



HAL
open science

Nanostructures de ZnO pour le développement de routes dépolluantes photocatalytiques

Marie Le Pivert

► **To cite this version:**

Marie Le Pivert. Nanostructures de ZnO pour le développement de routes dépolluantes photocatalytiques. Cristallographie. Université Paris-Est, 2020. Français. NNT : 2020PESC2033 . tel-03377334

HAL Id: tel-03377334

<https://theses.hal.science/tel-03377334>

Submitted on 14 Oct 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Thèse présentée par :

Marie LE PIVERT

Soutenue le 16 octobre 2020

Pour obtenir le grade de : Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Sciences des Matériaux

Nanostructures de ZnO pour le développement de routes dépolluantes photocatalytiques

Directrice de thèse :

Yamin LEPRINCE-WANG (Professeur des universités, Université Gustave Eiffel)

Rapporteurs :

Hynd REMITA (Directeur de recherche, CNRS et Université Paris Saclay)

Christophe GEANTET (Directeur de recherche, Université Claude Bernard Lyon 1)

Président du Jury :

Nicolas HAUTIERE (Directeur de recherche, Université Gustave Eiffel)

Membres du Jury :

Flavien GEISLER (Chef de projets en Recherche & Innovation, Eiffage)

Delphine SCHAMING (Maître de conférences, Université de Paris)

Vincent GAUDEFROY (Chercheur, Université Gustave Eiffel)

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire « Electronique, Systèmes de Communications et Microsystèmes » ESYCOM sous la direction du Professeur Yamin LEPRINCE-WANG. Au terme de cette thèse, nombreuses sont les personnes que je souhaite remercier.

Après trois années passées sous la direction de Mme Yamin LEPRINCE-WANG, je tiens tout d'abord à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour sa confiance, sa gentillesse, son soutien et sa grande disponibilité tant au laboratoire qu'à distance. Mme Yamin LEPRINCE-WANG fut également d'une aide précieuse quant à l'aboutissement de ma mobilité de trois mois en Chine, pour laquelle elle m'a vivement encouragée. Je remercie Mme Martine CAPOCHICHI-GNAMBODOE, ingénieure de recherche, pour son aide au laboratoire, notamment sur la partie dépollution de l'acétone présentée dans ce mémoire. Je tiens également à remercier l'équipe du Centre d'Etudes et de Recherche EIFFAGE de Corbas, particulièrement M. Flavien GEISLER et M. Simon POUGET, pour leur confiance, les connaissances et le matériel fourni. Il en est de même pour M. Nicolas HAUTIERE et M. Frédéric BOURQUIN à qui j'adresse des remerciements particuliers pour leur confiance et leurs conseils.

J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du laboratoire ESYCOM, en particulier le Professeur et directeur du laboratoire M. Jean-Marc LAHEURTE et le Professeur et directeur adjoint M. Tarik BOUROUINA, pour leur accueil et leur confiance. M. Hubert SIZUN et M. Patrice VALLADE, du pôle de conception mécanique du laboratoire, furent d'une grande aide pour la conception et la réalisation de différents dispositifs utilisés dans cette thèse. Je les en remercie vivement, ainsi que pour leur bienveillance. J'adresse mes sincères amitiés aux doctorants du laboratoire, Nathan MARTIN, Mazen ERFAN, Alaa FATHY et Lan GAO. Je remercie les stagiaires Brahim ZERELLI et Olivier KERIVEL, pour leur grande volonté, leur aide apportée, et pour leurs précieux retours sur mon encadrement durant leur stage M2. Naturellement, mes remerciements sont également destinés aux autres stagiaires du laboratoire durant ma thèse.

Je tiens également à remercier l'équipe responsable de la salle blanche à l'ESIEE Paris, pour m'avoir formée et permis d'utiliser le microscope à balayage électronique, un outil si utile à mes travaux de recherche, pendant ces trois années de doctorat. Mes sincères remerciements vont également à l'ensemble de l'équipe Sense-City, qui m'a donné la chance d'utiliser cette fabuleuse et unique infrastructure, dans les meilleures conditions, et à M. Pierre DUBOT de l'ICMPE, pour les caractérisations par spectrométrie photoélectronique X et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du chapitre II de ce mémoire. Ma reconnaissance est aussi destinée au Professeur Chongxuan LIU et son équipe, pour l'accueil et les dispositifs qu'ils m'ont mis à disposition à Southern University of Science and Technology (SUSTech, Shenzhen, Chine) lors d'une mobilité internationale de 3 mois subventionnée par l'Ecole Doctorale SIE de l'Université Paris-Est. Cela va sans dire, je remercie grandement l'école doctorale SIE pour ce soutien comme pour les divers événements et formations organisés, qui furent très enrichissants. J'ai une pensée particulière destinée à mes rapporteurs et mon jury, qui ont accepté d'évaluer cette thèse.

In fine, j'ai à cœur d'exprimer ma profonde gratitude et mon amour envers les personnes qui ont fait de mon parcours ce qu'il en est : ma mère et ma sœur, Nadine et Julie LE PIVERT pour leur soutien et leurs encouragements indéfectibles dans la vie comme dans les études ; mon père Dominique LE PIVERT pour sa confiance et sa fierté à mon égard ; mon mari Herizo RABERANTO pour son amour, sa compréhension, sa patience et son aide ; ma belle-famille pour sa bienveillance à mon égard ; Mme Nathalie KOUAME pour sa sympathie et ses conseils avisés qui m'ont précieusement aidée lors de ce parcours ; mes amis pour les moments passés ensemble ; mes grand-mères et plus largement l'ensemble de ma famille pour leur amour et soutien à toute épreuve.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1	La pollution atmosphérique	5
I.1.1	Définition et composition de la pollution atmosphérique	5
I.1.2	Effet sur la santé et l'environnement	10
I.1.3	Les normes	12
I.1.4	Méthodes de mesure de la pollution atmosphérique	14
I.1.5	Les solutions existantes	19
I.2	Généralité sur la dépollution par photocatalyse hétérogène	22
I.2.1	Principe de la photocatalyse hétérogène	23
I.2.2	Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène	26
I.3	L'oxyde de Zinc (ZnO)	31
I.3.1	Généralité sur le ZnO	31
I.3.2	Structure cristalline	31
I.3.3	Propriétés photocatalytiques du ZnO et stratégie de modification pour l'absorption de lumière visible	32
I.4	La synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO	34
I.4.1	Principe et mécanisme de synthèse	35
I.4.2	Les paramètres influençant la synthèse hydrothermale	36
I.5	Généralité sur la route	40
I.6	Références	44

CHAPITRE II. METHODES EXPERIMENTALES : MATERIELS ET METHODES

II.1	La synthèse des nanostructures de ZnO : la synthèse hydrothermale	51
II.1.1	La synthèse sur les substrats de silicium	51
II.1.1.1	Le lavage des surfaces	51
II.1.1.2	Le dépôt d'une couche de germes de ZnO	52

II.1.1.3	La synthèse hydrothermale	52
II.1.1.4	Le post recuit	53
II.1.2	La synthèse sur les échantillons de carrelage et de béton	53
II.1.2.1	Le lavage des surfaces	54
II.1.2.2	Le dépôt d'une couche de germes de ZnO	54
II.1.2.3	La synthèse hydrothermale	54
II.1.2.4	Le post recuit	54
II.1.3	La synthèse sur des granulats et des carrelages	55
II.1.3.1	Le lavage des surfaces	55
II.1.3.2	Le dépôt d'une couche de germes de ZnO	55
II.1.3.3	La synthèse hydrothermale	55
II.1.3.4	Le post recuit	56
II.2	Le dopage post-croissance des nanostructures de ZnO : dopage au fer	56
II.3	Les méthodes de caractérisation	57
II.3.1	Spectroscopie UV-Visible et calcul de gap par le modèle de Tauc-Lorentz	58
II.3.1.1	Principe de la spectroscopie UV-Visible	58
II.3.1.2	Le modèle de Tauc-Lorentz	59
II.3.1.3	Appareils et conditions d'utilisation	61
II.3.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	62
II.3.2.1	Principe de fonctionnement	62
II.3.2.2	Appareils et conditions d'utilisation	64
II.3.3	Spectroscopie par photoluminescence	64
II.3.3.1	Principe de fonctionnement	64
II.3.3.2	Appareils et conditions d'utilisation	65
II.3.4	Microscopie électronique à balayage	66
II.3.4.1	Principe de fonctionnement	66
II.3.4.2	Appareils et conditions d'utilisation	69
II.3.5	Diffraction des rayons X	69
II.3.5.1	Principe de fonctionnement	69
II.3.5.2	Appareils et conditions d'utilisation	71
II.3.6	Spectrométrie photoélectronique X	72
II.3.6.1	Principe de fonctionnement	72
II.3.6.2	Appareils et conditions d'utilisation	73
II.3.7	Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif	73
II.3.7.1	Principe de fonctionnement	73
II.3.7.2	Appareils et conditions d'utilisation	74

II.4	Evaluation des propriétés photocatalytiques	74
II.4.1	Dépollution de l'eau	74
II.4.1.1	Dépollution sous lampe UV	75
II.4.1.2	Dépollution sous lumière solaire naturelle	76
II.4.1.3	Dépollution sous lumière solaire artificielle	76
II.4.2	Dépollution de l'air	77
II.4.2.1	Dépollution de l'air à l'échelle du laboratoire dans une cellule FT-IR	77
II.4.2.2	Dépollution de l'air à grande échelle dans la chambre climatique Sense-City	78
II.5	Références	83

CHAPITRE III. ETUDE DU DOPAGE AU CARBONE DES NANOFILS DE ZNO

III.1	Principe et mécanisme du dopage en présence de HMTA	86
III.2	Influence de la concentration en HMTA sur le dopage au carbone	89
III.2.1	Influence sur la morphologie : résultats MEB	90
III.2.2	Influence sur la valeur du gap : résultats de spectrométrie UV-Visible	93
III.2.3	Influence sur les résultats de photoluminescence	94
III.2.4	Conclusion sur l'influence de la concentration en HMTA	95
III.3	Influence du sel de zinc utilisé et de la température de post recuit	95
III.3.1	Influence sur la morphologie : résultats MEB	96
III.3.2	Influence sur la valeur du gap : résultats de spectrométrie UV-Visible	98
III.3.3	Influence sur les résultats de photoluminescence	99
III.3.4	Influence sur la composition chimique	106
III.3.4.1	Caractérisation des nanofils de ZnO par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	106
III.3.4.2	Caractérisation des nanofils de ZnO par XPS	108
III.3.5	Dépollution de l'eau par photocatalyse sous lumière UV	120
III.3.6	Dépollution de l'air	123
III.3.6.1	Adsorption	123
III.3.6.2	Photocatalyse sous lumière UV	125
III.3.7	Conclusion sur l'influence du sel de zinc utilisé et de la température du post recuit	127
III.4	Conclusion générale du chapitre	128
III.5	Références	129

CHAPITRE IV. SURFACE DEPOLLUANTE DU GENIE CIVIL : ETUDE A L'ECHELLE DU LABORATOIRE

IV.1	Vérification de l'universalité de la méthode de synthèse hydrothermale	134
IV.1.1	Caractérisation des nanostructures obtenues	135
IV.1.2	Evaluation des capacités dépolluantes	139
IV.1.2.1	Tests d'efficacité photocatalytique pour la dépollution de l'eau	139
IV.1.2.2	Tests d'efficacité photocatalytique pour la dépollution de l'air	143
IV.2	Optimisation du temps de synthèse	146
IV.3	Dépollution de l'eau sous lumière solaire naturelle	154
IV.4	Essais de dopage au carbone et au fer	157
IV.4.1	Le dopage au carbone	157
IV.4.2	Le dopage au fer	159
IV.4.3	Conclusion sur le dopage	163
IV.5	Optimisation de la durée de vie de la solution de croissance	164
IV.6	Conclusion générale du chapitre	165
IV.7	Références	167

CHAPITRE V. TENTATIVE DE DOPAGE AU FER POST-CROISSANCE DES NANOSTRUCTURES DE ZNO

V.1	Caractérisation des échantillons	174
V.2	Dépollution de l'eau	180
V.2.1	Dépollution de l'eau sous lumière solaire naturelle	180
V.2.2	Dépollution de l'eau sous lumière UV et durée de vie des échantillons	185
V.2.3	Dépollution de l'eau sous lumière solaire artificielle	187
V.3	Photo-corrosion	188
V.4	Conclusion générale du chapitre	193
V.5	Références	195

CHAPITRE VI. SURFACE DEPOLLUANTE DU GENIE CIVIL : ETUDE DANS LA CHAMBRE CLIMATIQUE DE SENSE-CITY

VI.1	Caractérisation et réalisation des infrastructures	198
VI.2	Expérience dans Sense-City	202
VI.2.1	Campagne de Juillet 2019	203
VI.2.1.1	Mesure de l'activité photocatalytique des surfaces dépolluantes	204
VI.2.1.2	Influence de la position au sol vs murets	210
VI.2.1.3	Influence des conditions expérimentales : la température et l'humidité	213
VI.2.1.4	Modification du protocole de 2019	215
VI.2.2	Campagne de Juillet 2020	216
VI.2.2.1	Influence de l'humidité	217
VI.2.2.2	Mesure de l'activité de la route pavée à la surface et à 50 cm des nanostructures de ZnO	220
VI.3	Conclusion et perspectives du chapitre	220
VI.4	Références	222
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	225
	ANNEXES	229

Liste des abréviations

AR14	Acide Red 14
BETEX	Le Benzène, le Toluène, l'Éthylbenzène et les Xylènes
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
CO	Monoxyde de carbone
CO₂	Dioxyde de carbone
COV_s	Composés organiques volatils
CO_x	Somme du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone
DRX	Diffraction de rayons X
EDXS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
Et(OH)	Ethanol
e⁻	Electrons
Fe(NO₃)₃	Nitrate de fer (III)
Fe₂O₃	Oxyde de fer
FeOOH	Oxyde de fer hydraté
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HC	Hydrocarbures
h⁺	Trous
HMTA	Hexaméthylènetétramine
H₂O	Eau
H%	Humidité relative
ICP-MS	Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif
MB	Bleu de méthylène
MEB	Microscope / Microscopie électronique à balayage

MO	Méthylorange
NFs	Nanofils
NO	Monoxyde d'azote
NO₂	Dioxyde d'azote
NS	Nanostructure
NO_x	Somme du monoxyde d'azote et du dioxyde d'azote
O₃	Ozone
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PC	Photocatalyse
PL	Photoluminescence
PM	Particules minces
PM10	PM de dimensions inférieures à 10 µm
PM2,5	PM de dimensions inférieures à 2,5 µm
SC	Semi-conducteur
Si	Silicium
SIE	Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement
SO₂	Dioxyde de soufre
SUSTECH	Southern University of Science and Technology
TiO₂	Dioxyde de titane
TL	Tauc-Lorentz
UGE	Université Gustave Eiffel
UV	Ultraviolet
XPS	Spectrométrie photoélectronique X
Zn(Ac)₂	Acétate de zinc
Zn(NO₃)₂	Nitrate de zinc
ZnO	Oxyde de zinc
ZnO:C	Oxyde de zinc dopé au carbone

Introduction générale

Selon les estimations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) en 2018, la pollution de l'air serait responsable de la mort de 7 millions de personnes par an. Plus précisément, toujours selon des estimations de l'OMS, la pollution de l'air extérieur causait 4,2 millions de décès prématurés dans le monde en 2016. Outre les décès prématurés et les maladies, la pollution de l'air extérieur est également responsable de l'effet de serre et de la pollution de l'eau, des sols et de la végétation via les eaux de ruissellement et les dépôts atmosphériques. A cela s'ajoute également un impact économique non négligeable. Malgré les efforts des gouvernements et des industries, qui ont permis un premier pas vers une meilleure qualité de l'air extérieur, celle-ci reste un problème d'actualité commun avec des seuils d'alarme souvent franchis. Il est donc primordial de poursuivre ces efforts en réduisant nos émissions et en traitant celles-ci directement à la source.

