

Le verre autonettoyant

Ou comment la photocatalyse se met au service de l'architecture

Léthicia Guéneau-Rancurel

Résumé De part sa grande stabilité chimique et son haut indice de réfraction, le dioxyde de titane a longtemps été utilisé comme pigment blanc dans les peintures. Mais du fait de la forte absorption des rayons ultraviolets, il entraîne des réactions de photodégradation des composés organiques, en créant des électrons et des trous sous irradiation UV-A. Cette paire électrons-trous génère des réactions conduisant à l'oxydation des molécules organiques, à l'origine du « farinage » des peintures. C'est cet inconvénient qui a été exploité pour créer le verre autonettoyant, en déposant l'oxyde de titane en couches très minces à la surface du verre. Des études ont été menées en laboratoire et en conditions réelles afin d'obtenir le meilleur compromis entre la photoactivité de la couche et ses propriétés optiques.

Mots-clés Verre autonettoyant, photocatalyse, TiO_2 , hydrophilie.

Abstract **Chemistry for architecture: the self-cleaning glass**
Titanium dioxide has been used for years in paints as a white pigment due to its high refractive index and its chemical stability. But its drawback, linked to its high power to absorb UV-A light is its ability to photodegrade the organic compounds nearby, by the creation of electrons and holes under UV-A irradiation. This pair is generating reactions, leading to the oxydation of organic molecules and causing the "chalking" of the paints. This drawback is turned to be an advantage and TiO_2 is used as a coating on glass for producing self-cleaning glass. This functionality has been studied not only in the lab but also in real life conditions in order to get the best compromise between the photo-activity of the coating and its optical properties.

Keywords Self-cleaning glass, photocatalysis, TiO_2 , hydrophily.

En 2002, Saint-Gobain lançait le verre autonettoyant SGG Bioclean[®] [1-2]. Une petite dizaine d'années de recherche a été nécessaire pour mettre au point ce nouveau verre « intelligent » dont la particularité est liée à la propriété de l'oxyde de titane à photodégrader les molécules organiques adsorbées à sa surface. La suite de cet article décrit successivement l'origine de l'utilisation de l'oxyde de titane comme photocatalyseur, les mécanismes de la photocatalyse et le mode de fonctionnement du verre autonettoyant, avant de montrer quelques exemples d'utilisation.

Les propriétés de photocatalyse de l'oxyde de titane : une origine artistique... [3]

Parmi les pigments blancs utilisés par les artistes, les blancs de plomb, de zinc et de titane peuvent être considérés comme les trois plus importants. Le blanc de plomb fut le seul pigment blanc majeur utilisé par les peintres depuis l'Antiquité jusqu'à la moitié du XIX^e siècle. À partir de 1834, il fut remplacé progressivement par un pigment non toxique : le blanc de zinc. Enfin, le blanc de titane s'imposa vers 1920 (figure 1).

Dans le domaine de l'expertise, ces pigments sont déterminants pour la datation et l'attribution des œuvres d'art. L'histoire connue de leur utilisation donne des repères

chronologiques. Les méthodes d'analyse permettent de les identifier avec certitude et d'en donner des caractéristiques parfois décisives pour l'authentification d'une œuvre.

Le blanc de titane, utilisé depuis les années 1920 dans les peintures comme agent opacifiant, se présente sous deux formes cristallines principales : la forme anatase et la forme rutile. Les pigments utilisés entre 1920 et 1940 en Europe sont principalement sous la forme anatase, qui sera progressivement remplacée par la forme rutile, et enfin par la forme rutile enrobée d'alumine ou de silice afin de diminuer les phénomènes que les peintres ont identifié sous le nom de « farinage ».

Le blanc de titane possède de très nombreuses qualités comme pigment opacifiant : il est extrêmement stable chimiquement, et possède aussi l'indice de réfraction le plus élevé de tous les pigments blancs. Il peut être utilisé avec des liants aqueux, des émulsions acryliques (dans lesquelles des pigments utilisés antérieurement tels que les blancs de plomb et de zinc ne sont pas stables), ou encore avec des liants huileux.

