n$.**

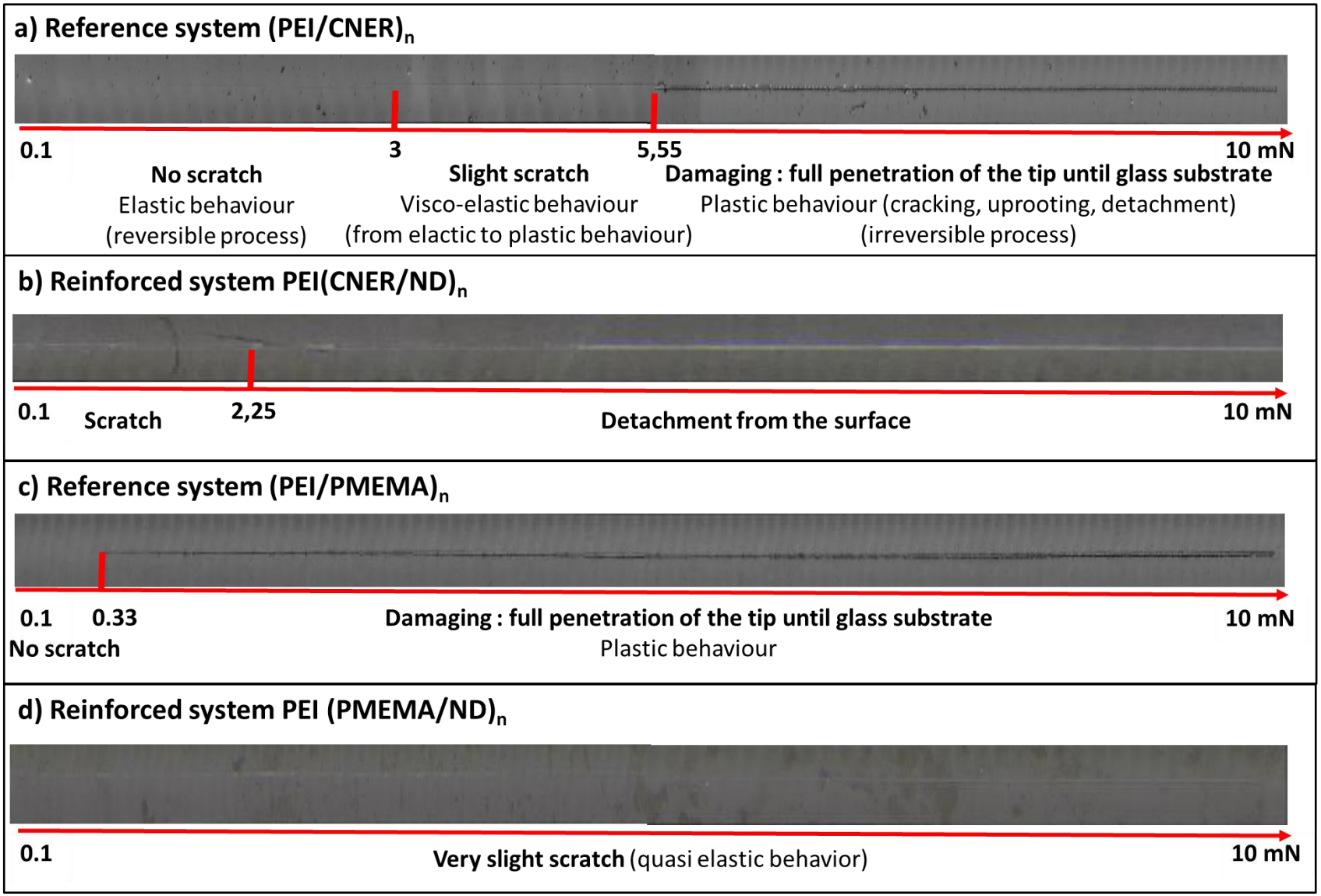


Figure 110 : Visualisation de la surface des films après rayure avec une pointe diamant (rayon de 2 µm au bout d'un cône de 90°) effectuant 30 paliers de force allant de 0,1 à 10 mN pour les films LbL construits sur des lamelles de verre **a)** $((PEI/CNER)_n$, **b)** $PEI(CNER/ND)_n$, **c)** $(PEI/PMEMA)_n$ et **d)** $PEI(PMEMA/ND)_n$. Chaque rayure fait au total 2 mm de long.

5.2.4. Elaboration et caractérisation des films de renforcements déposés à la surface des textiles préalablement fonctionnalisés par le film actif $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$

Ainsi, les films présentant les meilleurs propriétés de renforcement contre l'abrasion (sur plaque de verre) sont **les films LbL $PEI(PMEMA/ND)_n$**. Par conséquent, 5 LP (correspondant à une épaisseur d'environ 25 nm) ont été déposées à la surface de textiles déjà fonctionnalisés avec le film actif de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ dans les conditions développées précédemment (50 minutes de trempage dans la solution de PMEMA élaborée dans le THF avec une concentration de 40 $g{\cdot}L^{-1}$ et avec une suspension de ND, réalisée dans de l'eau milliQ ayant une concentration 4 $g{\cdot}L^{-1}$). Le film résultant obtenu **$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$** à la surface des fibres textiles (**Figure 108b**) a été caractérisé par MEB, dont les images sont présentées en **Figure 111c** et **d**. En comparant les textiles fonctionnalisés avec le film $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ sans couche de renforcement (**Figure 111a** et **b**), il est possible de discerner que les fibres pourvues des couches de protection sont recouvertes de manière tout aussi régulière et complète. De plus, une sorte de « gaine » liant les fibres entre-elles est observée pour les textiles recouverts avec le film de renforcement. Ainsi visuellement, **la fonctionnalisation avec le film de renforcement ne semble pas endommager outre mesure le film $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ préalablement déposé** à la surface des textiles.

Toutefois, des mesures en analyses chimiques ont montré que la quantité de TiO_2 déposée sur les textiles était diminuée de 23%, suite à l'ajout du film de renforcement : 9,9 $g{\cdot}m^{-2}$ de TiO_2 sont déposés pour le film $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ et 7,6 $g{\cdot}m^{-2}$ pour le film $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$. Ainsi, le dépôt de **la couche de renforcement conduit à la perte d'une partie du revêtement actif**.

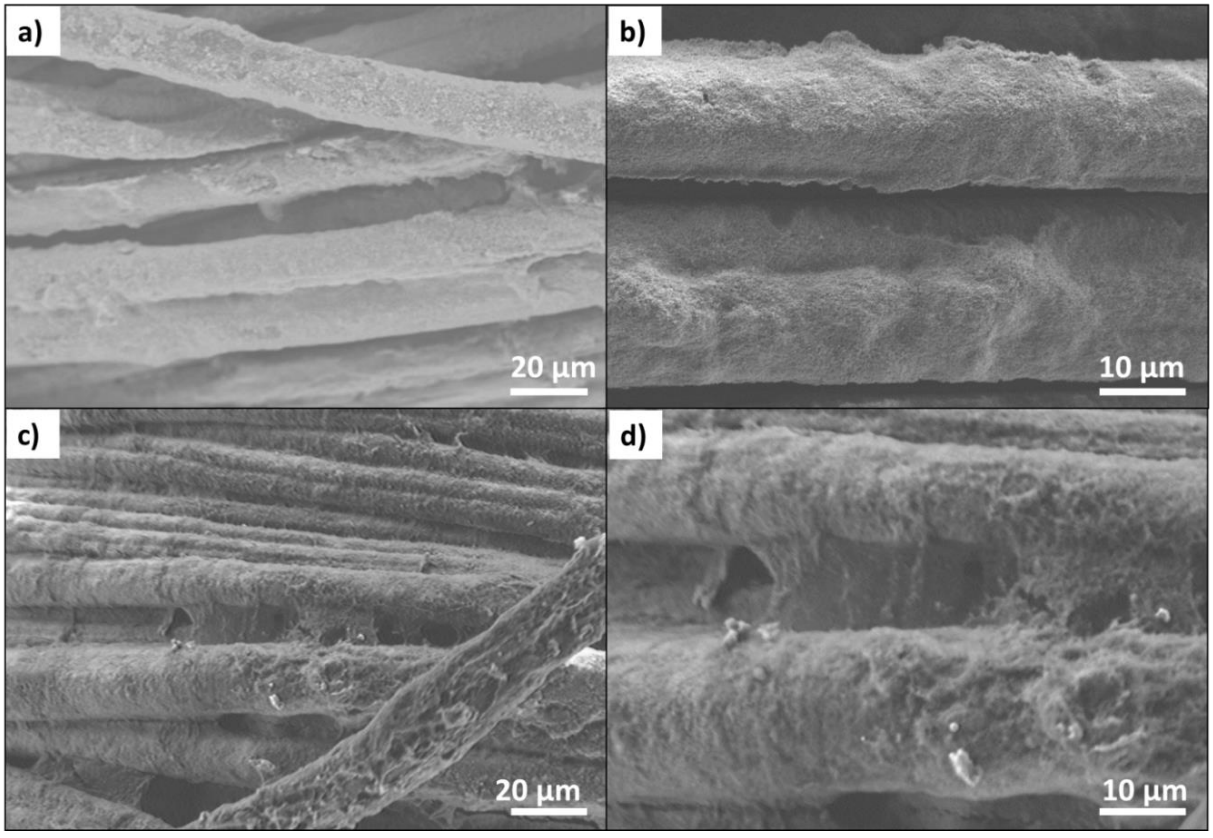


Figure 111 : Images MEB de fibres textiles fonctionnalisées par trempage avec des films LbL **a)** $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ à faible grandissement et **b)** à plus grand grandissement, **c)** $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$ à faible grandissement et **d)** à plus grand grandissement.

Notons que nous avons également essayé de protéger les textiles avec le film PEI(CNER/ND)$_n$, mais que cela n'a pas été possible à cause du solvant employé. En effet, **l'acétone a un effet néfaste sur les textiles et sur le film actif préalablement déposé**. Pour finir, il est important de noter que les films de renforcement rigidifient légèrement les textiles.

5.3. Evaluation des performances photocatalytiques des textiles actifs PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ renforcés contre l'abrasion

5.3.1. Tests photocatalytiques avec couche de protection

Les textiles fonctionnalisés avec le film de renforcement sont testés en photocatalyse vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP déposé sous forme de gouttelettes dans les conditions de tests très concentrées en contaminant (C_0 = 20 g·m^2, à 11°C, sous irradiation UV-A (77 W·m^{-2}, dont 64 W·m^{-2} dans la gamme UV-A)). Les résultats sont présentés sur la **Figure 112**. **Deux épaisseurs de films de renforcement ont été testées** (**Figure 108b**) : 25 nm (obtenues avec 5 LP) et 45 nm (obtenues avec 10 LP) pour obtenir les films résultant : PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$(PMEMA/ND)$_5$ et PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$(PMEMA/ND)$_{10}$ respectivement. Les résultats sont également comparés avec le film dépourvu de couche de renforcement (PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$).

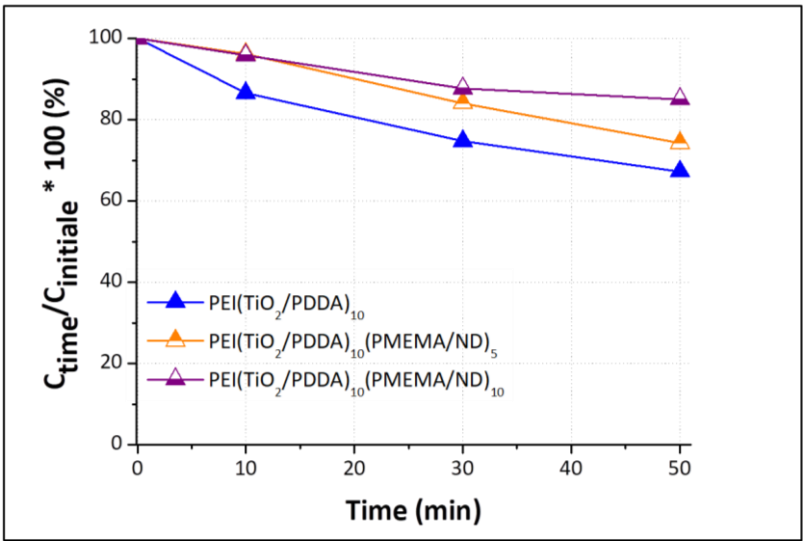


Figure 112 : Résultats des tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes (C_0 = 20 g·m^2, à 11°C, sous irradiation UV-A (77 W·m^{-2}, dont 64 W·m^{-2} dans la gamme UV-A)), pour les films LbL élaborés par trempage PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$, PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$(PMEMA/ND)$_5$ et PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$(PMEMA/ND)$_{10}$.

Nous notons une perte d'activité suite à l'ajout du film de renforcement, qui est d'autant plus forte que l'épaisseur du film de renforcement est élevée. Pour comparer les différents textiles entre eux, nous analyserons les pourcentages d'élimination du DMMP au bout de 50 minutes d'irradiation. Sans couche de protection, 33% de la quantité initiale de DMMP est photo-oxydée après 50 minutes d'irradiation sous UV-A ; cette conversion n'est plus que de 23% avec 5 LP de film de renforcement et de 15% avec 10 LP de film de renforcement. Ce résultat peut être expliqué par une perte de la quantité de TiO_2 sur le textile, due au dépôt de la couche de renforcement (**Tableau 27**). En effet, la conversion ou le pourcentage d'élimination du DMMP après 50 minutes d'irradiation en fonction de la quantité de TiO_2 déposée sur le textile (évaluée par analyses chimiques conduites sur les textiles fonctionnalisés avec PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ et PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$(PMEMA/ND)$_5$, après tests photocatalytiques) ne varie pas (au vue de la barre d'erreur). Ainsi, nous pensons que la perte d'activité observée est bien due à une quantité de TiO_2 finale déposée plus faible lorsqu'on applique

les couches de renforcement. En effet, les couches de renforcement sont déposées à partir de solvants organiques, donc différents de l'eau (employée pour la suspension de TiO_2), ce qui modifier les charges surfaciques de TiO_2 et ainsi en décrocher une partie.

	C. surfacique de TiO_2 déposée sur textile, évaluée par analyses chimiques ($g \cdot m^{-2}$)	**% d'élimination du DMMP après 50 min d'irradiation UV-A** $\left(1 - \frac{C_{50\ min}}{C_{initiale}}\right) x\ 100$	**Vitesse d'élimination du DMMP** (mg DMMP / mg TiO_2), après 50 min d'irradiation
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$	9,9 ± 0,2	33 ± 7	8 ± 2
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$	7,6 ± 0,2	26 ± 5	7 ± 2

Tableau 27 : Résultats des mesures d'analyses chimiques, des tests photocatalytiques (vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes (C_0 = 20 $g \cdot m^2$, à 11°C, après 50 minutes sous irradiation UV-A (77 $W \cdot m^{-2}$, dont 64 $W \cdot m^{-2}$ dans la gamme UV-A)) et de la conversion de DMMP en fonction de la masse de TiO_2 surfacique immobilisée. C. représente la concentration.

Ainsi, **le film de renforcement diminue les propriétés photocatalytiques des textiles fonctionnalisés avec le film de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$**, du fait de la perte d'une fraction de TiO_2, due à l'application des couches de renforcement.

5.3.2. Evaluation des performances photocatalytiques des textiles actifs $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ renforcés après cycles d'abrasion

Les textiles fonctionnalisés avec les films de renforcement $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$ et $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_{10}$ et sans film de renforcement *(ie)* $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ ont été abrasés à l'aide du système élaboré au laboratoire décrit précédemment (**Figure 105**) avec 30 cycles d'abrasion suivi de 30 cycles effectués dans la direction perpendiculaire à la première. Les films ainsi éprouvés ont été testés à nouveau en photocatalyse vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes (20 $g \cdot m^{-2}$, à 11°C, après 50 minutes sous irradiation UV-A). Les pourcentages d'élimination de DMMP au bout de 50 minutes d'irradiation sont présentés en **Figure 113**.

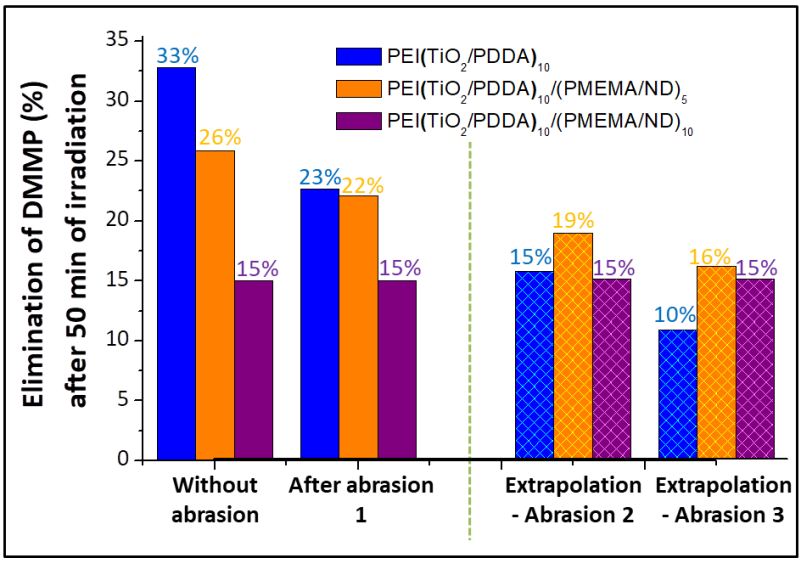


Figure 113 : Résultats des tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes (C_0 = 20 $g \cdot m^2$, à 11°C, sous irradiation UV-A (77 $W \cdot m^{-2}$, dont 64 $W \cdot m^{-2}$ dans la gamme UV-A)), pour les films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$, $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$ et $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_{10}$ (avant et après abrasion (without abrasion et after abrasion-1)). Extrapolation des résultats photocatalytiques après deux autres séries de cycles d'abrasion (extrapolation – abrasion 2 et l'extrapolation – abrasion 3) en considérant que le pourcentage relatif de perte d'activité photocatalytique est le même après chaque cycle d'abrasion (pertes relatives successives de 30% pour le film $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$, de 15% pour $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$ et de 0% pour $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_{10}$).

Les résultats sont donnés en termes de pourcentage d'élimination du DMMP après 50 minutes d'irradiation, ce qui permet d'estimer plus finement les diminutions d'activité dues aux différents traitements d'abrasion.

Le premier cycle d'abrasion résulte en une perte d'activité plus importante sans couche de protection. Pour comparaison, les cycles d'abrasion conduisent à une perte d'activité de 30% pour les textiles non renforcés et de seulement 15% dans le cas du renforcement avec 5 LP (soit 25 nm, (**Figure 108b**)). Le renforcement avec 10 LP (soit 45 nm, (**Figure 108b**)) quant à lui protège complètement le revêtement. Cependant, l'intérêt du film de protection semble évident si l'on envisage des cycles d'abrasion successifs. En effet, dans cette configuration (en extrapolant avec les mêmes pertes d'activité relative d'un cycle d'abrasion à l'autre), la présence des couches de renforcement permettrait de maintenir un niveau d'activité appréciable, là où les films de référence sans protection perdraient progressivement et considérablement leurs propriétés photocatalytiques. Néanmoins, en comparant les vitesses d'élimination du DMMP ramenées à la quantité de TiO_2 présente dans les films (**Tableau 28**), on peut s'apercevoir que celles-ci sont augmentées suite au cycle d'abrasion. Cette observation peut s'expliquer par le fait que l'abrasion mécanique peut libérer des particules de TiO_2, qui restent néanmoins présentes à la surface du textile et agiraient comme des particules en suspension dans les gouttelettes de DMMP (améliorant ainsi les performances photocatalytiques).

	C. surfacique de TiO_2 déposée sur textile, évaluée par analyses chimiques ($g \cdot m^{-2}$)	**% d'élimination du DMMP après 50 min d'irradiation UV-A** $\left(1 - \frac{C_{50\ min}}{C_{initiale}}\right) \cdot 100$	**Vitesse d'élimination du DMMP** (mg DMMP / mg TiO_2), après 50 min d'irradiation
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$	9,9 ± 0,2	33 ± 7	8 ± 2
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$- abrasion	7,5 ± 0,1	23 ± 5	11 ± 2
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$	7,6 ± 0,2	26 ± 5	8 ± 2
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$ - abrasion	6,1 ± 0,1	22 ± 4	12 ± 2

Tableau 28 : Résultats des mesures d'analyses chimiques, des tests photocatalytiques (vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes (C_0 = 20 $g \cdot m^2$, à 11°C, après 50 minutes sous irradiation UV-A (77 $W \cdot m^{-2}$, dont 64 $W \cdot m^{-2}$ dans la gamme UV-A)) et de la conversion de DMMP en fonction de la masse de TiO_2 surfacique immobilisée. C. représente la concentration.

Des investigations par MEB ont également été menées, sur les textiles non renforcés $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ (**Figure 114a** et **b**) et renforcés contre l'abrasion $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$ (**Figure 114c** et **d**). Les fibres semblent abîmées et présentent des irrégularités suite aux cycles d'abrasion. Des particules sont également observées à la surface des fibres, qui pourraient correspondre à de l'alumine (contraste important), élément présent au sein du papier de verre employé pour effectuer les cycles d'abrasion. Il est alors très compliqué de tirer des conclusions dans ces conditions et d'estimer plus finement si les couches de protection permettent de limiter les pertes de TiO_2 dues aux cycles d'abrasion.

En résumé, les cycles d'abrasion conduisent à une perte de TiO_2, qui peut être limitée par la présence des couches de protection à base de ND. Il faut cependant noter que l'application des couches de renforcement conduit en elle-même aussi à une perte de TiO_2, certainement due à l'emploi d'un solvant différent pour la construction des films de protection que celui utilisé (l'eau)

pour la réalisation des films LbL contenant TiO_2. Le résultat est une diminution de l'activité photocatalytique après l'application des films de renforcement. Cette perte d'activité initiale augmente avec l'épaisseur des couches de renforcement. Cependant, il est tout à fait possible de trouver un optimum au niveau de l'épaisseur des couches de renforcement dans l'objectif d'utiliser les textiles sur le terme, ce qui est plus problématique sans l'application de ces films protecteurs contre l'abrasion. Ainsi, il est évident que pour des conditions d'utilisation des textiles impliquant des contraintes mécaniques, de frottements et de contacts avec l'environnement extérieur, les couches de renforcement développées s'avèrent nécessaires.

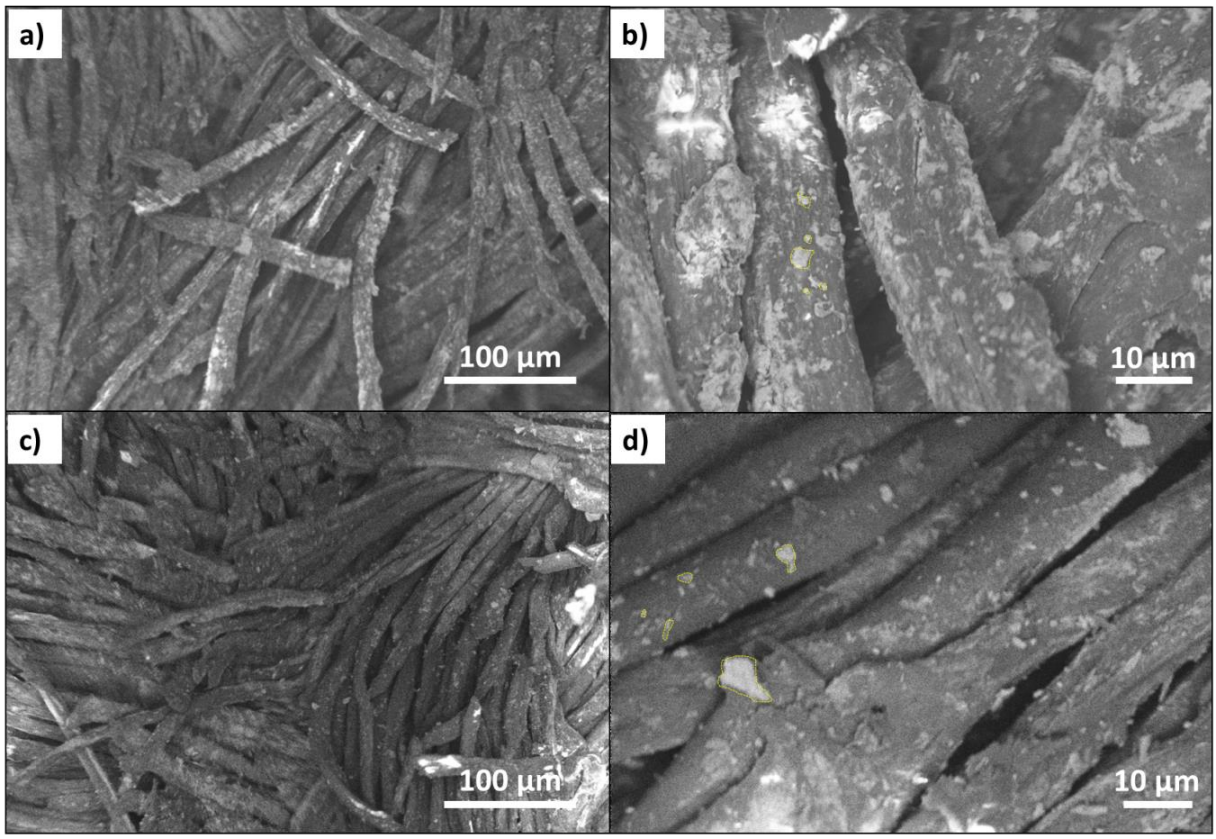


Figure 114 : Images MEB de fibres textiles fonctionnalisées par trempage avec des films LbL, après tests d'abrasion sur les films **a)** PEI$(TiO_2/PDDA)_{10}$ à faible grandissement et **b)** à plus grand grandissement, **c)** PEI$(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$ à faible grandissement et **d)** à plus grand grandissement.

5.3.3. Evaluation des performances photocatalytiques des textiles actifs PEI$(TiO_2/PDDA)_{10}$ renforcés après lavage à la machine

Les textiles fonctionnalisés avec le film de renforcement PEI$(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$ et PEI$(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_{10}$ et sans film de renforcement *(ie)* PEI$(TiO_2/PDDA)_{10}$ ont été lavés à l'aide d'une machine à laver dans les conditions décrites précédemment (voir la section **5.1** en page **177**). Les films ainsi lavés ont été testés en photocatalyse vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes (20 $g \cdot m^{-2}$, à 11°C, après 50 minutes sous irradiation UV-A). Les résultats sont présentés sur la **Figure 115**.

On peut constater qu'il y a une perte d'activité suite au lavage des films, qui dépend fortement de la présence ou non des couches de renforcement. Ainsi, le textile non protégé perd 42% d'activité relative en termes de pourcentage d'élimination du DMMP, alors que les revêtements renforcés avec

5 LP et 10 LP ne perdent respectivement que 15% et 13% d'activité. En extrapolant les pertes relatives à deux lavages supplémentaires, on peut noter que le film non protégé perd ses propriétés le plus rapidement. Cependant, il faut également considérer le fait que les films renforcés présentent des activités initiales plus faibles que le film non renforcé. Par conséquent, le bon compromis est obtenu pour le film PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$(PMEMA/ND)$_5$, qui possède à la fois une perte d'activité initiale limitée et de très bonnes propriétés de renforcement et de protection vis-à-vis du lavage.

On peut également relever que les pertes d'activités pour les textiles non protégés sont plus importantes après lavage qu'après cycles d'abrasion. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que TiO_2 n'est pas forcément arraché et relargué du textile lors des cycles d'abrasion (il peut être certes décroché de la surface et rester présent en inter-fibres, par exemple). Au contraire, lors du lavage en machine à laver, les nanoparticules de TiO_2 décrochées sont plus facilement évacuées par l'eau et l'essorage notamment. Cette hypothèse a été confirmé par analyses chimiques : la masse de TiO_2 immobilisée sur textile pour le film PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ est de 9,9 g·m^{-2} et chute à 7,6 g·m^{-2} après cycles d'abrasion et à 5,3 g·m^{-2} après lavage. Cet effet est moins perceptible pour les films renforcés avec PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$(PMEMA/ND)$_5$, pour lesquels la masse de TiO_2 surfacique déposée sur textile est de 7,6 g·m^{-2} et chute à 6,1 g·m^{-2} après cycles d'abrasion et chute à 7,0 g·m^{-2} après lavage, sans doute dû au fait que le film de protection limite bien la perte de TiO_2 et joue son rôle de protection de manière plus efficace pour le lavage que pour l'abrasion mécanique.

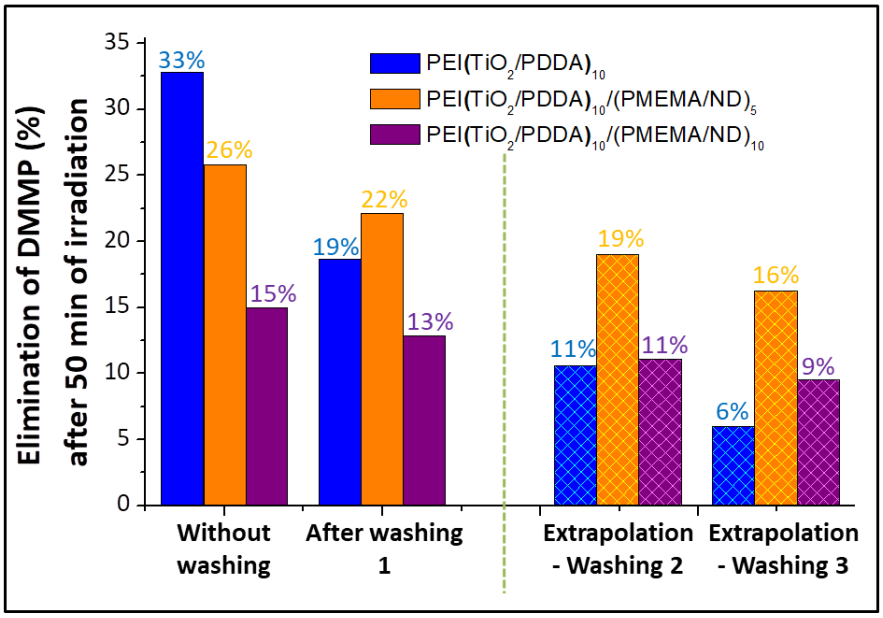


Figure 115 : Résultats des tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes (C_0 = 20 g·m^2, à 11°C, sous irradiation UV-A (77 W·m^{-2}, dont 64 W·m^{-2} dans la gamme UV-A)), pour les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$, PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$(PMEMA/ND)$_5$ et PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$(PMEMA/ND)$_{10}$ sans cycle de lavage (Without washing), après le cycle de lavage (After washing-1). Extrapolation des résultats photocatalytiques après deux autres séries de lavage (extrapolation –wahing 2 et extrapolation-washing 3) en considérant que la perte d'activité photocatalytique relative est la même après chaque lavage (pertes relatives successives de 43% pour le film PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$, de 14% pour PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$(PMEMA/ND)$_5$ et de 14% pour PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$(PMEMA/ND)$_{10}$).

Enfin, comme précédemment, cette activité photocatalytique plus faible observée après application des couches de renforcement peut être expliquée par une perte de la quantité de TiO_2 sur le textile. En effet, dans le **Tableau 29**, la comparaison des vitesses d'élimination du DMMP ramenée à la quantité de TiO_2 sont équivalentes. Contrairement au cas précédent concernant l'abrasion des textiles, le lavage provoque ici certainement l'élimination définitive de TiO_2 décroché.

	C. surfacique de TiO_2 déposée sur textile, évaluée par analyses chimiques ($g \cdot m^{-2}$)	**% d'élimination du DMMP après 50 min d'irradiation UV-A** $\left(1 - \frac{C_{50\ min}}{C_{initiale}}\right) \cdot 100$	**Vitesse d'élimination du DMMP** (mg DMMP / mg TiO_2), après 50 min d'irradiation
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$	9,9 ± 0,2	33 ± 7	8 ± 2
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$- machine	5,3 ± 0,1	19 ± 4	9 ± 2
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$	7,6 ± 0,2	26 ± 5	8 ± 2
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$ - machine	7,0 ± 0,1	22 ± 4	10 ± 2

Tableau 29 : Résultats des mesures d'analyses chimiques, des tests photocatalytiques (vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP sous forme de gouttelettes DMMP (C_0 = 20 $g \cdot m^2$, à 11°C, après 50 minutes sous irradiation UV-A (77 $W \cdot m^{-2}$, dont 64 $W \cdot m^{-2}$ dans la gamme UV-A)) et de la conversion de DMMP en fonction de la masse de TiO_2 déposée, pour les films ayant subi le lavage à la machine à laver. C. représente la concentration.