Une source importante de pollution, notamment en zone urbaine, est le trafic routier. En ville dans la région Île-de-France en 2012, il était effectivement responsable de plus de la moitié des émissions d'oxydes d'azote, de plus d'un tiers des émissions directes de particules minces de dimensions inférieures à 2,5 µm, de 14% des émissions d'hydrocarbures et de 32% des émissions directes des gaz à effet de serre. La liste de polluants émis par le trafic routier est longue. L'enjeu majeur est donc de réduire la pollution émise par le trafic routier en développant une route dépolluante. Cet objectif s'inscrit également dans le cadre de rendre les routes de demain « plus vertes » en favorisant le recyclage ou l'utilisation de matériaux biosourcés.

C'est autour de cette volonté de développer les routes du futur, capables de réduire la pollution, et dans le cadre du contrat UGE (IFSTTAR – UPEM) du projet « I-STREET »¹ et en collaboration avec EIFFAGE, que s'articulent ces travaux de doctorat. Cette route de nouvelle génération devra être capable de traiter les polluants gazeux comme les polluants liquides par photocatalyse.

¹ <https://www.ademe.fr/i-street>

Par son faible coût, sa non-sélectivité face aux polluants organiques et sa facilité de mise en œuvre, la photocatalyse est en effet apparue comme une solution prometteuse pour la purification de l'air et de l'eau en raison de ses capacités à dégrader et à minéraliser les polluants toxiques en composés inoffensifs, tels que H₂O, CO₂, NO₃⁻... De plus, le déploiement de cette méthode repose uniquement sur l'utilisation de lumière solaire et d'un semi-conducteur. C'est pourquoi, les infrastructures photocatalytiques à base de dioxyde de titane (TiO₂) furent rapidement développées afin d'améliorer la qualité de l'air urbain. Certains murs dépolluants sont même d'ores et déjà testés dans certaines agglomérations. A ma connaissance, l'intégration de TiO₂ dans ces infrastructures se fait majoritairement sous forme de mélange entre des nanoparticules libres de semi-conducteur et le liant (béton, ciment, peinture) en application dans la masse ou en couche de surface. Néanmoins, l'intégration via un mélange conduit à l'enrobage du photocatalyseur et à sa non-exposition au polluant. Ainsi, l'utilisation de particules libres pour réaliser une couche superficielle semble être une meilleure solution mais pourrait aussi être une limitation, car elle augmente le risque de libération de nanoparticules dans l'environnement. Or récemment, le TiO₂ a été suspecté d'être cancérigène à l'échelle nanométrique^{2,3}, qui est l'échelle utilisée en photocatalyse.

Dans ces travaux, nous proposons donc de remplacer le TiO₂ par de l'oxyde de zinc (ZnO). Le ZnO est en effet apparue comme le « nouveau » photocatalyseur grâce à ses propriétés intrinsèques proches du TiO₂, telle que son excellente activité photocatalytique. Il est également bien connu pour sa bonne stabilité, sa non-toxicité et son faible coût tant pour les matières premières que pour la synthèse hydrothermale. En effet, la croissance hydrothermale utilise des conditions douces et respectueuses de l'environnement. De plus, elle est facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle afin de fonctionnaliser des surfaces de matériaux du génie civil. Cette croissance directe sur les matériaux du génie civil pourrait éviter le gâchis de matière première tout en améliorant leur résistance à l'abrasion et aux intempéries.

² <https://www.anses.fr/fr/content/dioxyde-de-titane>

³ <https://www.service-public.fr/particuliers/actualites/A13380>

Ainsi, afin de développer les routes dépolluantes photocatalytiques de demain à base de nanostructures de ZnO intégrées par synthèse hydrothermale, le travail s'est organisé en grands axes de recherche présentés sous forme de chapitres.

Tout d'abord, le premier chapitre aborde l'état de l'art autour des divers thèmes présents dans ce sujet : la pollution de l'air, la photocatalyse, l'oxyde de zinc, la synthèse hydrothermale et les généralités sur la route.

Ensuite, le second chapitre introduit les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation utilisées dans ce mémoire.

Le chapitre trois présente, quant à lui, une étude sur le dopage au carbone des nanostructures de ZnO par une simple croissance hydrothermale en présence d'espèces carbonées suivie d'un post recuit. En effet, en vue d'une application comme photocatalyseur sous lumière solaire, il est nécessaire de doper le ZnO car il n'est capable d'absorber que 4% de ce rayonnement, ce qui correspond à la part de l'UV dans le spectre solaire. Cette étude se voulait plus théorique et a été conduite sur des substrats idéaux de silicium.

Puis, une fois les conditions de synthèse sélectionnées grâce au chapitre trois, il a fallu adapter et optimiser la synthèse hydrothermale aux matériaux de construction (béton, carrelage et granulats). C'est notamment l'objet des travaux présentés dans le chapitre quatre, où la première étape de la synthèse et le réacteur furent adaptés avant que l'universalité de la méthode proposée ne soit vérifiée. Dans ce même chapitre, différents paramètres de synthèse, le dopage au carbone et au fer, ainsi que l'efficacité à dépolluer l'air et l'eau ont été étudiés.

Les essais de dopage au fer par introduction de solution dopante lors de la croissance hydrothermale, bien qu'efficaces sur les substrats de silicium, se sont révélés inadaptés aux surfaces dépolluantes du génie civil. C'est pourquoi, le développement et l'étude d'une nouvelle méthode de dopage au fer post-croissance des nanostructures de ZnO sont les objets du chapitre cinq. Dans ce chapitre, la résistance à la photo-corrosion fut également étudiée.

Enfin dans le chapitre six, la production de surfaces dépolluantes du génie civil a été intensifiée afin de réaliser une étude de la pollution de l'air à grande échelle dans la chambre climatique

Sense-City (UGE). En effet, la photocatalyse étant sensible à de nombreux paramètres comme la source lumineuse, l'agitation causée par le vent et la circulation, l'humidité, la température, le type et la concentration des polluants, etc., il n'est pas évident de transposer les résultats obtenus en laboratoire aux conditions réelles. C'est pourquoi, les campagnes de mesures dans Sense-City se veulent proches de la réalité en utilisant un véhicule à essence comme source de pollution complexe, en employant des lampes solaires comme source lumineuse et en étudiant l'impact de différents paramètres sur l'efficacité photocatalytique (impact des facteurs environnementaux, du type de surface et de la distance entre la surface et le capteur).

Pour finir, le chapitre « conclusion et perspectives » permettra de faire le point sur l'ensemble des résultats obtenus ainsi que sur le chemin restant à parcourir afin de développer les routes du futur dépolluantes à base de nanostructures de ZnO.

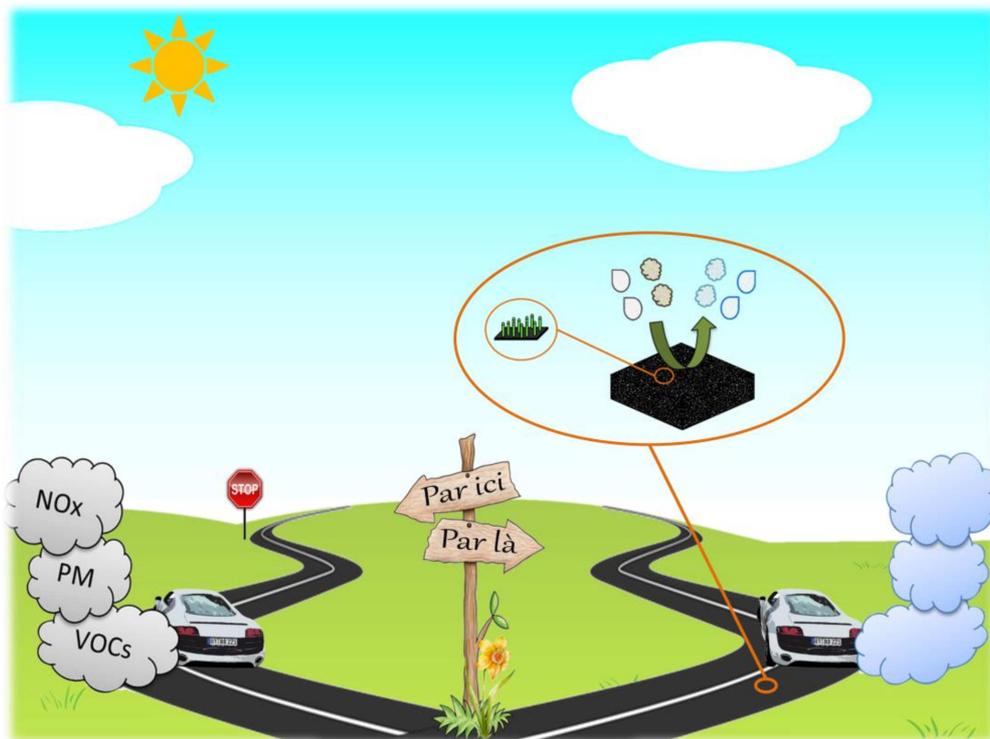


Figure 0-1. Schéma résumant le sujet du doctorat (image présentée lors du concours MT180 2019).

Chapitre I. Etude Bibliographique

Dans ce chapitre, un état de l'art sera présenté sur les différents volets qu'aborde ce sujet de recherche. Ainsi, une première partie sur la pollution de l'air sera exposée abordant la définition, les effets sur l'environnement et la santé, la caractérisation, le suivi et les méthodes de dépollution. Cette partie sera directement suivie par un exposé sur la photocatalyse comme solution de dépollution. Ensuite, une présentation du photocatalyseur, l'oxyde de zinc, et une présentation de sa synthèse sous forme de nanofils seront proposées. Enfin une dernière partie concernant les généralités sur la route sera incluse dans ce chapitre.

I.1 La pollution atmosphérique

Dans cette partie, l'étude de la pollution atmosphérique ne traitera pas des sources naturelles de pollution telles que les poussières arrachées des sols et les bactéries. Seule la pollution émise par l'homme, notamment la pollution routière, sera étudiée et présentée.

I.1.1 Définition et composition de la pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique, aussi appelée pollution de l'air extérieur, est définie comme « *l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives* » selon l'article L.220-2 ^[1]. Les principales sources émettrices de cette pollution sont les diverses industries, les centrales électriques, l'agriculture, et le transport, notamment le trafic routier.

Comme chacun le sait au vu des campagnes de sensibilisation et de prévention ^[2,3], le trafic routier est effectivement une grande source de pollution atmosphérique de proximité mais également de fond. Il est, par exemple, responsable en ville de plus de la moitié des émissions d'oxydes d'azote, de plus d'un tiers des émissions directes de particules fines 2,5 (dont 96% par les véhicules diesel), de 14% des hydrocarbures (dont 81% par les véhicules à essence) et

de 32% des émissions directes des gaz à effet de serre de la région Île-de-France (inventaire Airparif sur l'année 2012) ^[3,4]. La liste de polluants émis par le trafic routier est longue et on peut y distinguer différentes catégories de polluants. Il est ainsi possible de différencier les polluants en fonction de leur état, liquide ou gazeux ou encore particulaire solide. Il est également possible de les classer en fonction de leur émission ou de leur impact (climat vs santé). Dans cette partie, les polluants seront classés en fonction de leur émission. On distinguera de ce fait les polluants primaires, issus directement de l'automobile, des polluants secondaires, qui sont issus de réactions chimiques entre polluants primaires entre eux, et/ou avec des composés naturels présents dans l'atmosphère, ou encore, avec le rayonnement UV du soleil.

➤ Les polluants primaires

Comme déjà mentionné ci-dessus, les polluants primaires sont directement émis par les automobiles et se trouvent donc directement à la sortie des pots d'échappement.

- **Les oxydes d'azote NO_x** , à ne pas confondre avec les composés oxy-azotés NO_y , correspondent au monoxyde d'azote (NO) et au dioxyde d'azote (NO_2). Ils proviennent des phénomènes de combustion à haute température de combustibles fossiles et essentiellement des véhicules diesel (94%), qui, à l'inverse des autres véhicules, ne sont pas équipés de pots d'échappement catalytiques ^[3,5]. Une fois émis, le NO va être oxydé de façon quasi-instantanée par l'oxygène de l'atmosphère pour former du NO_2 . Du fait de la rapidité de cette réaction, le NO_2 est également considéré comme un polluant primaire. Les NO_x , et plus particulièrement le NO_2 , servent d'indicateurs de pollution et ont un temps de résidence de l'ordre de la journée leur permettant d'être transportés à quelques centaines de kilomètres de leur source d'émission.
- **Les composés organiques volatils (COVs)**, comme son nom l'indique, forment un groupe qui réunit l'ensemble des substances organiques volatiles à température ambiante et de pression de vapeur supérieure à 20 Pa à 20°C et à pression atmosphérique. Ce groupe renferme donc plusieurs milliers de molécules différentes appartenant aux familles des composés carbonés et carboxylés, tels que des alcanes, des alcènes, des aldéhydes, des cétones, des oléfines, etc., pouvant être transportés à l'échelle de l'hémisphère ou du globe pour les moins réactifs. Les COVs sont émis par

évaporation du carburant dans diverses parties d'une automobile ou bien directement par éclaboussures et évaporation à la pompe ^[6]. Ils peuvent également être émis lors de la combustion partielle ou totale du carburant et être ainsi présents dans les gaz issus des pots d'échappement d'un véhicule en fonctionnement. On les retrouve majoritairement sous forme gazeuse, mais il est cependant également possible de les retrouver sous forme particulaire. La liste non exhaustive des différentes substances COV_s est longue et complexe à obtenir. En effet, les émissions vont dépendre du carburant et des additifs qui y sont présents ^[7]. A noter que dans cette catégorie sont exclus le méthane, les oxydes de carbones et les carbonates. Il est possible de classer les COV_s en sous-groupes par famille d'espèces chimiques. Seule une partie sera présentée ici :

- 1) Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules chimiques composées de 2 à 8 cycles benzéniques accolés selon diverses formes ^[7]. Ils peuvent être sous forme de gaz ou sous forme particulaire et de poids moléculaires variés. En règle générale, les HAP de poids moléculaire inférieur à 252 sont essentiellement sous forme gazeuse. A l'inverse, ceux de poids moléculaire supérieur à 252 sont essentiellement sous forme particulaire. C'est pourquoi cette famille se divise parfois en deux sous-familles : les HAP légers et les HAP lourds. Ils sont principalement émis par la combustion incomplète de matières organiques et carbonées.
- 2) Les BTEX, dont le nom est composé des initiales des molécules le composant, sont des hydrocarbures aromatiques monocycliques. Le Benzène, le Toluène, l'Éthylbenzène et les Xylènes composent cette famille de quatre polluants et correspondent à des hydrocarbures imbrulés. Le Benzène (C₆H₆) est un liquide volatil, avec une odeur aromatique (seuil de détection olfactif entre 1,5 et 4,7 ppm) et dont la durée de vie dans l'atmosphère varie de quelques heures à quelques jours en fonction des conditions climatiques. C'est un composé naturellement présent dans le pétrole brut et l'essence ^[8]. Toutefois, les niveaux des BTEX ont beaucoup diminué à partir des années 2000 suite à la réduction en Europe de son taux dans les carburants. Le Toluène (C₆H₅-CH₃) est un liquide non corrosif facilement inflammable, irritant et volatil avec une odeur aromatique (seuil de détection olfactif variable, moyenne géométrique de 11 ppm) et dont la durée de

vie varie de quelques jours en été à plusieurs mois en hiver. En mélange avec le benzène et les xylènes, il est utilisé en additif dans les carburants afin d'en améliorer l'indice d'octane ^[9]. Il est également présent dans certains produits pétroliers et est l'hydrocarbure le plus abondant dans la troposphère. L'Ethylbenzène (C₂H₅-C₆H₅), naturellement présent dans le pétrole, est un liquide ayant l'odeur de l'essence (seuil olfactif 2 ppm) et dont les vapeurs sont plus lourdes que l'air. Se dégradant par réaction photochimique dans l'atmosphère, il possède une demi-vie de 5,5 jours en été à 24 heures en hiver. Le Xylène ((CH₃)₂-C₆H₄) peut être présent sous forme de trois isomères en fonction de la position méta, ortho ou encore para du groupement méthyle. C'est également un liquide incolore avec une odeur très désagréable (seuil olfactif entre 0,08 et 3,7 ppm) et des vapeurs très inflammables. Tout comme l'Ethylbenzène, il se dégrade par photo-oxydation dans l'atmosphère et a une durée de demi-vie de 0,4 à 1 jour en présence de radicaux hydroxyles, et de plus de 5000 jours en présence d'ozone. Les xylènes sont générés lors du raffinage du pétrole et sont émis par évaporation du carburant.