Cependant, le blanc de titane a la propriété d'absorber fortement les rayons ultraviolets et se comporte comme un « photocatalyseur », entraînant le « farinage », le jaunissement ou le craquèlement du matériau liant. C'est ce défaut majeur pour les œuvres d'art, la propriété de photocatalyse de l'oxyde de titane, qui est exploité lorsque l'on veut dégrader des salissures à la surface d'un matériau pour la rendre autonettoyante. L'oxyde de titane est ainsi

Blanc de plomb		Blanc de zinc		Blanc de titane	
				Anatase	Rutile
Antiquité		1834	1920	1940	2007
					
Aryballe, Vase à parfum, 480-470 av. J.-C.	Jean-Antoine Watteau, <i>Pierrot</i> , vers 1718-1719	Eugène Delacroix, <i>Femmes d'Alger dans leur appartement</i> , 1834	Auguste Renoir, <i>Bal au moulin de la Galette, Montmartre</i> , 1876	Paul Klee, <i>Port florissant</i> , 1938	Bernard Buffet, <i>Audiern, les filets bleus</i> , 1972

Figure 1 - Les pigments blancs de l'Antiquité à nos jours.



Figure 2 - Exemples d'architectures utilisant le verre SGG Bioclean® [2].

déposé en couches très minces à la surface du verre, de manière à ce que ces couches soient parfaitement transparentes (les tailles des cristallites de TiO₂ sont très inférieures aux longueurs d'onde du visible).

Le verre est omniprésent dans les grands projets architecturaux. Grâce à ses nouvelles propriétés de contrôle solaire ou encore sa résistance mécanique, on le retrouve dans des géométries ou des tailles qui n'existaient pas il y a quelques dizaines d'années. Les quelques exemples de réalisations de la figure 2 montrent notamment que le verre devient de plus en plus difficilement accessible.

L'un des rêves du verrier est de produire un verre qui ne se salit pas, la salissure étant à l'origine d'une perte de la fonctionnalité qui joue sur la fonction première du verre : sa transparence. Le besoin et l'enjeu majeur sont donc le maintien de cette propriété de transparence.

Qu'est-ce que la photocatalyse ?

La définition de la photocatalyse découle de celle de la catalyse hétérogène, qui est la propriété d'un solide à accélérer une transformation chimique thermodynamiquement possible (la catalyse abaisse la barrière d'énergie que doivent franchir les réactants). Les composés initiaux et les produits de la réaction constituent une phase gazeuse ou liquide, et le catalyseur solide se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Un photocatalyseur a donc la propriété de catalyser une réaction en utilisant les photons.

C'est le cas de l'oxyde de titane, un semi-conducteur dont la bande de valence est espacée de la bande de conduction d'une énergie de l'ordre de 3,2 eV. Avec lui, il est possible de créer des paires électrons-trous lorsque le matériau est illuminé à une longueur d'onde inférieure à 380 nm (rayonnement UV-A) : le rayonnement solaire est donc capable d'activer ce photocatalyseur (figure 3). Les paires électrons-trous ainsi créées ont plusieurs scénarios de vie : soit elles se recombinent très rapidement au cœur ou en surface du matériau, soit elles ne se recombinent pas dans un temps estimé à la nanoseconde et vont réagir avec les espèces environnantes – particulièrement l'oxygène et

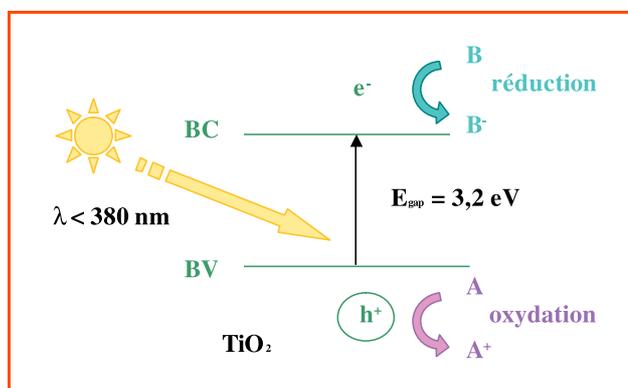
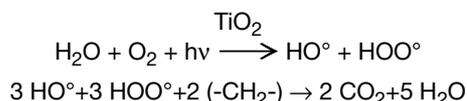


Figure 3 - Schéma de l'excitation du semi-conducteur par les UV solaires.

l'eau – pour former des radicaux très oxydants tels que HO° ou HOO°. À partir de ces radicaux, des réactions classiques d'oxydation ont lieu ; elles sont semblables à celles qui se produisent lorsque l'on désinfecte une surface par la décomposition de l'eau oxygénée (H₂O₂), conduisant à la production de radicaux de même nature.

La production de ces espèces radicalaires très réactives, HO° et HOO°, qui vont induire des coupures de chaînes dans les composés organiques adsorbés en surface de l'oxyde de titane, explique en partie la propriété autonettoyante de la surface.