Des investigations par MEB ont également été menées après lavage en machine sur les textiles non renforcés $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ (**Figure 116a** et **b**) et renforcés $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$ (**Figure 116c** et **d**). Après lavage, les fibres sont abîmées et présentent des irrégularités. Les fibres non protégées sont clairement plus abîmées sur des zones beaucoup plus étendues. En effet, les films protégés ne sont abîmés que par endroits (zone volontairement zoomée en **Figure 116d**) : le film est seulement décroché de la fibre tandis que pour les fibres non protégées (**a** et **b**), le film à base de TiO_2 est absent sur de grandes zones. Ces observations sont cohérentes avec les mesures de masse de TiO_2 déposées sur la surface (par analyses chimiques).

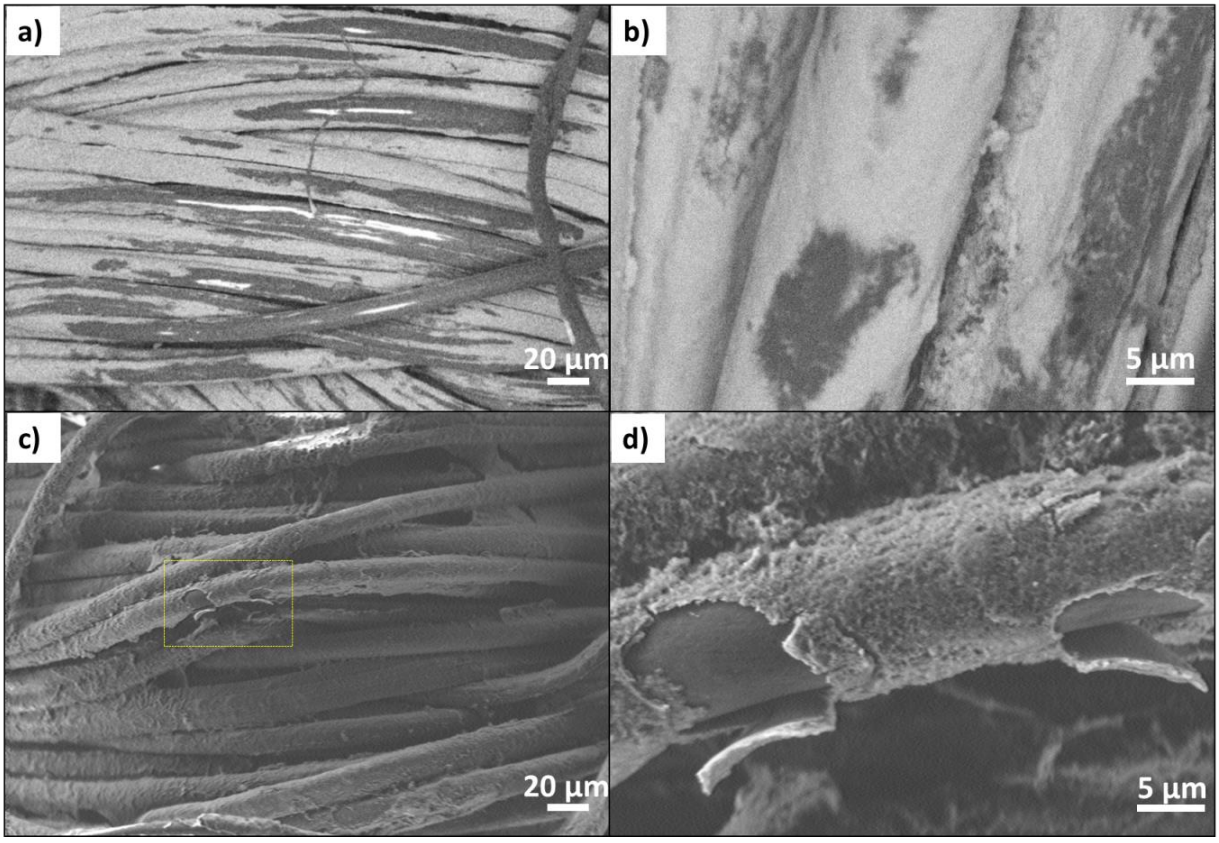


Figure 116 : Images MEB de fibres textiles fonctionnalisées avec des films LbL, après lavage à la machine à laver sur les films **a)** $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ à faible grandissement et **b)** $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ à plus grand grandissement, **c)** $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}(PMEMA/ND)_5$ à faible grandissement et **d)** volontairement zoomé sur la zone de décrochage du film.

6. Résumé et conclusion

Une première partie du chapitre a permis d'**introduire la notion de fonctionnalisation des textiles** à plus grande échelle. Les méthodes de fonctionnalisation de textiles couramment employées sont présentées, et notamment les apprêts chimiques (foulardage, plein bain, enduction ou encore pulvérisation), suivies d'une présentation du textile employé pour cette étude. Il s'agit d'un textile composé de 50% de Kermel, 49% de viscose *Flame Retardant* et 1% de fibres inox, tissé sur un motif de sergé. Enfin, la conduite des tests photocatalytiques est présentée. Il s'agit d'étudier la photo-oxydation du DMMP (simulant du gaz Sarin, à 10 ou 20 $g \cdot m^{-2}$) déposé sous forme de gouttelettes sur les textiles fonctionnalisés, dans une enceinte thermostatée à 11°C, conçue pour limiter l'évaporation du DMMP afin de discriminer la contribution photocatalytique, et sous irradiation UV-A avec deux types de lampes, (i) la première d'irradiance de 77 $W \cdot m^{-2}$, dont 64 $W \cdot m^{-2}$ dans la fenêtre spectrale comprise entre 300 et 400 nm et (ii) la seconde d'irradiance 146 $W \cdot m^{-2}$, dont 126 $W \cdot m^{-2}$ dans la fenêtre spectrale comprise entre 300 et 400 nm.

Dans **une deuxième partie**, l'étude s'est portée sur la **comparaison de deux techniques de fonctionnalisation des films avec des assemblages LbL : le trempage et le spray**. Pour cela, les films de référence PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ développés dans le chapitre précédent (**Chap. II**) ont été déposés par trempage et par spray en se basant sur des études antérieures pour le choix des conditions de dépôt sur surfaces modèles (wafers de silicium, afin de suivre l'incrément en épaisseur), puis sur textile. Dans ce dernier cas, c'est l'incrément en masse de film déposé sur textile qui est mesuré. Les mesures montrent que les films déposés par trempage sont plus épais que ceux déposés par spray. Les observations MEB montrent que les fibres sont moins bien couvertes lorsque le spray est employé pour les fonctionnaliser, comparé au trempage. Ce résultat peut provenir d'un mouillage et/ou d'un temps de contact très différent dans les deux cas. Il en résulte des différences de performances photocatalytiques : les textiles fonctionnalisés par trempage sont plus actifs que ceux fonctionnalisés par spray. Pour finir**, la technique de trempage est retenue** pour élaborer et optimiser les films sur textiles. Notons que les films fonctionnalisés ne montrent qu'une faible décoloration (même pour des épaisseurs importantes) et ne rigidifient que très légèrement le textile.

Une troisième partie a concerné **l'impact des nanostructures carbonées au sein des films LbL** élaborés sur textile. Les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, PEI(TiO_2/FLG)$_n$, PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$, et PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ optimisés précédemment dans le **Chap. II** ont ainsi été déposés sur textile par la méthode de trempage retenue. La mesure de l'incrément en masse par pesée n'a pas montré de différences significatives entre les films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, PEI(TiO_2/FLG)$_n$ et PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$ (environ 9% d'incrément en masse après 9 LP ou 9 QP déposées). Cependant un incrément en masse plus important est relevé pour le film à base de AC (environ 12%). Aux regards des mesures réalisées par analyses chimiques des quantités de TiO_2 déposées, des différences d'incrément en masse entre les deux types de mesure sont observées. Les incréments en masse différents peuvent être expliqués par la présence du PDDA, du AC et/ou des ND (qui ont des densités plus élevées et qui ne sont pas comptabilisées par analyses chimiques (contrairement à la pesée)). Une étude en MEB a également montré des revêtements assez réguliers sur l'ensemble des fibres avec 10 LP, mais avec des aspects différents, notamment pour le film à base de AC. Toutefois, les tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP n'ont pas montré de différences

significatives entre les différents films : **environ 40% de la quantité initiale de DMMP est photo-oxydée après 50 minutes d'irradiation sous UV-A dans des conditions drastiques de tests** (concentration initiale en DMMP de 20 $g \cdot m^{-2}$, température du test de 11°C et irradiation avec une lampe d'irradiance de 77 $W \cdot m^{-2}$, dont 64 $W \cdot m^{-2}$ dans la fenêtre spectrale UV-A).

Dans la partie suivante, les tests photocatalytiques ont été réalisés dans les conditions standards selon les **normes en vigueur pour les substrats décontaminant (concentration initiale de contaminant de 10 $g \cdot m^{-2}$)**. Par la même occasion, des conditions d'illumination plus intenses ont été mises en œuvre avec l'utilisation d'une lampe d'irradiance de 146 $W \cdot m^{-2}$ dont 126 $W \cdot m^{-2}$ dans la fenêtre spectrale UV-A. Ainsi, après 50 minutes d'irradiation, environ 70% de la quantité initiale de DMMP est photo-oxydée, ce qui peut laisser envisager un abattement de **92% après une heure d'exposition**. La cinétique de photo-oxydation du DMMP est ainsi énormément améliorée par ces conditions tout à fait compatibles avec des conditions d'utilisation concrètes de test moins drastiques, et serait encore bien meilleure à des températures supérieures à 11°C.

Enfin, la **dernière partie** concerne le r**enforcement des films vis-à-vis de l'abrasion et du lavage**, à l'aide d'une couche de protection à base de ND et de polymères. En effet, les films de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ élaborés sur textile montrent des pertes d'activité vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP suite à un cycle d'abrasion (-30%) et de lavage (-43%). **Les cycles d'abrasion ainsi que le lavage des textiles non protégés fonctionnalisés conduisent à des dégradations du revêtement actif à base de TiO_2**. Des films de renforcement ont ainsi été développés également par la technique d'assemblage LbL : $(PEI/CNER)_n$, $(PEI/PMEMA)_n$, $PEI(CNER/ND)_n$ et $PEI(PMEMA/ND)_n$. Différents paramètres ont été étudiés à savoir le choix du solvant, le temps de trempage et la concentration de la suspension de ND. Des tests de rayures ont ensuite été menés sur lamelles de verre : il s'avère que le film $(PEI/CNER)_n$ présente une meilleure tenue mécanique que le film à base de ND $PEI(CNER/ND)_n$. L'opposé est observé pour les films à base de PMEMA : les ND améliorent significativement les propriétés mécaniques du revêtement. **Les films LbL présentant les meilleurs propriétés de renforcement contre l'abrasion sont les films $PEI(PMEMA/ND)_n$**. Ces couches de protection ont ensuite été appliquées à la surface des textiles préalablement fonctionnalisés avec le film actif de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$. Les images MEB des textiles renforcés et non renforcés n'ont pas montré d'altération significative, contrairement aux analyses chimiques qui montrent une perte de 23% de TiO_2 après le dépôt de $PEI(PMEMA/ND)_5$. Cette perte de TiO_2 semble expliquer les différences observées au niveau des tests photocatalytique vis-à-vis de la photo-oxydation du DMMP. Les tests photocatalytiques ont également montré l'intérêt des couches de renforcement après cycles d'abrasion et surtout après lavage. En effet, les films de renforcement protègent les films actifs : moins de TiO_2 est arraché, ce qui est prouvé par analyses chimiques et par MEB (uniquement sur les films après lavage, puisque les images obtenues après cycles d'abrasion étaient polluées par la présence d'alumine issue du papier de verre employé pour les cycles). Ainsi, **un film de protection a été développé et a montré de bonnes performances de conservation des propriétés photocatalytiques**. Néanmoins, il convient de trouver un optimum en termes d'épaisseur des couches de renforcement, une épaisseur trop importante pouvant conduire à des diminutions d'activités initiales trop importantes, qui ne seraient pas compensées par les propriétés mêmes de renforcement contre l'abrasion et le lavage.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse s'inscrit dans la volonté d'apporter une protection supplémentaire ou d'appoint aux combinaisons de protection actuelles utilisées pour protéger les individus contre les agents chimiques de guerre. En effet, les combinaisons employées actuellement sont principalement de type passives et consistent en une « barrière physique de protection ». Le contact entre des contaminants gazeux ou liquides et la peau est alors évité, mais le contaminant n'étant pas éliminé, il reste toujours toxique à la surface du textile. Il y a alors un risque élevé de contamination croisée. On peut également noter que les barrières physiques les plus efficaces correspondent souvent à des vêtements moins poreux et moins respirables, ce qui peut considérablement limiter leur durée d'utilisation. Ainsi, l'objectif de cette thèse était de conférer des propriétés complémentaires aux protections passives et ainsi de fonctionnaliser la surface des textiles avec un revêtement combinant des propriétés actives (de dégradation des agents par photocatalyse) et passives (de stockage temporaire des agents ou produits de réaction en cas de manque d'illumination ou de saturation des sites actifs). Cette thèse a ainsi été décomposée en 4 chapitres.

Le **premier chapitre** a porté sur l'étude bibliographique relative à ce projet. Les grandes catégories d'armes chimiques y ont été décrites, notamment le gaz moutarde et le gaz Sarin, ainsi que les principaux moyens de protection et de décontamination, notamment les tenues. La photocatalyse et les photocatalyseurs (notamment **TiO_2**) ont alors été abordés, pour évoquer ensuite les nanostructures carbonées que nous avons étudiées pour essayer d'apporter une fonction supplémentaire d'adsorbant : *Few Layer Graphene* **FLG**, les nanodiamants **ND** et le charbon actif **AC**. Afin de combiner ces matériaux à la surface d'un substrat (dans notre cas les textiles), diverses techniques ont été décrites, dont les assemblages couches par couches (*Layer-by-Layer*, **LbL**) que nous avons mis en œuvre dans cette étude.

Le **chapitre II** a été consacré à l'élaboration et à l'optimisation des films LbL, combinant TiO_2 aux nanostructures carbonées pour élaborer les films $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ (film de référence), $PEI(TiO_2/FLG)_n$, $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$ et $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$. Nous avons choisi ces nanostructures carbonées pour leurs diverses propriétés. En effet, FLG possède de nombreuses propriétés d'intérêt comme une bonne conductivité électrique (~ 10^4 $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$), une haute conductivité thermique (~ 3000 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$) ou encore, en théorie, une importante surface spécifique (~ 2630 $m^2.g^{-1}$), par exemple. L'ensemble de ces atouts, combinés aux propriétés photocatalytiques de TiO_2 peuvent conduire à des effets synergiques. En ce qui concerne AC, c'est un matériau connu pour ses propriétés d'adsorption élevées, grâce à sa surface spécifique très importante (pouvant être supérieure à 2000 $m^2\cdot g^{-1}$). Associé à TiO_2 dans un film structuré, les capacités d'adsorption pourraient être améliorées, sans pour autant écranter TiO_2, et ainsi conduire à une amélioration de ses propriétés photocatalytiques. Au sujet des ND, ils sont souvent employés pour leurs propriétés optiques, isolantes, mécaniques, et thermiques intéressantes. En particulier, ce sont de bons isolants électriques (la bande interdite de ce matériau est assez large, 5,5 - 6 eV) et de très bons conducteurs thermiques (entre 1300 et 2000 $W.m^{-1}.K^{-1}$). L'association de ND à TiO_2 peut également engendrer une amélioration des propriétés photocatalytiques de TiO_2. Ainsi, les films résultant à base de TiO_2 et ND

pourraient avoir des propriétés photocatalytiques accrues et des capacités d'adsorption améliorées, par un gain de porosité apportée par les ND.

Au préalable, il a fallu préparer et optimiser les différentes suspensions servant ultérieurement à la construction des films en terme de constituants, concentration, pH, type de sonication, centrifugation, mais aussi pour conférer aux différents constituants les charges superficielles adéquates, nécessaires pour l'obtention des films LbL. Ainsi, nous avons obtenu des suspensions où les constituants sont chargés négativement (ce qui est le cas pour TiO_2, AC et ND) et chargés positivement (dans le cas de PDDA et FLG). Notons que dans le cas des films LbL contenant AC ou ND, des couches intermédiaires de polycations (PDDA) sont nécessaires entre TiO_2 et AC ou ND, tous trois étant chargés négativement. Le suivi des constructions ainsi que les caractérisations des films ont été effectués par diverses techniques complémentaires comme l'ellipsométrie, la QCM, la DLS, la mesure de potentiel zeta, ζ, et de point isoélectrique, la microscopie électronique MEB et TEM, la spectroscopie UV-Visible, la détermination de surface spécifique par BET ou encore par analyses chimiques. Nous avons observé que la croissance des différentes **constructions était relativement régulières** et que les films obtenus étaient **poreux** et assez **homogènes au moins à l'échelle micrométrique**. Les observations par MET nous ont permis de conclure que les nanoparticules de TiO_2 sont en contact intime avec FLG, AC ou ND à l'échelle nanométrique. Nous avons également relevé que les **films à base de FLG étaient moins épais** que les autres films LbL, à nombre équivalent de LP, conduisant à des teneurs en TiO_2 différentes, comme cela a pu être vérifié par QCM, par spectroscopie UV-Visible ou encore par analyses chimiques. Toutefois, les mesures de surface spécifique prises sur les films LbL (élaborés directement dans les cellules de mesure BET) ont montré que **les films les plus poreux étaient ceux contenant FLG** (surface deux fois plus élevée que pour les autres films LbL). Il semblerait que l'ajout de AC dans les films n'ait pas augmenté la surface spécifique. Ceci peut être dû à destruction de la microporosité du AC lors du traitement de fonctionnalisation pour conférer les charges de surface nécessaires à la construction des films LbL ou bien à cause de l'emploi du PDDA dans les films LbL, qui peut rendre inaccessible ce type de porosité. La surface spécifique améliorée des films contenant FLG pourrait ainsi permettre l'obtention de meilleures performances photocatalytiques, ce qui a été l'objet du chapitre suivant.

Le **chapitre III** a donc porté sur la mesure des performances photocatalytiques des différents films élaborés, optimisés et caractérisés dans le chapitre précédent : le film de référence $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ et les films $PEI(TiO_2/FLG)_n$, $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$ et $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$. Pour cela, la photo-oxydation du DES (simulant du gaz moutarde) en phase gazeuse et sous illumination UV-A a été étudiée (des conversions infimes ont été observée sous irradiation solaire et visible). Plusieurs résultats importants ont été relevés dans ce chapitre. Tout d'abord, nous avons mis en évidence l'importance de la méthode d'élaboration des films et l'impact sur leurs performances photocatalytiques : **les films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ sont 7 fois plus actifs en terme de vitesse de réaction par masse de TiO_2 qu'un dépôt de TiO_2 réalisé par drop-casting**. Cette observation a également été corroborée par les mesures de TRMC : le nombre d'électrons photogénérés dans les films $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ irradiés par pulses laser à 350 nm est bien plus important que pour les dépôts de TiO_2 réalisés en drop-casting. De même, une fois grattés de manière à récupérer une poudre à analyser, les films LbL perdent leurs avantages. Ces observations peuvent être expliquées par une absorption et/ou une diffusion de la lumière différentes au sein des films LbL structurés, comparées aux dépôts réalisés en drop-casting ou aux poudres. On peut également mettre en avant la porosité particulière apportée par la structuration des films LbL, autant au niveau de l'accessibilité des réactifs

qu'au niveau de la désorption des produits de réaction. La présence de PDDA autour des nanoparticules de TiO_2 (comme observé sur les images TEM) peut aussi avoir un impact bénéfique, que ce soit au niveau des cinétiques de recombinaison des charges photogénérées, et/ou au niveau du changement de la constante diélectrique autour de TiO_2. Dans ce dernier cas, il peut en résulter de légères variations des positions énergétiques des bandes de valence et de conduction de TiO_2[259].

Puis, nous avons montré que **les films LbL à base de FLG sont plus actifs photocatalytiquement que tous les autres** à nombre égal de LP. Nous avons alors cherché à comprendre ces propriétés, en comparant les performances photocatalytiques des films LbL contenant PDDA (en tant que référence) et contenant FLG, avec des épaisseurs variées (par contrôle du nombre de LP déposé, compris entre 10 et 100). Nous avons distingué de manière générale que les films **LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ présentaient des incréments en épaisseur plus faibles, des surfaces plus rugueuses et moins régulières** que les films de référence. En corrélant les performances photocatalytiques au nombre de LP (ou à l'épaisseur) et à l'absorption de photons à 370 nm (mesurée par spectroscopie UV-Visible pour un nombre limité de LP et extrapolé au-delà), nous avons montré que les performances photocatalytiques suivaient notamment l'absorption des photons : dans le cas des films contenant PDDA, il faut atteindre un nombre de LP légèrement supérieur à 30 (> 1300 nm) pour qu'il n'y ait plus que 0,001% des photons (à 370 nm) qui traversent l'ensemble du film, ce qui explique que la quantité de DES photo-oxydée lors des tests photocatalytique commence à stagner au-delà de 30 LP. Notons que ce palier peut aussi être dû à des limitations diffusionnelles plus importantes pour des films plus épais. Dans le cas des films LbL contenant FLG, le nombre théorique de LP nécessaire pour absorber 99,999% des photons est beaucoup plus important (autour de 400 LP), ce qui peut expliquer l'absence de palier pour la photo-oxydation du DES (mesurée pour les films ayant au maximum 100 LP).

Toutefois, ces données n'expliquent pas le fait que les films contenant FLG soient photocatalytiquement plus actifs que les films composés de PDDA, que ce soit en comparant les résultats à quantités de TiO_2 proches, à épaisseurs similaires ou à nombre de LP égal. Des calculs de rendements quantiques ont prouvé que les films LbL à base de **FLG utilisent de manière plus efficace les photons** absorbés que les films LbL à base de PDDA. Puis, des investigations en TRMC ont montré que les **cinétiques de perte de mobilité des électrons photogénérés étaient deux fois plus rapides** pour les films contenant FLG, comparées aux films de référence. Nous pouvons supposer que ces observations sont le résultat d'un piégeage des électrons plus rapide en présence de FLG, améliorant la durée de vie des lacunes électroniques et augmentant ainsi les performances photocatalytiques des films. De manière plus précise, la très bonne qualité de l'interface entre TiO_2 et FLG, renforcée par l'excellente conductivité de ce dernier permettraient une délocalisation très rapide des électrons après génération, pour sans doute être ensuite piégés par les molécules de PMA à la surface des feuillets de graphène et/ou intercalées entre les feuillets du FLG. Cette hypothèse peut être validée par les meilleures performances photocatalytiques obtenues avec l'échantillon (TiO_2 + PMA) élaboré par drop-casting.

Enfin, des analyses post-tests photocatalytiques ont permis d'évaluer la quantité de soufre (organique + inorganique) déposée. Ainsi, le suivi par GC-MS des produits de réaction en phase gazeuse et les analyses XPS (directement après test) nous ont permis de déduire la quantité de soufre totale, organique (molécules organosoufrées adsorbées) et inorganiques (sulfates et SO_2) déposée ou adsorbée. Les mesures par analyses chimiques après dégazage des échantillons nous ont permis d'avoir accès spécifiquement à la quantité de sulfates déposée. Nous avons ainsi démontré que les films PEI(TiO_2/FLG)$_n$ semblaient stocker différemment les composés soufrés, laissant sans

doute libres **les sites actifs du TiO_2, limitant ainsi son empoisonnement et donc la perte d'activité des films**. Ainsi, la présence de FLG au sein des films LbL semble instaurer une utilisation **améliorée des charges photogénérées**, des **mécanismes réactionnels différents** et/ou un **stockage plus performant des composés soufrés**. Ces propriétés améliorées de stockage du soufre peuvent être corrélées à une porosité et à une surface plus élevées lorsque les films contiennent FLG.

Pour finir, nous avons cherché à régénérer les films (de référence) après tests photocatalytiques afin de libérer les sites actifs de TiO_2 de l'empoisonnement avec les espèces soufrées. Un **procédé de lavage des films simple, doux et compatible avec les textiles** (à l'aide d'une solution aqueuse basique) a été développé et a prouvé son efficacité à plusieurs reprises.

Le **dernier chapitre** s'est intéressé à la fonctionnalisation des textiles avec les films LbL développés et optimisés dans les chapitres précédents et à l'évaluation de leurs propriétés photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation de DMMP (simulant du gaz Sarin) déposé sous forme de gouttelettes. Tout d'abord, des fonctionnalisations par trempage et par spray ont été comparées : dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de travailler par **trempage**. Nous avons ensuite démontré que la présence des nanostructures carbonées dans les films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$, $PEI(TiO_2/FLG)_n$, $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_n$, et $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_n$ n'avait **pas d'impact fort sur l'élaboration des films et sur leurs performances photocatalytiques**. Nous avons toutefois démontré que dans les conditions standards de tests, **92% de la quantité initiale de DMMP pouvait être convertie en 1 heure**, ce qui répond au cahier des charges initial de la thèse.

Nous avons alors cherché à protéger les films contre les endommagements causés par l'abrasion ou par les lavages en machine à laver. Des films à base de résine polymérique et de ND ont été développés, également construits par LbL : les films $(PEI/CNER)_n$, $(PEI/PMEMA)_n$ et $PEI(CNER/ND)_n$. Les films présentant les meilleures capacités de protection sont les films **$PEI(PMEMA/ND)_n$**. L'application des couches de protection sur les revêtements actifs $PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$ conduit à des pertes d'activités initiales, comparée au revêtement actif non protégé, mais le préserve nettement des contraintes mécaniques, beaucoup plus néfastes. Il a aussi fallu trouver un optimum en épaisseur pour les films de protection. Ainsi, l'application de $PEI(PMEMA/ND)_5$ est un bon compromis qui a permis de limiter la perte d'activité initiale due à l'application des couches de renforcement tout en assurant sa fonction de protection contre l'abrasion et le lavage.

Ainsi, dans l'ensemble de ce travail, nous avons développé divers films nanostructurés, multi-composants et transparents possédant de très bonnes propriétés de dégradation de simulants d'agents chimiques de guerre gazeux ou déposés sous forme de gouttelettes. **On peut relever, par ailleurs, la réalisation pour la première fois, de films LbL associant TiO_2 à FLG, mais aussi à AC**. Nous avons ainsi développé une protection complémentaire qui pourrait être active directement pendant la contamination, mais également dans une configuration de post-décontamination (de manière plus efficace, sous UV-A d'irradiance plus importante). Nous avons ensuite souhaité conférer des propriétés supplémentaires à ces revêtements, afin de résister à des contraintes mécaniques telles qu'elles existent sur le terrain. L'application de ces couches de protection additionnelles permettrait même d'envisager de laver les tenues de protection. Pour finir, nous avons montré qu'il était possible de régénérer les films par lavage en utilisant de l'eau basique.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence que la technique de fonctionnalisation LbL, qui était l'un des points central de cette étude, permet d'élaborer des revêtements multi-constituants, multi-fonctionnels et transparents pour conférer des propriétés de décontamination de surface.

Cette technique possède l'avantage de pouvoir aussi réaliser ce genre de fonctionnalisation à plus grande échelle.

Toutefois, à ce stade de l'étude, il conviendrait d'identifier des voies d'amélioration à plus ou moins long terme afin de compléter ce travail de thèse :

- En ce qui concerne la procédure de **régénération**, il faudrait vérifier si les films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$, PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$, autres que le film de référence, peuvent également être régénérés par le lavage avec une solution basique (afin d'éliminer les sulfates ou phosphates déposés et empoisonnant les sites actifs). Il faudrait également valider ce protocole de régénération assez doux sur les films déposés sur textiles. Enfin, l'aboutissement final consisterait à remplacer ce lavage avec une solution basique par un lavage en machine à laver en utilisant de la lessive (basique).
- En ce qui concerne le **choix du substrat**, avec l'avantage que la fonctionnalisation par la méthode LbL est très versatile et peut-être appliquée à la fonctionnalisation d'autres types de surfaces, nous pouvons imaginer revêtir d'autres éléments que les tenues de protection, comme le mobilier textile (sièges, rideaux, tapis, …), les tentes de décontamination ou encore à terme, nous pouvons imaginer la fonctionnalisation de chaussures, de masques, mais aussi de véhicules, de matériel médical, de bâtiments…
- En ce qui concerne le **choix du photocatalyseur**, nous avons opté pour TiO_2 - P25 disponible commercialement. Toutefois, ce type de fonctionnalisation doit être envisagé avec d'autres types de photocatalyseurs pour élaborer des matériaux actifs plus performants sous irradiation UV-A et visible. Une étude préliminaire a montré qu'il était possible d'élaborer des films LbL en associant PDDA à TiO_2 – Millénium (commercial, présentant de meilleurs performances photocatalytiques que TiO_2 - P25), à TiO_2 dopé à l'azote et à TiO_2 dopé à l'étain, selon les synthèses développées par le Dr. Sengele[11]. Le suivi par QCM de ces constructions est présenté ci-dessous en **Figure 117** :

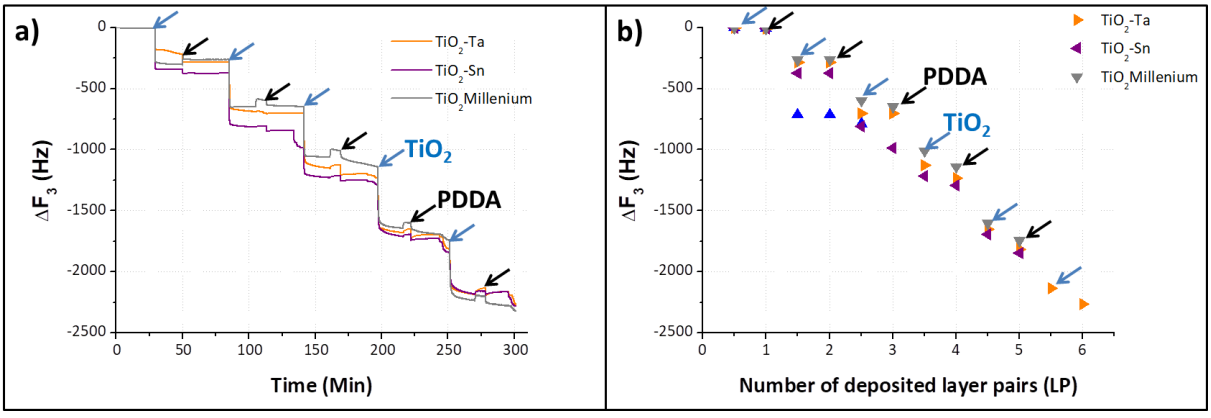


Figure 117 : **a)** Suivi par QCM de l'élaboration des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ contenant différents TiO_2 et **b)** le traitement des signaux bruts.

- En ce qui concerne l'**impact de FLG au sein des films LbL**, il conviendra d'essayer de mieux comprendre encore les mécanismes mis en jeu. Pour ce faire, une collaboration a été initiée avec le Dr. N. Javahiraly (Laboratoire ICube, UMR 7357, Strasbourg), visant à réaliser des **simulations par FDTD** (*Finite Differential Time Domain*)[273] permettant l'étude de la propagation d'ondes (lumineuses dans notre cas) à travers des matériaux différents pour différentes architectures nanostructurées. Les premiers résultats sont visibles sur la **Figure 118a** et permettent de mettre en avant plusieurs points. Tout d'abord, il n'y a pas (ou peu) de puissance

transmise avant 320 nm. Au-delà de cette longueur d'onde, une puissance électromagnétique atteint le wafer de silicium (et a donc réussi à traverser l'ensemble du film). De plus, plus le nombre de couches composant le film est élevé (*(ie)* plus le film est épais), plus cette puissance transmise est élevée. Notons qu'entre 320 nm et 400 nm de longueur d'onde d'irradiation et à partir de 20 couches, cette puissance transmise est non négligeable. Une dernière vérification a été effectuée concernant le nombre de nanoparticules de TiO_2 par couche. Les simulations pour différentes densités de nanoparticules par couches sont représentées sur la **Figure 118b** pour des films composés de 50 couches. Il est possible d'observer que **qu'au-delà de 15 NP de TiO_2 par couche, les contributions sont très proches et similaires**. En effet, les couches possédant 15 NP de TiO_2 sont très faiblement remplies, presque vides (1 NP de 32 nm de diamètre dans un carré de 78 nm de côté). Ainsi, la lumière est peu absorbée et/ou peu altérée par la structuration du film. A titre de comparaison, une couche possédant 50 NP de TiO_2 correspond à trouver en moyenne 1 NP de TiO_2 de 32 nm de diamètre dans un carré de 42 nm de côté. Ainsi, il y a davantage de points de modifications/de transmissions pour les films plus denses, augmentant la puissance transmise à travers le film. **Il semblerait aussi que l'architecture LbL (film poreux) permette bien la transmission d'une puissance électromagnétique à travers des films.** Notons que pour l'instant, cette approche est encore exploratoire et nous sommes à l'heure actuelle en train d'essayer de mieux comprendre les résultats et d'affiner notre modèle afin qu'il représente au mieux notre système.