- 3) Les hydrocarbures (HC) sont uniquement composés d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ils sont produits et largués dans l'environnement à la suite de la combustion incomplète des carburants ou par leur évaporation. C'est le sous-groupe le plus important des COVs en ce qui concerne la pollution automobile.
- **Les micropolluants inorganiques**, comme le plomb, le zinc, le cuivre, etc, proviennent de la combustion des carburants (Mn, Pb), de l'abrasion des pneumatiques (Zn, Cd), de garnitures de freins (Cu, Pb, Zn), de l'usure des équipements de type glissière et chaussée (Cd) et de l'abrasion des pots catalytiques (Pt, Pd, Rh) ^[10].
 - **Le dioxyde de soufre (SO₂)**, malgré une constante diminution de l'utilisation de carburants soufrés grâce aux mesures techniques réglementaires (baisse du taux de soufre dans le gasoil depuis 1996 ^[3]), reste un polluant issu de leur combustion et a une demi-vie de 3 à 5 heures ^[11]. Son niveau est en général bien en deçà des seuils réglementaires.
 - **Le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO₂)** sont deux gaz incolores et inodores. Le premier est issu de la combustion incomplète des

carburants alors que le second est directement produit lors du mécanisme de combustion. Bien entendu, cette définition ne tient pas compte du CO₂ naturellement présent dans l'atmosphère.

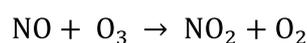
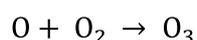
- **Les particules**, dont les dimensions et la composition chimique varient, sont des polluants complexes sous forme d'aérosol (agglomérat de composés chimiques solides, liquides atomisés, poudres et/ou gouttelettes) ^[7]. Elles sont émises par l'érosion de la chaussée et des sols, par la combustion incomplète des noyaux carbonés, par des acides condensés (polluants + humidité) et par la réaction photochimique de polluants. Elles peuvent également être des polluants secondaires par une transformation chimique des gaz, telle que la transformation du NO₂ en particule de nitrate, et celle du SO₂ en particule de sulfate. Le plus souvent classifiées en fonction de leur dimension, il est ainsi courant de distinguer les particules minces ou fines (PM) de dimensions inférieures à 10 µm (PM10) et de dimensions inférieures à 2,5 µm (PM2,5) dites très fines ^[12]. Les particules de dimensions supérieures à 10 µm sont relativement lourdes et sédimentent très vite alors que celles de dimensions inférieures sont dites en suspension et ont tendance à se comporter comme un gaz. Ces PM vont ainsi pouvoir réagir entre elles ou avec des polluants gazeux. Une troisième catégorie non réglementée existe également et correspond aux particules de dimensions inférieures à 100 nm.
- **Les particules diesel** sont des particules de dimensions inférieures à celle du micron. Elles se composent d'un noyau carboné sur lequel sont venus s'adsorber des hydrocarbures, des dérivés oxygénés et des sulfates.

➤ Les polluants secondaires

Comme déjà mentionné ci-dessus, les polluants secondaires sont issus de réactions chimiques entre polluants primaires entre eux, et/ou avec des composés naturels présents dans l'atmosphère, ou encore avec le rayonnement UV du soleil. Ils représentent donc une famille très nombreuse, variée et complexe de polluants. Par soucis de simplicité, l'ozone (O₃) sera l'unique polluant secondaire détaillé ici. L'O₃ étant un marqueur de pollution pour des acteurs comme Airparif, Air pays de la Loire et Air Breizh par exemple, il était donc essentiel de le présenter au même titre que les polluants primaires.

L'O₃ est un polluant secondaire, cependant il est également naturellement présent sur terre et essentiel à la vie. Il sera donc important de garder à l'esprit que l'O₃ dont nous parlons est celui troposphérique (basse atmosphère) et non celui stratosphérique (haute atmosphère) permettant la vie grâce à la filtration d'une partie du rayonnement solaire. La formation d'O₃ polluant ainsi que sa réduction respectent les équations ci-dessous du cycle de Chapman, qui décrivent un équilibre entre O₃, NO et NO₂. La formation d'O₃ résulte de la photolyse sous rayonnement solaire du NO₂, alors que sa réduction résulte, quant à elle, de l'oxydation de NO en NO₂ grâce à l'O₃.

Équation I-1. Equation des réactions du cycle de Chapman (production et réduction de l'ozone).



Il existe donc une relation de proportionnalité et un équilibre entre la concentration en O₃ dans l'atmosphère et celle en NO₂. Les conditions météorologiques ainsi que l'émission de COV_s vont fortement influencer sa formation. En effet, les COV_s participent à des réactions radicalaires complexes qui conduisent à dérégler le cycle de Chapman et à augmenter l'O₃ dans la troposphère. Certains COV_s au fort pouvoir oxydant vont remplacer l'O₃ lors de l'oxydation du NO en NO₂ et ainsi, en modifiant les équilibres, conduire à une augmentation de la teneur en O₃.

I.1.2 Effet sur la santé et l'environnement

Il est important de noter que les conditions météorologiques comme le vent, le soleil, la température et la pluviométrie vont fortement impacter la concentration et la dispersion des polluants ^[13,14]. Cela va donc également influencer leurs effets sur la santé et l'environnement. L'urbanisme est également un facteur modifiant ces effets. Cependant, dans cette partie seront uniquement présentés les cas très généraux ne tenant pas compte de ces conditions particulières.

➤ Effet sur la santé

Parmi les effets les plus connus attribués à la pollution de l'air se trouve l'augmentation du risque de maladies cardiovasculaires, respiratoires et de cancers pulmonaires par les PM10, les PM2,5 ^[15], l'O₃ et le CO₂. En fonction des conditions, cela peut même conduire dans le pire des cas à une mortalité précoce notamment chez les sujets prédisposés victimes de maladies chroniques pulmonaires, cardiaques et victimes de diabète. En effet, selon Santé Publique France en 2016, la pollution, notamment les PM sont responsables de la mort prématurée de 48 000 personnes par an sur le territoire ^[16]. Les PM2,5 vont aussi être la cause d'accumulation dans l'organisme de substances toxiques comme les HAP et les métaux lourds par exemple ^[3]. En effet, dû aux petites dimensions des PM2,5, ces particules vont servir de vecteur aux substances toxiques (COVs et micropolluants inorganiques) pour passer de l'air vers le sang au niveau des alvéoles pulmonaires. A plus ou moins long terme, cela va conduire à des effets toxiques sur le système nerveux, les fonctions rénales, respiratoires et hépatiques, voir à une mortalité précoce à la suite d'une exposition sur le long terme ^[17]. L'exposition à certains COVs, comme le benzène, seront responsables de leucémie, de maladies respiratoires inférieures et supérieures, de maux de tête, d'irritations sensorielles et d'éruptions cutanées ^[18]. D'autres polluants comme SO₂ vont irriter les muqueuses de la peau et les voies respiratoires supérieures. L'O₃ est également un irritant des voies respiratoires ainsi que des yeux. Tout comme le SO₂ et l'O₃, le NO₂ sera également responsable de l'irritation des bronches. Les NO_x et les SO_x peuvent également favoriser l'apparition d'infections bactériennes et/ou virales. Le CO va, quant à lui, se fixer à la place de l'oxygène sur l'hémoglobine du sang et ainsi conduire à des problèmes d'anémie, voire de mort précoce en fonction de la concentration. Ceci n'est qu'une présentation très simplifiée de l'impact de la pollution sur la santé et ne représente nullement la large gamme d'effets néfastes qu'elle a sur celle-ci.

➤ Effet sur l'environnement

Parmi les effets les plus connus attribués à la pollution de l'air se trouvent l'effet de serre qui est provoqué par des gaz tels que le CO, le CO₂, le NO₂, l'O₃ et la vapeur d'eau. Cette pollution conduit à un effet global et non local. Dans certains cas, la pollution peut en effet être uniquement locale avec la présence de pluie acide due à des polluants comme le CO, le NO₂

et le SO₂. Au contact d'humidité, le SO₂ se transforme en acide sulfurique ce qui conduit aux pluies acides. La pollution peut être également locale avec l'accumulation de micropolluants inorganiques et de PM dans les sols, dans l'eau et dans les végétaux entraînant une diminution de la quantité et de la qualité des cultures. Les micropolluants inorganiques et les PM ne sont malheureusement pas les seuls polluants ayant un effet néfaste sur l'écosystème. L'O₃ va perturber la photosynthèse, nécroser les feuilles et les aiguilles des arbres. Les NO_x vont contribuer à l'accumulation de nitrate dans le sol. Tout comme pour la partie précédente, ceci n'est qu'une présentation très simplifiée de l'impact de la pollution sur l'environnement et ne représente nullement la large gamme d'effets.

➤ Impact économique

Quand on parle de la pollution de l'air, nous pensons naturellement en premier aux effets sur l'environnement et la santé, cependant, comme le rappelait récemment le journal Le Monde dans un article ayant pour titre « La facture économique de la pollution de l'air »^[19], celle-ci a également un fort impact économique. La pollution de l'air engendre des coûts directs qui englobent les frais liés aux maladies, à la baisse de productivité et de prise de risque des travailleurs et aux baisses des rendements agricoles^[20]. Cependant, il existe également des coûts indirects plus complexes à prendre en compte qui résultent des coûts directs et de leur impact sur l'économie (modifications des échanges commerciaux, évolution de l'épargne, coût de bien être...) ^[20]. La pollution de l'air est également responsable du salissement (effet noircissant du SO₂) et de la détérioration des bâtiments (attaque des bâtiments par les pluies acides). Ce qui va induire des coûts de restauration et/ou de construction supplémentaires. Outre les impacts cités sur la santé et l'environnement, c'est notamment une des raisons pour lesquelles les revêtements autonettoyants photocatalytiques se sont rapidement développés : l'église « Dives in Misericordia » à Rome, la Cité des arts à Chambéry, les murs NOXers® etc.

I.1.3 Les normes

La première prise de conscience quant à la pollution de l'air a lieu dans les années 30 où l'émission de fumée est réglementée. En 1961, cette prise de conscience s'étend et des lois sur la lutte contre les pollutions atmosphériques et les odeurs sont émises. C'est ensuite en

1980 que les premières lois antipollution sont décrétées. C'est aussi cette même année que sera créée une agence pour la qualité de l'air, qui sera plus tard abrogée par une nouvelle loi en 1990 ^[21]. Quelques années plus tard, en 1989, pour donner suite aux alertes sur les effets de la circulation automobile sur la santé et l'environnement, des mesures sont prises en Europe afin de réglementer les rejets automobiles. En 1993, un nouvel arrêté rend les pots catalytiques obligatoires pour tous les véhicules à essence neufs ^[22]. Trois ans après, en 1996, la loi « Lepage » sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie est adoptée et des objectifs sont affichés. Cette loi définit que « la prévention, la réduction ou la suppression des pollutions atmosphériques et la préservation de la qualité de l'air » sont d'intérêt général. Quelques mois après, en 1997, une surveillance systématique de la qualité de l'air est mise progressivement en place pour couvrir l'ensemble du territoire en 2000. Les agents suivant la pollution sont agréés par le ministère et feront l'objet d'autres articles comme l'article L. 221-3 du Code de l'environnement. Puis en 2014, les réglementations se durcissent pour les émissions des automobiles à essence et des normes Euro 6 sont fixées. A partir de cette date, tous les véhicules à essence doivent répondre à ces normes qui limitent l'émission des CO, HC, NOx, et des particules. Avec le temps, les normes sur les véhicules Diesel se sont également durcies pour devenir très proches de celles des véhicules à essence. De plus, avec le temps, l'effet « plus polluant » des véhicules diesel a été prouvé. En effet, ils conduisent à la formation de plus de particules et limitent la réduction des NOx. Grâce à ces lois, aux progrès des équipements des véhicules (pots catalytiques), et du renouvellement du parc routier, l'émission globale des polluants depuis 2000 à 2017 s'est stabilisée puis a même diminué après 2014 ^[23].

A l'heure actuelle, en France, les polluants à surveiller et les normes sur leur concentration sont définis par l'article R221-1 modifié par Décret n°2010-1250 du 21 octobre – art. 1, où les directives européennes y sont transposées. Cet article définit de nouveaux objectifs de qualité, les seuils d'information et de recommandation, les seuils d'alerte, et les valeurs limites horaires et annuelles. Le seuil d'information et de recommandation, moins connu que les autres, définit « le niveau au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine de groupes particulièrement sensibles au sein de la population et qui rend nécessaire l'émission d'informations immédiates et adéquates à destination de ces groupes et des recommandations pour réduire certaines émissions » ^[1]. Par soucis de clarté

et de simplicité, seuls les objectifs de qualité seront présentés et résumés dans le tableau ci-dessous. L'objectif de qualité de l'air est défini comme « un niveau à atteindre à long terme et à maintenir, sauf lorsque cela n'est pas réalisable par des mesures proportionnées, afin d'assurer une protection efficace de la santé humaine et de l'environnement dans son ensemble ».

Tableau I-1. Normes de l'Article R2221-1 sur les objectifs de la qualité de l'air.

	Objectif de qualité (en moyenne annuelle civile)
Dioxyde d'azote (NO ₂)	40 µg/m ³ (~ 21 ppb)
Monoxyde d'azote (NO)	/
PM10	30 µg/m ³
PM2,5	10 µg/m ³
Plomb (Pb)	0,25 µg/m ³ (~ 0,27 ppb)
Dioxyde de soufre (SO ₂)	50 µg/m ³ (~ 19 ppb)
Ozone (O ₃)	Protection de la santé humaine : 120 µg/m ³ (~ 60 ppb) pour le maximum journalier de la moyenne sur 8 heures, pendant une année civile ; protection de la végétation : 6 000 µg/m ³ .h (3 000 ppb.h) en AOT40, calculé à partir des valeurs enregistrées sur une heure de mai à juillet
Monoxyde de carbone (CO)	2 µg/m ³ (~ 1,75 ppb)

I.1.4 Méthodes de mesure de la pollution atmosphérique

Il existe différentes façons de mesurer et de suivre la pollution routière. Il est important de noter que l'analyse de certains polluants est normée selon un protocole bien établi et avec certains types d'appareil. Par conséquent, il existe des Associations Agréées de la Surveillance de la Qualité de l'Air en France (AASQA) responsables des mesures *in-situ* via des capteurs ou bien *ex-situ* via des prélèvements terrains analysés en laboratoire.