En effet, cette réaction de photocatalyse n'est qu'une partie de la fonctionnalité autonettoyante. À l'usage, il a été montré que l'oxyde de titane présentait une hydrophilie générée par les UV, dont le mécanisme est encore inexplicé aujourd'hui. Ce sont ces deux propriétés de photocatalyse et d'hydrophilie qui définissent la fonctionnalité autonettoyante. Ainsi, en plus des tests au laboratoire développés pour mesurer les cinétiques de photodégradation de différentes molécules, des tests en conditions réelles ont permis d'évaluer la fonctionnalité autonettoyante, combinant les propriétés de photocatalyse et d'hydrophilie de l'oxyde de titane.

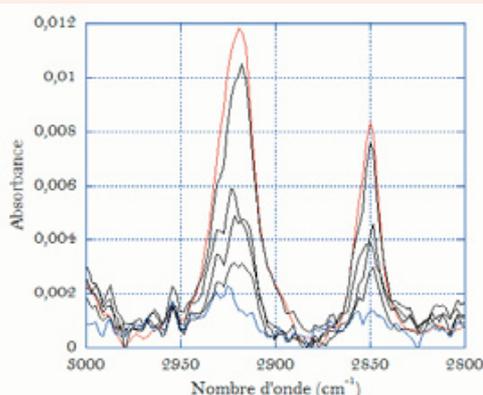
Comment ça marche au laboratoire ?

Plusieurs tests peuvent être développés pour caractériser des cinétiques de photodégradation : soit une solution composée d'une seule molécule colorée (bleu de

Photodégradation d'une couche d'acide gras, composant de la trace de doigt, par l'oxyde de titane

Une solution d'acide stéarique (CH₃-(CH₂)₁₆-COOH) est déposée par spin coating sur une couche d'oxyde de titane, elle-même déposée sur verre. On analyse par spectroscopie IR en transmission externe l'évolution des vibrations d'élongation des liaisons CH₂ et CH₃ après dépôt, puis au cours de l'exposition aux UV-A. La photodégradation de l'acide stéarique est mesurée par la diminution de l'aire des bandes de vibration des liaisons CH₂-CH₃ en fonction du temps d'irradiation.

La figure présente le spectre initial avant dépôt (en rouge) et les spectres enregistrés à différents intervalles de temps au cours de l'irradiation de la couche. L'intensité des bandes de vibration diminue, montrant bien l'effet de la photocatalyse de l'oxyde de titane sur les chaînes organiques.



méthylène, éosine ou rhodamine 6G par exemple...) est déposée à la surface du verre autonettoyant, le suivi de la cinétique de la photodégradation se faisant par absorption UV-visible ; soit il est possible de suivre par spectroscopie infrarouge la photodégradation d'acide gras déposé à la surface de l'oxyde de titane puis irradié par des UV-A. L'acide stéarique a été choisi comme molécule test parce que d'une part, il est l'un des composants majeurs de la trace de doigt, et que d'autre part, ses bandes de vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons CH₂ et CH₃ peuvent être suivies facilement par spectroscopie infrarouge, leur position (entre 3 000 et 2 800 cm⁻¹) se trouvant en effet en dehors de la zone d'absorption du verre (voir l'encadré).

C'est ce test qui a été utilisé au laboratoire pour mettre au point la couche SGG Bioclean® développée par Saint-Gobain. Il permet de « classer » les couches en fonction de leur cinétique photocatalytique et d'orienter ainsi les recherches vers les plus performantes vis-à-vis des propriétés recherchées.

Comment ça marche dans les conditions réelles ?

Dans la réalité, les phénomènes de diffusion de surface, l'accessibilité de l'ensemble de la surface photoactive à la matière organique et l'encrassement permanent de la surface conduisent à une oxydation partielle des composés organiques. De plus, les salissures sont de nature non seulement organique, mais aussi inorganique. L'hydrophilie photogénérée de l'oxyde de titane permet à l'eau de s'adsorber parfaitement à la surface de l'oxyde de titane, formant ainsi un film d'eau qui étale et entraîne les résidus organiques et les espèces inorganiques. Cette propriété d'usage, illustrée dans la figure 4, est générée par les UV et son mécanisme n'est pas expliqué à ce jour, mais elle est aussi importante pour la fonctionnalité autonettoyante que la propriété de photocatalyse.



Figure 4 - Comparaison entre la surface d'un verre autonettoyant et celle d'un verre classique après un spray d'eau.