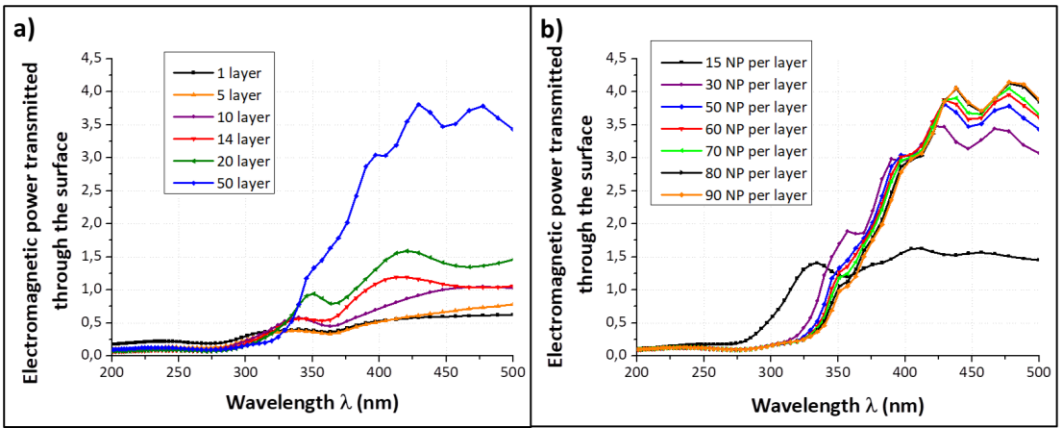


Figure 118 : Propagation de la lumière à travers le film mesuré au niveau de l'interface entre le film et le wafer de silicium en fonction de la longueur d'onde, **a)** pour des films composés de 1 à 50 couches (mesurant chacune 35 nm d'épaisseur dans le modèle) et **b)** pour des films de 50 couches avec un nombre différent de nanoparticules de TiO_2 par couche (de 15 à 90 NP par couche).

- En ce qui concerne les **tests photocatalytiques sur textiles en conditions standards** (10 $g \cdot m^{-2}$ de DMMP, irradiance de 146 $W \cdot m^{-2}$, dont 126 $W \cdot m^{-2}$ dans la fenêtre spectrale UV-A), il serait intéressant de réaliser ces tests photocatalytiques sur les films LbL contenant les nanostructures carbonées (FLG, ND ou AC), en plus des films de références $(PEI(TiO_2/PDDA)_n)$.
- Une étape supplémentaire consisterait à réaliser cette fonctionnalisation de textiles ou autres substrats d'intérêt à **plus grande échelle**, ce que permet la technique LbL, notamment au niveau des textiles pour la réalisation de tenues complètes.
- Pour finir, se pose bien évidemment la question cruciale de la réactivité vis-à-vis **des agents réels** (gaz moutarde, gaz neurotoxiques comme le gaz Sarin, …), comparée à celle des simulants DES et DMMP utilisés dans cette étude. Ainsi, il serait intéressant de pouvoir conduire des expérimentations en utilisant du gaz moutarde ou du gaz Sarin, par exemple, afin de valider à terme l'ensemble de cette étude.

Annexes

Nous avons souhaité mettre à disposition des annexes, permettant de détailler le matériel, ainsi que les protocoles expérimentaux développés et optimisés. Les différentes techniques de caractérisation utilisées (ellipsométrie, QCM, spectroscopie UV-Visible, zétamétrie, BET, microscopie électroniques MEB et MET, XPS, analyses chimiques, TRMC et tests de rayures) sont également décrites. Les annexes comprennent également des résultats et données complémentaires à ceux qui sont relatés dans les chapitres II, III et IV du manuscrit.

Annexe 1 : Matériel
Annexe 2 : Elaboration des suspensions et solutions et préparation des substrats
Annexe 3 : Elaboration des films
Annexe 4 : Techniques de caractérisation
Annexe 5 : Courbe de dissipation
Annexe 6 : Tests photocatalytiques préliminaires
Annexe 7 : Courbes de BET sur AC
Annexe 8 : Suivi ellipsométrique de PEI(AC/PDDA)$_n$
Annexe 9 : Mesures UV des références et courbe de calibration de TiO_2
Annexe 10 : Mesures de QCM des films
Annexe 11 : Spectres XPS
Annexe 12 : Courbes de régénération
Annexe 13 : Suivis ellipsométriques complémentaires des couches de renforcement
Annexe 14 : ATG

Annexe 1 : Matériel

Dans cette annexe, l'ensemble des matériaux et produits employés dans cette thèse est présenté.

- **Solvants :**

Eau milliQ : eau ultrapure Milli-Q Advantage A10, Merk Millipore (résistivité de 18,2 MΩ·cm à 25°C).
Ethanol – absolu anhydre, pureté 99,5%, Carlo Erba.
Acétone – pureté 99,5%, Sigma Aldrich.
THF : tétrahydrofurane – pureté 99,5%, Carlo Erba.
Toluène – pureté 99,7 %, Sigma Aldrich.
Les composés ont été utilisés comme ils ont été reçus.

- **Polymères :**

PEI : poly(éthylène imine) branché – pureté 50%, M_w = 75000 g·mol^{-1}, Sigma Aldrich. Ce PEI est utilisé en couche d'accroche pour l'élaboration des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, PEI(TiO_2/FLG)$_n$, PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$, et PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$.
PEI : poly(éthylène imine) – pureté 100%, M_w < 25000 g·mol^{-1}, Sigma Aldrich. Ce PEI est utilisé dans les couches de renforcement (PEI/CNER)$_n$, (PEI/PMEMA)$_n$, PEI(CNER/ND)$_n$ et PEI(PMEMA/ND).
PDDA : poly(N-allyl-N,N-dimethylprop-2-en-1-aminium chloride) ou poly(diallyldiméthylammonium chlorure) – pureté 20%, M_w = 100000–200000 g·mol^{-1}, Sigma Aldrich.
PEG : poly(oxy-1,2-ethanediyl)ou poly(éthylène glycol) - pureté 100%, M_w = 15000 g·mol^{-1}, Roth.
Résine CNER - poly[(o-crésyl glycidyl éther)-co-formaldéhyde](Nom commercial : Cresol Novolac Epoxy Resin - M_n ≈ 1270 g·mol, Sigma Aldrich Lyon.
PMEMA – poly(méthyl vinyléther-alt-maléique anhydride) - M_w= 210000 g·mol^{-1}, Sigma Aldrich.
Les composés ont été utilisés comme ils ont été reçus.

- **Molécules organiques :**

TBAOH : hydroxyde de tétrabutylammonium – pureté 55%, Sachem.
DES : diéthylsulfure – pureté 98%, Sigma Aldrich.
DMMP : diméthyl méthylphosphonate - - pureté 97%, Fluka.
PMA : 1-pyrenemethylamine hydrochlorure - pureté 95%, Sigma Aldrich.
PCA : acide 1-pyrènecarboxylique - pureté 97%, Sigma Aldrich.
SDS : dodécylsulfate de sodium – pureté 100%, Merk Millipore.
CTAB : bromure de hexadecyltrimethylammonium – pureté >99%, Sigma Aldrich.
TEG : triéthylène glycol - pureté > 99%, Fluka.
NGP : n-dodecyl β-D-Glucopyranoside - pureté 100%, Merk Millipore.
$(NH_4)_2S_2O_8$: persulfate d'ammonium – pureté > 98%, Sigma Aldrich.
Les composés ont été utilisés comme ils ont été reçus.

- **Matériaux oxydes et nanostructures carbonées :**

TiO_2 - P25 : Degussa.
Gri : Graphite – poudre, < 20µm, Sigma Aldrich.
Gre :Graphene – synthétisé par l'équipe du Dr. Janowska au sein de ICPEES, d'après leur méthode[245].

ND : nanodiamants – synthétisés par l'équipe du Dr. Spitzer au sein du laboratoire des Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E) à l'Institut Saint Louis (ISL)[237,238,250].

AC : charbon actif - DARCO® KB-G, Sigma Aldrich.

Les composés ont été utilisés comme ils ont été reçu.

- **Autres :**

Wafer de silicium : WaferNet INC (San José, CA, USA).

Hellmanex III : surfactant anionic, Hellma Analytics.

Cristaux de QCM : cristaux de quartz recouverts d'or - AT-cut quartz crystals, avec une fréquence fondamentale de 5 MHz Q-sense – Biolin Scientific (Suède).

Grilles de TEM : grilles en cuivre recouvertes de Formvar avec une taille de 400 mesh, Oxford instrument.

Textile : fourni par Sagem et fabriqués par Europrotect, composé de 50% de Kermel®, de 49% de viscose, et de 1% de fibres innox.

Annexe 2 : Elaboration des suspensions et solutions et préparation des substrats

I - Elaboration des suspensions et solutions

- **Protocole d'élaboration des solutions de polymère**

Les solutions de **PEI** et de **PDDA** pour l'élaboration des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$, PEI(TiO_2/FLG)$_n$, PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$, et PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$ sont concentrées à 1 g·L^{-1}, dans de l'eau milliQ. Elles sont mises sous agitation magnétique pendant au moins 1 heure. Seule la solution de PDDA voit son pH ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH.

Les solutions de **PEI** pour l'élaboration des films de renforcement (PEI/CNER)$_n$, (PEI/PMEMA)$_n$, PEI(CNER/ND)$_n$ et PEI(PMEMA/ND)$_n$ sont préparées dans de l'eau milliQ, à une concentration de 40 g·L^{-1}. La solution de **PMEMA** a été préparée dans du THF à une concentration de 40 g·L^{-1} tandis que les solutions de **CNER** ont été préparées dans différents solvants à savoir l'acétone, le THF et le toluène à une concentration de 40 g·L^{-1}.

- **Protocole d'élaboration des suspensions de TiO_2.**

Afin d'effectuer les suspensions de TiO_2, 1 g de TiO_2 - P25 est ajouté dans 40 mL d'eau milliQ dont le pH a préalablement été ajusté à 11 et sous forte agitation magnétique. La base utilisée est le TBAOH. Après dispersion totale de TiO_2, le pH est ajusté à 10,3. La suspension est agitée à l'abri de la lumière (entouré de papier d'aluminium) pendant au moins une heure. Puis la suspension est soniquée à l'aide d'une pointe pendant 25 minutes à une puissance de 300 W. Ceci conduit à un échauffement de la suspension. Après retour à température ambiante, la suspension est centrifugée à 3700 tr.min^{-1} pendant 15 minutes. Le pH est de nouveau ajusté à pH=10,3. La suspension est ainsi stable sur plusieurs semaines, à condition de vérifier et d'ajuster le pH régulièrement.

- **Protocole d'élaboration des suspensions de FLG.**

Afin d'effectuer les suspensions de FLG(1:2)-TS, 80 mg de molécule PMA et 40 mg de graphite sont ajoutés à 40 mL d'eau milliQ, avant d'être disposé quelques instants au bain à ultrason afin de bien disperser la molécule (la poudre peut s'agglomérer lors de son stockage). La suspension est ensuite agitée au moins heure avant sonication à l'aide d'une pointe pendant 25 minutes avec une puissance de 300 W. La suspension est ensuite disposée dans des tubes et laissée pour décantation pendant 2 jours. Le surnageant est ensuite récupérer. La suspension est alors stable pendant au moins 1 an.

Les suspensions de FLG exfoliées à l'aide bain à ultrasons (FLG(1:2)-UB notamment) l'ont été pendant 5 heures. L'augmentation de la température de l'eau du bain a été contrôlée et diminuée pendant ce temps d'exfoliation.

- **Protocole d'élaboration des suspensions de ND.**

Afin de réaliser les suspensions de ND pour les films LbL PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$, 120 mg de ND sont ajoutés à 40 mL d'eau milliQ. Le pH est ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH. La suspension est ensuite agitée au moins 1 heure avant sonication à l'aide d'une pointe pendant 25 minutes avec une

puissance de 300 W. Le pH est de nouveau ajusté. La suspension est alors stable pendant au moins 1 an.

Les suspensions de ND pour l'élaboration des films PEI(CNER/ND)$_n$ et PEI(PMEMA/ND)$_n$ ont été préparées à une concentration de 2 et 4 g·L^{-1}, dans de l'eau milli-Q, avant sonication pendant 1 h dans un bain à ultrasons.

- **Protocole d'élaboration des suspensions de AC.**

Afin de réaliser les suspensions de AC, 400 mg de AC (modifé pendant 24 h) est ajouté à 40 mL d'eau milliQ. Le pH est ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH. La suspension est ensuite agitée au moins 1 heure avant sonication à l'aide d'une pointe pendant 25 minutes avec une puissance de 300 W. La suspension est ensuite centrifugée à 3700 tr.min^{-1} pendant 15 minutes. Le pH est de nouveau ajusté. La suspension est alors stable pendant au moins 6 mois.

II - Préparation des différents substrats

- **Préparation des wafer de silicium**

Les wafer de silicium sont tout d'abord coupés à la taille souhaitée à l'aide d'une pointe en diamant. Ils sont ensuite nettoyés dans de l'Hellmanex à 2% pendant 15 minutes au bain à ultrasons, puis rincés et nettoyés pendant 15 minutes au bain à ultrasons dans un mélange eau : éthanol (1:1). Les wafer sont ensuite rincés à l'eau milliQ avant d'être séchés sous un flux d'air comprimé. Enfin, quelques minutes avant le dépôt de la première couche des films LbL (en général PEI), les wafer sont passés dans un plasma cleaner (Harrick Plasma, New York, USA), avec une puissance de 10,2 W appliquée à la bobine radio-fréquence.

- **Préparation des cristaux de QCM.**

Les cristaux sont nettoyés avec la même procédure que celle décrite précédemment pour les wafer de silicium, à la différence près que l'activation est réalisée par UV-Ozone pendant 20 minutes (UV-Ozone Activator, Bio Force Nanoscience, Ames, USA).

- **Préparation des grilles de TEM.**

Les grilles sont nettoyées dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour les wafer de silicium. Seulement, les grilles de TEM sont activées uniquement pendant 5 secondes au plasma cleaner.

- **Préparation des textiles**

Les textiles sont dans un premier temps coupés (8,5*4,5 cm^2). Ils sont ensuite immergés et agités dans de l'Hellmanex (à 5%). Ils sont ensuite rincés dans un mélange eau : éthanol (1:1) et à l'eau milliQ seule pour finir. Les textiles sont ensuite placés dans une étuve à 60°C pendant 4 heures avant d'être stocké dans un dessicateur contenant du chlorure de magnésium (stabilisant l'humidité à 33%), pendant au moins 24 h, afin de contrôler l'humidité présente à la surface du textile et de limiter les sources d'erreurs lors de la pesée des textiles.

Préparation des cellules de BET

Les cellules sont d'abord nettoyées dans de l'Hellmanex à 2% (15 minutes au bain à ultrasons), puis avec un mélange eau : éthanol (1:1) (15 minutes au bain à ultrasons), avant d'être rincées à l'eau milliQ et séchées à l'étuve à 60°C pendant 1 nuit.

Annexe 3 : Elaboration des films

Les films sont réalisés par trempage, comme présenté sur la **Figure A** suivante :

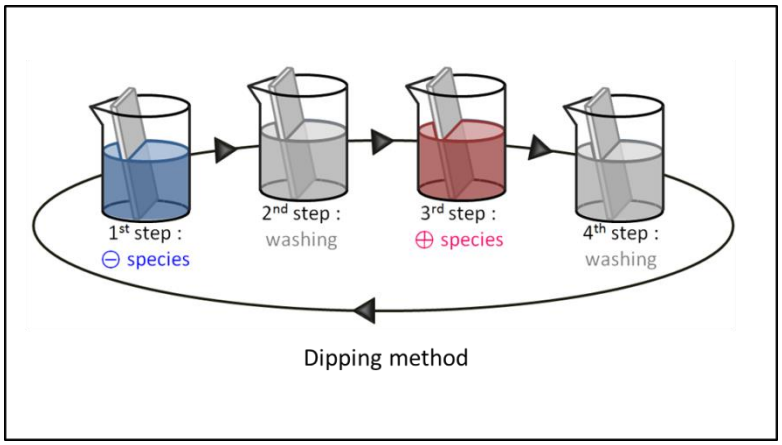


Figure A: Représentation schématique des étapes de formation des films LbL par trempage.

Dans un premier temps, il faut préciser que **deux tailles de wafer de silicium** ont été étudiées : de 5-10 cm^2 environ pour les premiers tests d'optimisation (soit environ 4 cm * 2 cm) et de surface plus importante de 33-38 cm^2 (soit environ 4,5 cm * 8 cm) afin de réaliser les tests photocatalytiques. Bien entendu, les wafer ne sont alors pas trempé dans le même volume de solution : environ 40 mL pour les wafer de 5-10 cm^2 et environ 200 mL pour les wafer de 33-38 cm^2.

Nous avons également travaillé dans un laboratoire où la température ambiante était comprise entre 17 et 28°C, selon les saisons notamment.

I - Elaboration des films de référence sur substrats moèles (wafer de silicium, lamelle de quartz ou de verre)

Le substrat est tout d'abord nettoyé dans de l'hellmanex à 2% (15 minutes au bain à ultrasons), puis dans un mélange eau : éthanol (1:1) (15 minutes au bain à ultrasons) avant d'être rincé à l'eau milliQ et séché à l'air comprimé. Le substrat est ensuite placé pendant 3 minutes dans un plasma-cleaner (avec un signal d'intensité moyenne). Si les deux côtés du substrat doivent être fonctionnalisés, cette étape au plasma cleaner est répétée sur l'autre face (notamment pour les lamelles de quartz pour la caractérisation en spectroscopie UV-Visible). Le substrat est ensuite plongé (dans les 10 minutes qui suivent le passage au plasma cleaner) dans la solution de PEI qui sert de couche d'ancrage. Cette étape de trempage dure 20 minutes et est suivie de 3 étapes de rinçage de 3 minutes chacune dans de l'eau milliQ. Le substrat est ensuite séché à l'air comprimé.

Puis le substrat est plongé dans :

- La suspension de NP de TiO_2 (chargées négativement) pendant 20 minutes, suivi de 3 étapes de rinçage dans de l'eau milliQ (au pH ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH). Le substrat est ensuite séché à l'air comprimé. Puis le substrat est trempé pendant 20 minutes dans la solution de PDDA (polymère chargé positivement), suivi de 3 étapes de rinçage dans de l'eau milliQ (au pH ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH). Le substrat est ensuite séché à l'air comprimé. Ces deux étapes de trempages peuvent ensuite être répétées n fois, de manière à conduire au film **$PEI(TiO_2/PDDA)_n$**.

- La suspension de NP de TiO_2 (chargées négativement) pendant 20 minutes, suivi de 3 étapes de rinçage dans de l'eau milliQ (au pH ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH). Le substrat est ensuite séché à l'air comprimé. Puis le substrat est trempé pendant 20 minutes dans la suspension de FLG (FLG étant chargé positivement), suivi de 3 étapes de rinçage dans de l'eau milliQ. Le substrat est ensuite séché à l'air comprimé. Ces deux étapes de trempages peuvent ensuite être répétées n fois, de manière à conduire au film **PEI(TiO_2/FLG)$_n$**.
- La suspension de NP de TiO_2 (chargées négativement) pendant 20 minutes, suivi de 3 étapes de rinçage dans de l'eau milliQ (au pH ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH). Le substrat est ensuite séché à l'air comprimé. Puis le substrat est trempé pendant 20 minutes dans la solution de PDDA (polymère chargé positivement), suivi de 3 étapes de rinçage dans de l'eau milliQ (au pH ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH). Le substrat est ensuite séché à l'air comprimé. Puis le substrat est trempé pendant 20 minutes dans la suspension de AC (particules chargées négativement), suivi de 3 étapes de rinçage dans de l'eau milliQ (au pH ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH). Le substrat est ensuite séché à l'air comprimé. Enfin, le substrat est trempé pendant 20 minutes dans la solution de PDDA (polymère chargé positivement), suivi de 3 étapes de rinçage dans de l'eau milliQ (au pH ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH.) Le substrat est ensuite séché à l'air comprimé. Ces quatre étapes de trempages peuvent ensuite être répétées n fois, de manière à conduire au film **PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)$_n$**.
- La suspension de NP de TiO_2 (chargées négativement) pendant 20 minutes, suivi de 3 étapes de rinçage dans de l'eau milliQ (au pH ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH). Le substrat est ensuite séché à l'air comprimé. Puis le substrat est trempé pendant 20 minutes dans la solution de PDDA (polymère chargé positivement), suivi de 3 étapes de rinçage dans de l'eau milliQ (au pH ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH). Le substrat est ensuite séché à l'air comprimé. Puis le substrat est trempé 20 minutes dans la suspension de ND (qui sont chargés négativement), suivi de 3 étapes de rinçage dans de l'eau milliQ (au pH ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH). Le substrat est ensuite séché à l'air comprimé. Enfin, le substrat est trempé pendant 20 minutes dans la solution de PDDA (polymère chargé positivement), suivi de 3 étapes de rinçage dans de l'eau milliQ (au pH ajusté à 10,3 à l'aide de TBAOH). Pour finir, le substrat est ensuite séché à l'air comprimé. Ces quatre étapes de trempages peuvent ensuite être répétées n fois, de manière à conduire au film **PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)$_n$**.

II - Elaboration des films sur textile

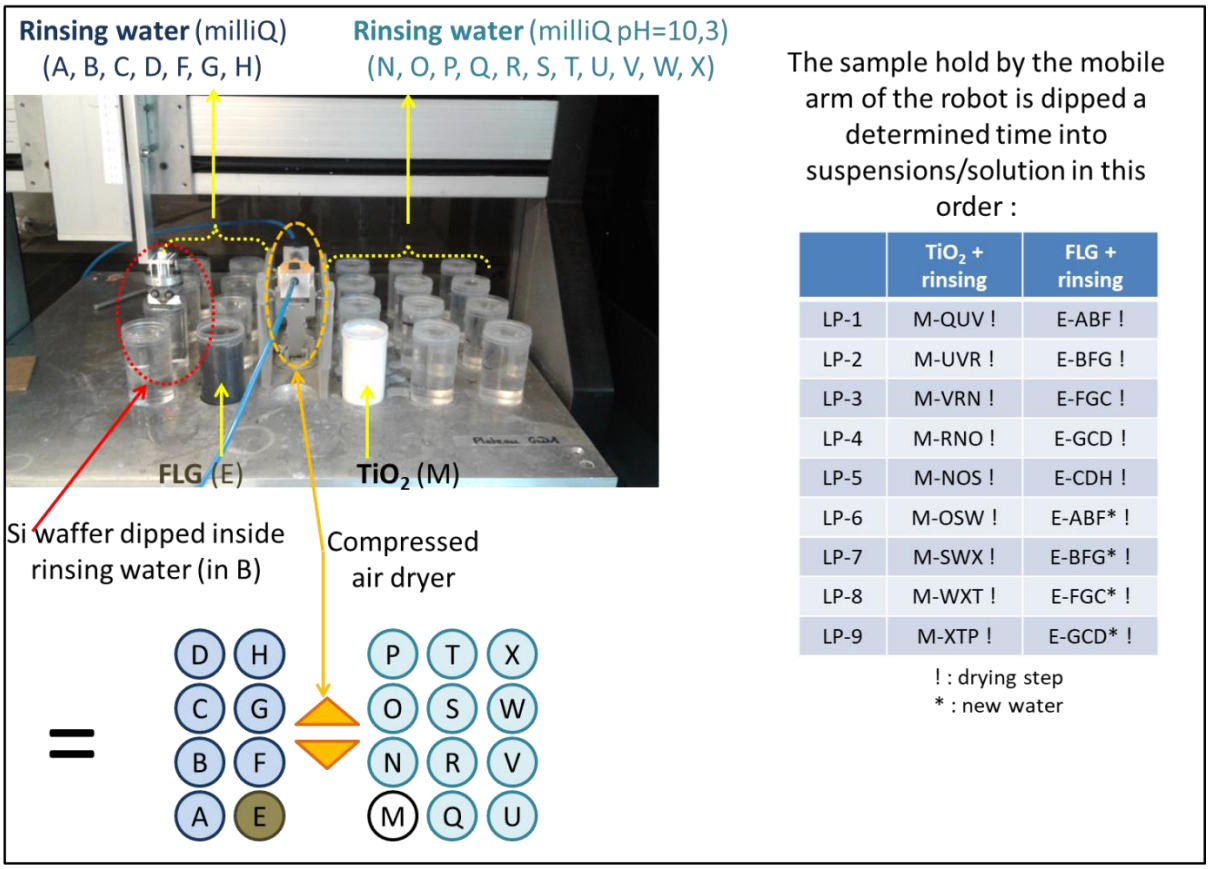
Les étapes de dépôt sur textile sont les mêmes que sur wafer de silicium, si ce n'est que les étapes de séchage sont réalisées à l'aide d'une centrifugeuse, qui permet d'éliminer une bonne partie des liquides, piégés dans les fibres, par force centrifuge. A la fin du dépôt de toutes les couches, les textiles sont séchés 4h à 60°C dans une étuve et placé au moins 24 heures dans un dessicateur contenant du chlorure de magnésium (stabilisant l'humidité à 33%), afin de contrôler l'humidité du textile et de limiter ainsi les sources d'erreurs lors de la pesée.

III - Elaboration des films à l'aide du robot de trempage

Afin de réaliser des films ayant beaucoup de LP (au-delà de 20 LP), un robot de trempage est employé. Il a été designé et réalisé par la plateforme Mécanique de l'ICS. Ce robot consiste en un bras mobile en x,y et z et contrôlé informatiquement. Le programme du robot permet de contrôler la

position du robot à chaque instant. Il est ainsi possible de tremper l'échantillon dans les suspensions/solutions un temps donné, puis dans les eaux de rinçage et de sécher enfin l'échantillon par un système de double buse à air comprimé. Afin de pouvoir changer l'eau de rinçage à chaque dépôt, un ordre de trempage est défini, en veillant à ce que le bras du robot fasse le moins de trajet possible, afin de réduire au maximum le temps de réalisation des échantillons. Tous ces éléments sont présentés en **Figure B**, avec deux suspensions de FLG et de TiO_2

La préparation des échantillons est la même que précédemment, avec le lavage, le passage au plasma cleaner et le dépôt de la couche de PEI au préalable.



The sample hold by the mobile arm of the robot is dipped a determined time into suspensions/solution in this order :

	TiO_2 + rinsing	FLG + rinsing
LP-1	M-QUV !	E-ABF !
LP-2	M-UVR !	E-BFG !
LP-3	M-VRN !	E-FGC !
LP-4	M-RNO !	E-GCD !
LP-5	M-NOS !	E-CDH !
LP-6	M-OSW !	E-ABF* !
LP-7	M-SWX !	E-BFG* !
LP-8	M-WXT !	E-FGC* !
LP-9	M-XTP !	E-GCD* !

! : drying step
* : new water

Figure B: Image du robot de trempage utilisé.

IV - Elaboration des films sur grilles de TEM

Les films réalisés pour les caractérisations en microscopie électronique à transmission ont été réalisés directement sur les grilles de TEM. Après activation au plasma cleaner (intensité medium), les grilles sont fixées à une pince. Les mêmes étapes de dépôt suivent (d'abord dans PEI, puis dans la suspension contenant des matériaux chargés négativement puis dans la suspension/solution contenant des matériaux chargés positivement, entrecoupées d'étapes de rinçage). Pour ce faire, une goutte de la suspension à mettre en contact est déposée sur la grille à l'aide d'une micropipette. La goutte reste en contact pendant 20 minutes avec la grille avant d'effectuer les 3 étapes de rinçage avec les eaux de rinçage. Pendant la durée de contact, il faut veiller à ce qu'aucune vibration ne perturbe le dépôt et qu'il y ait toujours de la suspension sur la grille (elle peut migrer par capillarité entre les branches de la pince, par exemple). Ceci est représenté sur la **Figure C**. Les grilles sont ensuite séchées sur du papier absorbant et surtout pas pour éviter l'air comprimé.

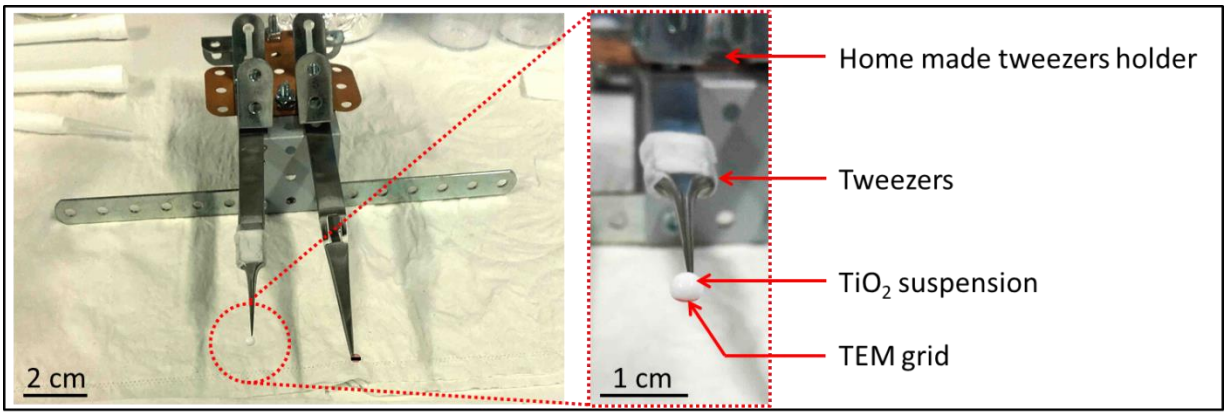


Figure C : Images prises lors de la fonctionnalisation des grilles de TEM par les films LbL .

V - Elaboration des films à l'intérieur des cellules de BET

Les films sont ensuite être réalisés uniquement sur les parois internes de la boule de la cellule BET, en évitant au maximum de recouvrir l'intérieur des cylindres au-dessus de la boule. Pour cela, un système de double tube est employé, comme représenté sur la **Figure D**.

Puis les mêmes étapes que celles décrites précédemment sont effectuées, trempage dans les mêmes conditions dans la solution de PEI, puis dans les suspensions contenant les espèces chargées négativement puis positivement, entrecoupées des mêmes étapes de rinçage. Nous avons ainsi élaboré les films $PEI(TiO_2/PDDA)_{100}$, $PEI(TiO_2/FLG)_{100}$, $PEI(TiO_2/PDDA/AC/PDDA)_{50}$ et $PEI(TiO_2/PDDA/ND/PDDA)_{50}$, ce qui a pris environ 5 semaines à temps complet.

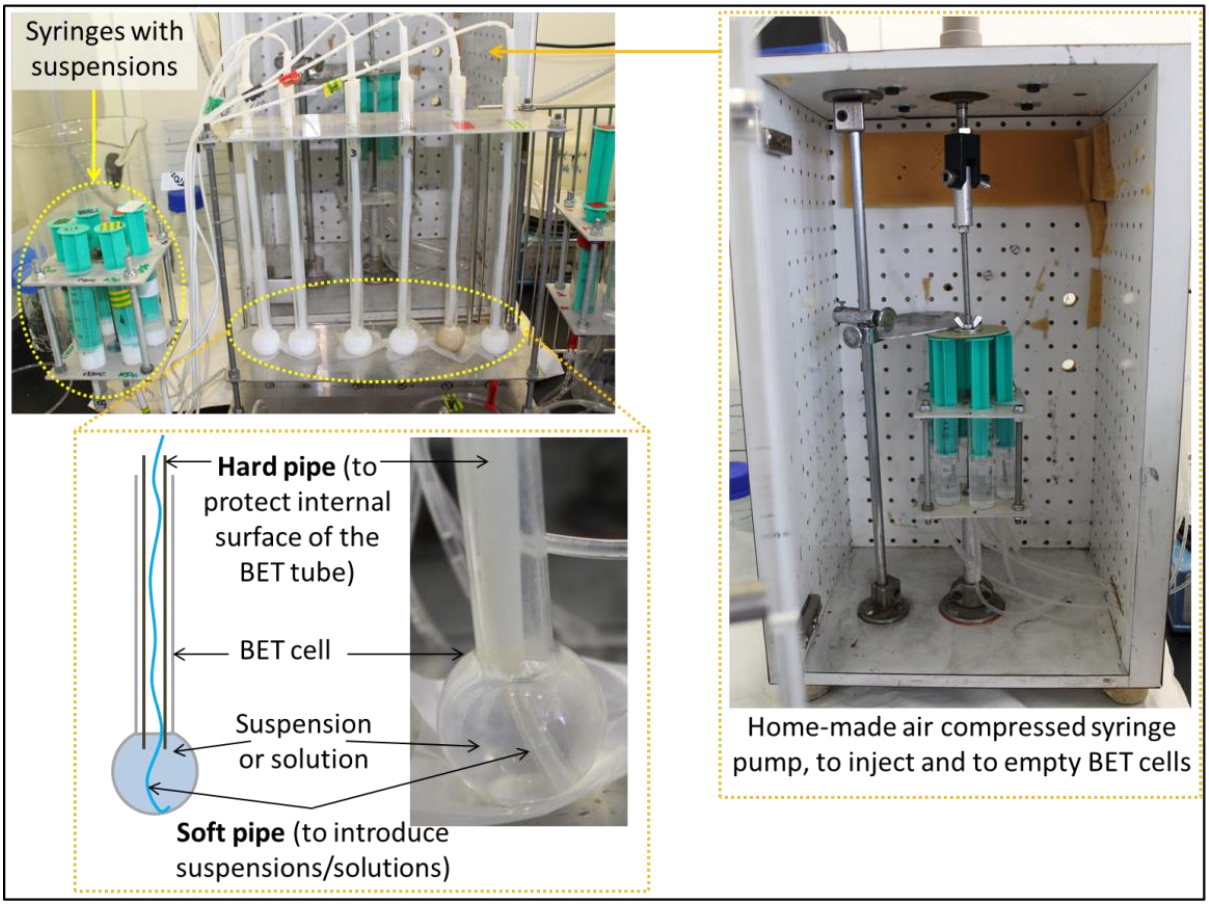


Figure D: I du dispositif expérimental utilisé pour couvrir l'intérieur de cellules de BET.