➤ Les mesures *in-situ*

De la même manière qu'il existe différentes façons de mesurer la pollution, il existe naturellement différentes façons de classer les différents capteurs de pollution. Dans ce paragraphe, les capteurs seront répertoriés en fonction du principe sur lequel repose la mesure et seulement une liste non exhaustive sera présentée.

- **Les capteurs optiques**

Dans cette famille de capteurs se trouvent les capteurs par fluorescence, par chimiluminescence, par mesure photométrique.

Les capteurs par fluorescence exploitent la propriété de certains gaz à absorber la lumière puis à réémettre une certaine longueur d'onde par processus de relaxation suite à un passage par un état excité dû à l'absorption de lumière. En fonction de l'émission et de son intensité, il sera alors possible de détecter et quantifier le polluant.

Uniquement commercialisés pour la détection des NO_x, les capteurs par chimiluminescence reposent, quant à eux, sur des réactions chimiques entre le NO et l'O₃ en excès. Ces réactions conduisent à l'émission de lumière suite à un passage dans un état excité. En mesurant l'intensité, il est alors possible de remonter à la concentration en NO. Pour les mesures de NO₂, une réduction au préalable en NO est nécessaire afin de pouvoir analyser le gaz par chimiluminescence. Les capteurs à chimiluminescence sont donc équipés d'un générateur d'O₃ et nécessitent un entretien tous les deux/trois mois.

Les capteurs photométriques exploitent les propriétés du gaz à absorber un rayonnement émis. En mesurant l'intensité du rayonnement émis et celui en sortie de la zone contenant le gaz et en utilisant la loi de Beer-Lambert, il est alors possible de remonter à la concentration du polluant dans le gaz. Cette famille de capteurs se divise en deux grandes sous parties. Les capteurs ultraviolets (UV), qui comme son nom l'indique, utilisent des longueurs d'onde de l'ordre de 200 à 300 nm, et les capteurs infrarouges, qui utilisent quant à eux des longueurs d'onde supérieures à 780 nm. Ce type de mesure était initialement réalisé en laboratoire via des prélèvements. Cependant depuis les années 80, le progrès dans le domaine de l'électronique et de l'optique n'a cessé de croître et a permis la miniaturisation de gros appareils scientifiques tels que les spectrophotomètres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) et les spectrophotomètres UV-Visible ^[24]. Ce type de capteurs peut se présenter en un seul boîtier comprenant la source et le détecteur au même endroit, ou bien en deux boîtiers avec la source d'une part et le détecteur d'autre part (Figure I-1).

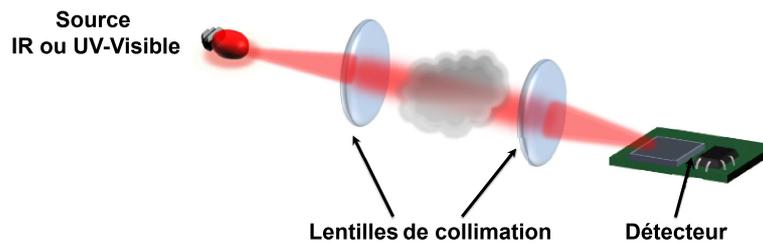


Figure I-1. Schéma simplifié d'un capteur de gaz photométrique ^[25,26].

De manière générale, les capteurs optiques offrent une bonne sensibilité et sélectivité des polluants, ainsi qu'une précision sur la mesure. Ces capteurs ont en plus l'avantage d'être compacts, d'avoir un temps de réponse extrêmement rapide, de nécessiter très peu d'entretien, et de fonctionner sur une large gamme de conditions environnementales (température, pression, et humidité). En fonction de leur géométrie, il est également possible de régler et choisir la distance à analyser. Cependant, leur utilisation ne peut se faire que sur des gaz absorbant dans les longueurs d'onde de l'appareil. Cette méthode de mesure ne pourra pas permettre de dissocier deux gaz absorbant à la même longueur d'onde. Ils ont également les désavantages de nécessiter, pour certains, des réactifs ou des pièces additionnelles et d'être plus onéreux que d'autres capteurs.

- **Les capteurs électrochimiques**

D'ores et déjà commercialisé, ce type de capteurs existe sous différents types de modèle. Cependant ils se composent tous de trois électrodes de diffusion de gaz actives (l'électrode de référence, l'électrode de travail et la contre-électrode) immergées dans une même solution électrolytique (solution saline, acide aqueux) (Figure I-2) ^[24,27]. Lors du passage d'un gaz ciblé dans la cellule via une membrane ou un filtre perméable au gaz mais pas au liquide, une réaction d'oxydation ou de réduction va avoir lieu à la surface de l'électrode de travail. La réaction d'oxydation ou de réduction est déterminée par la nature de l'électrode de travail et de la contre-électrode. À la suite de cette réaction entre le gaz et l'électrode, un courant va s'établir dans la cellule et va pouvoir être mesuré. Le courant ainsi mesuré est proportionnel à la concentration du gaz ciblé. En fonction de la nature des composants de la cellule, tels que les électrodes et la solution électrolytique, le capteur va pouvoir être sélectif et ainsi ne détecter que les polluants ciblés. Il est également possible d'effectuer une sélection via la nature de la membrane ou du filtre perméable.

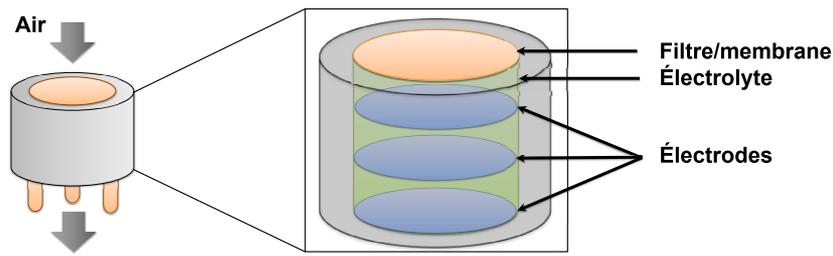


Figure I-2. Schéma simplifié d'un capteur électrochimique (schéma inspiré de [24]).

Ces capteurs ont l'avantage d'être sensibles, sélectifs, compacts, peu coûteux en énergie, avec une durée de vie relativement longue (3 ans) et avec une réponse rapide (30 à 60 secondes). Ils permettent de détecter des concentrations allant de 0,02 à 50 ppm en fonction du polluant ciblé et de la cellule électrochimique. Cependant, l'inconvénient de ces capteurs est qu'ils sont sensibles aux conditions environnementales, telles que la température et l'humidité. Il sera donc difficile d'être reproductible.

- **Les capteurs à semi-conducteurs**

Les capteurs à semi-conducteurs sont nommés ainsi dû à leur couche sensible semi-conductrice généralement composée d'oxydes de métaux de transition ou de métaux lourds. En règle générale, cette couche mince est déposée sur une plaque de silicium et est chauffée à 200 – 250°C, ce qui permet d'obtenir une détection optimale [28]. A ces températures, le semi-conducteur va réagir avec l'oxygène et les polluants gazeux, ce qui va induire le retrait ou le don d'électron dans ses bandes d'énergie et donc une modification de la conductivité (Figure I-3). En suivant cette variation en fonction de l'évolution de la conductivité, il est ainsi possible de connaître la concentration de gaz prélevé.

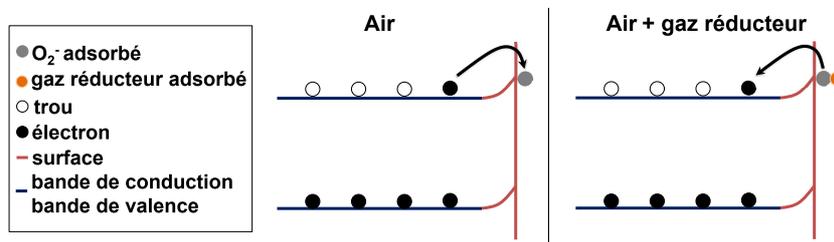
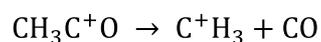
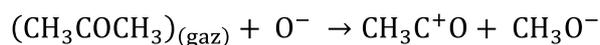


Figure I-3. Schéma du principe de détection des gaz réducteurs avec des semi-conducteurs de type n.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n à des températures de détection, l'oxygène adsorbé va être ionisé en O_2^- , O^- et O^{2-} par un de ces électrons [29]. Pour les conditions de

détection, l'ion majoritairement formé sera O^- [30]. L'oxygène ainsi ionisé va réagir avec le polluant gazeux réducteur adsorbé pour l'oxyder et régénérer un électron dans le semi-conducteur (Équation I-2) [31-33]. De manière générale, pour un semi-conducteur de type n, la présence de gaz oxydant va diminuer la valeur de la conductivité alors qu'un gaz réducteur va conduire à l'augmenter. L'effet inverse sera observé pour un semi-conducteur de type p.

Équation I-2. Réaction entre l'acétone et l'oxygène adsorbé à la surface des nanofils de ZnO.



Ces capteurs ont l'avantage d'être à bas prix, simples, universels, robustes et sensibles. Cependant, ils sont peu fiables pour une application industrielle en raison de leur universalité. C'est pourquoi, il est maintenant facile de trouver des études sur la façon de rendre ces couches sélectives à certains polluants. Un autre désavantage de cette méthode de mesure est qu'elle nécessite un entretien et un suivi plus fréquent que les détecteurs présentés ci-dessus afin de vérifier qu'il n'y a pas de passivation et de vieillissement de la surface.

➤ Les mesures *ex-situ*

La réalisation de mesures *ex-situ* permet d'acquérir des données de façon plus précise sur la pollution de l'air. Cependant cette méthode ne permet pas un suivi en temps réel et nécessite de faire des prélèvements sur site. En règle générale, ces prélèvements sont faits via des ampoules ou des sacs tedlar® mis en surpression ou dépression. Une fois le prélèvement réalisé, l'échantillon possède une courte durée de vie de l'ordre de quelques heures pour être analysé. La durée de vie de quelques heures seulement sert à éviter la transformation des éléments et/ou l'adsorption par les parois. L'échantillon devra être transporté à faible température et à l'abri de la lumière avant d'être injecté dans le système de mesure. Parfois, un besoin de préconcentration de l'échantillon est nécessaire. Pour ce faire, les techniques les plus communément utilisées sont le barbotage dans une solution ou bien l'adsorption sur barrette adsorbante. Le carbone organique total, l'infrarouge, la chromatographie gazeuse et

la spectrométrie de masse ne sont qu'une liste non exhaustive des techniques d'analyse disponibles en laboratoire.

Grâce à ces mesures *in-situ* et *ex-situ* couplées avec un travail de modélisation, la création de cartes de polluants majeurs ainsi que des prédictions de pics de pollution sont possibles jusqu'à 3 jours en avance (exemple : système PREV'AIR ^[34]).

I.1.5 Les solutions existantes

Une des solutions afin de limiter la pollution et ses effets est tout naturellement de réduire les émissions qui en sont responsables. Cependant, il est également nécessaire de traiter la pollution déjà existante et celle émise en temps réel. Pour ce faire, des solutions sont d'ores et déjà commercialisées :

- **Les laveurs de gaz** sont des installations permettant d'extraire certains composés polluants de la phase gazeuse vers une phase liquide afin de limiter les émissions ^[35]. En effet, à l'interface liquide-gaz, certains composants gazeux vont se dissoudre et être piégés dans la phase liquide (Figure I-4). Cette phase liquide peut être de l'eau, une solution aqueuse acide ou basique ou encore oxydante. Pour les solutions aqueuses acides, basiques ou oxydantes, l'extraction peut également mettre en jeu des réactions chimiques et donc ne pas uniquement reposer sur l'affinité du polluant avec son milieu. Cependant, cette technique nécessite ensuite de traiter la phase liquide en la neutralisant avec des acides ou des bases, ou encore de la purifier via l'utilisation de filtre. Afin de nettoyer les laveurs de gaz de façon ponctuelle, certains solvants organiques ou inorganiques seront également nécessaires à son bon fonctionnement.

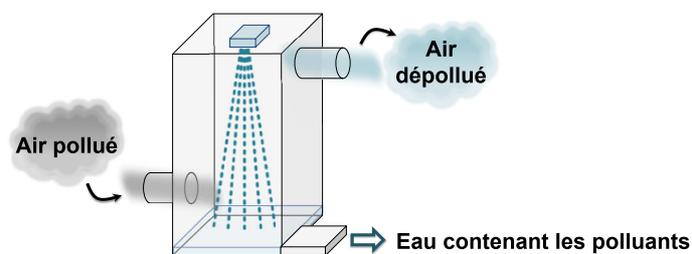


Figure I-4. Schéma simplifié d'un laveur de gaz.

- **Les condensateurs** vont utiliser les équilibres vapeurs/liquides à basse température afin de condenser les polluants. Les polluants plus volatils peuvent nécessiter un abaissement de température jusqu'à -80°C [18]. Un élément frigorifique sera donc nécessaire à la mise en place de ce procédé.
- **Les biofiltres** sont le plus souvent composés de lits poreux contenant des micro-organismes capables de biodégrader certaines pollutions comme les COVs, l'ammoniac (NH_3), et les sulfures d'hydrogènes [36]. Les lits poreux peuvent être composés de bois, d'écorces, ou encore de tourbes avec une humidité du milieu comprise entre 40 et 60%. L'efficacité de cette technique de dépollution sera naturellement dépendante des propriétés du filtre mais également de la solubilité et de la biodégradabilité du polluant traité. Pour les composés oxygénés, il sera par exemple très efficace mais le sera beaucoup moins pour ceux chlorés. Ce type d'infrastructure demande un contrôle régulier et un entretien afin que les conditions nécessaires à la vie des micro-organismes soient maintenues. L'ajout de nutriments, de minéraux, d'eau et de solution tampon afin de maintenir un certain pH peut donc être nécessaire pour que le procédé reste efficace dans le temps (Figure I-5).

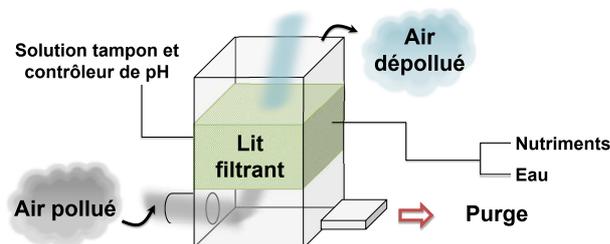


Figure I-5. Schéma simplifié d'un biofiltre et de ses composants (schéma inspiré de [30]).

- **Les filtres à charbon actif** vont adsorber les polluants sur leur grande surface spécifique. Ils peuvent être sous forme de grains ou de fibres. Leur efficacité sera dépendante de nombreux facteurs comme des matériaux utilisés pour leur fabrication, de la surface d'échange entre le flux d'air et le charbon actif, de l'humidité etc. La durée de vie de ce type de filtre est donc difficile à prédire et une régénération par calcination et/ou par lavage avec des solvants est nécessaire afin de maintenir l'efficacité sur plusieurs années de fonctionnement.
- **Les systèmes mécaniques de dispersion atmosphérique** dispersent et diluent la pollution.