Outre les expériences au laboratoire pour qualifier les propriétés autonettoyantes du verre revêtu de sa couche d'oxyde de titane, il a été nécessaire de l'exposer en conditions réelles (figure 5). Ainsi au cours de la phase R & D du projet, le verre autonettoyant a été exposé à l'aéroport Charles de Gaulle, en haut de la tour Saint-Jacques à Paris

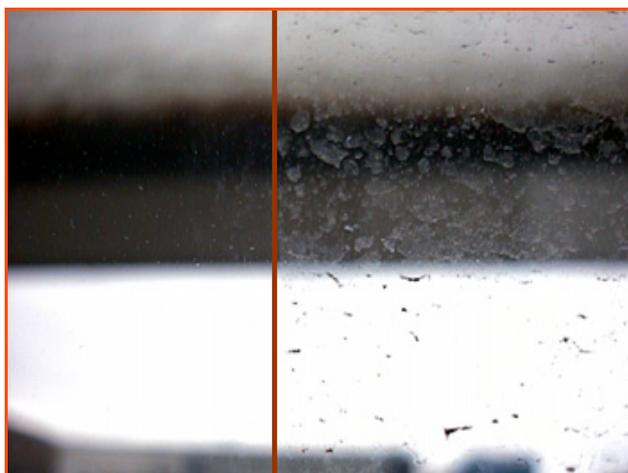


Figure 5 - Encrassement d'un verre exposé en conditions réelles. La partie gauche présente un verre traité autonettoyant tandis que la partie droite n'a pas de couche de TiO_2 .

et dans divers autres endroits représentatifs des différentes atmosphères polluantes auxquelles le verre est susceptible d'être soumis. Nous n'entrons pas ici dans le détail de la composition chimique de la couche d'encrassement à l'origine de la perte de transparence car elle est très liée à l'environnement (urbain, rural, industriel, etc.) dans lequel le verre est installé. Une procédure d'évaluation a été mise en place et un panel d'observateurs a ainsi noté la propreté du verre.

L'ensemble des observations en conditions réelles et des caractérisations au laboratoire nous a conduit à développer un test combinant les effets de photocatalyse et d'hydrophilie observés en conditions réelles. Une solution mixte organique/inorganique, proche en répartition et en composition de ce que l'on observe en extérieur, est pulvérisée à la surface du verre : le flou généré par cette pollution est la grandeur que l'on peut suivre à différents temps d'illumination. Ce test, mis au point au cours du projet européen « Self-Cleaning Glass » [4], a été proposé aux différents comités chargés de la normalisation de la couche photocatalytique.

La mise au point de la couche active

Outre le travail sur la fonctionnalité autonettoyante du verre SGG Bioclean[®], la mise au point d'une couche sur le verre nécessite aussi de travailler sur la qualité optique de l'ensemble afin que le dépôt des couches ne perturbe pas les propriétés de transmission, d'absorption et de réflexion de la lumière, le matériau devant rester transparent. Le procédé utilisé pour déposer la couche de TiO_2 est la CVD (« chemical vapor deposition »). À partir d'un précurseur de titane, la pulvérisation a lieu directement *in situ*, lors de la production du ruban de verre. Ces dépôts se produisant à haute température (500-600 °C), ils sont intimement mêlés à la surface du verre encore mou.

Des ajustements d'épaisseur de la couche d'oxyde de titane ont été nécessaires car comme nous l'avons vu précédemment, l'oxyde de titane est un matériau présentant un haut indice de réfraction. Plus son épaisseur est élevée, plus la couche est photoactive ; mais en contrepartie, elle est aussi plus colorée. Un compromis d'une épaisseur d'une dizaine de nanomètres a été ainsi trouvé pour satisfaire au

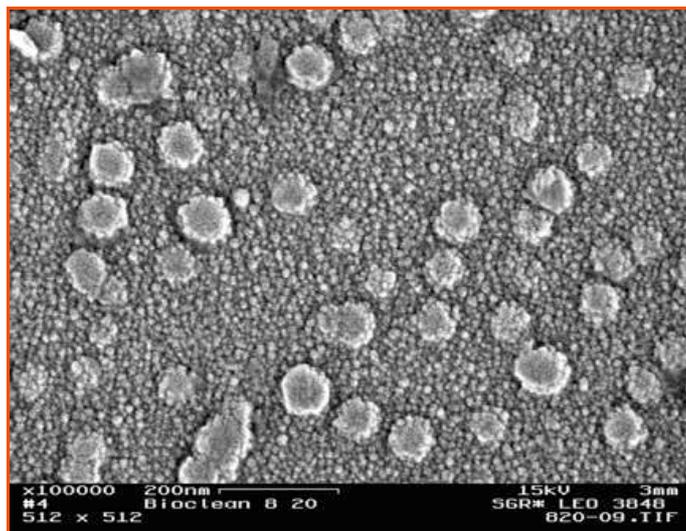


Figure 6 - La couche SGG Bioclean[®] vue au microscope électronique.

mieux les exigences optiques et fonctionnelles de la couche (figure 6).