VI - Elaboration des films sur lamelles de microscope pour les mesures de TRMC (un seul côté)

Les films dédiés aux caractérisations en TRMC ont été réalisés sur des lamelles de microscope de 1,3 cm de diamètre, avec un dépôt sur une seule face. Ces lamelles ont été préalablement nettoyées dans de l'hellmanex à 2% (15 minutes au bain à ultrasons), puis dans un mélange eau : éthanol (1:1) (15 minutes au bain à ultrasons) avant d'être rincées à l'eau milliQ et séchées à l'air comprimé.

La différence principale avec le dépôt sur les autres substrats modèle repose sur la préparation du porte échantillon porte-lamelles. En effet, le but est de ne couvrir qu'une seule face de la lamelle de microscope, qui est de plus très fragile. Pour cela, les lamelles doivent être déposées sur un substrat plus grand et plus solide, sans utiliser ni colle ni graisse (pour ne laisser aucune trace sur la face inférieure des lamelles, ce qui perturberait les mesures). L'idée m'est venue d'utiliser du silicone, tout comme les décorations de Noël que l'on met sur les fenêtres et qui adhère sans utiliser de colle et sans laisser de trace. Ainsi, un film de silicone médical stérile est posé à la surface d'un substrat en veillant à ne former aucune bulle d'air. Pour ce faire, un wafer de silicium est choisi comme substrat car son épaisseur convient mieux aux pinces du robot de trempage. Du Téflon® est aussi utilisé pour couvrir les extrémités du wafer recouvert de silicone, pour éviter à l'eau de s'insinuer entre le wafer et le silicone, ce qui perturberait son adhésion. Les lamelles sont ensuite mises sur le silicone (en veillant à ne former aucune bulle d'air). Elles sont toutefois sécurisées par un petit morceau de Téflon® qui les maintient au silicone. Tout ceci est représenté sur la **Figure E** suivante :

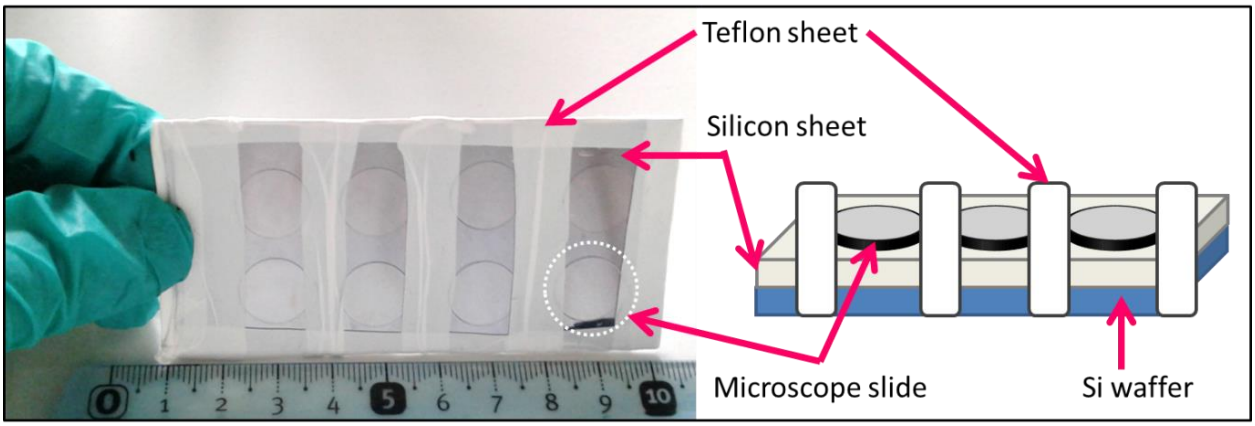


Figure E: Image du porte échantillon porte-lamelles pour réaliser les mesures de TRMC

Puis les mêmes étapes que celles décrites précédemment sont effectuées, trempage dans les mêmes conditions dans la solution de PEI puis dans les suspensions à base d'espèces chargées négativement puis positivement, entrecoupées des mêmes étapes de rinçage. Pour cela, le robot de trempage est employé.

Annexe 4 : Techniques de caractérisation

I – Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique d'analyse optique non destructive qui permet d'analyser des films minces déposés sur surfaces planes réfléchissantes par changement de polarisation de la lumière après réflexion. Ainsi, l'épaisseur de films de polyélectrolytes (pouvant contenir des nanoparticules) peut être évaluée, ainsi que son homogénéité, afin de suivre sa croissance. Il est ainsi possible de déterminer l'épaisseur connaissant l'indice de réfraction d'un film ou inversement.

Ainsi, l'onde électromagnétique (dans notre cas, un rayonnement laser monochromatique) est réfléchie sur la surface à analyser avec 2 coefficients de réflexion, r_s et r_p tels que :

$$r_s = \frac{E_{si}}{E_{sr}} = |r_s| * exp(i\delta_s) \quad \text{Équation 24}$$

$$r_p = \frac{E_{pi}}{E_{pr}} = |r_p| * exp(i\delta_p) \quad \text{Équation 25}$$

Avec δ, le changement de phase absolu dû à la reflexion, et les indices *s* et *p* correspondant respectivement aux projections parallèles (s) et perpendiculaires (p) au plan de la surface à analyser. Les indices *r* et *i* correspondent respectivement aux rayons réfléchis et incidents.

Ainsi, l'ellipsomètre mesure plus particulièrement les variations de Φ et Δ, qui dépendent de l'indice de réfraction du substrat et du film déposé, de l'épaisseur du film déposé et de l'angle d'incidence du rayon lumineux. Ces deux angles sont reliés aux deux coefficients r_s et r_p selon l'**Équation 26** :

$$tan(\Phi) * exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} \quad \text{Équation 26}$$

Avec *Δ*, la différence des phases entre δ_p et δ_s et *tan(Φ),* défini comme le rapport des modules de r_p sur r_s.

Ainsi, connaissant l'indice de réfraction et l'angle d'incidence du rayon lumineux, nous pouvons déterminer l'épaisseur et connaissant l'épaisseur et l'angle d'incidence du rayon lumineux, c'est l'indice de réfraction qui peut être mesuré. Cette technique est schématisée sur le **Figure F**.

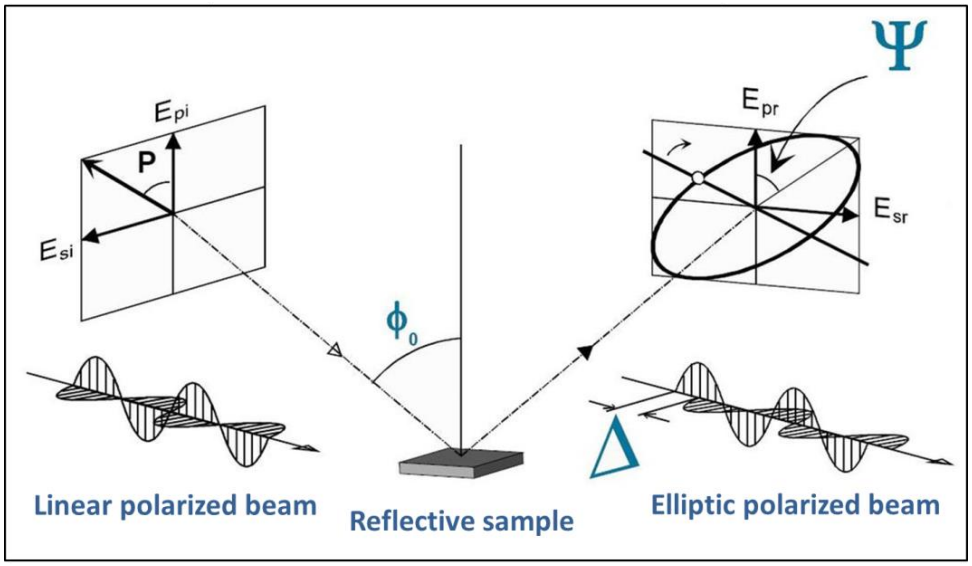


Figure F : Schéma explicatif de la technique d'analyse par ellipsométrie.

Dans notre cas, les films ont été construits sur des wafers de silicium et un indice de réfraction constant a été utilisé pour les mesures (n= 1.465, valeur de la couche d'oxyde de silicium qui est proche des indices de réfraction des polymères). Malgré le fait que cette approximation entraîne une légère erreur (5-10%) sur la détermination de l'épaisseur absolue des films, cette technique permet de donner rapidement une estimation de l'épaisseur des films (estimation assez proche de la réalité) et de suivre la croissance des films. Les mesures d'épaisseur des films ont été réalisées à l'aide d'un ellipsomètre PLASMOS SD2100 opérant à une seule longueur d'onde (632,8 nm) et à un angle constant de 70° par rapport à la normale de l'échantillon noté ''ϕ''.

II – QCM (microbalance à quartz)

La microbalance à cristal de quartz est une technique permettant de déterminer en temps réel la cinétique d'adsorption/désorption de molécules sur une surface, la quantité de molécules adsorbées, avec une précision de l'ordre du ng·cm^{-2} ainsi que la viscoélasticité du film déposé[274].

Son principe repose sur la mesure de la variation de la fréquence fondamentale d'un cristal de quartz piézoélectrique lors de l'adsorption de molécules sur sa surface (l'adsorption de molecules conduit à une diminution de la fréquence). En effet, le quartz piézoélectrique a la capacité de transformer une différence de potentiel électrique en une contrainte mécanique (cisaillement) et inversement. Ainsi, une large variété de nature de composés peut être employée.

Les films sont déposés sur cristal de quartz, qui se présente sous la forme d'un disque (de 0,3 mm d'épaisseur), entouré de deux électrodes en or. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes, le cristal de quartz subit une contrainte de cisaillement. La face inférieure étant fixée, l'autre peut osciller horizontalement.

Le quartz possède une fréquence de vibration maximale (dite de résonance) pour une certaine différence de potentiel. Lorsqu'un matériau est déposé sur le quartz, sa fréquence de résonance diminue. Il est alors possible de relier la masse déposée sur le quartz à la variation de fréquence de résonance engendrée par ce dépôt. En assimilant le quartz à un oscillateur harmonique, Sauerbrey a pu établir la relation suivante dans le cas de l'adsorption de gaz :

$$\Delta f = f - f_0 = \frac{-m*f_0}{2*M} = -\frac{m}{C}$$ Équation 27

Avec *m* la masse de matériau déposé sur le quartz, *M* la masse du cristal de quartz, f_0, la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique avant dépôt et *f*, la fréquence résonance de l'oscillateur harmonique après le dépôt de la masse *m* de matériau. *C* est la constante de Sauerbrey, qui vaut dans le cas de notre appareillage :

$$C = \frac{2*M}{f_0} = 17{,}7\ ng \cdot s \cdot cm^{-2}$$ Équation 28

Le cristal résonne à sa fréquence fondamentale et à toutes ses harmoniques impaires (f_v=n*f où *n* est un entier impaire positif). Pour notre appareil, la fréquence fondamentale de résonance (n = 1) vaut 5 MHz et ses harmoniques (n = 3, 5, 7) ont pour fréquence : 15, 25 et 35 MHz. On obtient alors la relation dite de Sauerbrey :

$$\Delta m = -C\,\frac{\Delta f_n}{n}$$ Équation 29

Cette technique est représentée sur la **Figure G**.

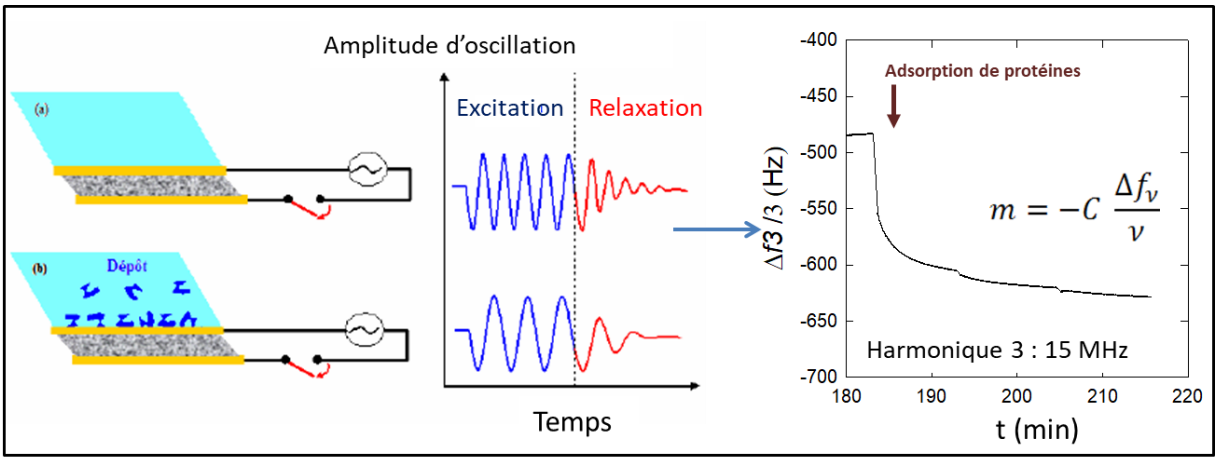


Figure G : Schéma explicatif de la technique d'analyse par QCM.

Ainsi, les suspensions et solutions sont injectées les unes après les autres afin d'être mises en contact avec le cristal de quartz pendant la durée souhaitée. Il faut veiller ne pas injecter de bulles d'air, ce qui perturberait les mesures : le séchage n'est pas possible. Une pompe péristatique est ainsi employée. Toutes les mesures ont été conduites sur une QCM-D E4 (Q-Sense AB, Göteborg, Suède).

III - Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie repose uniquement sur les propriétés que possèdent certaines molécules et particules à absorber certaines longueurs d'onde. Pour ce faire, une radiation monochromatique d'intensité I_0 est envoyée sur l'échantillon à analyser et peut passer à travers (mesure en transmission) ou être réfléchie (mesures en réflexion) : le spectrophotomètre détermine son absorption à une longueur d'onde donnée (ou bien sur une plage de longueur d'onde choisie). La relation liant l'absorbance proportionnellement à la concentration est la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot exp\,(-\varepsilon \cdot l \cdot c) \qquad \text{Équation 30}$$

Avec ε, le coefficient d'absorption molaire et I_0, l'intensité du rayon du faisceau de photons qui traverse une cuve de longueur l (en cm) et contenant une solution de concentration C (en mol·L^{-1}). Il en ressort un faisceau d'intensité I. Cette loi est valable pour les faibles concentrations (inférieures à 100 mmol·L^{-1}). En notant A l'absorbance, on obtient la relation :

$$A = log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \rightarrow \quad A = \varepsilon \cdot l \cdot C \qquad \text{Équation 31}$$

Avec l, la longueur de la cuve (en cm), C, la concentration en molécules absorbantes (en mol·L^{-1}) et ε, le coefficient d'extinction molaire (en L·mol^{-1}·cm^{-1}). Ce dernier est fonction de la longueur d'onde d'absorbance.

Dans le cas de la mesure d'absorbance sur films LbL élaborés sur lamelles de quartz, il faut prendre en considération une erreur due à la diffusion et à la réfraction causée par les nanoparticules. Les mesures ont été conduites sur un spectromètre UV-Visible Cary100 Scan - Varian®.

IV – Zétamétrie

La zétamétrie est une technique qui permet de déterminer le point isoélectrique (PIE) d'une suspension ou solution en mesurant son potentiel zeta ζ à différents pH, équivalant à la charge surfacique des particules dans des conditions données. Le changement de signe du potentiel ζ correspond ainsi au PIE. De plus, la mesure du potentiel-ζ, est généralement considérée comme étant un bon indicateur de la stabilité des suspensions colloïdales. Ainsi, si le potentiel-ζ de particules possédant le même type de charges de surfaces est élevé, les répulsions entres les particules vont être suffisamment importantes pour éviter le rapprochement des particules et par conséquent la formation d'agrégats.

Les mesures ont été effectuées sur un Zétasizer 2000 de Malvern. Le PIE a ainsi été mesuré sur les suspensions et solutions utilisées pour l'élaboration des films LbL. Les variations de pH ont été effectuées par ajout contrôlé et automatisé d'acide chlorhydrique ou de TBAOH (basique).

V – BET

La surface spécifique ainsi que la porosité des échantillons peut être mesurée par la mesure d'adsorption de gaz à température constante. Pour cela, les échantillons sont dégazés pendant plusieurs heures avant d'effectuer la mesure. La surface spécifique est alors calculée avec l'isotherme d'adsorption d'après la méthode de Brunauer, Emett et Teller (BET).

Deux types de mesures ont été conduits :

- Sur les **poudres** : quelques dizaines de milligrammes sont déposés dans le cellule de mesure. Ils sont ensuite dégazés avec un « Sample Degas System » micromeritics VacPrep 061 à 200°C pendant au moins 6 h avant d'être analysés par un « Suface Area and Porosity Analyser » micromeritics TriStar, mesurant l'adsorption du diazote à 77 K.
- Sur les **films LbL** : dans ce cas, les films LbL sont directement construits dans les cellules de BET (**Annexe 3, V**). Les mesures d'adsorption ont été conduites dans un ASAP 2020 surface analyzer de Micromeritics à 77 K, en employant du krypton plutôt que de l'azote. En effet, ce gaz permet des mesures plus sensibles, ce qui est important dans notre cas étant donné la très faible quantité de matière disponible, malgré les 100 LP ou 50QP déposées. Dans ce cas, l'erreur standard sur les mesures de surface est de l'ordre de 5%. Ces mesures ont été conduites en partenariat avec le Dr. Gibot de l'Institut Saint Louis (ISL).

VI - Microscopie Electroniques à Balayage MEB

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'imagerie à haute résolution non destructive pour caractériser la morphologie des surfaces et des poudres immobilisées. Pour ce faire, un faisceau d'électrons balaye la surface à analyser. Suite à ce contact, plusieurs scenarii sont possibles. Il peut y avoir émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger ou encore de rayons X. Ces différents électrons sont détectés par différents détecteurs comme les détecteurs SEI ou InLens pour les électrons secondaires, permettant de rendre compte de la morphologie de la surface, ou encore les détecteurs d'électrons rétrodiffusés LEI ou ESB, donnant une indication supplémentaire sur le contraste chimique. Dans cette étude, deux MEB ont été employés : le MEB JSM-6700F (Jeol) SEM de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS, Strasbourg, France) et le MEB GEMINISEM (Zeiss) de l'ICS.

VII - Microscopie Electroniques à Transmission MET

La Microscopie Electronique à Transmission (MET) est aussi une technique d'imagerie à haute résolution, qui consiste à collecter les électrons traversant les échantillons. Des informations sur la structure, la taille, la morphologie mais aussi sur la cristallinité des échantillons peuvent être obtenues.

Ainsi, les échantillons sont préparés sur des grilles spécifiques et ne doivent pas dépasser quelques centaines de nanomètres. Dans le cadre de notre étude, les films LbL ont été réalisés directement sur les grilles comme expliqué précédemment (**Annexe 2**, **IV**), et une goutte de suspension à été déposée sur les grilles pour effectuer les mesures de référence.

Les analyses ont été menées par le Dr. Loïc Vidal de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M, Mulhouse, France) sur un MET Philips CM200, équipé avec un filament thermo-ionic LaB6 opérant à une tension de 200 kV, la résolution maximale est d'environ 0,1 nm.

VIII – XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) est une technique d'analyse de surface non destructive, donnant des renseignements sur la nature chimique des éléments présents à la surface d'un échantillon et sur leur environnement chimique[275]. Cette technique est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons éjectés après irradiation sous photons X (d'énergie hv) de l'échantillon à analyser. Ceci est représenté **Figure H**. Les électrons ayant une énergie de liaison E_b (différence entre le niveau d'énergie de l'électron de cœur à arracher et de celui du vide) inférieure à hv peuvent alors être éjectés pour donner un photoélectron. L'énergie cinétique, E_c, de ce photoélectron correspond alors à la différence entre hv et l'énergie de liaison initiale E_b de l'électron et est propre aux niveaux énergétiques atomiques de chacun des éléments :

$$E_c = h\nu - E_b \qquad \text{Équation 32}$$

Après génération des photoélectrons, leur libre parcourt moyen est d'environ 1 à 5 nm (à cause des chocs inélastiques dans le volume de l'échantillon), ce qui permet une profondeur d'analyse inférieure à 5 nm. Le seuil de détection est d'environ 1% atomique.

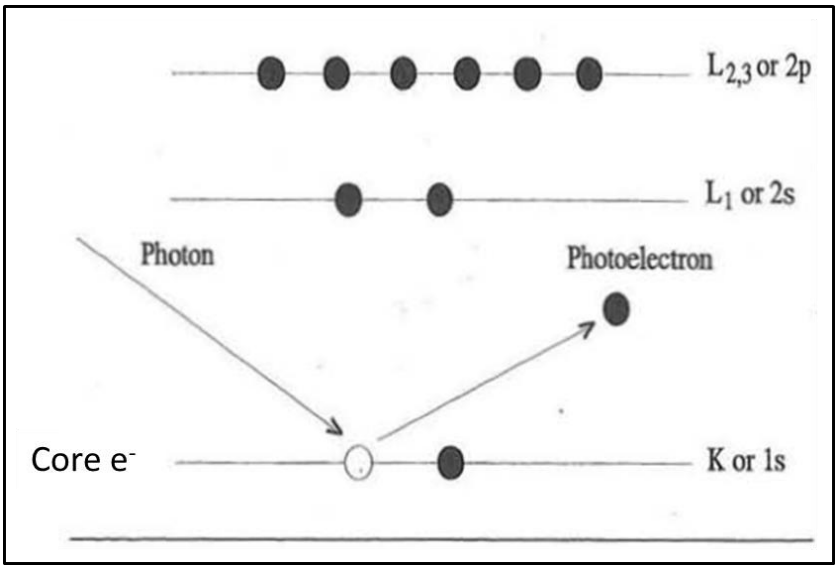


Figure H : Schéma de principe de l'XPS, adapté de Moulder et al.[275]

Ainsi, l'XPS permet de réaliser une analyse élémentaire qualitative et d'identifier l'ensemble des éléments (exceptés H et He), d'obtenir des informations sur l'environnement chimique des éléments ainsi que leur degré d'oxydation, mais également de réaliser des analyses quantitatives des rapports relatifs des éléments présents en surface, par la relation :

$$\frac{C_a}{C_b} = \frac{I_a}{I_b} * \frac{\sigma_b}{\sigma_a} * \left(\frac{Ec_b}{Ec_a}\right)^{\frac{1}{2}} * \frac{D_b}{D_a}$$ Équation 33

Avec : *I*, la surface des pics mesurés, *σ*, la section efficace d'ionisation, tabulée par Scofield, *Ec*, l'énergie cinétique et *D*, le facteur de transmission de l'appareil dépendant de Ec. On considère que DB/DA vaut 1 pour des énergies cinétiques Ec_a et Ec_b voisines.

L'ensemble des analyses XPS a été conduit sur un spectromètre ultravide (UHV) Multilab 2000 (Thermo) équipé d'un analyseur d'électrons hémisphérique VSW Class WA, ayant une source d'irradiation double anode d'aluminium Al Kα X-Ray (d'énergie 1486,6 eV).

IX – Analyses chimiques

Les différents films déposés sur wafers de silicium ou sur textiles ont été d'abord dissous dans de l'acide chlorhydrique concentré avant d'être analysés chimiquement par spectrométrie d'émission plasma (ICP-AES, Varian 720ES). Ces expérimentations ont été conduites par la plateforme analytique de l'IPHC (Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien, CNRS, UMR 7178, Dr Anne Boos).

X – Time Resolved Microwave Conductivity TRMC

Les analyses par TRMC (*Time Resolved Microwave Conductivity*) permettent de mettre en évidence les électrons photogénérés mobiles suite à une irradiation monochromatique. Pour ce faire, un faisceau micro-onde de puissance P est envoyé sur l'échantillon irradié, puis réfléchi vers un détecteur spécifique[276]. Le changement de puissance du signal ΔP dû à la présence d'électrons photogénérés peut alors être corrélé, pour de faibles perturbations de conductivité, à la différence de conductivité Δσ(t) :

$$\frac{\Delta P(t)}{P} = A * \Delta\sigma(t) = A * e * \sum_i \Delta n_i(t) * \mu_i$$ Équation 34

Avec $\Delta n_i(t)$, le nombre de porteurs de charges en excès au temps t, μ_i, leur mobilité et *A*, le facteur de sensibilité, indépendant du temps mais sensible aux différences de fréquence micro-onde ou encore de la constante diélectrique des échantillons. La mobilité des espèces piégées est considérée comme faible et peut être négligée. $\Delta n_i(t)$ correspond alors à la mobilité des électrons dans la bande de conduction et à celles des lacunes électroniques dans la bande de valence. Pour le cas de TiO_2, le signal TRMC peut être attribué aux électrons car leur mobilité est bien plus élevée que celle des lacunes électroniques. Ainsi, nous avons accès à la quantité d'électrons photogénérés par le pulse (maximum de l'intensité du signal (Imax)) et à leur temps de vie, en considérant la décroissance du signal I(t). Cette décroissance peut être due à des recombinaisons des charges ou un piégeage des électrons.

Les mesures ont été conduites au Laboratoire de Chimie Physique à Orsay en collaboration avec le Pr. Colbeau Justin. Les micro-ondes incidentes sont générées à l'aide d'une diode Gunn de bande Kα à 30 GHz. La source de lumière pulsée est un laser OPO (EKSPLA, NT342B) ajustable de 225 à 2000 nm. Il délivre des pulses de 8 ns avec une fréquence de 10 Hz. La densité d'énergie reçue au niveau de l'échantillon est de 1,7 mJ·cm^{-2} pour une irradiation à 350 nm. Le dispositif est présenté **Figure I**.

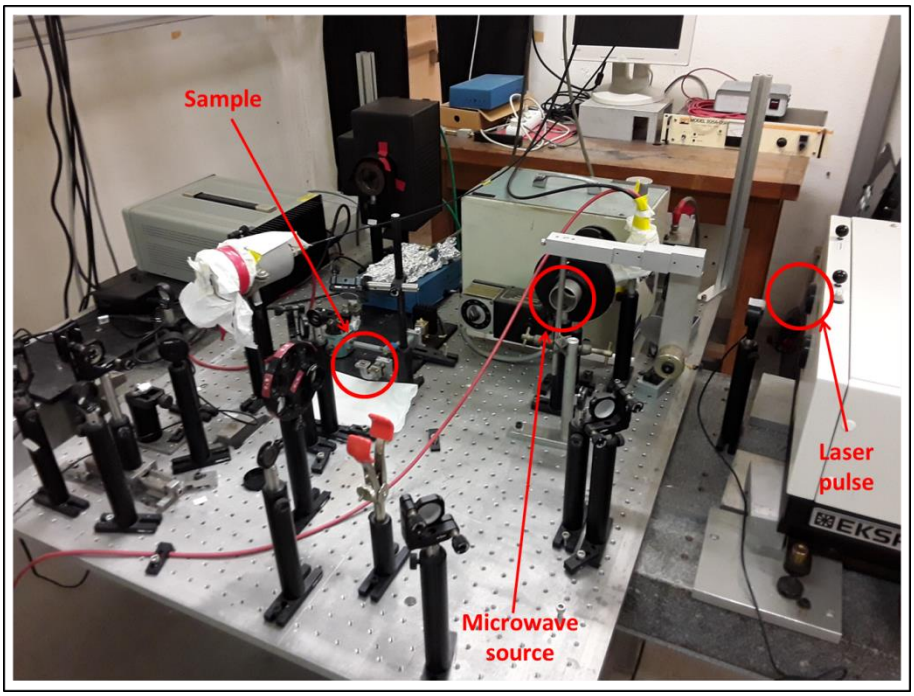


Figure I : Image du dispositif de mesure de TRMC.

XI – Tests de rayures

Des tests de rayure mécanique ont été réalisés à l'aide d'un un banc de nano-scratch (CSM instrument) au sein de l'équipe du Professeur C. Gauthier, de l'Institut Charles Sadron, notamment avec le Dr. Le Houerou et M. Favier, afin de caractériser la capacité de renforcement des couches de protection. Cet appareil équipé d'une pointe en diamant de géométrie contrôlée (rayon de 2 µm au bout d'un cône de 90°) frotte à pression contrôlée (force allant de 0,1 à 10 mN, découpée en 30 paliers d'incrément constant) et à vitesse constante (30 $\mu m \cdot s^{-1}$) la surface du film. Le principe est schématisé **en Figure J**. L'endommagement de la surface est ensuite contrôlé par microscopie optique post-mortem.

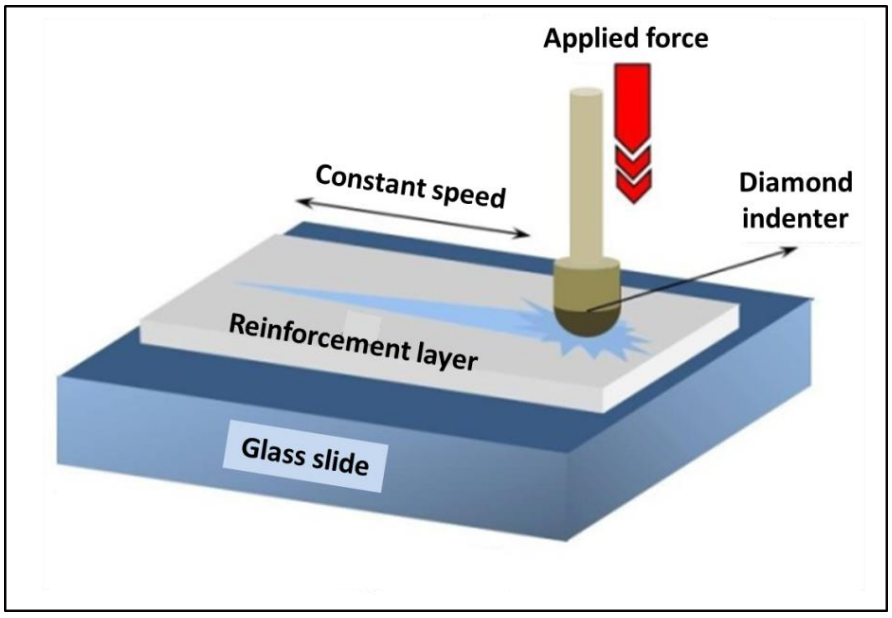


Figure J : Schéma représentatif d'un test de rayure.

Annexe 5 : Courbe de dissipation

Le signal de dissipation obtenu en QCM pour le film PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ est présenté ci-dessous, sur la **Figure K**. Cette figure est mentionnée dans le **Chap. II**, section **2.1.4**, page **77**.