- **Les filtres à particules** permettent comme leur nom l'indique de filtrer les particules.
- **Les craqueurs moléculaires** détruisent et transforment la pollution grâce à des radicaux libres générés par décharge à barrière diélectrique. Cette technique est brevetée et commercialisée par Beewair, qui n'utilise ni ions, ni ozone.
- **Les procédés catalytiques d'oxydation** reposent sur l'utilisation de métaux nobles (Pt, Pd...) ou d'oxyde (LaMnO_3 et LaCoO_3) afin de catalyser la réaction d'oxydation entre le polluant et l'oxygène. En station fixe, cette technique sert essentiellement à traiter des COV_s et l'ammoniac. Elle nécessite de travailler à des températures élevées de l'ordre de la centaine de degrés et de contrôler la température et/ou la concentration en polluant. En effet, cette méthode repose sur des réactions exothermiques. Un non contrôle des deux paramètres cités précédemment conduirait à un endommagement du catalyseur. Il est également nécessaire de contrôler la teneur en SO_x , qui à faible concentration de l'ordre du ppm, peut agir comme un promoteur mais qui, à forte concentration, a systématiquement un effet poison sur le procédé ^[22].
- **L'oxydation thermique** consiste à brûler les polluants, souvent les COV_s , afin de les convertir en H_2O et en CO_2 . Les polluants sont donc injectés dans des flammes à une température de 750°C avec un temps de séjour de l'ordre de la seconde. A noter, que ce procédé ne peut pas être utilisé si des polluants contenant des hétéroatomes sont présents. En effet, cela pourrait ainsi conduire à la formation d'espèces indésirables comme les NO_x , le SO_2 ... Ce type de procédé nécessite donc un contrôle de l'air injecté, une infrastructure adaptée mais également une alimentation énergétique conséquente et/ou des installations annexes afin de récupérer l'énergie produite lors de l'oxydation thermique.
- **Les plasmas à froid** reposent sur la création de décharge électrique dans le milieu, conduisant à la production homogène ou hétérogène d'électrons. Ces électrons vont ensuite servir à précipiter des phénomènes électrostatiques, ou à émettre de l'UV, ou encore à produire des radicaux libres. Dans ces trois cas, cela va conduire à la production d'espèces oxydantes capables de dégrader et minéraliser les polluants. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite des hauts voltages de fonctionnement.

- **Les peintures dépolluantes**, généralement composées de nanostructures de TiO_2 incorporées dans la peinture, vont dépolluer par effet photocatalytique. La photocatalyse sera présentée plus tard dans ce chapitre.

Cette liste ne représente qu'une infime partie des méthodes commercialisées. Cependant, il est important de noter que pour la plupart de ces solutions, une étude est nécessaire au préalable afin de tenir compte du polluant que l'on souhaite traiter, des caractéristiques du milieu (humidité, température, pression, poussières...), du site (gestion du personnel, des produits, de l'espace disponible), du coût d'installation, d'entretien, et de l'impact environnemental. A l'heure actuelle, aucune solution ne permet de traiter de l'air sans générer d'autres déchets et/ou consommer de l'énergie lors de son fonctionnement.

I.2 Généralité sur la dépollution par photocatalyse hétérogène

La photocatalyse (PC) est une technique de dépollution bien connue qui n'a pas cessé d'être étudiée depuis que Fujishima et Honda ont découvert que l'eau pouvait être décomposée en hydrogène et en oxygène par photoélectrochimie en présence d'une électrode semi-conductrice [37].

Cette méthode de dépollution s'inscrit dans la grande famille des procédés d'oxydation avancée pour la dépollution (Figure I-6). Elle repose sur l'utilisation d'une source lumineuse et d'un semi-conducteur jouant le rôle de photocatalyseur [38]. Initialement utilisée dans l'eau puis dans l'air, la photocatalyse permet de dégrader et de minéraliser les polluants, c'est-à-dire de les convertir en CO_2 , H_2O , NO_x etc.

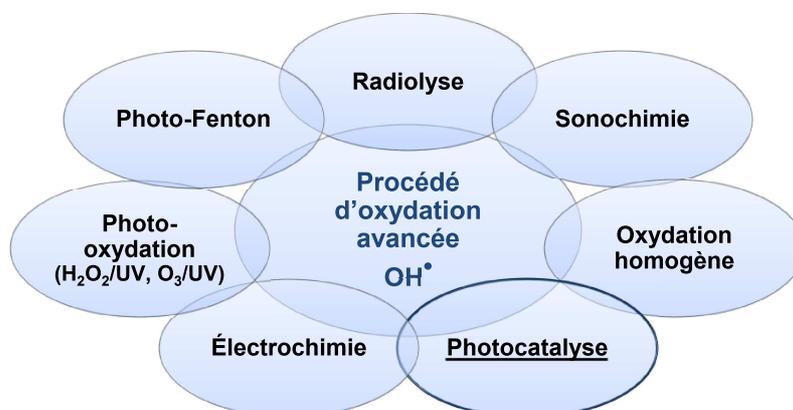


Figure I-6. Différents procédés d'oxydation avancée.

Cette technique de dégradation et de minéralisation des polluants possède l'avantage d'être une méthode non sélective. Elle est donc capable de dégrader et de minéraliser l'ensemble des polluants, qu'ils soient organiques ou bactériens. De plus, ce procédé d'oxydation avancée qu'est la photocatalyse possède également les avantages d'être peu coûteuse et de pouvoir s'utiliser aux conditions ambiantes de température et de pression ^[39]. Une application à grande échelle est donc envisageable et possible ^[40].

I.2.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est composée de plusieurs étapes dont les principes sont bien connus ^[41].

➤ Une première étape de diffusion

Les polluants vont migrer du milieu pollué vers la surface, les pores et les sites réactionnels du semi-conducteur selon les lois classiques de diffusion du milieu. Cette première étape peut être encore sous divisée en trois étapes :

- **Une étape de diffusion externe** où les polluants diffusent à travers le film liquide ou gazeux qui entoure le semi-conducteur. L'épaisseur de ce film dépend du diamètre du semi-conducteur, ainsi que du débit du polluant.
- **Une étape de diffusion interne** où les polluants diffusent à travers le milieu vers la surface du semi-conducteur. Ceci est le moteur de la réaction d'adsorption (étape 2 de la photocatalyse hétérogène) et dépend du gradient de concentration (différence de concentration entre les molécules dans le milieu et à la surface du semi-conducteur).
- **Une étape de diffusion intra-particulaire** divisée en deux composantes : la diffusion dans le milieu à l'intérieur des pores et la diffusion sur la surface des pores.

➤ Une seconde étape d'adsorption

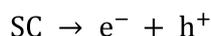
Les polluants vont s'adsorber à la surface du semi-conducteur. L'adsorption peut être non spécifique (Forces de Van Der Waals) ou spécifique (liaisons hydrogène, de valence, de covalence ou encore mettre en jeu des échanges d'ions). L'adsorption non spécifique est la plus générale et est la force de procédé qui permet de traiter une large gamme de polluants.

Ces liaisons reposent sur des forces électrostatiques entre les atomes et sont directement reliées à la surface de l'adsorbant, ici le semi-conducteur. Ces forces étant faibles, elles sont réversibles et définissent un équilibre entre adsorption et désorption. De manière générale, l'adsorption des molécules dépend majoritairement de trois phénomènes physico-chimiques, qui sont l'équilibre thermodynamique entre deux phases, la cinétique d'adsorption (étape de diffusion interne) et la compétition entre différents polluants ou espèces présentes dans le milieu.

➤ **Une troisième étape de réactions photochimiques**

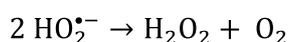
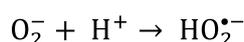
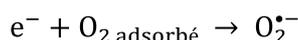
Cette étape est basée sur un ensemble de réactions photochimiques qui ont lieu à la surface du semi-conducteur éclairée par une source lumineuse. La source lumineuse va permettre l'émission de photon. Ces photons vont ensuite pouvoir être absorbés par le semi-conducteur à condition qu'ils soient d'énergie supérieure ou égale à la valeur de la bande interdite du semi-conducteur, aussi nommée bande gap. Cette absorption conduit à la création de paires électrons-trous (e^-/h^+) qui se dissocient en photoélectrons libres (e^-) dans la bande de conduction (BC) et en phototrous libres (h^+) dans la bande de valence (BV) (Équation I-3).

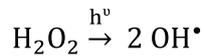
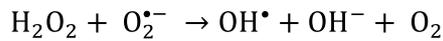
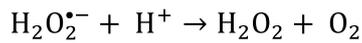
Équation I-3. Création de paires électrons-trous dans le semi-conducteur.



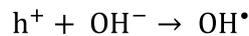
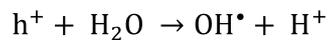
Simultanément, à l'interface du semi-conducteur, aussi nommé photocatalyseur, des réactions d'oxydo-réduction vont pouvoir avoir lieu entre les porteurs de charge e^-/h^+ au pouvoir oxydant ou réducteur et les espèces chimiques adsorbées à la surface du semi-conducteur (Équation I-4 et Équation I-5).

Équation I-4. Ensemble des équations de photo-réduction à la bande de conduction pour des potentiels redox proches de -0.33 V vs. NHE ($O_2/O_2^{\bullet-}$).





Équation I-5. Photo-oxydation de l'eau à la bande de valence pour des potentiels redox proches de +2.53 V vs. NHE ($\text{OH}^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}$).



Ces réactions d'oxydo-réduction vont ainsi conduire à la formation de radicaux libres, qui sont des espèces très réactives capables de réagir de manière non sélective avec l'ensemble des polluants adsorbés à la surface du photocatalyseur (Figure I-7). En effet, ils sont capables de réagir avec des composés organiques, inorganiques, et bactériens.

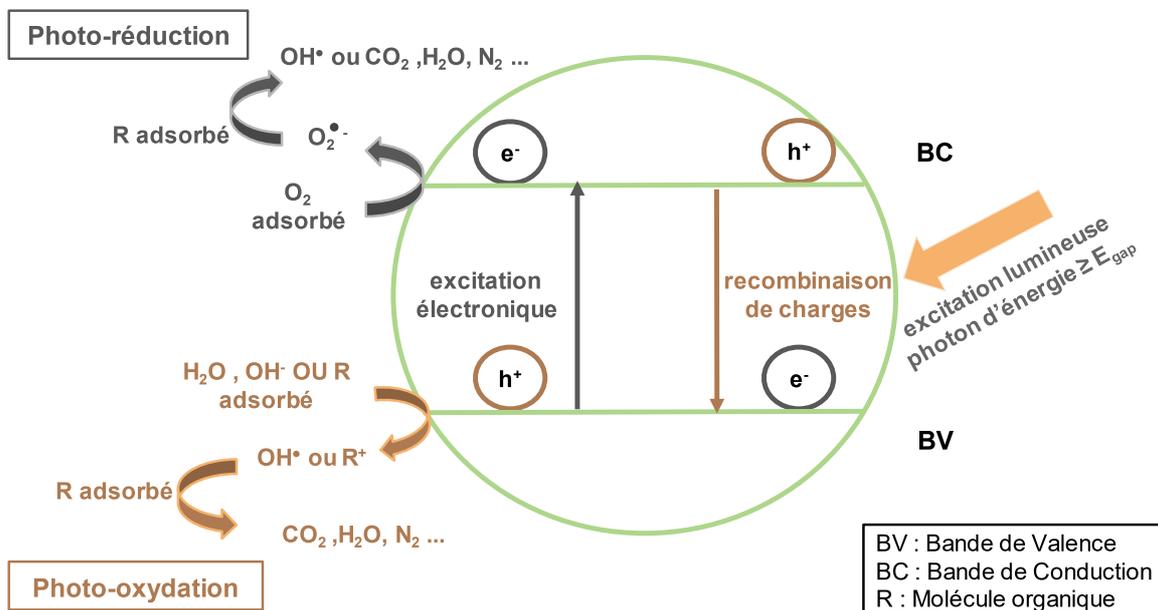


Figure I-7. Schéma du principe de la photocatalyse hétérogène.

Les principaux radicaux libres de cette méthode sont les radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}) et les super oxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Par initiation, propagation et terminaison de réaction radicalaire, ils vont pouvoir dégrader et minéraliser les différents types de polluants adsorbés à la surface du semi-

conducteur. Il est également possible que les paires e^-/h^+ réagissent directement avec les polluants adsorbés pour les dégrader et les minéraliser. Il est aussi possible que les paires e^-/h^+ se rencontrent avant qu'une réaction ne se produise (recombinaison) (Figure I-7).

➤ Une quatrième étape de désorption

Une fois les polluants dégradés et minéralisés, les espèces de ces réactions vont pouvoir être désorbées de la surface. Cette désorption suit l'équilibre entre adsorption/désorption défini dans l'étape 2. Il est également possible que les radicaux formés soient désorbés et permettent une dégradation dans le milieu sans adsorption du polluant.

➤ Une cinquième étape de diffusion

A l'inverse de l'étape 1, les espèces désorbées vont migrer de la surface vers le milieu.

Les deux principales limitations de l'emploi de la photocatalyse hétérogène pour la dépollution sont :

- 1) la valeur de la bande gap des semi-conducteurs capables de réaliser des photo-oxydations et des photo-réductions, qui correspond à une absorption dans l'UV ;
- 2) la durée de vie des paires e^-/h^+ , qui correspond au temps moyen de recombinaison.

I.2.2 Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène

L'efficacité de la photocatalyse hétérogène pour la dépollution dépend de plusieurs paramètres.

➤ Le milieu

Le premier paramètre est le milieu dans lequel se déroule la dépollution par photocatalyse. En effet, la photocatalyse peut être réalisée dans l'eau et dans l'air. Le milieu va déterminer quelles espèces seront majoritairement présentes à la surface du semi-conducteur, quelle bande sera essentielle aux réactions, et quels radicaux seront principalement présents pour dégrader et minéraliser les différents types de polluant. Le milieu aura donc une influence sur les mécanismes réactionnels, la cinétique et l'efficacité de la dégradation et de la minéralisation.

La composition du milieu est également un paramètre déterminant pour la photocatalyse [42,43]. La présence de différentes espèces à la surface du semi-conducteur va conduire à des compétitions d'adsorption. Il est également possible que le milieu pollué contienne des inhibiteurs et/ou des promoteurs de radicaux hydroxyles. Les inhibiteurs, comme HCO_3^- , CO_3^- , HPO_4^{2-} , vont transformer les radicaux hydroxyles en ions hydroxydes. A l'inverse, les promoteurs, comme HS ou SO_2 , vont s'oxyder pour donner des espèces très oxydantes qui possèdent une plus longue durée de vie et sont capables de réagir avec les polluants, tel que $\text{SO}_4^{\bullet-}$ dont le potentiel d'oxydation ($E^0 = 2,60 \text{ eV}$) est très proche de OH^{\bullet} ($E^0 = 2,80 \text{ eV}$) [44]. Dans l'air, le pourcentage d'humidité est un paramètre très important à prendre en compte. Ce pourcentage d'humidité influence, d'une part, le pourcentage de radicaux hydroxyles créés et, d'autre part, les compétitions d'adsorption entre polluants et vapeur d'eau [45]. Dans l'air comme dans l'eau, la pression en oxygène va avoir son importance [46]. Tout comme pour le pourcentage d'humidité, à chaque condition existe une valeur de pression en oxygène optimale afin de créer des radicaux et d'éviter une trop grande compétition d'adsorption entre le polluant et l'oxygène. Dans l'eau, le pH est quant à lui un paramètre important à prendre en compte [47]. Le pH a en effet une influence sur la charge de surface, la charge des polluants et donc sur l'adsorption des espèces en surface du photocatalyseur [48]. Le pH peut également jouer sur la position des bandes de valence et de conduction et donc modifier les réactions photochimiques [49].