Il faut enfin signaler que l'oxyde de titane est déposé sur une sous-couche à base de silice, qui fait barrière aux alcalins du verre. En effet, lors de montées en température, lorsque le verre est trempé par exemple, les alcalins migreraient en grande quantité dans la couche de TiO_2 . Cette migration conduit à la création de composés de type $\text{Na}_x\text{TiO}_{2-x}$ qui sont des centres recombinants du trou et de l'électron photoproduits.

Le verre revêtu de sa couche ainsi déposée est ensuite transformé. La couche peut être trempée (vitrage de sécurité), mise en face externe d'un double vitrage... La figure 2 présente des exemples de réalisations utilisant le verre autonettoyant SGG Bioclean[®].

Conclusion

La mise au point du verre autonettoyant a nécessité de travailler non seulement sur l'ajustement des propriétés autonettoyantes, mais également sur les propriétés optiques. Ainsi, tout au long du développement de cette nouvelle couche, des tests spécifiques de la propriété autonettoyante ont été mis au point : en laboratoire tout d'abord, où la dégradation d'un monopolluant a permis dans un premier temps de discriminer les couches ; puis en conditions réelles, où les tests ont permis d'acquiescer l'expérience nécessaire et ont mis en évidence sa propriété hydrophile. Ces expertises nous conduisent aujourd'hui à proposer un test de norme pour le verre autonettoyant. C'est au sein du projet européen « FP6 STREP Self-Cleaning Glass » [4], dont Saint-Gobain Recherche est le coordinateur, que des industriels et des laboratoires universitaires se sont occupés de la mise au point du test autonettoyant.

Le verre autonettoyant commercialisé sous le nom de SGG Bioclean[®] est le fruit d'une dizaine d'années de R & D chez Saint-Gobain, mais également le résultat de plusieurs collaborations industrielles ou universitaires afin de comprendre les mécanismes fondamentaux qui régissent la propriété et son évaluation au laboratoire. Un nouveau défi pour Saint-Gobain est la mise au point d'un verre

autonettoyant pour toutes les applications du verre en intérieur afin de préserver les caractéristiques esthétiques de celui-ci.

Au-delà du verre, les applications de la photocatalyse sont nombreuses, notamment dans les matériaux de l'habitat, afin de préserver les surfaces de l'encrassement et améliorer les conditions de vie.

Notes et références

- [1] Cette innovation a notamment été saluée par l'attribution du grand prix Chéreau-Lavet en 2003 à Pascal Chartier, qui a mis au point le verre autonettoyant. Ce prix récompense chaque année un ingénieur français pour une innovation majeure confirmée par une réussite sur le marché.
- [2] www.saint-gobain-glass.com

- [3] Couvert J., Historique, repères chronologiques et méthodes d'identification des blancs de plomb, de zinc et de titane, *Mémoires, UCL*, oct. 2001.
- [4] FP6 STREP Self-Cleaning Glass – NMP3-CT-2003-505952. www.self-cleaning-glass.com



Léthicia Guéneau-Rancurel

est chef de projet chez Saint-Gobain Recherche*.

- * Saint-Gobain Recherche, Service Produits Composites et Revêtements de Surface, 39 quai Lucien Lefranc, 93303 Aubervilliers Cedex.
Courriel : lethicia.rancurel@saint-gobain.com

COLLOQUE NATIONAL ADEME/AGRICE

INSCRIVEZ-VOUS
VITE ! AVANT LE
30 OCTOBRE 2007

Bioproducts & Bioénergies

panorama et perspectives

Salons de l'Aveyron Paris XII^e **13 14 NOV 2007**

L'économie du pétrole fut capitale, celle des bioproducts et bioénergies sera durable. Les 13 et 14 novembre 2007, tous les acteurs majeurs de cette nouvelle économie de la biomasse seront au rendez-vous. Et vous ?



Plus d'information et inscription : www.ademe.fr/manifestations ou colloque.bbpp@ademe.fr