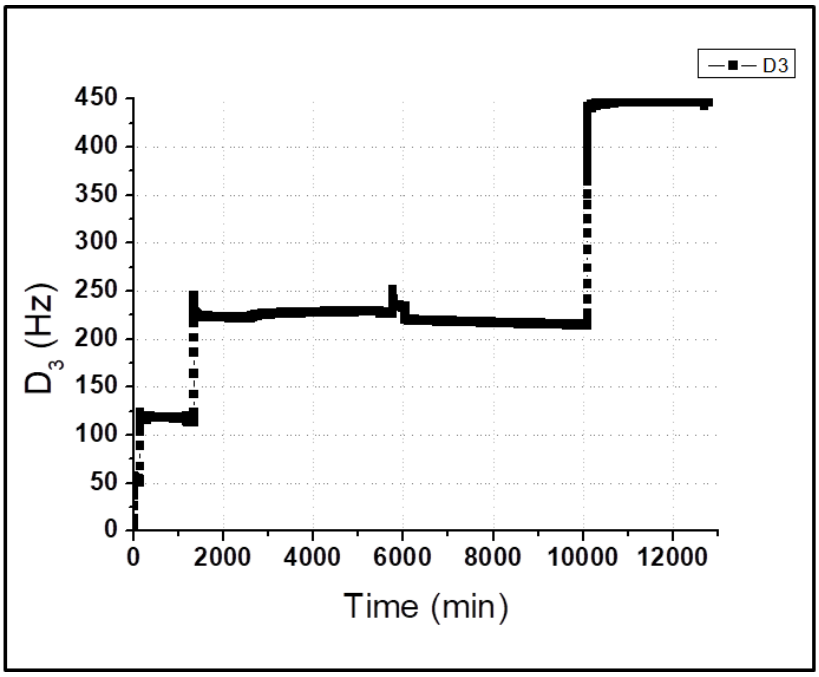


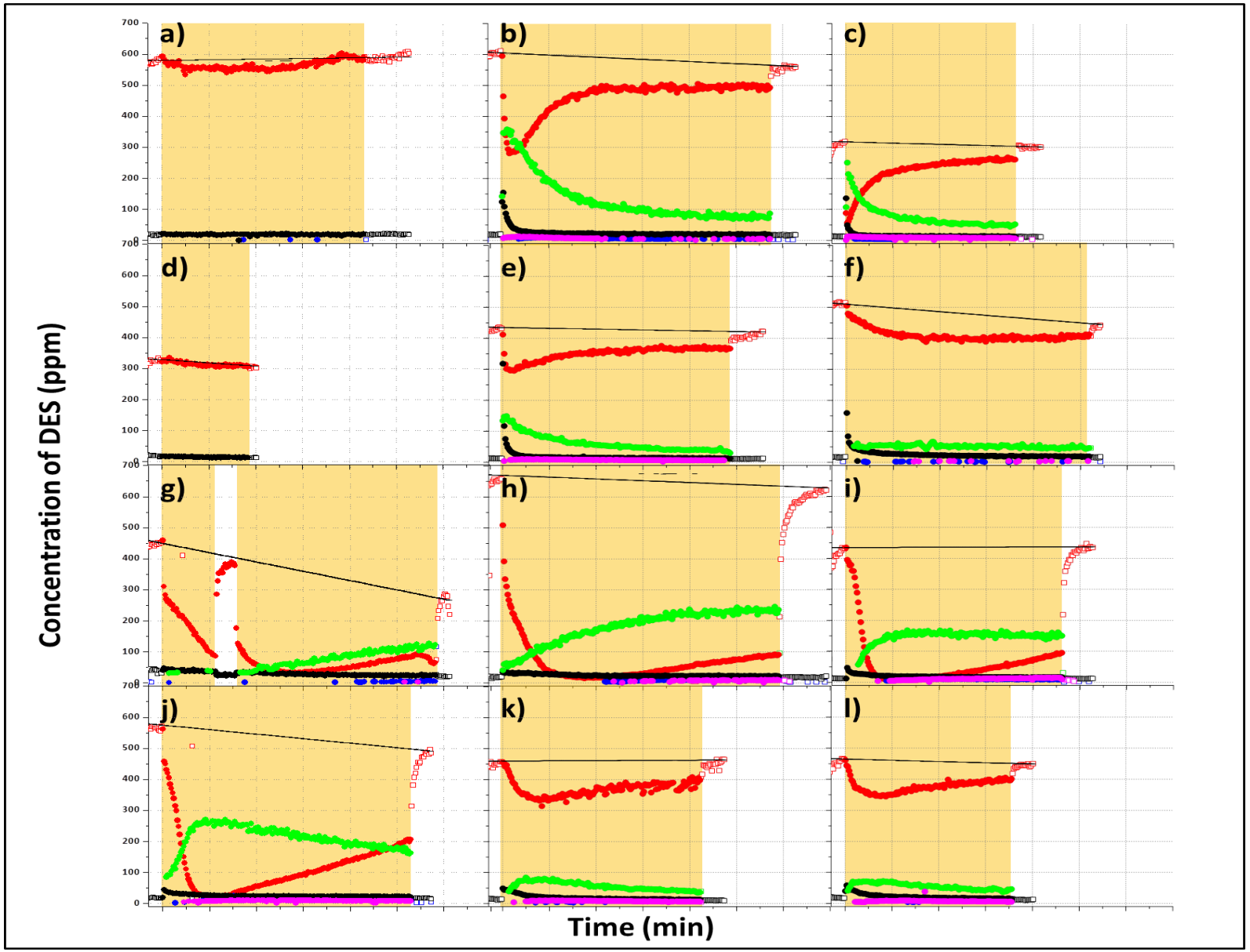
Figure K : Signal de dissipation obtenu pour la construction du film PEI(TiO_2/PDDA)$_n$.

Annexe 6 : Tests photocatalytiques préliminaires

Les résultats des tests photocatalytiques préliminaires effectués sur des dépôts réalisés par drop casting vis-à-vis de la photooxydation du DES sous UV-A, avec une concentration en agent DES d'environ 500 ppm sous un flux de 8,9 mL·min^{-1} avec une humidité relative de 50% sont résumés dans le **Tableau A** ci-dessous et présentés en **Figure L**. Cette figure est mentionnée dans le **Chap. II**, section **2.2.3**, page **82**.

Echantillons	Conversion initiale maximale (%)	Conversion finale (%)	DES éliminé (mg)	Durée d'irradiation (min)	Masse de DES éliminé (µg·min^{-1})	Vitesse d'élimination du DES (10^{-3} mg DES/min·mg TiO_2)
Lamelle de verre **(a)**	5 ± 1	1 ± 1	9,5 ± 1,4	861	11,0 ± 1,7	0,3 ± 0,1
TiO_2 avec TBAOH **(b)**	53 ± 8	14 ± 2	75,2 ± 11,3	1145	65,7 ± 9,9	1,8 ± 0,3
TiO_2 seulement **(c)**	82 ± 12	14 ± 2	33,3 ± 5,0	723	46,1 ± 6,9	1,3 ± 0,2
Gre **(d)**	2 ± 1	2 ± 1	1,2 ± 0,2	366	3,3 ± 0,5	0,1 ± 0,1
TiO_2 + Gre **(e)**	32 ± 5	13 ± 2	40,9 ± 6,1	972	42,1 ± 6,3	1,2 ± 0,2
TiO_2 + PDDA **(f)**	18 ± 3	10 ± 2	39,2 ± 5,9	1037	37,8 ± 5,7	1,1 ± 0,2
TiO_2+ PMA **(g)**	91 ± 14	76 ± 11	95,8 ± 14,4	1226	78,1 ± 11,7	2,2 ± 0,3
TiO_2 + GrePMA **(h)**	97 ± 15	86 ± 13	376 ± 56,4	1179	318,9 ± 47,8	8,9 ± 1,3
PMA	Proche de 0					
TiO_2 + PCA **(i)**	98 ± 15	78 ± 12	187,3 ± 28,1	923	202,9 ± 30,4	5,6 ± 0,8
TiO_2 + GrePCA **(j)**	96 ± 14	58 ± 9	240,4 ± 36,1	1058	227,2 ± 34,1	6,3 ± 0,9
PCA	Proche de 0					
TiO_2 + NGP **(k)**	29 ± 4	14 ± 2	48,9 ± 7,3	843	58,0 ± 8,7	1,6 ± 0,2
TiO_2 + GreNGP **(l)**	25 ± 4	11 ± 2	31,1 ± 4,7	711	43,7 ± 6,6	1,2 ± 0,2
TiO_2 + TEG **(m)**	3 ± 1	9 ± 1	6 ± 0,9	1163	5,2 ± 0,8	0,1 ± 0,1
TiO_2 + GreTEG **(n)**	37 ± 6	14 ± 2	62,5 ± 9,4	1116	56,0 ± 8,4	1,6 ± 0,2
TiO_2 + PEG**(o)**	21 ± 3	6 ± 1	14,6 ± 2,2	839	17,4 ± 2,6	0,5 ± 0,1
TiO_2 + GrePEG **(p)**	15 ± 2	3 ± 0	10,4 ± 1,6	888	11,7 ± 1,8	0,3 ± 0,1
TiO_2 + SDS **(q)**	81 ± 12	13 ± 2	58,2 ± 8,7	1270	45,8 ± 6,9	1,3 ± 0,2
TiO_2 + GreSDS **(r)**	76 ± 11	15 ± 2	61,1 ± 9,2	1257	48,6 ± 7,3	1,4 ± 0,2
TiO_2 + CTAB **(s)**	30 ± 5	16 ± 2	30 ± 4,5	791	37,9 ± 5,7	1,1 ± 0,2
TiO_2 + GreCTAB **(t)**	22 ± 3	16 ± 2	26,3 ± 3,9	828	31,8 ± 4,8	0,9 ± 0,1

Tableau A: Récapitulatif des résultats photocatalytiques obtenus vis-à-vis de la photo-oxydation du DES sous illumination UV-A à partir d'échantillons réalisés par drop-casting. Notons que seul l'échantillon (c) ne contient pas de TBAOH


a)
b)
c)
d)
e)
f)
g)
h)
i)
j)
k)
l)
Concentration of DES (ppm)
Time (min)

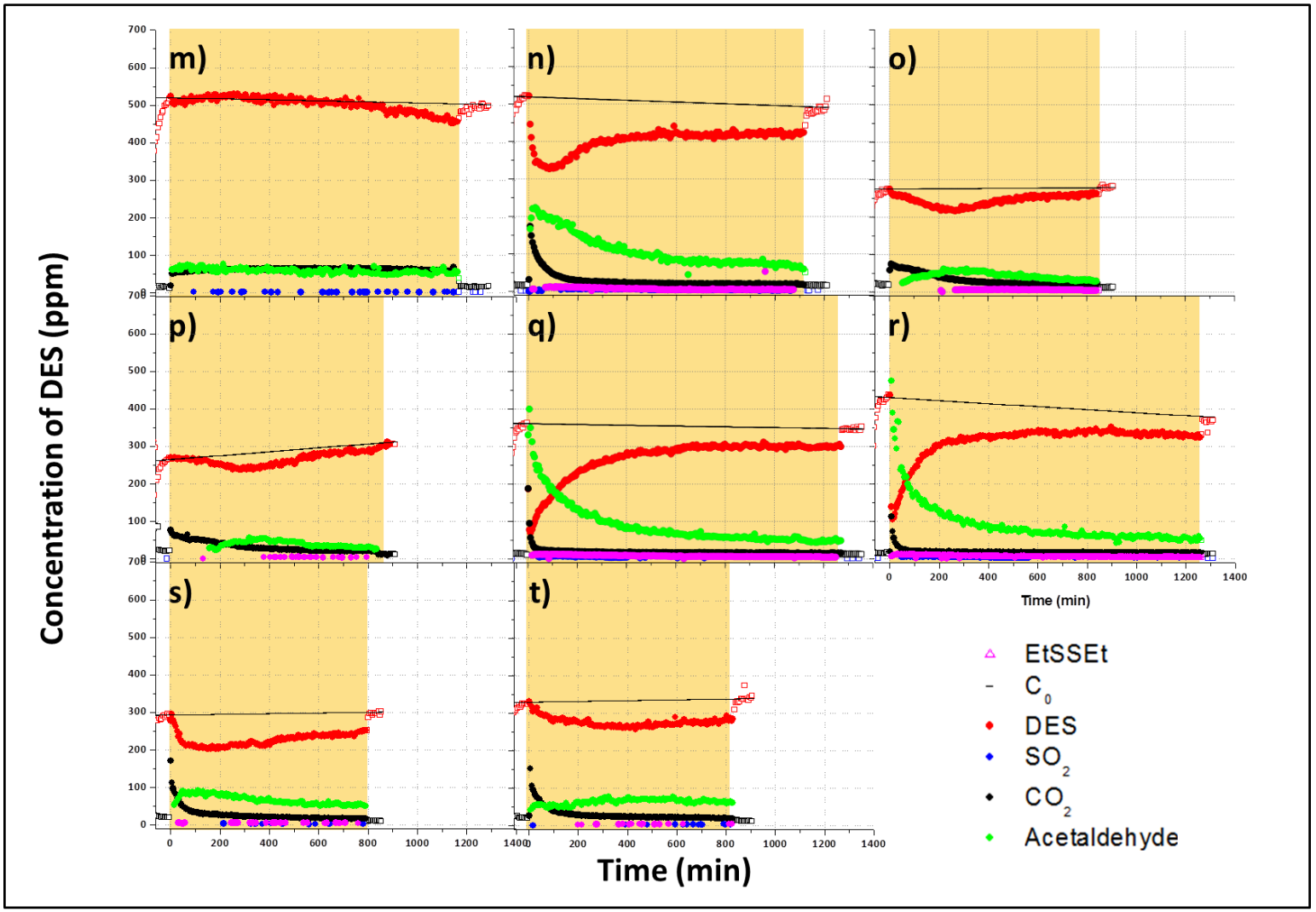


Figure L : Courbes de photo-oxydation du DES sous illumination UV-A (allumage à t = 0, représenté par un fond jaune), pour **a)** la lamelle en verre seule et pour les échantillons réalisés par drop-casting à partir de suspension de **b)** TiO_2 stabilisée en utilisant du TBAOH, **c)** TiO_2 sans TBAOH, **d)** graphène de référence seul Gre, **e)** TiO_2 puis Gre, appelé TiO_2 + Gre, **f)** TiO_2 + PDDA, **g)** TiO_2 + PMA, **h)** TiO_2+GrePMA, **i)** TiO_2 + PCA, **j)** TiO_2 + GrePCA, **k)** TiO_2 + NGP, **l)** TiO_2 + GreNGP, **m)** TiO_2 + TEG, **n)** TiO_2 + GreTEG, **o)** TiO_2 + PEG, **p)** TiO_2 + GrePEG, **q)** TiO_2 + SDS, **r)** TiO_2 + GreSDS, **s)** TiO_2 + CTAB, **t)** TiO_2 + GreCTAB

Annexe 7 : Courbes de BET sur AC

Les courbes de BET correspondant aux échantillons de AC ayant subi les divers traitements mentionnées dans le **Chap. II**, section **2.3.2**, page **89**, sont présentées ci-dessous, sur la **Figure M** et la **Figure N**.

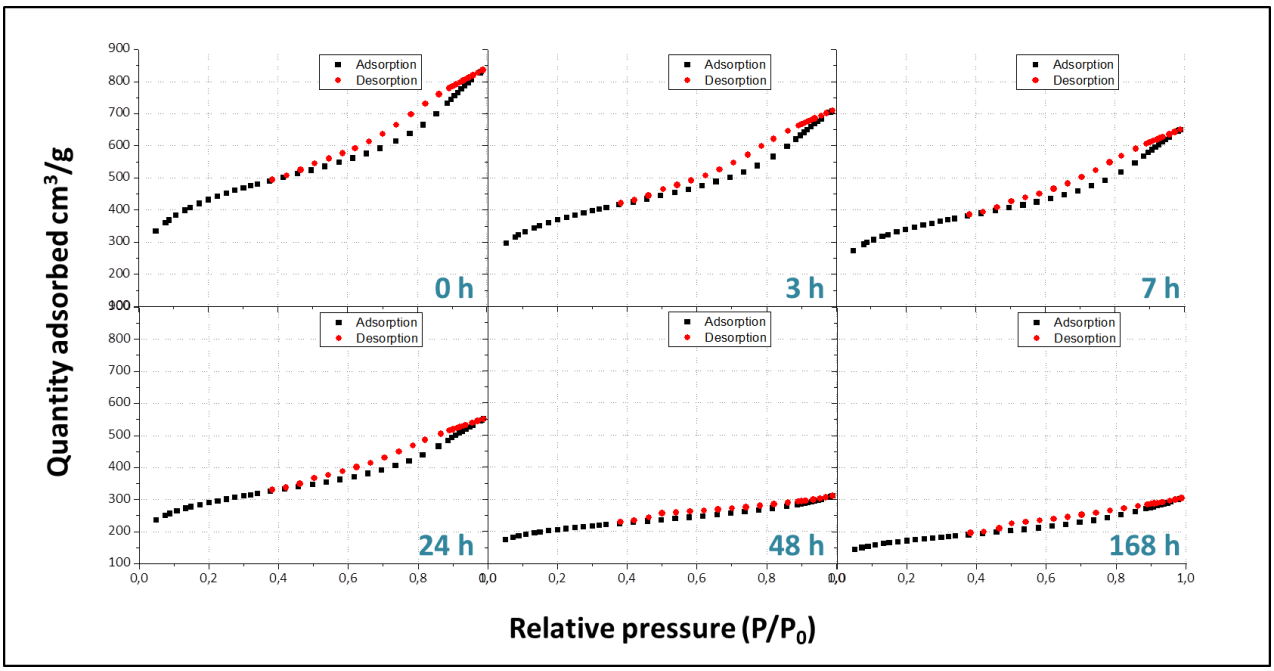


Figure M : Courbes d'adsorption/désorption de l'azote lors de mesure de BET des échantillons de AC, en fonction de leur temps de traitement.

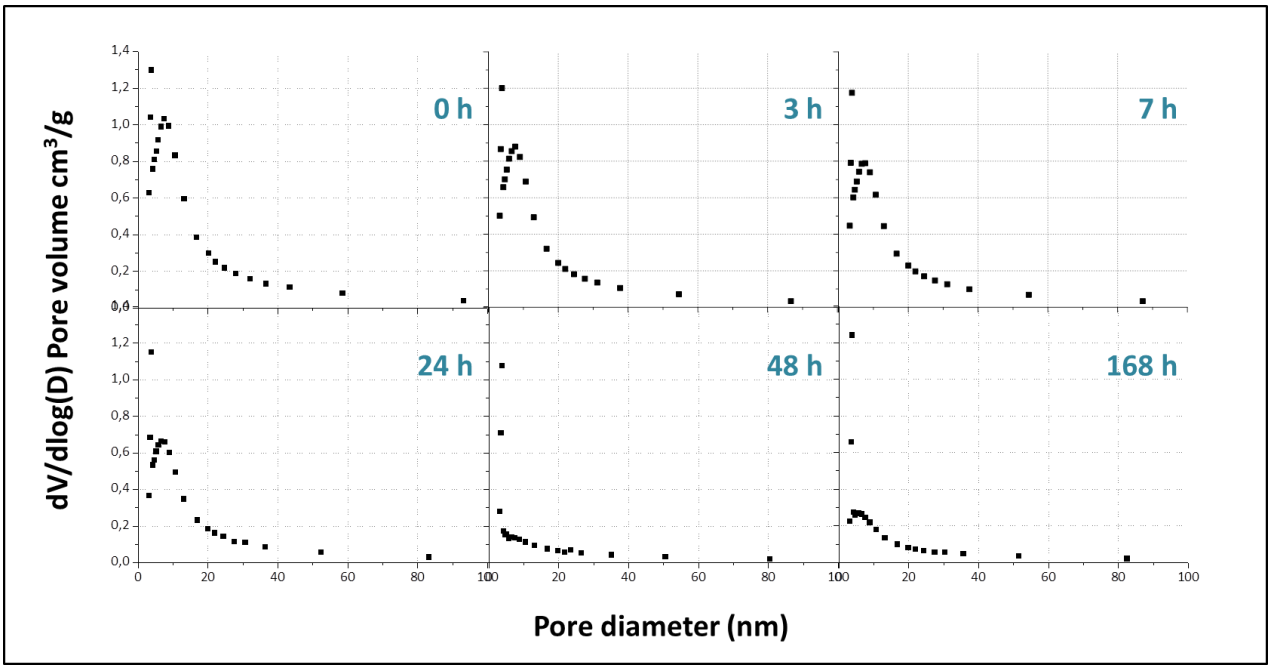


Figure N : Courbes représentant le volume des pores suite à des mesures de BET s des échantillons de AC, en fonction de leur temps de traitement.

Annexe 8 : Suivi ellipsométrique de la construction des films PEI(AC/PDDA)$_n$

Le suivi de la construction, par ellipsométrie, des films PEI(AC/PDDA)$_n$ en fonction du temps de traitement et de trempage du charbon actif est présenté en **Figure O** et **P**. Cette figure est mentionnée dans le **Chap. II**, section **2.3.4**, page **92**.

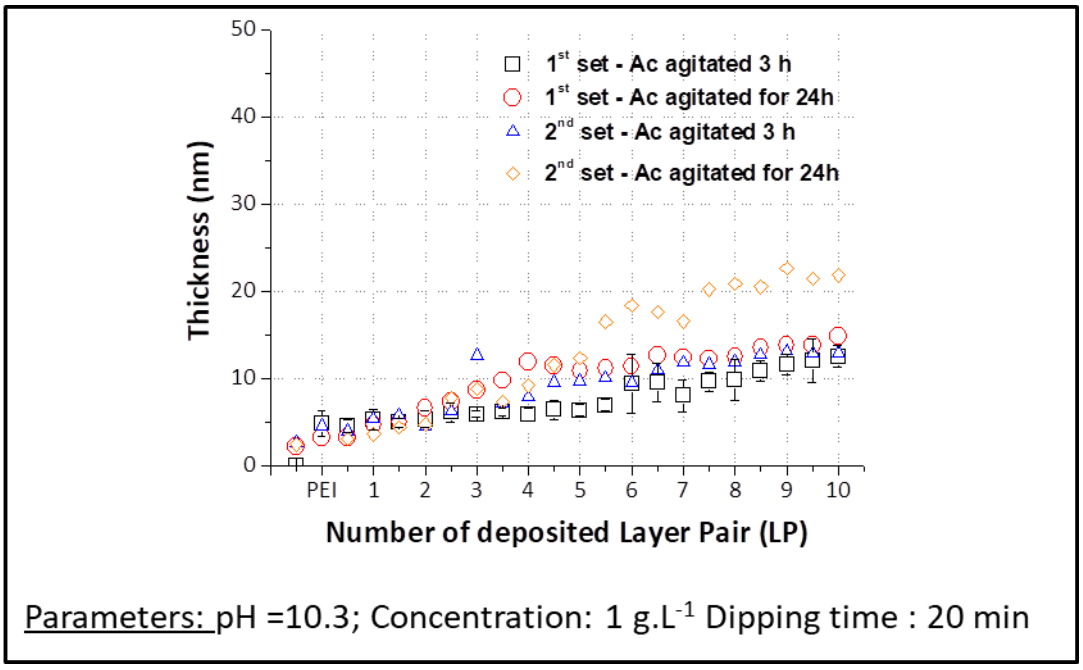


Figure O : Evolution de l'épaisseur des films mesurée par ellipsométrie pour des films PEI(AC/PDDA)$_n$, en fonction du temps de modification du charbon actif

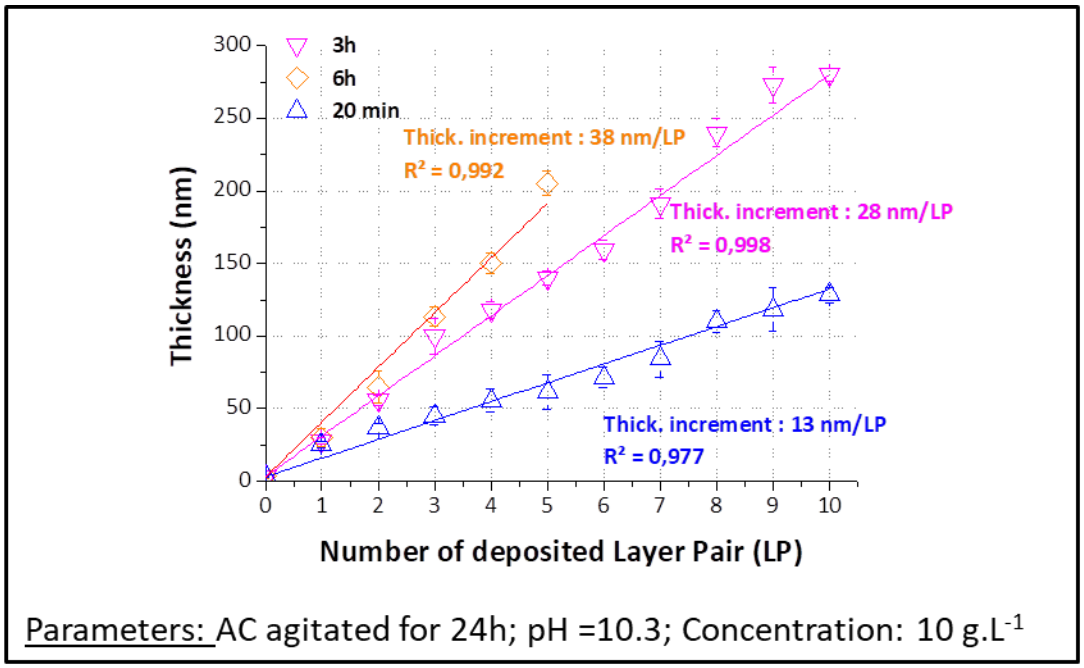


Figure P : Evolution de l'épaisseur des films mesurée par ellipsométrie pour des films PEI(AC/PDDA)n, en fonction du temps de trempage dans les suspensions

Annexe 9 : Mesures UV des références et courbe de calibration de TiO_2

Les courbes mesurées en spectroscopie UV-Visible des suspensions/solutions de référence sont présentées en **Figure Q**. Les courbes de calibration de TiO_2 sont présentées en **Figure R**. Ces courbes sont mentionnées dans le **Chap. II**, section **3.2.2**, page **100**.

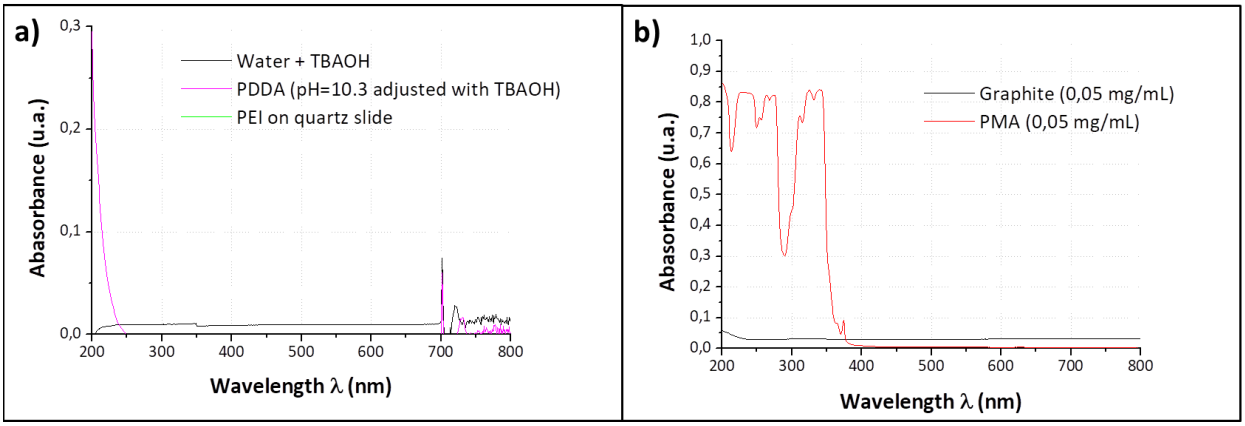


Figure Q : Evolution de l'absorbance des **a)** solutions à base d'eau, de PDDA et de PEI et de **b)** suspensions à base de graphite et de solutions à base de PMA.

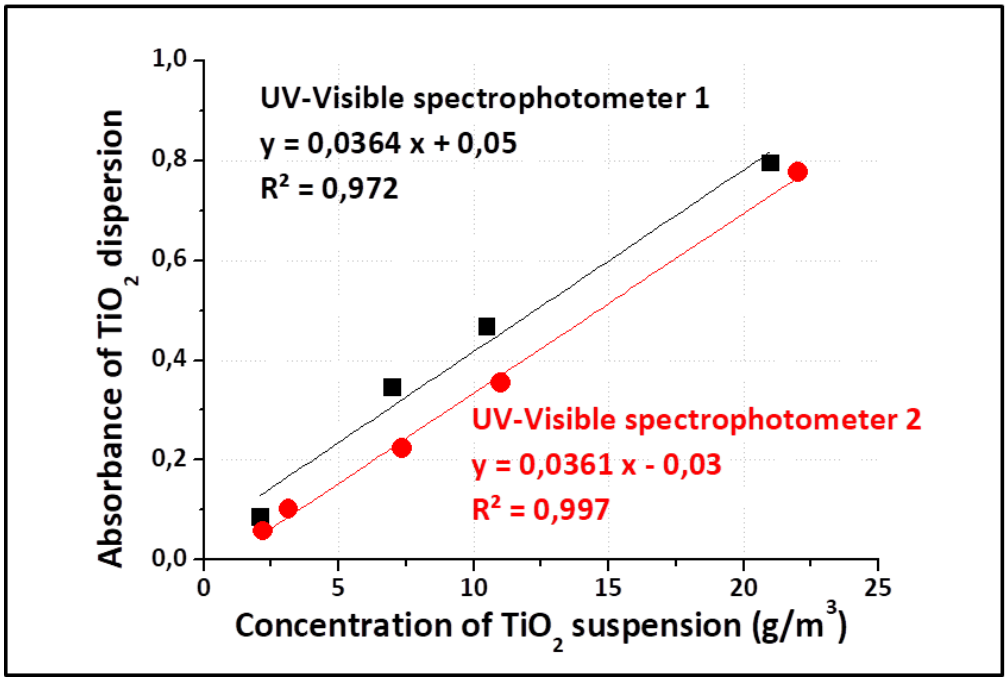


Figure R : Courbes d'étalonnage reliant l'absorbance de suspensions de TiO_2 à leur concentration , réalisées sur deux appareils différents.

Annexe 10 : Mesures de QCM des films

Les mesures de QCM prises lors de l'élaboration des différents films LbL sont présentées en **Figure S** (chute de fréquence et dissipation). Ces courbes sont mentionnées dans le **Chap. II**, section **2.2.5**, page **84**.

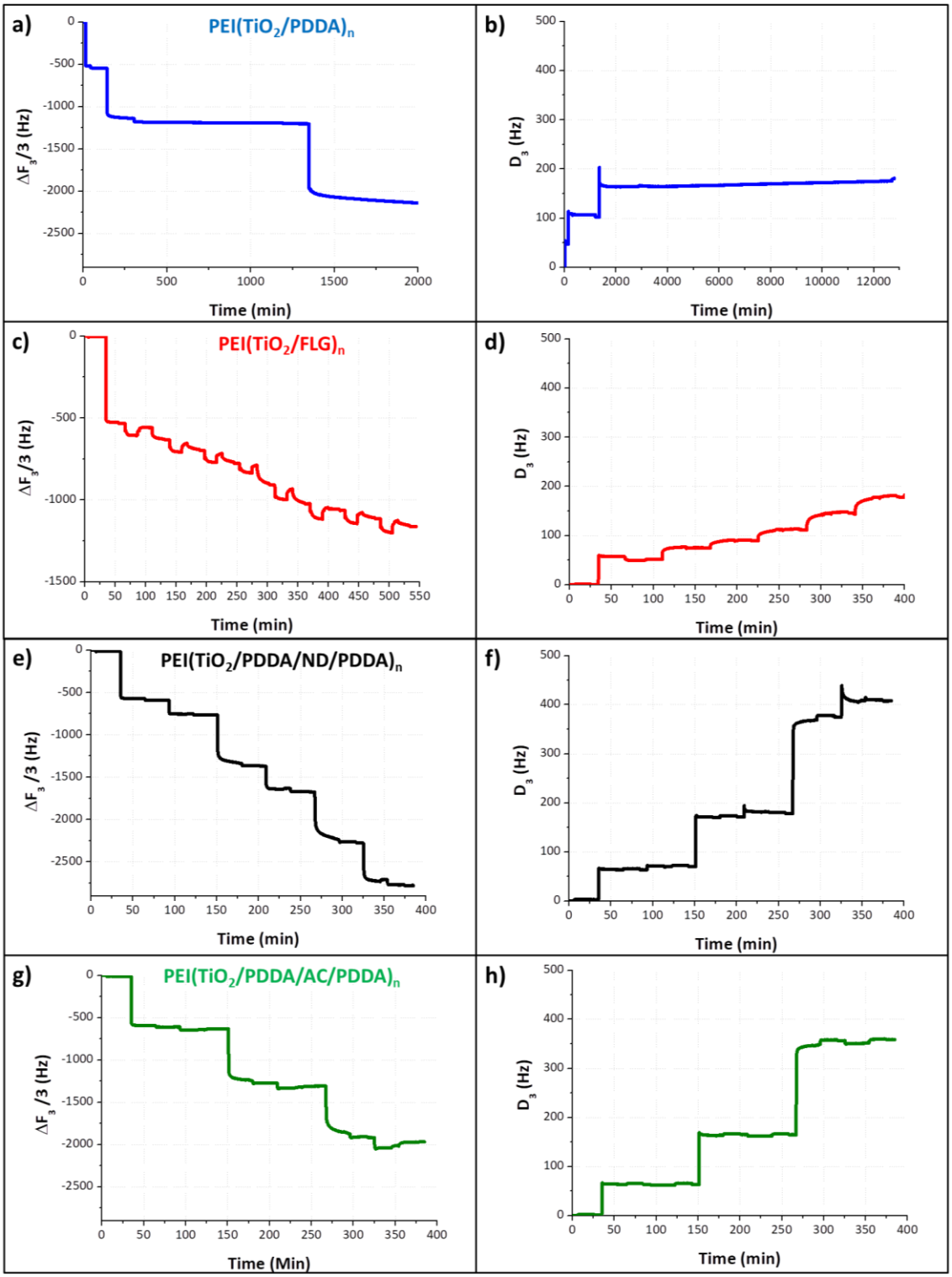


Figure S : Evolution de la chute de fréquence mesurée par QCM suite à l'adsorption des différents matériaux sur chacun des films LbL (**a**, **c**, **e** et **g**), ainsi que le signal de dissipation (**b**, **d**, **f** et **h**).