➤ Le semi-conducteur

Le semi-conducteur est un paramètre déterminant en dépollution par photocatalyse. Ses propriétés physiques vont définir si photocatalyse il y a et l'efficacité de celle-ci. Plus précisément, les potentiels redox de ses bandes de valence et de conduction vont déterminer si la photo-réduction et la photo-oxydation seront possibles. En effet, tous les semi-conducteurs ne peuvent pas permettre d'oxyder et de réduire le milieu réactionnel (Figure I-8) [50]. Il est donc essentiel d'avoir un semi-conducteur avec des bandes de valence et de conduction aux bons potentiels redox et avec un gap assez large pour assurer sa stabilité. La largeur, équivalente à la valeur de sa bande gap, va influencer sur la source lumineuse nécessaire pour initier les réactions.

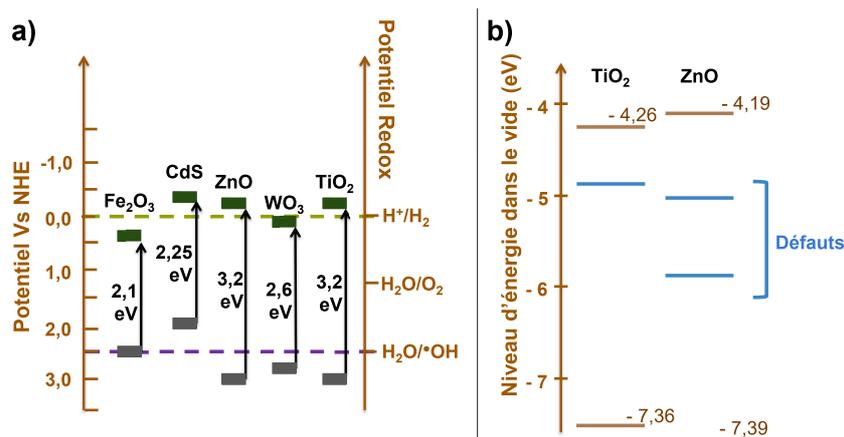


Figure 1-8. Indication des positions des niveaux d'énergie de la BC et BV pour différents semi-conducteurs dans l'eau (a) (Schéma inspiré de la référence [51]); Schéma des bandes énergétiques du TiO₂ et du ZnO dans le vide (b) (Schéma inspiré de la référence [52]).

La morphologie du semi-conducteur influence le ratio volume/surface. La dépollution par photocatalyse se passant en surface, le ratio volume/surface est donc un paramètre essentiel pour la dépollution photocatalytique [53]. C'est pourquoi, les semi-conducteurs utilisés sont à l'échelle nanométrique afin d'offrir un ratio volume/surface optimal. En fonction de la nanostructure sélectionnée, la quantité de surface disponible et les mécanismes de diffusion seront différents. L'efficacité entre différentes nanostructures, tels que des nanofils, des nanoparticules ou encore des nanofeuilles, ne sera donc pas la même. La hiérarchie des nanostructures du semi-conducteur est aussi un paramètre important [54]. Une organisation, qui conduirait à écranter une partie de la surface du semi-conducteur, entraînerait une baisse de la quantité de surface illuminée et donc moins de surface réactive malgré un bon ratio volume/surface.

La cristallinité et la taille des cristaux du semi-conducteur ont également une influence sur l'efficacité de la dépollution par photocatalyse via la présence de défauts, de pores... La présence de certains types de défaut va permettre de piéger un des deux porteurs de charge, et ainsi limiter les recombinaisons des paires e⁻/h⁺. A l'inverse, la présence d'autres types de défaut pourra agir comme piège pour les deux porteurs de charge et ainsi accélérer la recombinaison des paires e⁻/h⁺ [55]. La présence de pores va quant à elle pouvoir améliorer l'adsorption, retarder la désorption des polluants et faciliter la diffusion dans le semi-conducteur. La présence de pores va également permettre d'augmenter la surface spécifique du semi-conducteur, cependant une quantité trop grande de pores est inutile [56]. En effet,

une structure très poreuse n'a pas forcément toute sa surface éclairée, or une surface non éclairée en photocatalyse n'est pas active.

La surface du semi-conducteur via son état chimique et sa densité va aussi impacter la photocatalyse. L'état chimique de la surface va être déterminant pour les propriétés d'adsorption du photocatalyseur. La photocatalyse va donc être impactée via ces propriétés, qui vont faciliter ou non l'adsorption de différentes espèces à sa surface. La densité de surface, quant à elle, va jouer sur le nombre de sites réactionnels disponibles.

Naturellement la façon dont le semi-conducteur sera introduit aura également une influence [57,58]. Pour une même nanostructure, une utilisation en suspension ou sur support immobilisé ne conduira pas aux mêmes mécanismes de diffusion, aux mêmes types de surface disponibles et à la même quantité de surface disponible [59].

➤ Les polluants

En fonction de leur groupement et de leurs propriétés électroniques, les polluants vont pouvoir s'adsorber plus ou moins facilement à la surface du semi-conducteur et pourront alors être dégradés par les paires e^-/h^+ et/ou les radicaux libres [60]. En fonction de la nature du composé, le polluant pourra réagir de façon préférentielle avec la bande de valence ou la bande de conduction ou encore avec l'électron et/ou le trou photogénéré(s). Les mécanismes et les produits intermédiaires avant minéralisation ne seront donc pas les mêmes et pourront influencer l'efficacité et la cinétique de la dépollution/dégradation des polluants.

La concentration du polluant va également influencer sur la photocatalyse [59]. Tout d'abord, en fonction de la gamme dans laquelle la concentration se trouve, par exemple le $\mu\text{g/L}$ ou le mg/L , une augmentation ou une diminution de la concentration n'aura pas le même effet. Afin d'étudier l'effet de la concentration sur la dégradation par photocatalyse, le modèle de Langmuir-Hinshelwood est souvent utilisé car il permet de relier l'influence de la concentration à l'efficacité de la dépollution en prenant en compte à la fois l'adsorption et la photocatalyse [49,62].

➤ Les paramètres opératoires

Les paramètres opératoires ont également leur influence, c'est pourquoi plusieurs publications s'intéressent à la création et à l'étude de nouveaux réacteurs pour la dépollution [63,64]. Il est conseillé, quand cela est possible, de réaliser les tests dans des conditions proches de la réalité afin de limiter les problèmes de transpositions entre le laboratoire et la réalité.

Parmi les paramètres opératoires influençant la photocatalyse, l'intensité lumineuse joue un rôle important. Cette intensité lumineuse définit la quantité de paires e^-/h^+ capables d'être créées par le semi-conducteur grâce à la source lumineuse. De nombreuses études ont permis de montrer que l'efficacité de la photocatalyse varie linéairement avec la valeur de l'intensité lumineuse jusqu'à une valeur seuil à partir de laquelle elle évolue en racine carrée de l'intensité lumineuse [46]. L'évolution linéaire s'expliquerait grâce aux lois de Beer-Lambert et à l'augmentation du nombre de radicaux, puis l'évolution en racine carrée pourrait s'expliquer par une saturation en photons sur le semi-conducteur [65]. Il est également possible que l'intensité lumineuse influe sur le type et le nombre de radicaux présents en surface du photocatalyseur [66].

Que ce soit pour l'air ou pour l'eau, le débit est un paramètre essentiel à l'optimisation du procédé de dépollution par photocatalyse [67,68]. Un faible débit permet un bon temps de résidence/contact entre le semi-conducteur et le polluant mais il ne permet pas de s'affranchir du transfert de masse. Inversement, un débit élevé permet de s'affranchir du transfert de masse mais ne permet pas un temps de contact optimal pour l'adsorption du polluant [45]. Dans le pire des cas, un débit trop élevé peut conduire à un décollement des espèces adsorbées voire un endommagement de la structure en surface du semi-conducteur. Dans le cas d'un réacteur batch fermé, il est donc possible de jouer sur l'agitation pour obtenir une optimisation entre le transfert de masse et le temps de contact. Ce qui n'est pas le cas à l'air libre, où ce paramètre dépendra des flux d'air engendrés par les contraintes extérieures.

La température opératoire du procédé est également un paramètre à ne pas négliger lors de l'optimisation, même si son impact est faible [69]. La photocatalyse suivant la loi d'Arrhenius et l'énergie d'activation du semi-conducteur étant faible, l'influence de la température le sera aussi. De plus la photocatalyse est activée par des photons issus d'irradiation lumineuse et non par une activation thermique [65]. La température va également influencer légèrement les équilibres d'adsorption et de désorption de H_2O , O_2 , polluants, etc. sur le semi-conducteur.

I.3 L'oxyde de Zinc (ZnO)

I.3.1 Généralité sur le ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un alliage binaire du groupe II – VI des semi-conducteurs. C'est un semi-conducteur de type n à bande directe et large $\sim 3,37$ eV à température ambiante [70,71]. Sa large bande interdite, aussi nommée bande gap, ainsi que ses autres propriétés physicochimiques lui confèrent une grande stabilité thermique et chimique. Il possède également l'avantage d'avoir une énergie de liaison des excitons large ~ 60 meV [72] et une bonne mobilité de ses paires électrons-trous : ~ 200 cm²/V pour les électrons et $\sim 5 - 50$ cm²/V pour les trous pour un ZnO monocristal à 300 K [73]. Il a aussi l'avantage d'être non toxique et biocompatible [74]. Pour toutes ces raisons, l'utilisation du ZnO est très répandue dans une large gamme d'applications comme catalyseur [75], comme détecteur [76], dans le domaine du biomédical [77] ou encore comme semi-conducteur dans les panneaux photovoltaïques [78] et en photocatalyse [79]. De plus, la connaissance et la maîtrise de synthèse de ZnO sous différentes nanostructures en 0D, 1D, 2D et 3D vont renforcer et déterminer son utilisation dans les domaines cités précédemment. Pour son utilisation en photocatalyse, les nanostructures 1D, comme les nanofils, vont permettre d'augmenter le rapport surface/volume, ce qui va permettre d'améliorer l'activité PC qui est une réaction de surface.

I.3.2 Structure cristalline

Le ZnO peut se trouver sous trois formes cristallines différentes : a) la structure hexagonale Wurzite (B4), b) la structure cubique Blende (B3) et c) la structure cubique Rocksalt (B1) (Figure I-9) [80].

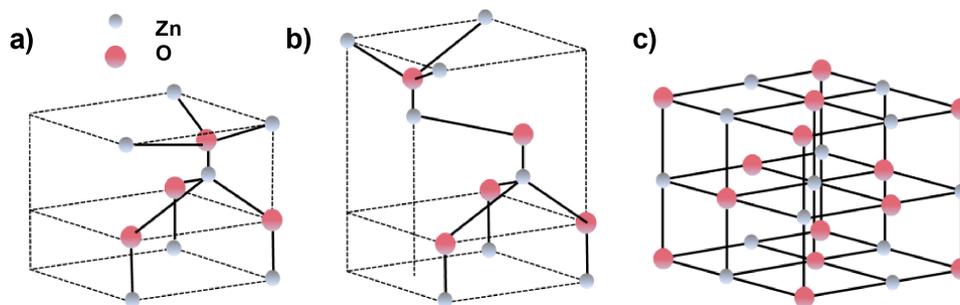


Figure I-9. Les différentes structures cristallines du ZnO : la structure Wurzite (symétrie hexagonale) (a), la structure Blende (symétrie cubique) (b) et la structure Rocksalt (symétrie cubique) (c) [81].

A température ambiante, la structure hexagonale Wurzite est la plus stable contrairement aux structures cubiques qui sont, quant à elles, métastables et nécessitent des conditions particulières de croissance. La structure hexagonale compacte est polaire et composée de deux sous-réseaux de type hexagonal compact d'oxygène et de zinc translattés l'un par rapport à l'autre le long de l'axe c par un vecteur $\vec{u} = 0,375 \vec{c}$ dans le cas idéal. Un atome de zinc est donc entouré par quatre atomes d'oxygène en site de coordination tétraédrique et réciproquement pour l'oxygène. Toujours dans le cas d'une structure Wurzite idéale, le ratio c/a définissant la maille est de 1,633. Les paramètres de la maille idéale sont $a = 3,2495 \text{ \AA}$ et $c = 5,2069 \text{ \AA}$ [82,83]. Cette structure s'inscrit dans le groupe d'espace C_{6v}^4 selon la notation de Schoenflies et $P6_3mc$ selon la notation de Hermann-Mauguin [84]. L'agencement des différents réseaux d'ions conduit à une polarisation le long de l'axe c . Cette polarisation est due au plan (0001) -Zn chargé positivement et au plan $(000\bar{1})$ -O chargé négativement. Les faces perpendiculaires à ces plans $(10\bar{1}0)$ et l'axe a $(11\bar{2}0)$ sont quant à elles non polaires et se composent d'autant d'atomes d'oxygène que de zinc (Figure I-10).

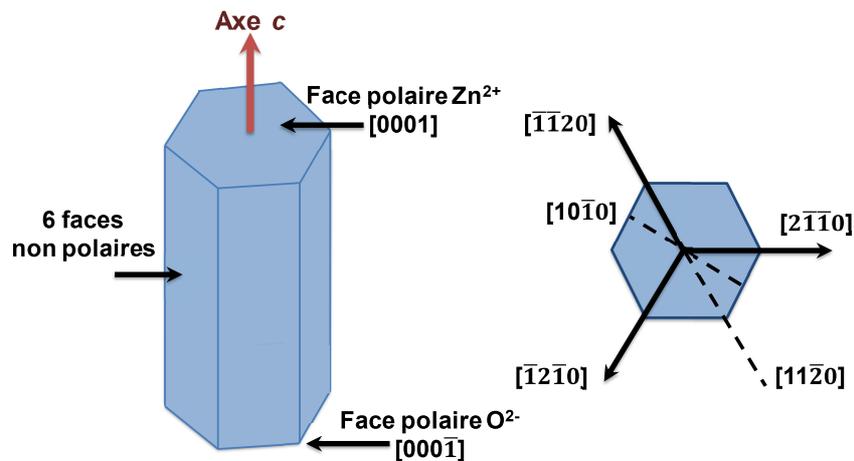


Figure I-10. Schéma des faces de la maille hexagonale Wurzite de ZnO.

I.3.3 Propriétés photocatalytiques du ZnO et stratégie de modification pour l'absorption de lumière visible

Le ZnO possède de bonnes propriétés mécaniques, optoélectroniques, piézoélectriques et photocatalytiques. Dans notre cas, seules les propriétés photocatalytiques nous intéressent et seront nécessaires à la dépollution. Le ZnO est un semi-conducteur de type n à large bande ($\sim 3,37 \text{ eV}$) lui permettant d'être stable. Sa bande de valence de -10 à 0 eV est composée de

l'orbitale Zn_{3d} et de 6 bandes O_{2p} avec un potentiel redox de + 2,7 V vs NHE et sa bande de conduction est composée de Zn_{4s} avec un potentiel redox de - 0,5 V vs NHE. Ses bandes avec leur potentiel redox vont lui permettre d'être un excellent photocatalyseur capable d'oxyder l'eau et de réduire l'oxygène. A température ambiante et sous forme Wurtzite, le ZnO est un semi-conducteur de type n car sa stœchiométrie n'est pas exacte due à la présence de défauts comme les oxygènes vacants, les zincs vacants, et les zincs en position interstitielle.

En vue d'une application comme photocatalyseur sous lumière solaire, il sera nécessaire de le doper car, dans ces conditions, il n'est capable d'absorber que 4% de ce rayonnement, ce qui correspond à la part de l'UV. Il existe à ce jour différentes techniques de dopage (Figure I-11). En fonction de la bande que l'on souhaite conserver pour la photocatalyse, un dopage dit n ou p va être réalisé. Un dopage n consiste à ajouter un niveau donneur d'électrons dans la bande gap alors qu'un dopage p consiste à l'inverse à ajouter un niveau accepteur d'électrons dans la bande gap. Le dopage de type p est cependant un dopage plus difficile à obtenir pour des problèmes de solubilité, d'énergie d'ionisation et d'énergie de formation des niveaux correspondants [82]. Un dopage en plus de modifier les niveaux d'énergie dans la bande interdite va également pouvoir conduire à une modification des paramètres de maille du ZnO en introduisant des dislocations, des déformations, etc. C'est pourquoi le dopage du ZnO est un sujet très étudié.

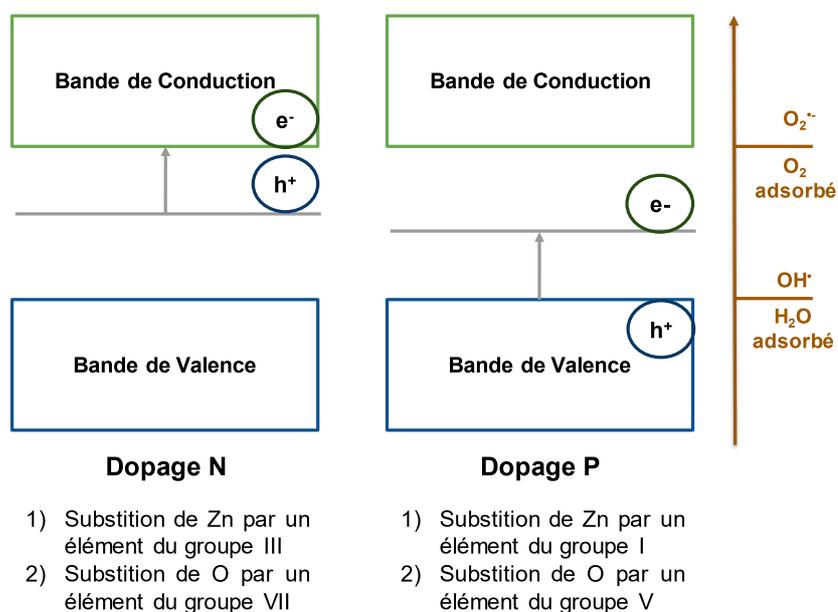


Figure I-11. Schéma des bandes énergétiques lors d'un dopage.

Comme déjà mentionné précédemment, plusieurs techniques de dopage du ZnO existent à ce jour. La première approche afin d'étendre sa gamme vers le visible est de jouer sur les défauts qui lui confèrent le type n. En effet, les sites d'oxygènes vacants, en plus d'être d'excellents transporteurs d'électrons, créent des niveaux intermédiaires dans la bande de valence [85]. En jouant ainsi sur le ratio Zn/O, il est ainsi possible de modifier la bande gap. Une seconde approche est d'introduire des métaux de transition, des métaux rares, des métaux nobles ou encore des métaux. Ce type de dopage va pouvoir influencer la valeur de la bande gap mais aussi la morphologie des nanostructures de ZnO. Les métaux vont également servir de pièges aux transporteurs de charge et ainsi pour les dopages optimaux limiter le taux de recombinaison des paires électrons-trous. Certains métaux, comme le fer par exemple, vont même pouvoir favoriser la formation de défauts en oxygène [86]. Une troisième approche est de doper avec des éléments non métalliques comme le carbone, l'azote, le fluor [87]. Une quatrième approche est de créer des nanocomposites ZnO/autres semi-conducteurs. Les intérêts de ce type de couplage sont moins axés sur le dopage mais plus sur la quantité de lumière absorbée, l'abaissement du taux de recombinaison des paires électrons-trous, et l'augmentation des séparations de charges. Une cinquième approche est de créer des nanocomposites avec des éléments carbonés comme des polymères, des nanostructures de carbone. Les nanostructures vont permettre d'abaisser le gap mais aussi de piéger les électrons et donc diminuer le taux de recombinaison. Une sixième et dernière technique est de modifier la surface par traitement chimique, coating et/ou polymérisation.

I.4 La synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO

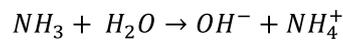
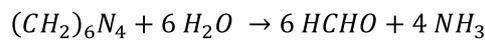
Les nanostructures de ZnO peuvent être synthétisées par différentes méthodes, comme l'électrospinning, le dépôt sol-gel, le dépôt physique ou chimique par vapeur, la calcination de sel de zinc, l'électrodéposition [88], etc. Cependant certaines de ces méthodes, telles que la méthode de dépôt physique et chimique par vapeur, la méthode de dépôt par vapeur-liquide-solide, et la pulvérisation cathodique, bien qu'offrant des structures cristallines d'une excellente qualité, nécessitent des montages complexes et énergivores. C'est pourquoi, en vue de notre application, les synthèses à basse température seront favorisées. Parmi ces méthodes de synthèse se trouve la synthèse hydrothermale, qui est une méthode de synthèse de nanofils de ZnO relativement récente et simple. En fonction des conditions de synthèse,

elle va permettre l'obtention de nanofils avec une structure hexagonale de dimension 1D (Figure I-10). C'est cette dernière synthèse qui a été sélectionnée pour ce mémoire et qui sera donc présentée en détail dans la suite de cette sous-partie.

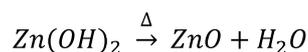
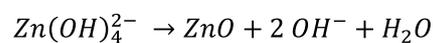
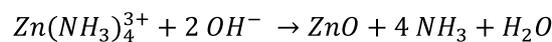
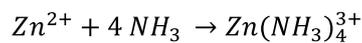
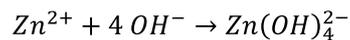
I.4.1 Principe et mécanisme de synthèse

C'est en 2003 que la synthèse hydrothermale des nanofils est découverte par L. Vayssieres^[89]. La synthèse s'appuie sur la présence de sel de zinc en solution aqueuse, ainsi que sur la présence Hexamethylenetetramine (HMTA). Grâce à une activation thermique, le HMTA va se décomposer et pouvoir jouer le rôle de tampon pour le pH en formant des ions hydroxydes par réaction avec l'eau^[90] (Équation I-6). Ces ions, par un enchainement de réactions, vont conduire à l'hydrolyse du sel de zinc et à la formation de ZnO (Équation I-7). Le HMTA servirait également de chélatant bidenté avec les ions Zn^{2+} permettant ainsi de contrôler le ratio Zn/O tant utile à la croissance^[51,91].

Équation I-6. Décomposition thermique du HMTA en solution aqueuse et création d'ions hydroxydes.



Équation I-7. Mécanisme de formation du ZnO par synthèse hydrothermale.



La croissance sous forme de nanofils le long de l'axe c dans ces conditions de synthèse serait, quant à elle, due à une croissance vers une structure plus stable énergétiquement. Les faces chargées du ZnO ayant une énergie de surface plus grande que celles apolaires, la structure

va grandir de façon à minimiser la croissance des faces à haute énergie ^[92]. La croissance se fera ainsi le long de l'axe *c* en favorisant de larges faces apolaires. Un possible effet structurant est également conféré au HMTA. Cependant, cette hypothèse reste très controversée et sera abordée par la suite.

I.4.2 Les paramètres influençant la synthèse hydrothermale

En fonction des conditions opératoires, la synthèse hydrothermale va conduire à différentes longueurs, différents diamètres de nanofils, voire différentes morphologies que celles des nanofils. Cette partie va retracer l'ensemble des paramètres opératoires ayant une influence ainsi que leur impact.

➤ Le pH

Comme déjà mentionné, le pH de la solution de croissance va évoluer avec la décomposition thermique du HMTA en formaldéhyde et en ions hydroxydes. Le pH est un paramètre essentiel de la synthèse. Il va en effet influencer les cinétiques de dissolution des sels de zinc et aussi le ratio Zn^{2+}/OH^- ^[93]. Ce ratio influe quant à lui sur les précipités et les complexes formés, tels que $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_4^{2-}$ et $Zn(OH)_3^-$. Ces espèces en solution auront quant à elles un impact direct sur la morphologie du ZnO. En effet, un passage par la forme complexe $Zn(OH)_4^{2-}$ conduira préférentiellement à l'obtention de nano-fleurs ^[39].

En règle générale lors de la première heure de synthèse de nanofils, le pH de synthèse en présence de HMTA passe de l'acide au basique vers une gamme de pH compris entre 6,6 à 7,3 en fin de synthèse, soit au bout de 4 ou 5 heures environ ^[94]. Le passage vers un pH légèrement basique va permettre aux nanofils de croître plus vite grâce à un apport suffisant en ions OH^- nécessaires à la synthèse. Un pH légèrement basique conduira donc à des nanofils plus gros et plus longs mais moins denses. Cependant un pH trop basique va nuire à l'obtention de nanofils en favorisant une croissance anisotrope via la formation d'une grande quantité de OH^- en solution. Un pH supérieur à 8 va donc conduire à l'obtention d'autres morphologies que celles des nanofils. Par exemple, pour un pH supérieur à 10, une morphologie semblable à des fleurs en 2D sera obtenue ^[94]. De la même manière qu'un pH trop basique nuit aux nanofils, un milieu acide va nuire à la croissance des nanofils par compétition entre la croissance et l'attaque acide du ZnO. En étudiant l'influence du pH sur l'obtention et la

morphologie des nanofils de ZnO, Amin *et al.* [95] ont ainsi observé que l'obtention de nanostructures de ZnO était impossible pour un pH inférieur à 4,6.

En conclusion, les conditions optimales de synthèse des nanofils sont un pH légèrement acide au début puis un pH stable vers 6,6 à 7,3 pour le reste de la croissance. En jouant légèrement sur la valeur initiale du pH (proche d'une valeur neutre), il sera possible de modifier les cinétiques et donc les longueurs ainsi que les diamètres des nanofils sans que cela nuise à leur obtention.

➤ La concentration en HMTA

La concentration en HMTA, comme discuté dans la partie principe et mécanisme de synthèse, joue possiblement un double rôle lors de la synthèse. Le HMTA aura donc un premier rôle de modificateur et régulateur de pH (se référer à la partie ci-dessus), ainsi que possiblement un second rôle d'agent structurant. Concernant son rôle d'agent structurant ou agent de formation, certaines publications font l'hypothèse et l'observation que le HMTA viendrait interagir avec les faces apolaires du ZnO favorisant ainsi une croissance le long de l'axe *c* (Figure I-12). Le HMTA, en se chélatant et/ou en s'adsorbant sur les faces non polaires du ZnO, va ainsi empêcher la croissance le long de ces faces et donc conduire à des nanofils plus longs que gros [96].

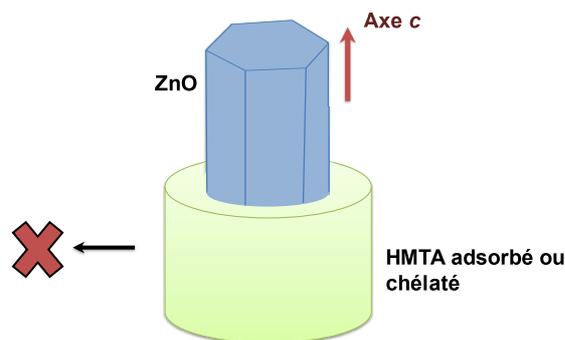


Figure I-12. Schéma du rôle structural du HMTA lors de la synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO.

De manière générale, l'augmentation de la concentration en HMTA va dans un premier temps permettre d'augmenter la longueur des nanofils. Puis à partir d'une valeur seuil, la longueur va cesser d'augmenter et atteindre une valeur maximale stable. Il est également possible qu'une trop forte concentration en HMTA finisse par nuire à la croissance et à la morphologie

des nanofils comme discuté dans la partie sur l'influence du pH. L'influence sur le diamètre reste encore discutée dû au possible double rôle du HMTA. Cependant, il est possible de faire l'hypothèse qu'une faible concentration en HMTA va induire moins d'adsorption et donc moins de « capping effect ». A l'inverse, une concentration forte conduit à une plus grande adsorption et donc à un effet structurant du HMTA. En théorie, à partir d'une concentration seuil en HMTA, si celui-ci a bien un effet structurant, le diamètre ne devrait plus évoluer en fonction de la concentration et seuls le pH et la longueur devraient évoluer. En conclusion comme pour la longueur, une augmentation de la concentration en HMTA devrait conduire dans un premier temps à augmenter le diamètre puis dans un second temps diminuer la valeur du diamètre et/ou créer un palier pour un diamètre maximal atteint.

➤ Le sel de zinc utilisé et sa concentration

Le sel de zinc utilisé va également avoir une influence sur la croissance et sur la morphologie des nanofils de ZnO. En effet, la présence de certains contre-ions ne va pas être sans effet sur le pH, les intermédiaires réactionnels ou encore sur les adsorptions possibles dans le milieu. L'utilisation de sels de zinc différents va conduire à des vitesses de dissolution différentes et donc à des mécanismes et des cinétiques de croissance différents. Il est aussi possible que le contre-ion du sel intervienne dans le mécanisme réactionnel soit en donnant lieu à la formation d'autres intermédiaires réactionnels, ou en s'adsorbant sur différentes faces du ZnO lors de sa croissance. L'utilisation de chlorure de zinc ($ZnCl_2$), comme sel de zinc, peut conduire à la formation d'intermédiaire $Zn_5Cl_2(OH)_8$. De même la présence d'ions carboxylates, comme les acétates, peut modifier la morphologie des nanofils. Les ions carboxylates peuvent s'adsorber sur les faces du ZnO et créer des liaisons avec le zinc sur sa face polaire ^[97]. La formation de ces liaisons pourrait éviter la dissolution et donc aider à la maturation et la croissance des nanofils. A l'inverse, d'autres contre-ions vont inhiber la croissance des nanofils en s'adsorbant sur les faces polaires de l'axe *c*. C'est par exemple le cas, des anions sulfates, qui vont nuire à la croissance des nanofils selon l'axe *c* ^[98].

En jouant sur la concentration du sel de zinc, il va également être possible de modifier la morphologie et les propriétés des nanostructures de ZnO. En effet, en modifiant la concentration, le ratio Zn/HMTA va changer et donc le ratio Zn^{2+}/OH^- également ^[99]. L'impact de la variation de ce ratio ne va naturellement pas être le même en fonction du sel de zinc et

de la gamme de concentration utilisés. Dans le cas d'un sel de nitrate de zinc, une gamme de concentration faible au-dessous de 0,025 M va induire une faible modification de la morphologie alors qu'une concentration élevée vers 0,1 M va avoir un impact fort sur l'évolution des nanostructures ^[100]. De manière générale, la concentration aura une influence sur la longueur et le diamètre des nanofils. Une grande quantité d'ions Zn^{2+} par rapport au HMTA tend à favoriser des gros nanofils ^[101], à l'inverse une plus grande quantité de HMTA tend à favoriser de longs nanofils.

Outre la morphologie des nanostructures, il est également possible que certaines propriétés comme la qualité de la cristallinité et le gap soient également affectées. En effet, toujours dans le cas de l'acétate, il est possible que la création de liaisons entre le zinc et l'acétate lors de la croissance puisse conduire à un léger dopage et ainsi modifier très légèrement la valeur de la bande gap.

➤ La température

La température, comme pour un grand nombre de réactions chimiques, influe sur les cinétiques et les mécanismes réactionnels. La croissance hydrothermale ne déroge pas à cette règle et va voir la morphologie de ses nanostructures varier avec la température de croissance. Tout d'abord, il est essentiel de noter qu'une température d'au moins 80°C est nécessaire à la décomposition thermique du HMTA. Pour rappel, la décomposition du HMTA est essentielle à la croissance des nanofils. Une augmentation de la température de 80°C à 90°C va induire une augmentation du diamètre et de la longueur des nanofils ^[102]. L'impact de la température est d'autant plus marqué sur la longueur des nanofils ^[100]. Les différents plans du ZnO [001], [101] et [100] ne sont donc pas sensibles à la température de la même façon et présenteront ainsi différents taux de croissance. Ainsi une température de 85°C donnera lieu à une terminaison hexagonale plane des nanofils alors qu'une température de 125°C entraînera une terminaison semblable à une aiguille ^[103].