Annexe 11 : Spectres XPS

Les mesures de XPS prises sur les différents films LbL sont présentées en **Figure T** (scan général), **U** (signal Ti_{2p}), **V** (signal O_{1s}), **W** (signal C_{1s}), et **X** (signal N_{1s}). Le **Tableau B** synthétise toutes les valeurs d'énergie de liaison pour tous les échantillons analysés. Ces courbes sont mentionnées dans le **Chap. III**, section **3.3.3**, page **145**, **146** et **147**.

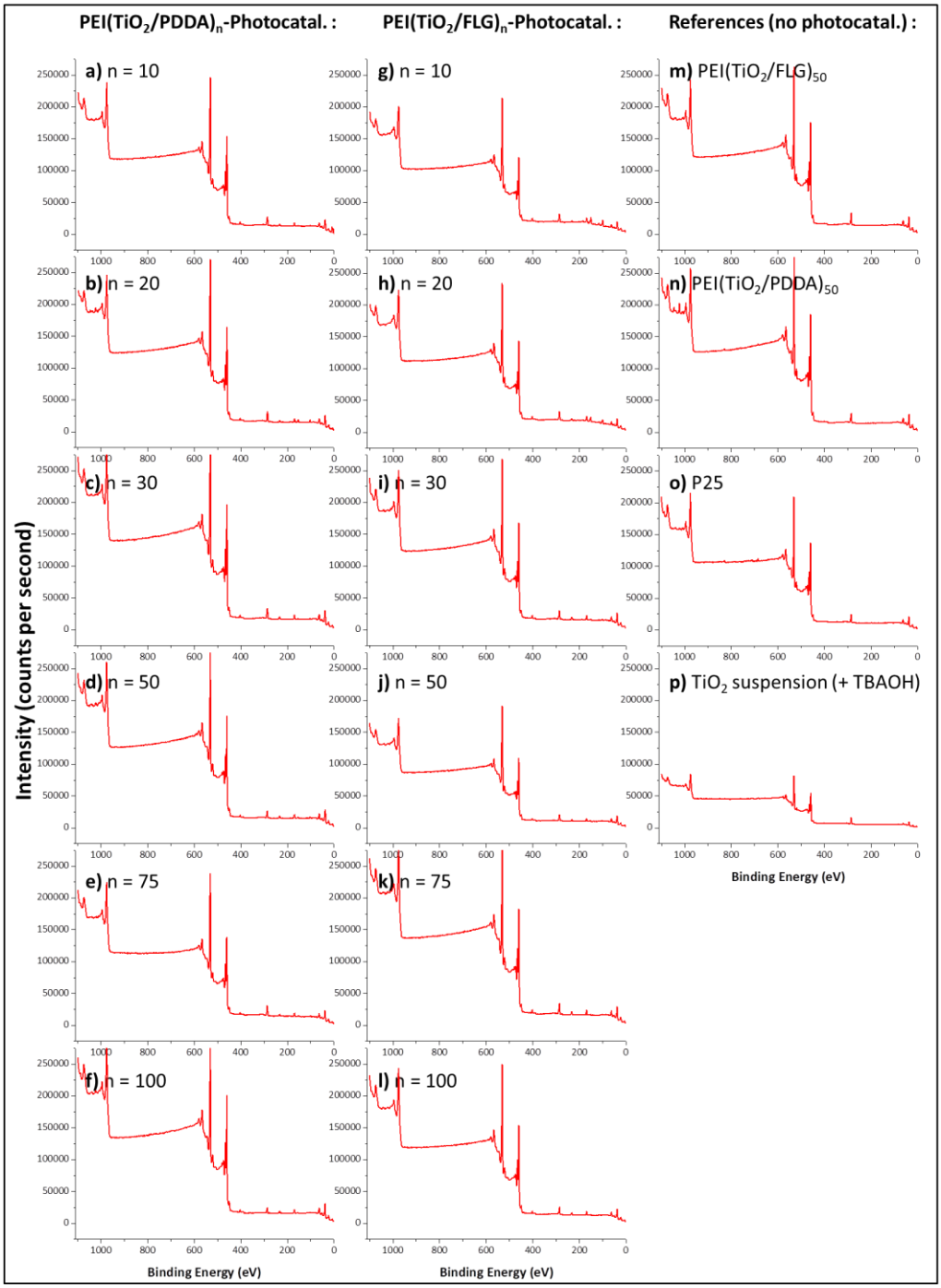


Figure T : Spectres XPS des scans généraux après tests photocatalytiques sur des films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ avec *n* valant **a)** 10 LP, **b)** 20 LP, **c)** 30 LP, **d)** 50 LP, **e)** 75 LP, **f)** 100 LP ; sur des films LbL $PEI(TiO_2/FLG)_n$ avec *n* valant **g)** 10 LP, **h)** 20 LP, **i)** 30 LP, **j)** 50 LP, **k)** 75 LP, **l)** 100 LP ; et avant tests photocatalytiques sur **m)** un film LbL $PEI(TiO_2/FLG)_{50}$, **n)** un film LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_{50}$, **o)** sur de la poudre de TiO_2 - P25 (brut) et **p)** sur un dépôt en drop casting de la suspension de TiO_2 utilisée pour construire les films LbL (à base de TiO_2 - P25 et de TBAOH).

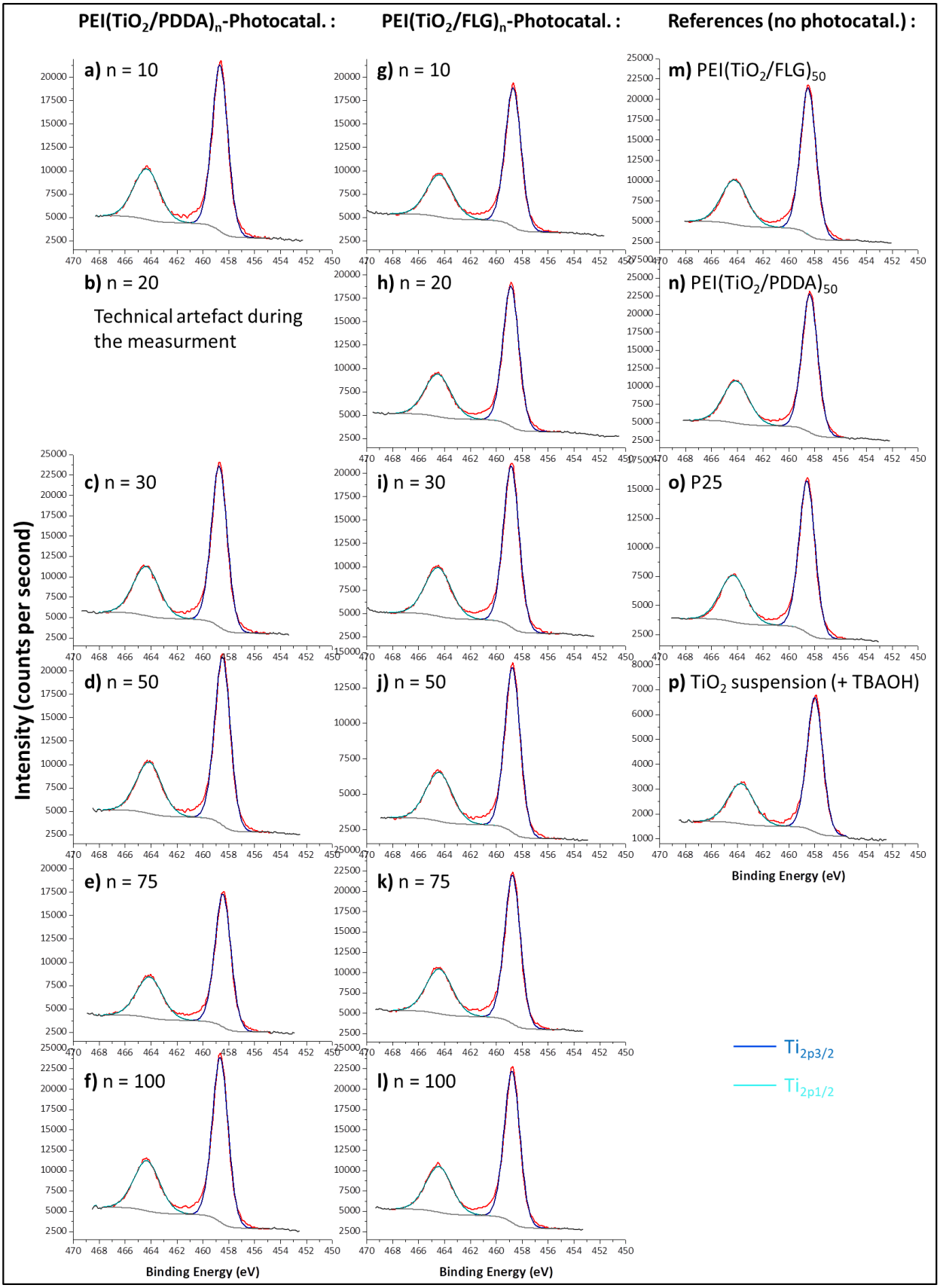


Figure U : Spectres XPS du Ti_{2p} après tests photocatalytiques sur des films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ avec *n* valant **a)** 10 LP, **b)** 20 LP, **c)** 30 LP, **d)** 50 LP, **e)** 75 LP, **f)** 100 LP ; sur des films LbL $PEI(TiO_2/FLG)_n$ avec *n* valant **g)** 10 LP, **h)** 20 LP, **i)** 30 LP, **j)** 50 LP, **k)** 75 LP, **l)** 100 LP ; et avant tests photocatalytiques sur **m)** un film LbL $PEI(TiO_2/FLG)_{50}$, **n)** un film LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_{50}$, **o)** sur de la poudre de TiO_2 - P25 (brut) et **p)** sur un dépôt en drop casting de la suspension de TiO_2 utilisée pour construire les films LbL (à base de TiO_2 - P25 et de TBAOH).

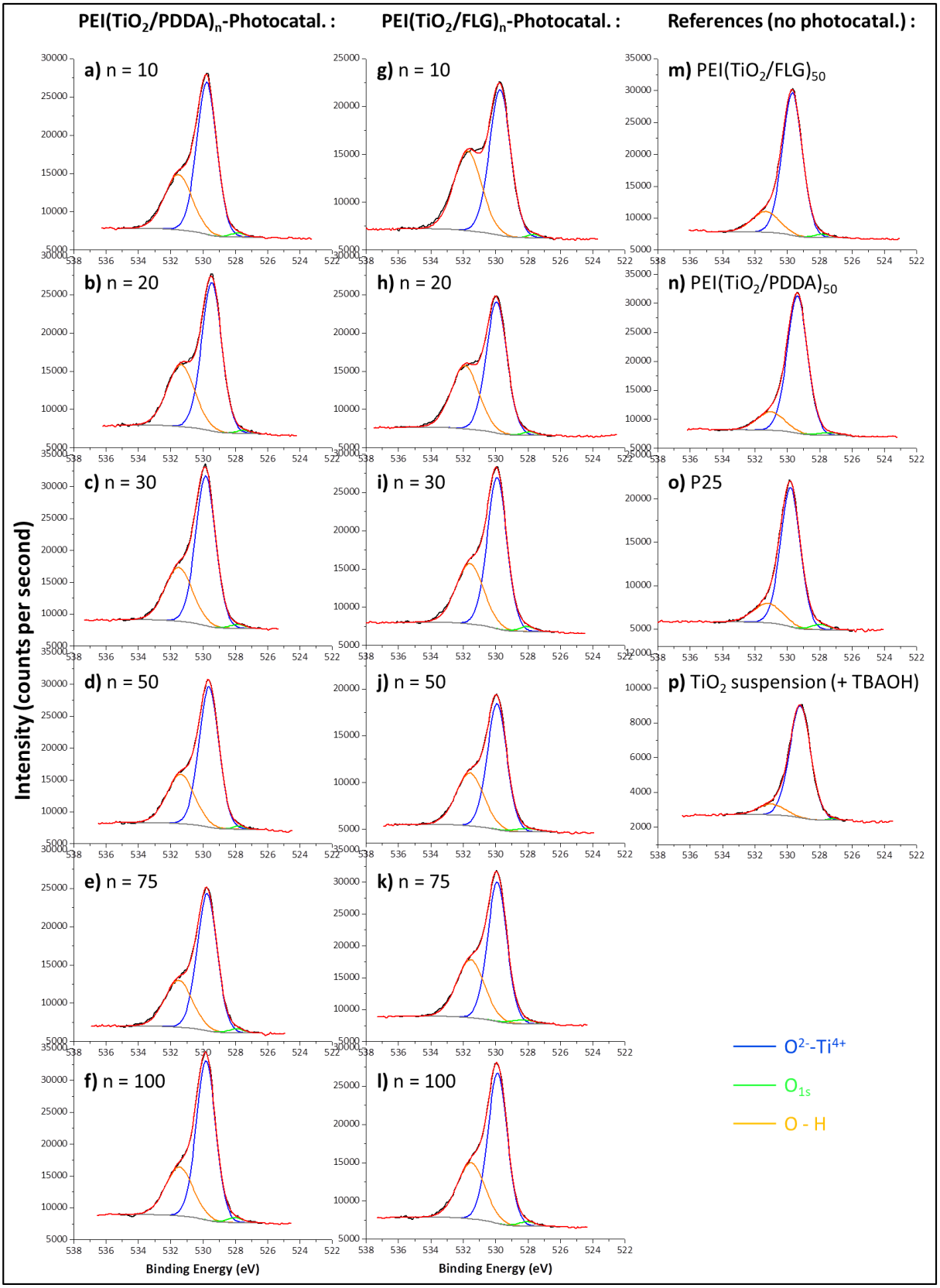


Figure V : Spectres XPS du O_{1s} après tests photocatalytiques sur des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ avec *n* valant **a)** 10 LP, **b)** 20 LP, **c)** 30 LP, **d)** 50 LP, **e)** 75 LP, **f)** 100 LP ; sur des films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ avec *n* valant **g)** 10 LP, **h)** 20 LP, **i)** 30 LP, **j)** 50 LP, **k)** 75 LP, **l)** 100 LP ; et avant tests photocatalytiques sur **m)** un film LbL PEI(TiO_2/FLG)$_{50}$, **n)** un film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_{50}$, **o)** sur de la poudre de TiO_2 - P25 (brut) et **p)** sur un dépôt en drop casting de la suspension de TiO_2 utilisée pour construire les films LbL (à base de TiO_2 - P25 et de TBAOH).

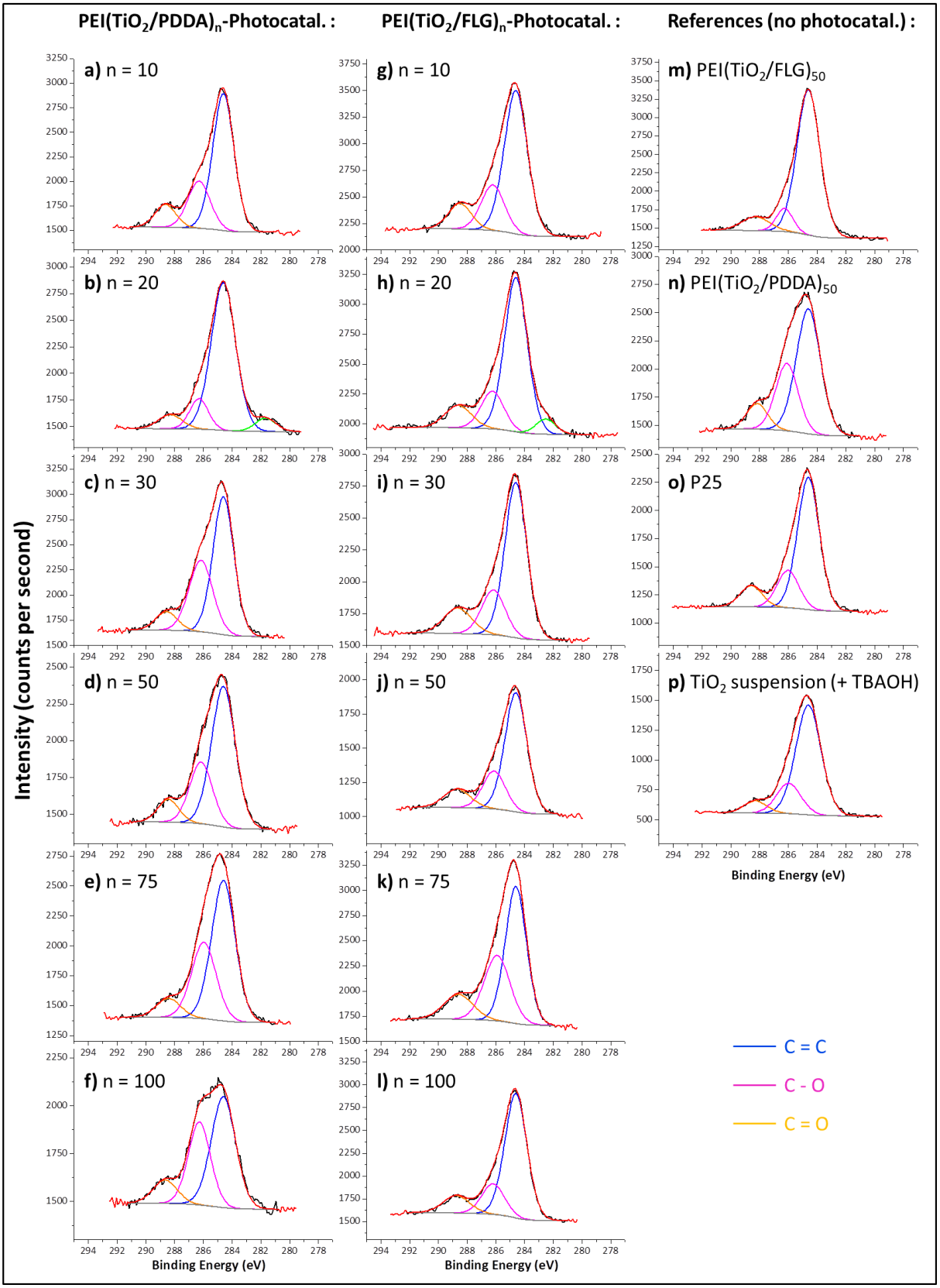


Figure W : Spectres XPS du C_{1s} après tests photocatalytiques sur des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ avec *n* valant **a)** 10 LP, **b)** 20 LP, **c)** 30 LP, **d)** 50 LP, **e)** 75 LP, **f)** 100 LP ; sur des films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ avec *n* valant **g)** 10 LP, **h)** 20 LP, **i)** 30 LP, **j)** 50 LP, **k)** 75 LP, **l)** 100 LP ; et avant tests photocatalytiques sur **m)** un film LbL PEI(TiO_2/FLG)$_{50}$, **n)** un film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_{50}$, **o)** sur de la poudre de TiO_2 - P25 (brut) et **p)** sur un dépôt en drop casting de la suspension de TiO_2 utilisée pour construire les films LbL (à base de TiO_2 - P25 et de TBAOH).

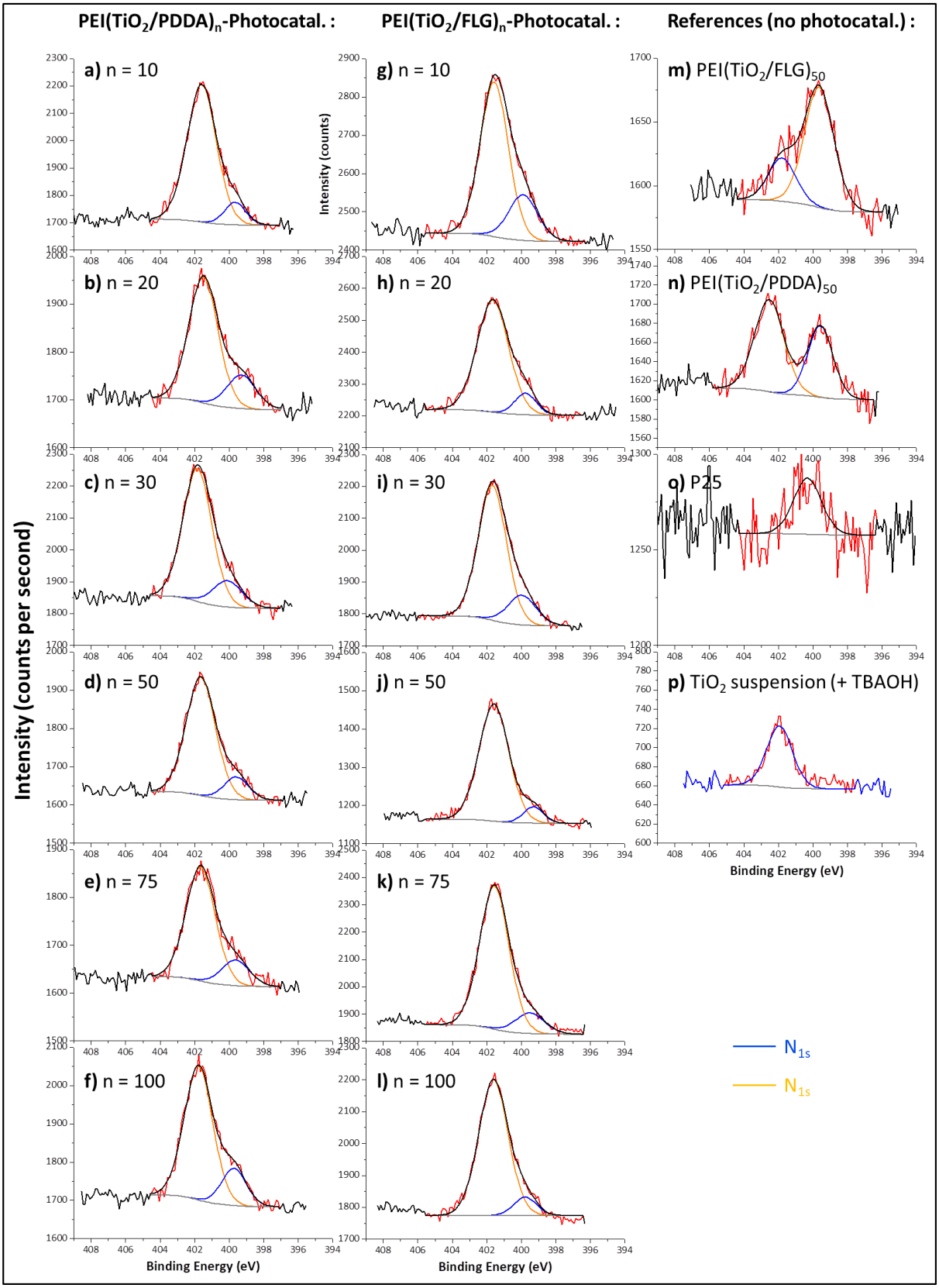


Figure X : Spectres XPS du N_{1s} après tests photocatalytiques sur des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ avec *n* valant **a)** 10 LP, **b)** 20 LP, **c)** 30 LP, **d)** 50 LP, **e)** 75 LP, **f)** 100 LP ; sur des films LbL PEI(TiO_2/FLG)$_n$ avec *n* valant **g)** 10 LP, **h)** 20 LP, **i)** 30 LP, **j)** 50 LP, **k)** 75 LP, **l)** 100 LP ; et avant tests photocatalytiques sur **m)** un film LbL PEI(TiO_2/FLG)$_{50}$, **n)** un film LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_{50}$, **o)** sur de la poudre de TiO_2 - P25 (brut) et **p)** sur un dépôt en drop casting de la suspension de TiO_2 utilisée pour construire les films LbL (à base de TiO_2 - P25 et de TBAOH).

Echantillons	C-1s				N-1s		O-1s		Ti-2p		S-2p					
	C=C	C-O	C=O	C_{1s}	N_{1s}	N_{1s}	$O^{2-}Ti^{4+}$	- O-H	$Ti_{2p3/2}$	$Ti_{2p1/2}$	Comp.1-$S_{2p3/2}$	Comp.1-$S_{2p1/2}$	Comp.2-$S_{2p3/2}$	Comp.2-$S_{2p1/2}$	Comp.3-$S_{2p3/2}$	Comp.3-$S_{2p1/2}$
	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV	eV
$PEI(TiO_2/FLG)_{50}$	284,6	286,3	288,3		399,6	401,8	529,7	531,3	458,5	464,2	-	-	-	-	-	-
$PEI(TiO_2/PDDA)_{50}$	284,6	286,1	288,2		399,6	402,5	529,4	531,0	458,4	464,1	-	-	-	-	-	-
TiO_2-TBAOH	**284,6**	**286,0**	**288,3**		**-**	**401,9**	**529,2**	**531,0**	**458,0**	**463,7**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**
TiO_2 - P25 sans traitement	284,6	286,0	288,6		-	400,3	529,8	531,2	458,6	464,3	-	-	-	-	-	-
$PEI(TiO_2/PDDA)_{10}$-P	284,6	286,3	288,6	-	399,7	401,6	529,8	531,5	458,7	464,3	168,3	169,5	-	-	-	-
$PEI(TiO_2/PDDA)_{20}$-P	284,6	286,3	288,3	281,7	399,3	401,5	529,5	531,4	-	-	167,9	169,1	-	-	-	-
$PEI(TiO_2/PDDA)_{30}$-P	284,6	286,2	288,56	-	400,1	401,8	529,8	531,5	458,7	464,4	168,2	169,5	-	-	-	-
$PEI(TiO_2/PDDA)_{50}$-P	284,6	286,1	288,4	-	399,6	401,6	529,6	531,4	458,5	464,1	168,0	169,3	-	-	-	-
$PEI(TiO_2/PDDA)_{75}$-P	284,6	286,0	288,4	-	399,6	401,7	529,7	531,5	458,4	464,1	168,1	169,3	-	-	-	-
$PEI(TiO_2/PDDA)_{100}$-P	284,6	286,3	288,7	-	399,7	401,8	529,8	531,5	458,7	464,3	168,3	169,6	-	-	-	-
$PEI(TiO_2/FLG)_{10}$-P	284,6	286,2	288,5	-	399,9	401,6	529,7	531,7	458,7	464,4	168,1	169,3	166,0	167,2	164,0	165,3
$PEI(TiO_2/FLG)_{20}$-P	284,6	286,2	288,6	282,5	399,8	401,6	529,9	531,9	458,9	464,5	168,4	169,6	165,9	167,2	163,5	164,8
$PEI(TiO_2/FLG)_{30}$-P	284,6	286,2	288,7	-	399,9	401,7	529,9	531,6	458,8	464,5	168,4	169,6	166,0	167,2	163,2	164,5
$PEI(TiO_2/FLG)_{50}$-P	284,6	286,1	288,7	-	399,3	401,6	529,9	531,6	458,7	464,4	168,2	169,5	166,2	167,4	163,5	164,8
$PEI(TiO_2/FLG)_{75}$-P	284,6	285,9	288,6	-	399,5	401,6	529,9	531,5	458,7	464,4	168,3	169,5	166,0	167,3	163,8	165,0
$PEI(TiO_2/FLG)_{100}$-P	284,6	286,2	288,7	-	399,8	401,6	529,9	531,5	458,8	464,4	168,3	169,5	166,0	167,3	163,7	165,0

Tableau B : Mesures issues de spectres XPS : énergies de liaisons (en eV) des pics déconvolués correspondants aux différentes contributions des échantillons de référence (TiO_2 - P25 poudre avant et après mise en œuvre de la suspension), des films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ avant tests photocatalytiques (n = 50 LP) et après tests photocatalytiques (n = 10, 20, 30, 50, 75, 100 LP) et de films LbL $PEI(TiO_2/FLG)_n$ avant tests photocatalytiques (n = 50 LP) et après tests photocatalytiques (n = 10, 20, 30, 50, 75, 100 LP).). Il y a une tolérance de 0,3 eV sur ces valeurs.

Annexe 12 : Courbes de régénération

Les mesures de la conversion de DES (%) des films PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ sous illumination UV-A sont présentées en **Figure Y**. Ces courbes sont mentionnées dans le **Chap. III**, section **4.1**, page **151** et section **4.3**, page **152**.

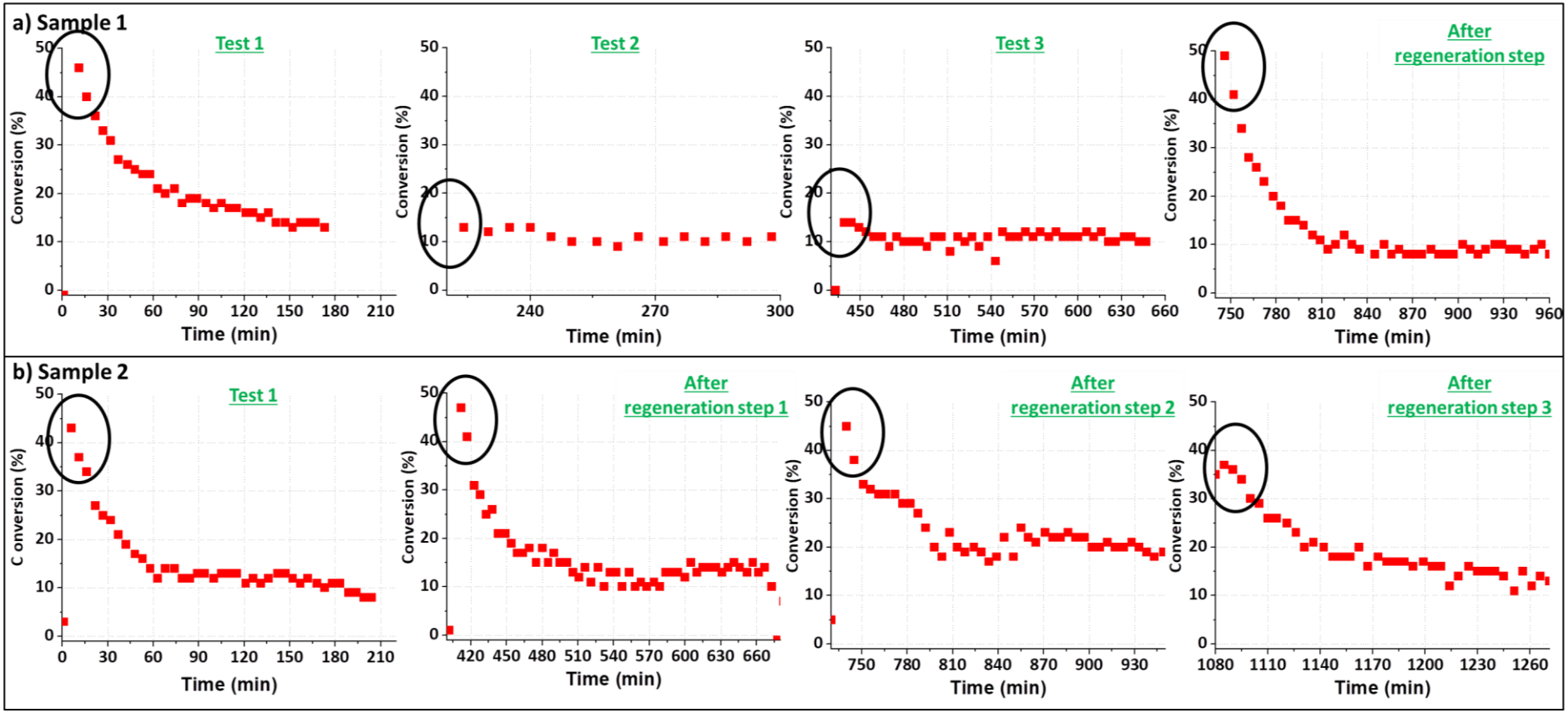


Figure Y : Conversion résultant des tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 mL·min^{-1}, 50% RH, C_0 ≈ 500 ppm) sous illumination UV-A pour de films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_{10}$ répété 2 fois, en **a)** et **b)**.

Annexe 13 : Suivis ellipsométriques complémentaires des couches de renforcement

Les mesures d'éllipsométrie complémentaires prises lors de l'élaboration des films de renforcement sont présetées en **Figure Z**. Ces courbes sont mentionnées dans le **Chap. IV**, section **5.2.2**, page **181**.

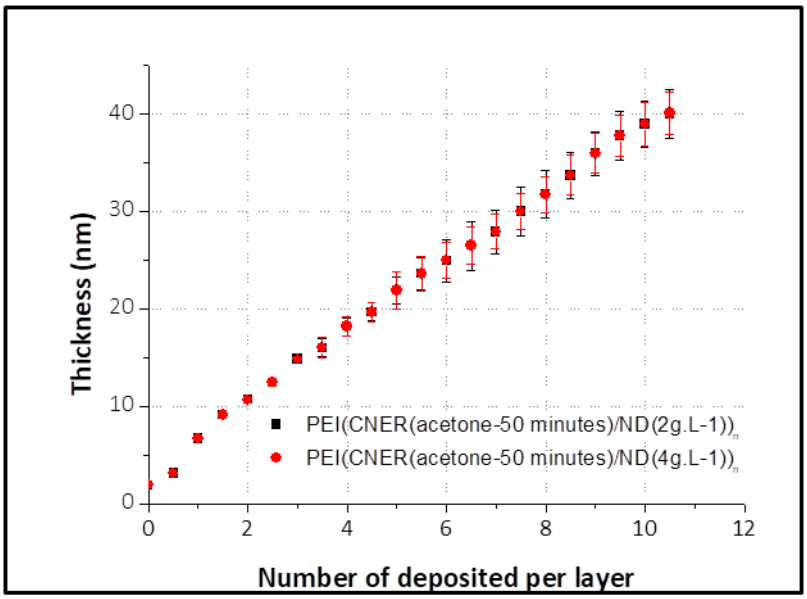


Figure Z : Evolution de l'épaisseur des films mesurée par ellipsométrie pour des films PEI(CNER/ND)$_n$, en fonction de la concentration en ND.

Annexe 14 : ATG

Des mesures ATG ont été réalisées après tests photocatalytiques comme caractérisation complémentaire pour déterminer, par suivi de perte de masse, la quantité de soufre déposée. Ces résultats sont mentionnées dans le **Chap. III**, section **3.3.3**, page **144**.

La première série de tests a été effectuée sur des films LbL construits sur wafer de silicium découpés afin de pouvoir être déposés dans la nacelle ATG. Toutefois, la masse du wafer était très largement supérieure à celle du film et des quantités de TiO_2 déposées, une perte de masse négligeable a été observée, ne pouvant conduire à aucune conclusion quant à la quantification des espèces. Une deuxième série de tests a ainsi été effectuée sur des films LbL construits sur lamelles de quartz. Là encore, aucun résultat fiable n'a pu être obtenu. Finalement, afin de pouvoir obtenir des résultats concluant, nous avons dû gratter la surface des films LbL afin de récupérer une poudre sur laquelle les mesures ATG ont été menées. Les résultats sont présentés en **Figure AA**.

La première observation repose sur les références (**Figure a** et **b**). Il y a tout d'abord une différence visible entre TiO_2 - P25 n'ayant subi aucun traitement de mise en suspension et celui mis en suspension avec l'aide de TBAOH. Cette différence est due à la présence de TBAOH dans la suspension. En ce qui concerne le FLG en suspension (utilisé pour la réalisation des films), la suspension semble être majoritairement composée de molécules exfoliantes PMA. Ceci ne veut pas dire qu'il n'y a pas de graphène au sein des films, car le graphène est beaucoup moins dense que PMA : une faible différence de masse en graphène peut conduire à une présence importante en volume. En comparant les poudres avant et après tests photocatalytiques durant 4 heures, des pertes de masse différentes sont révélées. Les températures de dégradation des différents composés des films LbL PEI(TiO_2/PDDA)$_n$ et PEI(TiO_2/FLG)$_n$ sont décalées vers des valeurs plus importantes suite aux tests photocatalytiques, **sans doute dû à la présence de composés soufrés**. Toutefois, les quantités de matières sont trop faibles pour conduire à une quantification optimale par cette technique.

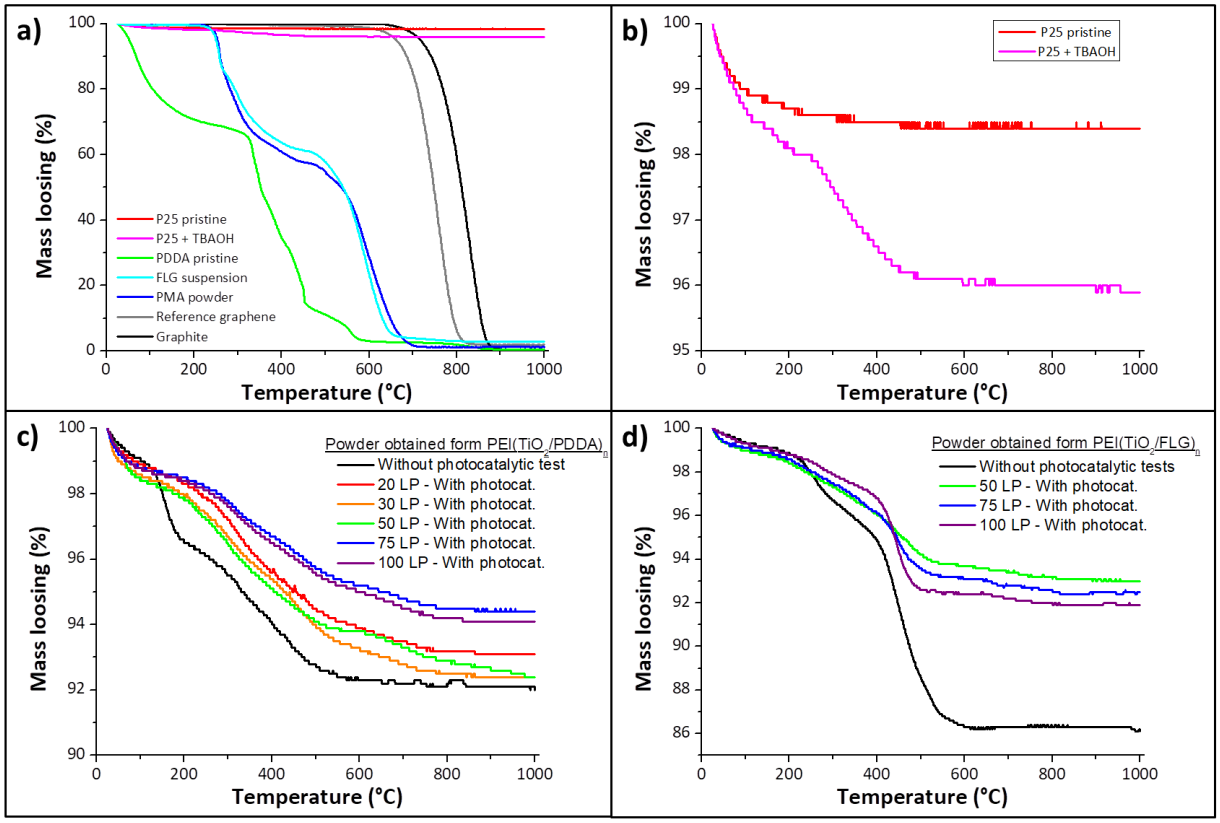


Figure AA : Mesures d'ATG prises sur **a)** les références seules, à savoir la poudre TiO_2 - P25 n'ayant subi aucun traitement, la poudre issue d'un dépôt réalisé par drop-casting de la suspension de TiO_2 ayant subi les traitements de préparation (22 $g \cdot L^{-1}$, pH=10,3 ajusté avec TBAOH) et gratté, le PDDA, la poudre issue d'un dépôt réalisé par drop-casting de la suspension de FLG et gratté, la molécule PMA utilisée pour réaliser les suspensions de FLG (poudre), du graphène expansé et du graphite ; avec un **b)** focus sur les deux références de P25 (avant et après traitement pour réaliser la suspension) ; **c)** la poudre issue de films LbL $PEI(TiO_2/PDDA)_n$ avant tests photocatalytiques et après tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 $mL \cdot min^{-1}$, 50% RH, $C_0 \approx 500$ ppm) sous illumination UV-A (48 $W \cdot m^{-2}$) pendant environ 4h ; **d)** la poudre issue de films LbL $PEI(TiO_2/FLG)_n$ avant tests photocatalytiques et après tests photocatalytiques vis-à-vis de la photo-oxydation du DES (8,9 $mL \cdot min^{-1}$, 50% RH, $C_0 \approx 500$ ppm) sous illumination UV-A (48 $W \cdot m^{-2}$) pendant environ 4h.

Bibliographie

1 Dorandeu, F. 100-Years Anniversary of Sulfur Mustard Military Grand Debut – Has Research Improved Medical Management of Casualties? *The 2nd International Conference CBRNE - Research & Innovation* **Lyon, France** (May 29th - June 1st, 2017).

2 OIAC. <https://www.opcw.org/fr/fr/> (

3 OIAC. Rapport de l'OIAC sur la mise en œuvre de la Convention sur l'interdiction de la mise au point, de la fabrication, du stockage et de l'emploi des armes chimiques et sur leur destruction en 2013. (2014).

4 OIAC. Élimination des armes chimiques et des installations de fabrication d'armes chimiques. (2016).

5 First_responders_and_industials. *The 2nd International Conference CBRNE - Research & Innovation* **Lyon, France** (May 29th - June 1st, 2017).

6 Bruguiere, J.-L. Legal aspects. *The 2nd International Conference CBRNE - Research & Innovation* **Lyon, France** (May 29th - June 1st, 2017).

7 OIAC. (1992).

8 Verdaguer, M., Fournier, J., Tabet, J.-C., Marquet, A. & Lattes, A. Le dossier : Les armes chimiques et l'OIAC, prix nobel de la paix 2013. *L'Actualité Chimique* **391** (2004).

9 Sun, Y. & Ong, K. Y. *Detection Technologies for Chemical Warfare Agents and Toxic Vapors*. (CRC Press, 2004).

10 Bartelt-Hunt, S. L., Knappe, D. R. U. & Barlaz, M. A. A Review of Chemical Warfare Agent Simulants for the Study of Environmental Behavior. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **38**, 112-136, doi:10.1080/10643380701643650 (2008).

11 Sengele, A. *Décontamination et dépollution par photocatalyse : réalisation d'un dispositif d'élimination d'agents chimiques toxiques et de polluants dans l'air et dans l'eau*, (2015).

12 Maibach, H. Mechanisms of skin decontamination. *The 2nd International Conference CBRNE - Research & Innovation* **Lyon, France** (May 29th - June 1st, 2017).

13 Mullot, J.-U. *et al.* Evaluating performances of materials and procedures by using CWA simulants. *The 2nd International Conference CBRNE - Research & Innovation* **Lyon, France** (May 29th - June 1st, 2017).

14 Li, H. *et al.* Soil biotransformation of thiodiglycol, the hydrolysis product of mustard gas: understanding the factors governing remediation of mustard gas contaminated soil. *Biodegradation* **24**, 125-135, doi:10.1007/s10532-012-9564-7 (2013).

15 Medvedeva, N., Polyak, Y., Kuzikova, I., Orlova, O. & Zharikov, G. The effect of mustard gas on the biological activity of soil. *Environmental Research* **106**, 289-295, doi:https://doi.org/10.1016/j.envres.2007.04.003 (2008).

16 Brillas, E. & Martínez-Huitle, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental* **166–167**, 603-643, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016 (2015).

17 Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical reviews* **95**, 69-96, doi:10.1021/cr00033a004 (1995).

18 Herrmann, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in Catalysis* **34**, 49-65, doi:10.1007/s11244-005-3788-2 (2005).

19 Sengele, A. *et al.* Ta-doped TiO2 as photocatalyst for UV-A activated elimination of chemical warfare agent simulant. *Journal of Catalysis* **334**, 129-141, doi:https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.11.004 (2016).

20 Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J. J. & Zhao, R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment* **43**, 2229-2246, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.034 (2009).

21 Štengl, V. *et al.* Reaction of sulfur mustard gas, soman and agent VX with nanosized anatase TiO2 and ferrihydrite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **80**, 754-758, doi:10.1002/jctb.1218 (2005).

22 Neaţu, Ş. *et al.* M/TiO2/SiO2 (M=Fe, Mn, and V) catalysts in photo-decomposition of sulfur mustard. *Applied Catalysis B: Environmental* **91**, 546-553, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.026 (2009).

23 Cojocaru, B. *et al.* Synergism of activated carbon and undoped and nitrogen-doped TiO2 in the photocatalytic degradation of the chemical warfare agents soman, VX, and yperite. *ChemSusChem* **2**, 427-436, doi:10.1002/cssc.200800246 (2009).

24 Prasad, G. K. *et al.* Sun light assisted photocatalytic decontamination of sulfur mustard using ZnO nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **349**, 55-62, doi:https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.08.018 (2011).

25 Stengl, V., Grygar, T. M., Oplustil, F. & Nemec, T. Ge4+ doped TiO2 for stoichiometric degradation of warfare agents. *Journal of hazardous materials* **227-228**, 62-67, doi:10.1016/j.jhazmat.2012.05.007 (2012).

26 Ramacharyulu, P. V. R. K., Prasad, G. K., Ganesan, K. & Singh, B. Photocatalytic decontamination of sulfur mustard using titania nanomaterials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **353-354**, 132-137, doi:https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.11.016 (2012).

27 Naseri, M. T., Sarabadani, M., Ashrafi, D., Saeidian, H. & Babri, M. Photoassisted and photocatalytic degradation of sulfur mustard using TiO2 nanoparticles and polyoxometalates. *Environmental Science and Pollution Research* **20**, 907-916, doi:10.1007/s11356-012-0997-7 (2013).

28 Zuo, G.-M., Cheng, Z.-X., Li, G.-W., Shi, W.-P. & Miao, T. Study on photolytic and photocatalytic decontamination of air polluted by chemical warfare agents (CWAs). *Chemical Engineering Journal* **128**, 135-140, doi:10.1016/j.cej.2006.10.006 (2007).

29 Lu, A. X. *et al.* MOFabric: Electrospun Nanofiber Mats from PVDF/UiO-66-NH2 for Chemical Protection and Decontamination. *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**, 13632-13636, doi:10.1021/acsami.7b01621 (2017).

30 Rajagopalan, S., Koper, O., Decker, S. & Klabunde, K. J. Nanocrystalline Metal Oxides as Destructive Adsorbents for Organophosphorus Compounds at Ambient Temperatures. *Chemistry – A European Journal* **8**, 2602-2607, doi:10.1002/1521-3765(20020603)8:11<2602::AID-CHEM2602>3.0.CO;2-3 (2002).

31 Montgomery, J. H. *Groundwater Chemicals Desk Reference, Fourth Edition*. 4th edn, (2007).

32 Martel, B. & Cassidy, K. *Chemical Risk Analysis: A Practical Handbook*. (Taylor & Francis, 2000).

33 Guillard, C. *et al.* Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO2. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **158**, 27-36, doi:https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00016-9 (2003).

34 Khuzwayo, Z. & Chirwa, E. M. N. The impact of alkali metal halide electron donor complexes in the photocatalytic degradation of pentachlorophenol. *Journal of hazardous materials* **321**, 424-431, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.069 (2017).

35 Yang, S.-y., Chen, Y.-x., Lou, L.-p. & Wu, X.-n. Involvement of chloride anion in photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences-Amsterdam* **17**, 761-765 (2005).

36 Biswas, A. *et al.* Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Advances in Colloid and Interface Science* **170**, 2-27, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2011.11.001 (2012).

37 Sepeur, S. *Nanotechnology: Technical Basics and Applications*. (Vincentz Network, 2008).

38 INRS. Nanomatériaux, Nanoparticlues. *http://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/terminologie-definition.html* (31.07.2017).

39 Maccioni, M., Orgiu, E., Cosseddu, P., Locci, S. & Bonfiglio, A. Towards the textile transistor: Assembly and characterization of an organic field effect transistor with a cylindrical geometry. *Applied Physics Letters* **89**, 143515, doi:10.1063/1.2357030 (2006).

40 Choy, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science* **48**, 57-170, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00009-3 (2003).

41 Bozzi, A., Yuranova, T. & Kiwi, J. Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO2-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **172**, 27-34, doi:https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.11.010 (2005).

42 Bessekhouad, Y., Robert, D. & Weber, J. V. Preparation of TiO2 nanoparticles by Sol-Gel route. *International Journal of Photoenergy* **5**, 153-158, doi:10.1155/s1110662x03000278 (2003).

43 Liu, X., Chu, P. K. & Ding, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **47**, 49-121, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001 (2004).

44 Hench, L. L. & West, J. K. The sol-gel process. *Chemical Reviews* **90**, 33-72, doi:10.1021/cr00099a003 (1990).

45 Livage, J. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids* **145**, 11-19, doi:https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80422-3 (1992).

46 Pakdel, E., Daoud, W. A. & Wang, X. Assimilating the photo-induced functions of TiO2-based compounds in textiles: emphasis on the sol-gel process. *Textile Research Journal* **85**, 1404-1428, doi:doi:10.1177/0040517514551462 (2015).

47 Matsuda, A., Kotani, Y., Kogure, T., Tatsumisago, M. & Minami, T. Transparent Anatase Nanocomposite Films by the Sol–Gel Process at Low Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society* **83**, 229-231, doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01178.x (2000).

48 Mishra, A. & Butola, B. S. Deposition of Ag doped TiO2 on cotton fabric for wash durable UV protective and antibacterial properties at very low silver concentration. *Cellulose* **24**, 3555-3571, doi:10.1007/s10570-017-1352-4 (2017).

49 Li, D. & Xia, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Advanced materials* **16**, 1151-1170, doi:10.1002/adma.200400719 (2004).

50 Li, D. & Xia, Y. Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning. *Nano Letters* **4**, 933-938, doi:10.1021/nl049590f (2004).

51 Mirjalili, M. & Zohoori, S. Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry. *Journal of Nanostructure in Chemistry* **6**, 207-213, doi:10.1007/s40097-016-0189-y (2016).

52 Wang, D. *et al.* Self-Assembled TiO2–Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion. *ACS Nano* **3**, 907-914, doi:10.1021/nn900150y (2009).

53 Vigier-Carrière, C. *et al.* Bioactive Seed Layer for Surface-Confined Self-Assembly of Peptides. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 10198-10201, doi:10.1002/anie.201504761 (2015).

54 Blodgett, K. B. MONOMOLECULAR FILMS OF FATTY ACIDS ON GLASS. *Journal of the American Chemical Society* **56**, 495-495, doi:10.1021/ja01317a513 (1934).

55 Blodgett, K. B. & Langmuir, I. Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties. *Physical Review* **51**, 964-982 (1937).

56 Corkery, R. W. Langmuir−Blodgett (L−B) Multilayer Films. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **13**, 3591-3594, doi:10.1021/la9701743 (1997).

57 Wang, M., Zhao, J., Wang, X., Liu, A. & Gleason, K. K. Recent progress on submicron gas-selective polymeric membranes. *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 8860-8886, doi:10.1039/C7TA01862B (2017).

58 Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **277**, 1232 (1997).

59 Mateos, A. J., Cain, A. A. & Grunlan, J. C. Large-Scale Continuous Immersion System for Layer-by-Layer Deposition of Flame Retardant and Conductive Nanocoatings on Fabric. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53**, 6409-6416, doi:10.1021/ie500122u (2014).

60 Decher, G. & Hong, J.-D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **46**, 321-327, doi:10.1002/masy.19910460145 (1991).

61 Decher, G. & Schlenoff, J. B. *Multilayer Thin Films : Sequential Assembly of Nanocomposite Materials, 2nd Edition*. 2nd edn, (John Wiley & Sons, 2012).

62 Ladam, G. *et al.* In Situ Determination of the Structural Properties of Initially Deposited Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **16**, 1249-1255, doi:10.1021/la990650k (2000).

63 Qureshi, S. S., Zheng, Z., Sarwar, M. I., Félix, O. & Decher, G. Nanoprotective Layer-by-Layer Coatings with Epoxy Components for Enhancing Abrasion Resistance: Toward Robust Multimaterial Nanoscale Films. *ACS Nano* **7**, 9336-9344, doi:10.1021/nn4040298 (2013).

64 Such, G. K., Quinn, J. F., Quinn, A., Tjipto, E. & Caruso, F. Assembly of Ultrathin Polymer Multilayer Films by Click Chemistry. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 9318-9319, doi:10.1021/ja063043+ (2006).

65 Zhang, X., Chen, H. & Zhang, H. Layer-by-layer assembly: from conventional to unconventional methods. *Chemical communications*, 1395-1405, doi:10.1039/B615590A (2007).

66 Bourdillon, C., Demaille, C., Moiroux, J. & Saveant, J.-M. Step-by-Step Immunological Construction of a Fully Active Multilayer Enzyme Electrode. *Journal of the American Chemical Society* **116**, 10328-10329, doi:10.1021/ja00101a074 (1994).

67 Seyrek, E. & Decher, G. Layer-by-Layer Assembly of Multifunctional Hybrid Materials and Nanoscale Devices. 159-185, doi:10.1016/b978-0-444-53349-4.00182-5 (2012).

68 Zhang, H., Wang, Z., Zhang, Y. & Zhang, X. Hydrogen-Bonding-Directed Layer-by-Layer Assembly of Poly(4-vinylpyridine) and Poly(4-vinylphenol): Effect of Solvent Composition on Multilayer Buildup. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **20**, 9366-9370, doi:10.1021/la048685u (2004).

69 Johnston, A. P. R., Read, E. S. & Caruso, F. DNA Multilayer Films on Planar and Colloidal Supports: Sequential Assembly of Like-Charged Polyelectrolytes. *Nano Letters* **5**, 953-956, doi:10.1021/nl050608b (2005).

70 Shimazaki, Y., Mitsuishi, M., Ito, S. & Yamamoto, M. Preparation of the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Film Based on the Charge-Transfer Interaction. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **13**, 1385-1387, doi:10.1021/la9609579 (1997).

71 Seyrek, E. & Decher, G. i. Layer-by-layer assembly of multifunctional hybrid materials and nanoscale devices. (2012).

72 Steitz, R., Jaeger, W. & Klitzing, R. v. Influence of Charge Density and Ionic Strength on the Multilayer Formation of Strong Polyelectrolytes. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **17**, 4471-4474, doi:10.1021/la010168d (2001).

73 Dubas, S. T. & Schlenoff, J. B. Factors Controlling the Growth of Polyelectrolyte Multilayers. *Macromolecules* **32**, 8153-8160, doi:10.1021/ma981927a (1999).

74 Voigt, U., Jaeger, W., Findenegg, G. H. & Klitzing, R. v. Charge Effects on the Formation of Multilayers Containing Strong Polyelectrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 5273-5280, doi:10.1021/jp0256488 (2003).

75 Dodoo, S., Steitz, R., Laschewsky, A. & von Klitzing, R. Effect of ionic strength and type of ions on the structure of water swollen polyelectrolyte multilayers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 10318-10325, doi:10.1039/C0CP01357A (2011).

76 Salomäki, M., Tervasmäki, P., Areva, S. & Kankare, J. The Hofmeister Anion Effect and the Growth of Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **20**, 3679-3683, doi:10.1021/la036328y (2004).

77 Hofmeister, F. Zur lehre von der wirkung der salze. *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie* **25**, 1-30 (1888).

78 Lee, D., Omolade, D., Cohen, R. E. & Rubner, M. F. pH-Dependent Structure and Properties of TiO2/SiO2 Nanoparticle Multilayer Thin Films. *Chemistry of Materials* **19**, 1427-1433, doi:10.1021/cm070111y (2007).

79 Shiratori, S. S. & Rubner, M. F. pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes. *Macromolecules* **33**, 4213-4219, doi:10.1021/ma991645q (2000).

80 de Villiers, M. M., Otto, D. P., Strydom, S. J. & Lvov, Y. M. Introduction to nanocoatings produced by layer-by-layer (LbL) self-assembly. *Advanced Drug Delivery Reviews* **63**, 701-715, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2011.05.011 (2011).

81 Salomäki, M., Vinokurov, I. A. & Kankare, J. Effect of Temperature on the Buildup of Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **21**, 11232-11240, doi:10.1021/la051600k (2005).

82 Richardson, J. J., Björnmalm, M. & Caruso, F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. *Science* **348**, doi:10.1126/science.aaa2491 (2015).

83 Twardoch, M. *Layer-by-layer modification of textiles : development of self-decontaminating functionalized textiles*, (2016).

84 Kim, J.-H., Fujita, S. & Shiratori, S. Fabrication and characterization of TiO2 thin film prepared by a layer-by-layer self-assembly method. *Thin Solid Films* **499**, 83-89, doi:10.1016/j.tsf.2005.07.001 (2006).

85 Saini, G. *et al.* Core−Shell Diamond as a Support for Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry* **82**, 4448-4456, doi:10.1021/ac1002068 (2010).

86 Lee, G. S., Lee, Y.-J. & Yoon, K. B. Layer-by-Layer Assembly of Zeolite Crystals on Glass with Polyelectrolytes as Ionic Linkers. *Journal of the American Chemical Society* **123**, 9769-9779, doi:10.1021/ja010517q (2001).

87 Li, Y.-C. *et al.* Flame Retardant Behavior of Polyelectrolyte−Clay Thin Film Assemblies on Cotton Fabric. *ACS Nano* **4**, 3325-3337, doi:10.1021/nn100467e (2010).

88 Zhu, J., Cao, Y. & He, J. Facile fabrication of transparent, broadband photoresponse, self-cleaning multifunctional graphene-TiO2 hybrid films. *Journal of colloid and interface science* **420**, 119-126, doi:10.1016/j.jcis.2014.01.015 (2014).

89 Blell, R. *et al.* Generating in-Plane Orientational Order in Multilayer Films Prepared by Spray-Assisted Layer-by-Layer Assembly. *ACS Nano* **11**, 84-94, doi:10.1021/acsnano.6b04191 (2017).

90 Hu, H., Pauly, M., Felix, O. & Decher, G. Spray-assisted alignment of Layer-by-Layer assembled silver nanowires: a general approach for the preparation of highly anisotropic nano-composite films. *Nanoscale* **9**, 1307-1314, doi:10.1039/C6NR08045F (2017).

91 Kumar, B., Feller, J. F., Castro, M. & Lu, J. Conductive bio-Polymer nano-Composites (CPC): chitosan-carbon nanotube transducers assembled via spray layer-by-layer for volatile organic compound sensing. *Talanta* **81**, 908-915, doi:10.1016/j.talanta.2010.01.036 (2010).

92 Decher, G., Lehr, B., Lowack, K., Lvov, Y. & Schmitt, J. New nanocomposite films for biosensors: layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolytes, proteins or DNA. *Biosensors and Bioelectronics* **9**, 677-684, doi:https://doi.org/10.1016/0956-5663(94)80065-0 (1994).

93 Lvov, Y. *et al.* Successive Deposition of Alternate Layers of Polyelectrolytes and a Charged Virus. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **10**, 4232-4236, doi:10.1021/la00023a052 (1994).

94 Truong-Phuoc, L. *et al.* Layer-by-Layer Photocatalytic Assembly for Solar Light-Activated Self-Decontaminating Textiles. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 34438-34445, doi:10.1021/acsami.6b12585 (2016).

95 Dotzauer, D. M., Dai, J., Sun, L. & Bruening, M. L. Catalytic Membranes Prepared Using Layer-by-Layer Adsorption of Polyelectrolyte/Metal Nanoparticle Films in Porous Supports. *Nano Letters* **6**, 2268-2272, doi:10.1021/nl061700q (2006).

96 Rouster, P. *Layer-by-Layer modification of nanofiltration membranes : development of a regenerable separation layer*, (2015).

97 KAWAKAMI, E. G., Kolb, W. B. & VAN, L. H. B. (Google Patents, 2017).

98 Li, Y. C. *et al.* Intumescent all-polymer multilayer nanocoating capable of extinguishing flame on fabric. *Advanced materials* **23**, 3926-3931, doi:10.1002/adma.201101871 (2011).

99 Lee, J., Ryu, J. & Youn, H. J. Conductive paper through LbL multilayering with conductive polymer: dominant factors to increase electrical conductivity. *Cellulose* **19**, 2153-2164, doi:10.1007/s10570-012-9781-6 (2012).

100 Liu, X. *et al.* Multilayer Edible Fresh–keeping Films' Characterization and Their Preservation Effect. *ChemistrySelect* **1**, 3607-3611, doi:10.1002/slct.201600694 (2016).

101 Qiu, Y., Winterton, L. C. & Lally, J. M. (Google Patents, 2007).

102 Caruso, F., Caruso, R. A. & Möhwald, H. Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating. *Science* **282**, 1111-1114, doi:10.1126/science.282.5391.1111 (1998).

103 Liu, J., Wang, Q., Fan, X. R., Sun, X. J. & Huang, P. H. Layer-by-Layer Self-Assembly Immobilization of Catalases on Wool Fabrics. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **169**, 2212-2222, doi:10.1007/s12010-013-0093-6 (2013).

104 Dubas, S. T., Chutchawalkulchai, E., Egkasit, S., Iamsamai, C. & Potiyaraj, P. Deposition of Polyelectrolyte Multilayers to Improve the Color Fastness of Silk. *Textile Research Journal* **77**, 437-441, doi:10.1177/0040517507071969 (2007).

105 Dubas, S. T., Limsavarn, L., Iamsamai, C. & Potiyaraj, P. Assembly of polyelectrolyte multilayers on nylon fibers. *Journal of Applied Polymer Science* **101**, 3286-3290, doi:10.1002/app.23826 (2006).

106 Grandcolas, M. *et al.* Self-decontaminating layer-by-layer functionalized textiles based on WO3-modified titanate nanotubes. Application to the solar photocatalytic removal of chemical warfare agents. *Applied Catalysis A: General* **391**, 455-467, doi:10.1016/j.apcata.2010.05.028 (2011).

107 Kevin, H., Mariana, R. & Juan, H. Layer-by-layer deposition of polyelectrolyte nanolayers on natural fibres: cotton. *Nanotechnology* **16**, S422 (2005).

108 Kato, S.-i. & Masuo, F. Titanium dioxide-photocatalyzed oxidation. I. *Titanium dioxide photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralin, Kogyo Kagaku Zasshi* **67**, 1136-1140 (1964).

109 Binding D. & F., S. Homogeneous Photocatalysis by Organic Dyes in the Liquid Phase. *Nature* **227**, 832-833, doi:10.1038/227832a0
(1970).

110 Steinbach, F. Photosensitized Oxidation of Carbon Monoxide on Semi-conductors supported on Silver. *Nature* **215**, 152, doi:10.1038/215152a0 (1967).

111 Tanaka, K. & Blyholder, G. Photocatalytic reaction on zinc oxide. II. Oxidation of carbon monoxide with nitrous oxide and oxygen. *The Journal of Physical Chemistry* **76**, 1807-1814, doi:10.1021/j100657a003 (1972).

112 Marinangeli, R. E. & Ollis, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis with optical fibers: I. Isolated single fiber. *AIChE Journal* **23**, 415-426, doi:10.1002/aic.690230403 (1977).

113 Bickley, R. I. & Stone, F. S. Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces: I. Photoadsorption of oxygen. *Journal of Catalysis* **31**, 389-397, doi:https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90310-2 (1973).

114 Wolkenstein, T. in *Advances in Catalysis* Vol. 23 (eds D. D. Eley, Herman Pines, & Paul B. Weisz) 157-208 (Academic Press, 1973).

115 Herrmann, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* **53**, 115-129, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8 (1999).

116 Pichat, P., Herrmann, J. M., Disdier, J. & Mozzanega, M. N. Photocatalytic oxidation of propene over various oxides at 320 K. Selectivity. *The Journal of Physical Chemistry* **83**, 3122-3126, doi:10.1021/j100487a012 (1979).

117 Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37-38 (1972).

118 Dong, Y., Tang, D. & Li, C. Photocatalytic oxidation of methyl orange in water phase by immobilized TiO2-carbon nanotube nanocomposite photocatalyst. *Applied Surface Science* **296**, 1-7, doi:10.1016/j.apsusc.2013.12.128 (2014).

119 Méndez-Medrano, M. G. *et al.* Surface Modification of TiO2 with Au Nanoclusters for Efficient Water Treatment and Hydrogen Generation under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 25010-25022, doi:10.1021/acs.jpcc.6b06854 (2016).

120 Vorontsov, A. V., Besov, A. S. & Parmon, V. N. Fast purification of air from diethyl sulfide with nanosized TiO2 aerosol. *Applied Catalysis B: Environmental* **129**, 318-324, doi:10.1016/j.apcatb.2012.09.019 (2013).

121 Carré, G. *et al.* Antibacterial textiles functionalized by layer-by-layer assembly of polyelectrolytes and TiO2photocatalyst. *RSC Adv.* **5**, 38859-38867, doi:10.1039/c5ra05541e (2015).

122 Mengyue, Z., Shifu, C. & Yaowu, T. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using thin films of TiO2. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **64**, 339-344, doi:10.1002/jctb.280640405 (1995).

123 Priya, D. N., Modak, J. M., Trebse, P., Zabar, R. & Raichur, A. M. Photocatalytic degradation of dimethoate using LbL fabricated TiO2/polymer hybrid films. *Journal of hazardous materials* **195**, 214-222, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.08.030 (2011).

124 Lee, J. A., Nam, Y. S., Rutledge, G. C. & Hammond, P. T. Enhanced Photocatalytic Activity using Layer-by-Layer Electrospun Constructs for Water Remediation. *Advanced Functional Materials* **20**, 2424-2429, doi:10.1002/adfm.201000418 (2010).

125 Yoneyama, H., Yamashita, Y. & Tamura, H. Heterogeneous photocatalytic reduction of dichromate on n-type semiconductor catalysts. *Nature* **282**, 817-818 (1979).

126 Paz, Y., Luo, Z., Rabenberg, L. & Heller, A. Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. *Journal of Materials Research* **10**, 2842-2848, doi:10.1557/JMR.1995.2842 (2011).

127 S. Lacombe, S. *et al.* La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *Actual. Chim.* **308-309**, 79-93 (2007).

128 Bromberg, L., Su, X., Martis, V., Zhang, Y. & Hatton, T. A. Self-Decontaminating Fibrous Materials Reactive toward Chemical Threats. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 17555-17564, doi:10.1021/acsami.6b05241 (2016).

129 Salter, B., Owens, J., Hayn, R., McDonald, R. & Shannon, E. N-chloramide modified Nomex® as a regenerable self-decontaminating material for protection against chemical warfare agents. *Journal of Materials Science* **44**, 2069-2078, doi:10.1007/s10853-008-3114-z (2009).

130 Carp, O., Huisman, C. L. & Reller, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **32**, 33-177, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001 (2004).

131 Kubacka, A., Fernández-García, M. & Colón, G. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chemical reviews* **112**, 1555-1614, doi:10.1021/cr100454n (2012).

132 Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. Photocatalysis on TiO2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical reviews* **95**, 735-758, doi:10.1021/cr00035a013 (1995).

133 Alvaro, M. *et al.* Visible-light photocatalytic activity of gold nanoparticles supported on template-synthesized mesoporous titania for the decontamination of the chemical warfare agent Soman. *Applied Catalysis B: Environmental* **99**, 191-197, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.019 (2010).

134 Komano, A. *et al.* Titanium dioxide photocatalytic decomposition of ethyl-S-dimethylaminoethyl methylphosphonothiolate (VX) in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental* **134-135**, 19-25, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.036 (2013).

135 Vorontsov, A. V., Savinov, E. V., Davydov, L. & Smirniotis, P. G. Photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide over TiO2. *Applied Catalysis B: Environmental* **32**, 11-24, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00127-8 (2001).

136 Grandcolas, M., Louvet, A., Keller, N. & Keller, V. Layer-by-layer deposited titanate-based nanotubes for solar photocatalytic removal of chemical warfare agents from textiles. *Angewandte Chemie* **48**, 161-164, doi:10.1002/anie.200802932 (2009).

137 Vorontsov, A. V., Kozlov, D. V., Smirniotis, P. G. & Parmon, V. N. TiO2 Photocatalytic Oxidation: II. Gas-Phase Processes. *Kinet Catal* **46**, 422-436, doi:10.1007/s10975-005-0095-7 (2005).

138 Kiselev, A., Mattson, A., Andersson, M., Palmqvist, A. E. C. & Österlund, L. Adsorption and photocatalytic degradation of diisopropyl fluorophosphate and dimethyl methylphosphonate over dry and wet rutile TiO2. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **184**, 125-134, doi:10.1016/j.jphotochem.2006.04.005 (2006).

139 Trubitsyn, D. A. & Vorontsov, A. V. Molecular and reactive adsorption of dimethyl methylphosphonate over (001) and (100) anatase clusters. *Computational and Theoretical Chemistry* **1020**, 63-71, doi:10.1016/j.comptc.2013.07.031 (2013).

140 Sun, B., Vorontsov, A. V. & Smirniotis, P. G. Parametric studies of diethyl phosphoramidate photocatalytic decomposition over TiO2. *Journal of hazardous materials* **186**, 1147-1153, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.114 (2011).

141 Kolinko, P. A. & Kozlov, D. V. Photocatalytic Oxidation of Tabun Simulant-Diethyl Cyanophosphate: FTIR in Situ Investigation. *Environmental Science & Technology* **42**, 4350-4355, doi:10.1021/es7021818 (2008).

142 Panayotov, D., Kondratyuk, P. & Yates, J. T. Photooxidation of a Mustard Gas Simulant over TiO2−SiO2 Mixed-Oxide Photocatalyst: Site Poisoning by Oxidation Products and Reactivation. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **20**, 3674-3678, doi:10.1021/la0303815 (2004).

143 Tamirat, A. G., Rick, J., Dubale, A. A., Su, W.-N. & Hwang, B.-J. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horizons* **1**, 243-267, doi:10.1039/C5NH00098J (2016).

144 Ghosh, S. *et al.* Visible-light active conducting polymer nanostructures with superior photocatalytic activity. *Scientific Reports* **5**, 18002, doi:10.1038/srep18002 https://www.nature.com/articles/srep18002#supplementary-information (2015).

145 Ghosh, S. *et al.* Conducting polymer nanostructures for photocatalysis under visible light. *Nature materials* **14**, 505-511, doi:10.1038/nmat4220 http://www.nature.com/nmat/journal/v14/n5/abs/nmat4220.html#supplementary-information (2015).

146 Floresyona, D. *et al.* Highly active poly(3-hexylthiophene) nanostructures for photocatalysis under solar light. *Applied Catalysis B: Environmental* **209**, 23-32, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.069 (2017).

147 O'Regan, B. & Gratzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films. *Nature* **353**, 737-740 (1991).

148 El-Sherbiny, S., Morsy, F., Samir, M. & Fouad, O. A. Synthesis, characterization and application of TiO2 nanopowders as special paper coating pigment. *Applied Nanoscience* **4**, 305-313, doi:10.1007/s13204-013-0196-y (2014).

149 Jiao, Y., Chen, F., Zhao, B., Yang, H. & Zhang, J. Anatase grain loaded brookite nanoflower hybrid with superior photocatalytic activity for organic degradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **402**, 66-71, doi:10.1016/j.colsurfa.2012.03.020 (2012).

150 Landmann, M., Rauls, E. & Schmidt, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO 2. *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 195503 (2012).

151 Samat, M. H., Taib, M. F. M., Hassan, O. H., Yahya, M. Z. A. & Ali, A. M. M. Structural, electronic and optical properties of brookite phase titanium dioxide. *Materials Research Express* **4**, 044003 (2017).

152 Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* **48**, 53-229, doi:https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0 (2003).

153 Bourikas, K., Kordulis, C. & Lycourghiotis, A. Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid–Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts. *Chemical reviews* **114**, 9754-9823, doi:10.1021/cr300230q (2014).

154 Tanaka, K., Capule, M. F. V. & Hisanaga, T. Effect of crystallinity of TiO2 on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters* **187**, 73-76, doi:https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90486-S (1991).

155 Yanagisawa, K. & Ovenstone, J. Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 7781-7787, doi:10.1021/jp990521c (1999).

156 Tian, G., Fu, H., Jing, L. & Tian, C. Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO2 with high crystallinity and large surface area. *Journal of hazardous materials* **161**, 1122-1130, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.065 (2009).

157 Sang, L., Zhao, Y. & Burda, C. TiO2 Nanoparticles as Functional Building Blocks. *Chemical reviews* **114**, 9283-9318, doi:10.1021/cr400629p (2014).

158 Faustini, M. *et al.* Hydrophobic, Antireflective, Self-Cleaning, and Antifogging Sol−Gel Coatings: An Example of Multifunctional Nanostructured Materials for Photovoltaic Cells. *Chemistry of Materials* **22**, 4406-4413, doi:10.1021/cm100937e (2010).

159 Arconada, N. *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO2-anatase thin films prepared by sol–gel. *Applied Catalysis B: Environmental* **86**, 1-7, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.021 (2009).

160 Wang, C.-C. & Ying, J. Y. Sol−Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. *Chemistry of Materials* **11**, 3113-3120, doi:10.1021/cm990180f (1999).

161 Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C. & Livage, J. Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid. *Journal of Non-Crystalline Solids* **89**, 206-216, doi:https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80333-2 (1987).

162 Watanabe, T. *et al.* Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films* **351**, 260-263, doi:https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00205-9 (1999).

163 Carn, F. *et al.* Anatase and Rutile TiO2 Macrocellular Foams: Air–Liquid Foaming Sol–Gel Process Towards Controlling Cell Sizes, Morphologies, and Topologies. *Advanced materials* **17**, 62-66, doi:10.1002/adma.200401080 (2005).

164 Kobayashi, H., Kishimoto, K. & Nakato, Y. Reactions of hydrogen at the interface of palladium-titanium dioxide Schottky diodes as hydrogen sensors, studied by workfunction and electrical characteristic measurements. *Surface Science* **306**, 393-405, doi:https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90080-9 (1994).

165 Sakthivel, S. *et al.* Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO2 catalyst. *Water Research* **38**, 3001-3008, doi:https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.046 (2004).

166 Kim, A. *et al.* CO2 methanation on Ru/TiO2 catalysts: On the effect of mixing anatase and rutile TiO2 supports. *Applied Catalysis B: Environmental* **220**, 615-625, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.058 (2018).

167 Serpone, N., Maruthamuthu, P., Pichat, P., Pelizzetti, E. & Hidaka, H. Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **85**, 247-255, doi:https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)03906-B (1995).

168 Marien, C. B. D., Cottineau, T., Robert, D. & Drogui, P. TiO2 Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat. *Applied Catalysis B: Environmental* **194**, 1-6, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.040 (2016).

169 Lee, K., Mazare, A. & Schmuki, P. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chemical reviews* **114**, 9385-9454, doi:10.1021/cr500061m (2014).

170 Xu, M., Da, P., Wu, H., Zhao, D. & Zheng, G. Controlled Sn-Doping in TiO2 Nanowire Photoanodes with Enhanced Photoelectrochemical Conversion. *Nano Letters* **12**, 1503-1508, doi:10.1021/nl2042968 (2012).

171 Wang, X., Li, Z., Shi, J. & Yu, Y. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanowires, Nanorods, and Nanobelts. *Chemical reviews* **114**, 9346-9384, doi:10.1021/cr400633s (2014).

172 Wang, L. & Sasaki, T. Titanium Oxide Nanosheets: Graphene Analogues with Versatile Functionalities. *Chemical reviews* **114**, 9455-9486, doi:10.1021/cr400627u (2014).

173 Shibata, T., Sakai, N., Fukuda, K., Ebina, Y. & Sasaki, T. Photocatalytic properties of titania nanostructured films fabricated from titania nanosheets. *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 2413-2420, doi:10.1039/B618448K (2007).

174 Serpone, N. Is the Band Gap of Pristine TiO2 Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts? *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 24287-24293, doi:10.1021/jp065659r (2006).

175 Furubayashi, Y. *et al.* A transparent metal: Nb-doped anatase TiO2. *Applied Physics Letters* **86**, 252101, doi:10.1063/1.1949728 (2005).

176 Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H. & Ohwaki, T. Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects. *Chemical reviews* **114**, 9824-9852, doi:10.1021/cr5000738 (2014).

177 Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. & Taga, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science* **293**, 269-271, doi:10.1126/science.1061051 (2001).

178 Yu, J. C. *et al.* Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection on Sulfur-Doped Nanocrystalline Titania. *Environmental Science & Technology* **39**, 1175-1179, doi:10.1021/es035374h (2005).

179 Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H. & Asai, K. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping. *Applied Physics Letters* **81**, 454-456, doi:10.1063/1.1493647 (2002).

180 Aprile, C., Corma, A. & Garcia, H. Enhancement of the photocatalytic activity of TiO2 through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 769-783, doi:10.1039/B712168G (2008).

181 Méndez-Medrano, M. G. *et al.* Surface Modification of TiO2 with Ag Nanoparticles and CuO Nanoclusters for Application in Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 5143-5154, doi:10.1021/acs.jpcc.5b10703 (2016).

182 Keller, V., Bernhardt, P. & Garin, F. Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO2, Pt/TiO2 and WO3/TiO2 catalysts. *Journal of Catalysis* **215**, 129-138, doi:https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00002-2 (2003).

183 Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D. & Abe, R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **216**, 179-182, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024 (2010).

184 Liu, Z. *et al.* Anatase TiO2 Nanoparticles on Rutile TiO2 Nanorods: A Heterogeneous Nanostructure via Layer-by-Layer Assembly. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **23**, 10916-10919, doi:10.1021/la7018023 (2007).

185 Bullard, J. W. & Cima, M. J. Orientation Dependence of the Isoelectric Point of TiO2 (Rutile) Surfaces. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **22**, 10264-10271, doi:10.1021/la061900h (2006).

186 Preočanin, T. & Kallay, N. Point of Zero Charge and Surface Charge Density of TiO2 in Aqueous Electrolyte Solution as Obtained by Potentiometric Mass Titration. *Croatica Chemica Acta* **79**, 95-106 (2006).

187 Krogman, K. C., Zacharia, N. S., Grillo, D. M. & Hammond, P. T. Photocatalytic Layer-by-Layer Coatings for Degradation of Acutely Toxic Agents. *Chemistry of Materials* **20**, 1924-1930, doi:10.1021/cm703096w (2008).

188 Kozlova, E. A., Smirniotis, P. G. & Vorontsov, A. V. Comparative study on photocatalytic oxidation of four organophosphorus simulants of chemical warfare agents in aqueous suspension of titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **162**, 503-511, doi:10.1016/s1010-6030(03)00392-7 (2004).

189 Sun, B., Vorontsov, A. V. & Smirniotis, P. G. Parametric studies of diethyl phosphoramidate photocatalytic decomposition over TiO2. *Journal of hazardous materials* **186**, 1147-1153, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.114 (2011).

190 Nakata, K., Ochiai, T., Murakami, T. & Fujishima, A. Photoenergy conversion with TiO2 photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta* **84**, 103-111, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.035 (2012).

191 Pellegrino, F. *et al.* Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO2 nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental* **216**, 80-87, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.046 (2017).

192 Nunes, B. N. *et al.* Layer-by-layer assembled photocatalysts for environmental remediation and solar energy conversion. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **32**, 1-20, doi:https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.002 (2017).

193 Uğur, Ş. S., Sarıışık, M. & Aktaş, A. H. Nano-TiO2 based multilayer film deposition on cotton fabrics for UV-protection. *Fibers and Polymers* **12**, 190-196, doi:10.1007/s12221-011-0190-5 (2011).

194 Sansiviero, M. T. C., dos Santos, D. S., Job, A. E. & Aroca, R. F. Layer by layer TiO2 thin films and photodegradation of Congo red. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **220**, 20-24, doi:10.1016/j.jphotochem.2011.03.007 (2011).

195 Priya, D. N., Modak, J. M. & Raichur, A. M. LbL Fabricated Poly(Styrene Sulfonate)/TiO2 Multilayer Thin Films for Environmental Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* **1**, 2684-2693, doi:10.1021/am900566n (2009).

196 Patrocinio, A. O. T., Paula, L. F., Paniago, R. M., Freitag, J. & Bahnemann, D. W. Layer-by-Layer TiO2/WO3 Thin Films As Efficient Photocatalytic Self-Cleaning Surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 16859-16866, doi:10.1021/am504269a (2014).

197 Yao, H.-B., Wu, L.-H., Cui, C.-H., Fang, H.-Y. & Yu, S.-H. Direct fabrication of photoconductive patterns on LBL assembled graphene oxide/PDDA/titania hybrid films by photothermal and photocatalytic reduction. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 5190-5195, doi:10.1039/C0JM00094A (2010).

198 Delhaes, P. *Graphite and Precursors*. (Taylor & Francis, 2000).

199 Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature materials* **6**, 183-191 (2007).

200 Leary, R. & Westwood, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO2 photocatalysis. *Carbon* **49**, 741-772, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.010 (2011).

201 *Graphene Flagship Programm*, <http://cordis.europa.eu/fp7/ict/programme/fet/flagship/home_en.html http://graphene-flagship.eu/?page_id=5> (

202 Park, S. & Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology* **4**, 217-224, doi:10.1038/nnano.2009.58 (2009).

203 Allen, M. J., Tung, V. C. & Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical reviews* **110**, 132-145, doi:10.1021/cr900070d (2010).

204 Rao, C. N. R., Matte, H. S. S. R. & Subrahmanyam, K. S. Synthesis and Selected Properties of Graphene and Graphene Mimics. *Accounts of Chemical Research* **46**, 149-159, doi:10.1021/ar300033m (2013).

205 Novoselov, K. S. *et al.* A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192-200 (2012).

206 Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. **4**, 611, doi:10.1038/nphoton.2010.186 (2010).

207 Güneş, F. *et al.* Layer-by-Layer Doping of Few-Layer Graphene Film. *ACS Nano* **4**, 4595-4600, doi:10.1021/nn1008808 (2010).

208 Palma, C.-A. & Samori, P. Blueprinting macromolecular electronics. *Nat Chem* **3**, 431-436 (2011).

209 Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 10451-10453, doi:10.1073/pnas.0502848102 (2005).

210 Ciesielski, A. & Samori, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chemical Society reviews* **43**, 381-398, doi:10.1039/c3cs60217f (2014).

211 Paton, K. R. *et al.* Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature materials* **13**, 624-630, doi:10.1038/nmat3944 (2014).

212 Leon, V. *et al.* Few-layer graphenes from ball-milling of graphite with melamine. *Chemical communications* **47**, 10936-10938, doi:10.1039/C1CC14595A (2011).

213 Yang, Y. *et al.* Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **102**, 1-72, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2015.12.003 (2016).

214 Batzill, M. The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects. *Surface Science Reports* **67**, 83-115, doi:https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.12.001 (2012).

215 Dubey, P. K., Tripathi, P., Tiwari, R. S., Sinha, A. S. K. & Srivastava, O. N. Synthesis of reduced graphene oxide–TiO2 nanoparticle composite systems and its application in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 16282-16292, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.104 (2014).

216 Liu, W.-w., Yan, X.-b. & Xue, Q.-j. Multilayer hybrid films consisting of alternating graphene and titanium dioxide for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry C* **1**, 1413-1422, doi:10.1039/C2TC00563H (2013).

217 Yang, N., Zhai, J., Wang, D., Chen, Y. & Jiang, L. Two-Dimensional Graphene Bridges Enhanced Photoinduced Charge Transport in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **4**, 887-894, doi:10.1021/nn901660v (2010).

218 Yu, S., Yun, H. J., Kim, Y. H. & Yi, J. Carbon-doped TiO2 nanoparticles wrapped with nanographene as a high performance photocatalyst for phenol degradation under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **144**, 893-899, doi:10.1016/j.apcatb.2013.08.030 (2014).

219 Lee, T. *et al.* Layer-by-Layer Assembly for Graphene-Based Multilayer Nanocomposites: Synthesis and Applications. *Chemistry of Materials* **27**, 3785-3796, doi:10.1021/acs.chemmater.5b00491 (2015).

220 Ahn, E. *et al.* Layer-by-Layer Assembly for Graphene-Based Multilayer Nanocomposites: The Field Manual. *Chemistry of Materials* **29**, 69-79, doi:10.1021/acs.chemmater.6b02688 (2017).

221 Xiao, F.-X., Miao, J. & Liu, B. Layer-by-Layer Self-Assembly of CdS Quantum Dots/Graphene Nanosheets Hybrid Films for Photoelectrochemical and Photocatalytic Applications. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 1559-1569, doi:10.1021/ja411651e (2014).

222 Sun, M. C. *et al.* Photocatalytic properties of fresh and pyrolyzed transparent nanocomposite films layer-by-layer fabricated from alternative layers of graphene and titanate nanotube. *Materials Science in Semiconductor Processing* **40**, 954-963, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.092 (2015).

223 Kim, Y.-K., Jang, H. & Kang, K. Facile and controllable fabrication of multifunctional nanohybrid films composed of reduced graphene oxide and titanium dioxide through layer-by-layer assembly. *Thin Solid Films* **636**, 359-366, doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.047 (2017).

224 Gao, Y., Hu, M. & Mi, B. Membrane surface modification with TiO2–graphene oxide for enhanced photocatalytic performance. *Journal of Membrane Science* **455**, 349-356, doi:10.1016/j.memsci.2014.01.011 (2014).

225 Manga, K. K., Zhou, Y., Yan, Y. & Loh, K. P. Multilayer Hybrid Films Consisting of Alternating Graphene and Titania Nanosheets with Ultrafast Electron Transfer and Photoconversion Properties. *Advanced Functional Materials* **19**, 3638-3643, doi:10.1002/adfm.200900891 (2009).

226 Kuila, T. *et al.* Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science* **57**, 1061-1105, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.03.002 (2012).

227 Giovannetti, R., Rommozzi, E., Zannotti, M. & D'Amato, C. A. Recent Advances in Graphene Based TiO2 Nanocomposites (GTiO2Ns) for Photocatalytic Degradation of Synthetic Dyes. *Catalysts* **7**, 305 (2017).

228 Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* **97**, 1061-1085, doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001 (2006).

229 Yang, K. *et al.* Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology* **101**, 6163-6169, doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.001 (2010).

230 Rajendran, K., Senthil Kumar, V. & Anitha Rani, K. Synthesis and characterization of immobilized activated carbon doped TiO2 thin films. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* **125**, 1993-1996, doi:10.1016/j.ijleo.2013.10.055 (2014).

231 Matos, J., Laine, J. & Herrmann, J.-M. Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental* **18**, 281-291, doi:https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00051-4 (1998).

232 Jo, W. K., Shin, S. H. & Hwang, E. S. Removal of dimethyl sulfide utilizing activated carbon fiber-supported photocatalyst in continuous-flow system. *Journal of hazardous materials* **191**, 234-239, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.069 (2011).

233 Kharisov, B. I., Kharissova, O. V. & Chávez-Guerrero, L. Synthesis Techniques, Properties, and Applications of Nanodiamonds. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **40**, 84-101, doi:10.3109/10799890903555665 (2010).

234 Pawlak, R. *et al.* Local Detection of Nitrogen-Vacancy Centers in a Nanodiamond Monolayer. *Nano Letters* **13**, 5803-5807, doi:10.1021/nl402243s (2013).

235 May, P. W., Portman, R. & Rosser, K. N. Thermal conductivity of CVD diamond fibres and diamond fibre-reinforced epoxy composites. *Diamond and Related Materials* **14**, 598-603, doi:10.1016/j.diamond.2004.10.039 (2005).

236 Valerii Yu, D. Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications. *Russian Chemical Reviews* **70**, 607 (2001).

237 Pichot, V., Risse, B., Schnell, F., Mory, J. & Spitzer, D. Understanding ultrafine nanodiamond formation using nanostructured explosives. *Scientific Reports* **3**, 2159, doi:10.1038/srep02159 (2013).

238 Pichot, V. *et al.* An efficient purification method for detonation nanodiamonds. *Diamond and Related Materials* **17**, 13-22, doi:https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.09.011 (2008).

239 Pastrana-Martínez, L. M. *et al.* Nanodiamond–TiO2 Composites for Heterogeneous Photocatalysis. *ChemPlusChem* **78**, 801-807, doi:10.1002/cplu.201300094 (2013).

240 Sampaio, M. J. *et al.* Nanodiamond-TiO2 composites for photocatalytic degradation of microcystin-LA in aqueous solutions under simulated solar light. *RSC Advances* **5**, 58363-58370, doi:10.1039/C5RA08812G (2015).

241 Wang, Y. *et al.* Nano Titania Modified Nanodiamonds as Stable Electrocatalyst Supports for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **162**, F211-F215, doi:10.1149/2.0051503jes (2015).

242 Hung, C.-H. *et al.* Improved efficiency of reversed-phase carbon/nanodiamond/polymer core–shell particles for HPLC using carbonized poly(divinylbenzene) microspheres as the core materials. *Journal of Separation Science* **36**, 3821-3829, doi:10.1002/jssc.201300988 (2013).

243 Wang, H.-D., Yang, Q., Niu, C. H. & Badea, I. Protein-modified nanodiamond particles for Layer-by-Layer assembly. *Diamond and Related Materials* **20**, 1193-1198, doi:https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.06.015 (2011).

244 Zhang, M. *et al.* Production of graphene sheets by direct dispersion with aromatic healing agents. *Small* **6**, 1100-1107, doi:10.1002/smll.200901978 (2010).

245 Vigneron, F. *et al.* Hydrophobic gold catalysts: From synthesis on passivated silica to synthesis on few-layer graphene. *Catalysis Today* **235**, 90-97, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.016 (2014).

246 Erickson, K. *et al.* Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Advanced materials* **22**, 4467-4472, doi:10.1002/adma.201000732 (2010).

247 Krasheninnikov, A. V. & Banhart, F. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams. *Nature materials* **6**, 723, doi:10.1038/nmat1996 (2007).

248 Žáková, P. *et al.* Cytocompatibility of amine functionalized carbon nanoparticles grafted on polyethylene. *Materials Science and Engineering: C* **60**, 394-401, doi:https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.058 (2016).

249 Švorčík, V. *et al.* Cytocompatibility of polymers grafted by activated carbon nano-particles. *Carbon* **69**, 361-371, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.037 (2014).

250 Pichot, V., Comet, M., Risse, B. & Spitzer, D. Detonation of nanosized explosive: New mechanistic model for nanodiamond formation. *Diamond and Related Materials* **54**, 59-63, doi:https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.09.013 (2015).

251 Pang, H. *et al.* Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy. *Applied Surface Science* **256**, 6403-6407, doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.025 (2010).

252 Roy, R. K., Deb, B., Bhattacharjee, B. & Pal, A. K. Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route. *Thin Solid Films* **422**, 92-97, doi:https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00976-8 (2002).

253 Dontsova, D. *et al.* Photocatalytically Active Polyelectrolyte/Nanoparticle Films for the Elimination of a Model Odorous Gas. *Macromolecular Rapid Communications* **32**, 1145-1149, doi:10.1002/marc.201100192 (2011).

254 Zhu, Y. *et al.* Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science* **332**, 1537-1541, doi:10.1126/science.1200770 (2011).

255 Vorontsov, A. V., Panchenko, A. A., Savinov, E. N., Lion, C. & Smirniotis, P. G. Photocatalytic Degradation of 2-Phenethyl-2-chloroethyl Sulfide in Liquid and Gas Phases. *Environmental Science & Technology* **36**, 5261-5269, doi:10.1021/es0256109 (2002).

256 Minero, C., Bedini, A. & Minella, M. in *International Journal of Chemical Reactor Engineering* Vol. 11 717 (2013).

257 Minero, C. & Minella, M. Standardization in Photocatalysis for Gas Pollutants and Self Cleaning. **San Diego, California, USA**
(November 16-19, 2015).

258 Yan, Y. *TiO2 photocatalysts prepared via a sol-gel route assisted by P- and F- containing additives : applications to the degradation of MEK and to the elimination of bacteria on surfaces*, (2016).

259 Gorin, D. A., Yashchenok, A. M., Manturov, A. O., Kolesnikova, T. A. & Möhwald, H. Effect of Layer-by-Layer Electrostatic Assemblies on the Surface Potential and Current Voltage Characteristic of Metal−Insulator−Semiconductor Structures. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **25**, 12529-12534, doi:10.1021/la901379d (2009).

260 Hopfengärtner, G. *et al.* XPS studies of oxidic model catalysts: Internal standards and oxidation numbers. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **63**, 91-116, doi:https://doi.org/10.1016/0368-2048(93)80042-K (1993).

261 Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R. & Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science* **257**, 887-898, doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086 (2010).

262 Kato, S. *et al.* Photocatalytic degradation of gaseous sulfur compounds by silver-deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* **57**, 109-115, doi:https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.015 (2005).

263 Roland, F. Les technologies de fonctionnalisation des textiles. *Actual. Chim.* **360-361**, 22-26 (2012).

264 Radetić, M. Functionalization of textile materials with TiO2 nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **16**, 62-76, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2013.04.002 (2013).

265 Dubey, R. Microencapsulation Technology and Applications. *Defence Science Journal* **59**, 82-95, doi:10.14429/dsj.59.1489 (2009).

266 Kermel. Propriétés de la fibre Kermel. *http://www.kermel.com/fr/Production-de-fibres-high-tech-14.html*
http://www.kermel.com/medias/fichiers/Brochure_Technique_en_FR.pdf (2018).

267 Denim, J. A la découverte du denim : chaîne, trame et sergé. *A la découverte du denim : chaîne, trame et sergé*.

268 Schlenoff, J. B., Dubas, S. T. & Farhat, T. Sprayed Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **16**, 9968-9969, doi:10.1021/la001312i (2000).

269 van der Veen, I. & de Boer, J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* **88**, 1119-1153, doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.067 (2012).

270 Xiang, C., Sue, H. J., Chu, J. & Coleman, B. Scratch behavior and material property relationship in polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **39**, 47-59, doi:doi:10.1002/1099-0488(20010101)39:1<47::AID-POLB50>3.0.CO;2-2 (2001).

271 ESSILOR. Mieux voir le monde. (1997).

272 Ullah, M., Kausar, A., Siddiq, M., Subhan, M. & Abid Zia, M. Reinforcing Effects of Modified Nanodiamonds on the Physical Properties of Polymer-Based Nanocomposites: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **54**, 861-879, doi:10.1080/03602559.2014.979505 (2015).

273 Yee, K. S. (Mayo, 1966).

274 Rodahl, M., Höök, F., Krozer, A., Brzezinski, P. & Kasemo, B. Quartz crystal microbalance setup for frequency and Q-factor measurements in gaseous and liquid environments. *Review of Scientific Instruments* **66**, 3924-3930, doi:10.1063/1.1145396 (1995).

275 Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. & Bomben, K. D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. 2nd edn, (Perkin-Elmer, 1992).

276 Colbeau-Justin, C., Kunst, M. & Huguenin, D. Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO2 powders studied by microwave absorption. *Journal of Materials Science* **38**, 2429-2437, doi:10.1023/a:1023905102094 (2003).

Pauline Barrois

Textiles de protection fonctionnalisés auto-décontaminants vis-à-vis d'agents chimiques associant des propriétés photocatalytiques et d'adsorption/filtration

Résumé

Ce projet s'inscrit dans la contribution à l'élaboration de tenues de protection vis-à-vis d'agents chimiques de guerre : les combinaisons actuelles ont un rôle de barrière, qui stoppent le contaminant sans le dégrader, conduisant à un risque de contamination croisée accru.
L'idée novatrice est de recouvrir ces textiles avec une couche intelligente multifonctionnelle et transparent associant un composé actif (TiO_2, capable de photo-oxyder les composés toxiques sous irradiation à température ambiante) à un composé passif (nanostructures carbonées, permettant de stocker temporairement les produits de réaction ou le contaminant en cas de manque de lumière ou de pic de contamination). L'étude a commencé sur surfaces modèles afin d'optimiser l'association par assemblages par la méthode Layer-by-Layer (LbL) des différents éléments à savoir, TiO_2 à un polymère (PDDA), à du graphène, à du charbon actif ou encore à des nanodiamants. L'efficacité photocatalytique de cette couche sur la dégradation d'un simulant gazeux du gaz moutarde a été testée. Les meilleures revêtements ont ensuite été transférés sur textile et leur efficacité évaluée sur un simulant liquide du gaz Sarin.
Des études plus spécifiques ont également été menées pour comprendre l'influence des différents constituants et de l'épaisseur sur l'efficacité photocatalytique du film. Le renforcement de ces textiles fonctionnels contre des contraintes d'abrasion et de lavage a aussi été étudié, ainsi que sa régénération après tests photocatalytiques.

Mots clés : Photocatalyse, TiO_2, graphène (*Few Layer Graphene, FLG*), nanodiamant, charbon actif, couche par couche (*Layer-by-Layer, LbL*)

Résumé en anglais

This project is focused on the elaboration of protective suits against Chemical Warfare Agents. Indeed, the suits currently used mainly act as physical barriers, without any degradation of the toxic molecules, thus increasing cross-contamination risks.
The original idea is to functionalise textile fibers with a multifunctional, multicomponent and transparent smart layer, combining active components (TiO_2, for photo-oxidation of toxic agents under irradiation at room temperature) to passive components (carbon nanostructures, in order to temporary stock the reaction products or the contaminant in case of lack of irradiation or of high contamination level). The study begins on model surfaces, in order to optimise Layer-by-Layer (LbL) association of TiO_2 with polymer, graphene, activated carbon, or nanodiamonds. The photocatalytic efficiency of the layer was evaluated towards the degradation of a gaseous mustard gas simulant. The best functionalisations were then transferred to textile and their photocatalytic efficiency were evaluated towards the degradation of a liquid simulant of Sarin gaz.
Some detailed results were obtained in order to understand the impact of the different components and of the thickness of the films on the activity. Textiles reinforcement against abrasion and washing were also studied, as well as their regeneration after photocatalytic tests.

Keywords : Photocatalysis, TiO_2, FLG, nanodiamond, activated carbon, LbL