➤ La durée de la réaction

Naturellement, la durée de la réaction va avoir une influence sur la longueur et le diamètre des nanofils. Un temps de réaction long va permettre aux réactions de se faire et donc aux nanofils de croître. Un temps plus long conduira donc à l'obtention de nanofils plus longs et

plus gros ^[99]. Cependant, un temps trop long va altérer la qualité de la structure des nanofils. Comme les résultats de Chevalier-César *et al.* ^[104] l'ont montré, une augmentation du temps de croissance hydrothermale des nanofils de ZnO conduit à une formation croissante d'hydroxydes de zinc $Zn(OH)_x$ non intégrés à la maille du ZnO. La formation croissante de telles espèces pourrait conduire à la formation de lacunes en zinc et en oxygène. Un temps trop long peut également conduire à une dissolution partielle des nanostructures dans la solution de croissance.

➤ L'ajout d'agent structurant

L'ajout d'agent structurant, comme le NH_3 ou le Polyéthylèneimine (PEI) par exemple, peut conduire à modifier la longueur, le diamètre des nanofils ainsi que la teneur et le type de défauts. Dans le cas de NH_3 , une diminution du diamètre et de la longueur est observée ^[105]. A ces observations morphologiques s'ajoute une augmentation de la teneur en oxygène. Dans le cas de PEI, à la suite d'une adsorption latérale du composé, le diamètre va avoir tendance à diminuer et la longueur à augmenter ^[98,105].

Indirectement reliée à la synthèse hydrothermale et aux paramètres influençant les nanostructures obtenues, la présence ou non d'une couche de germes de ZnO sur un substrat va également impacter la morphologie et les propriétés du ZnO obtenu. Une couche de germes va permettre à la fois de favoriser la croissance sur le substrat mais aussi de favoriser une croissance homogène et stable. En fonction de la méthode de déposition de cette couche, la densité, les diamètres et l'alignement des nanostructures obtenues seront différents ^[30,100,106].

I.5 Généralité sur la route

Qu'est-ce qu'une route ? Une route, c'est bien plus qu'une jolie photo sur les réseaux, qu'un simple chemin permettant de se rendre d'un point A à un point B, ou qu'une unique couche superficielle. Une route, c'est un assemblage de couches travaillées et réfléchies minutieusement afin que chaque strate réponde à un cahier des charges bien défini (Figure I-13).

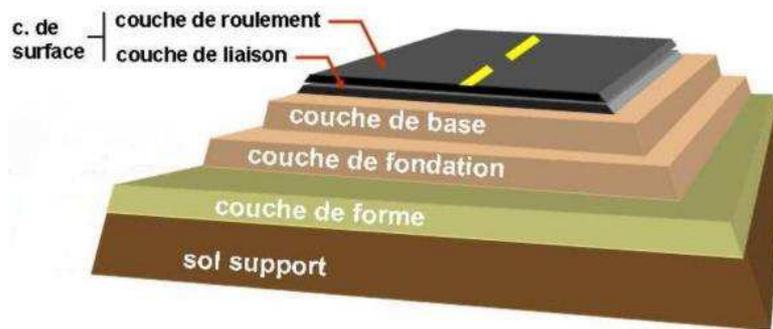


Figure I-13. Schéma des différentes couches d'une route (schéma fourni par EIFFAGE).

Tout d'abord, une couche de forme est nécessaire afin de faire le lien entre le support et la première couche. Naturellement, les propriétés et la composition de cette couche de forme varieront en fonction des besoins du cahier des charges du chantier. Classiquement, la première couche est composée de deux sous couches : la couche de fondation et la couche de base. Elle mesure environ une dizaine de centimètres et est suffisamment rigide afin de pouvoir supporter les efforts mécaniques mais pas trop afin de ne pas être cassante. Elle sera en majorité composée de gros granulats (de diamètre supérieur à 10 mm). Au-dessus de cet enrobé d'assise, une couche de liaison viendra permettre l'adhésion entre cette première couche et une couche de roulement. Comme pour la couche de forme, la présence et la nature de la couche de liaison pourront varier en fonction des besoins du chantier. La couche de roulement, quant à elle, devra être capable de supporter les agressions engendrées par le climat et le trafic. Elle sera en majorité composée de granulats de plus petites dimensions. Ainsi pour que la route soit durable dans le temps, il est essentiel que chaque couche joue son rôle. Pour cela, il est important que ces strates soient bien dimensionnées, réalisées et collées entre elles afin que les efforts mécaniques soient correctement transmis.

Contrairement à ce que pourrait laisser suggérer son visuel noir, une route à base d'enrobés bitumineux est composée de 95% de granulats (cailloux de dimensions variées) et de 5% de bitume. Le bitume est un résidu issu de la distillation du pétrole. Ce résidu est un colloïde qui se compose d'asphaltènes, lui conférant sa couleur noire, et de maltènes. Les maltènes présents dans le bitume se sous-divisent en résines, en huiles saturées et en huiles aromatiques. Il est également possible de trouver des traces de métaux lourds et la présence de sels en fonction de la provenance du bitume. En fonction de sa composition et de sa source, ses propriétés ne seront donc pas les mêmes. L'enrobé bitumineux final aura donc des

propriétés physico-chimiques et mécaniques différentes en fonction du bitume utilisé. C'est pourquoi les liants bitumineux doivent répondre à un cahier des charges strict en fonction de leur application et de la zone où ils seront utilisés (essai de pénétrabilité à l'aiguille, fragilité de frass, TBA...). En fonction de la nature des granulats, de leur taille et du mélange granulaire choisi, les enrobés bitumineux n'auront également pas les mêmes propriétés. De même que pour les liants, l'enrobé final avec ajout de granulats devra répondre à des normes bien définies (sensibilité à l'eau, orniérage, détermination des modules de rigidité et de fatigue...).

Ces différentes caractérisations vont permettre de valider ou non la formulation pour une durée de 5 ans et également de définir l'application et la gamme de température (intervalle de plasticité) dans laquelle l'enrobé pourra être utilisé. Dans certains cas, l'ajout de polymère dans les liants est également possible et/ou nécessaire afin d'augmenter l'intervalle de plasticité, et d'améliorer certaines propriétés telle que sa résistance à l'arrachement.

En moyenne, une température de chauffe de 163°C est nécessaire afin de pouvoir mélanger le bitume et les granulats pour créer un enrobé bitumineux. Ensuite, ce mélange sera refroidi de quelques degrés lors du transport avant d'être appliqué sur site. Maintenir l'enrobé bitumineux chaud est en effet essentiel afin de garder une bonne maniabilité lors de la mise en œuvre. Cependant, cette température induit une consommation d'énergie et des risques de brûlures pour les travailleurs. C'est pour cela que des méthodes d'application alternatives à froid sont développées pour rénover des couches de roulement par répandage ou enrobage. Il est maintenant possible de réaliser des couches de roulement à tiède (~ -40°C par rapport à la température à chaud), à semi-tiède et à froid (< 100°C). Le répandage consiste à appliquer une couche de bitume et à y insérer des granulats sur forme de monocouche. À noter, que cette méthode ne peut s'appliquer qu'à des routes à faible passage. L'enrobage, quant à lui, correspond, comme son nom l'indique, au fait d'enrober des granulats avec du bitume et ensuite à appliquer l'enrobé à froid. Afin de réaliser des enrobés à froid, deux méthodes sont possibles.

La première méthode consiste à ajouter des huiles pétrolières ou végétales dans le bitume afin de le rendre moins visqueux à température ambiante. Après ajout des granulats par répandage ou enrobage, une étape d'évaporation des huiles a lieu afin de retrouver les bonnes propriétés mécaniques nécessaires à une couche de roulement. L'ajout de composés

siccatifs dans ces enrobés pourra permettre de gélifier les huiles et donc d'accélérer la mise en fonctionnement.

La seconde méthode repose sur l'utilisation d'émulsions eau/bitume grâce à l'utilisation de tensioactifs. En jouant sur la stabilité de ces émulsions et leur teneur en eau, il sera alors possible de bénéficier d'une faible viscosité à température ambiante. Ensuite, après l'ajout des granulats, l'évaporation de l'eau permettra à l'enrobé de retrouver les propriétés nécessaires au bon fonctionnement de la route.

Ces enrobés à froid seront également soumis à des tests afin de valider un cahier des charges strict en fonction de l'application souhaitée et de la zone géographique où la route sera restaurée.

En conclusion, la route est un assemblage de différentes couches d'enrobés bitumineux avec différentes formulations, fonctions et propriétés. Chaque enrobé bitumineux sera donc formulé différemment : ratio granulats/cailloux, pourcentage de tensioactifs, de polymères, d'huiles, de bitume et de granulats utilisés. Toutefois, il est important de noter qu'afin de limiter l'impact environnemental de la création d'une route, les granulats utilisés proviendront des carrières les plus proches et les tests de formulation seront réalisés dans les laboratoires les plus proches également. Toujours dans l'optique de réduire l'impact écologique des routes, des procédés de recyclage des anciennes chaussées se sont développés. Les taux de recyclage peuvent être compris entre 0% et 100% ; le taux moyen de recyclage en France étant de 17%. Le recyclage peut se faire « en place » ou en centrale d'enrobage. Il est compatible avec les techniques tièdes. Des travaux de recherches et les applications de recyclage, tel le projet national « MURE », se multiplient ^[107,108]. Des procédés, comme RECYTAL-ARM développé par EIFFAGE, permettent même une bio-régénération en place des chaussées ^[109].

I.6 Références

- [1] Service public de la diffusion du droit par l'internet. Légifrance. Consulté le 16 01, 2019, sur <https://www.legifrance.gouv.fr/>.
- [2] Ministère de la Transition écologique et solidaire. écologique-solidaire-Gouvernement Français. Consulté le 16 01, 2019, sur <https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/>.
- [3] Université Paris-Est Créteil, Airparif. airducation.eu. Consulté le 12 12, 2018, sur <https://www.airducation.eu/>.
- [4] Airparif. Consulté le 07 02, 2020, sur <https://www.airparif.asso.fr/etat-air/air-et-climat-bilan-emissions>.
- [5] Souffle, F. d. Fondation du souffle. Consulté le 10 02, 2018, sur <http://www.lesouffle.org/>.
- [6] Airparif et INERIS - B. Brouard *et al.*, "Impact local des stations-service sur les concentrations de benzène dans l'environnement (air intérieur et extérieur) – Etude exploratoire sur deux sites parisiens", Rapport d'étude N° -DRC -09-104235-03943A- (2010).
- [7] G. Deletraz *et al.*, "Etat de l'art pour l'étude des impacts des transports routiers à proximité des routes et autoroutes", Sociétés - Environnement - Territoires (SET) ; Laboratoire de la Montagne Alpine (LAMA) Equipe SIG. Contrat ADEME n° 97 93 022 (1998).
- [8] INERIS - F. Del Gratta *et al.*, "Exposition par inhalation au benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air : Sources, mesures et concentrations", Rapport d'étude - N°INERIS-DRC-04-56770-AIRE-n°1056-IZd, INERIS - Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) (2004).
- [9] INRS, "Toluène Fiche toxicologique n°74", Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES INRS (2012).
- [10] P. Branchu *et al.*, "Pollution d'origine routière et environnement de proximité", *Vertigo - la revue électronique en sciences de l'environnement*, Hors-série **15** (2013) 1-37.
- [11] INERIS, "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - DIOXYDE DE SOUFRE (SO₂)" (2011).
- [12] Airparif, "Airparif actualité", **1** (1998) 1-6.
- [13] AirPaca, "Évaluation de la qualité de l'air dans le quartier du port, Nice", Rapport d'étude (2014).
- [14] Airparif, "Surveillance et information sur la qualité de l'air dans l'Essonne en 2016", Rapport - Bilan qualité de l'air (2017).
- [15] W.G. Teague *et al.*, "Outdoor air pollution: Asthma and Other Concerns", *Pediatric Clinics of North America*, **48** (2001) 1167-1183.
- [16] Santé publique France, "Impacts sanitaires de la pollution de l'air en France : nouvelles données et perspectives", Article de Presse, Saint-Maurice, le 21 juin 2016.
- [17] World Health Organization, "Lignes directrices de L'OMS relatives à la qualité de l'air : particules, ozone, dioxyde d'azote et dioxyde de soufre", Synthèse de l'évaluation des risques, OMS: WHO/SDE/PHE/OEH/06.02 (2006).
- [18] P. Le Cloirec. "COV (composés organiques volatiles)". *Technique de l'ingénieur*, **G1835 V1** (2004) 1-10.
- [19] Le monde. La facture économique de la pollution de l'air. Consulté le 26 08, 2020 sur https://www.lemonde.fr/economie/article/2019/12/27/la-facture-economique-de-la-pollution-de-l-air_6024176_3234.html.
- [20] OCDE, "Les conséquences économiques de la pollution de l'air extérieur", Rapport OCDE (2016).

- [21] L. Prat, "Droit de l'air : Cadre National", *Technique de l'ingénieur*, **G 1511 V1** (2004) 1-15.
- [22] D. Duprez, "Procédés d'oxydation totale - Dépollution automobile et traitements de l'air et de l'eau", *Technique de l'ingénieur*, **J1216 V1** (2013) 1-20.
- [23] A. Le Moullec, "Bilan de la qualité de l'air extérieur en France en 2017. Commissariat général au développement durable", Paris: Le service de la donnée et des études, Rapport (2018).
- [24] Detekta. Detekta.ca. Consulté le 01 11, 2019, sur <https://detekta.ca/detecteur-de-gaz-infrarouge/>.
- [25] A. Fathy *et al.*, "Continuous monitoring of air purification: A study on volatile organic compounds in a gas cell", *Sensors*, **20** (2020) 934.
- [26] A. Fathy *et al.*, "Mems meets zinc-oxide nanowires for real-time monitoring of air purification: case of tobacco smoke", *IEEE Xplore 2019 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems & Eurosensors XXXIII (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXXIII)*, **18940050** (2019) W3P.042.
- [27] AirPaca, "Les micro-capteurs", Provence - Alpes - côte d'Azur, Rapport (2018).
- [28] P. Song *et al.*, "Preparation, characterization and acetone sensing properties of Ce-doped SnO₂ hollow spheres", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **173** (2012) 839-846.
- [29] D. An *et al.*, "Synthesis of porous ZnO structure for gas sensor and photocatalytic applications", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **447** (2014) 81-87.
- [30] H.J. Kim *et al.*, "Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **192** (2014) 607-627.
- [31] C.S. Prajapati *et al.*, "Influence of Fe doping on the structural, optical and acetone sensing properties of sprayed ZnO thin films", *Materials Research Bulletin*, **48** (2013) 2687-2695.
- [32] C.S. Prajapati *et al.*, "Effect of Al dopants on the structural, optical and gas sensing properties of spray-deposited ZnO thin films", *Materials Chemistry and Physics*, **142** (2013) 276-285.
- [33] X.L. Xu *et al.*, "Excellent acetone sensor of La-doped ZnO nanofibers with unique bead-like structures", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **213** (2015) 222-233.
- [34] INERIS. PREV'AIR. Consulté le 10 02, 2020, sur <http://www2.prevoir.org/>.
- [35] Axon Group. PCA air treatment. Consulté le 04 09, 2019, sur <https://pca-air.com/fr/blog/comment-fonctionne-un-laveur-de-gaz>.
- [36] Enviro-access conseil. Enviro-access conseil. Consulté le 04 09, 2019, sur <http://www.enviroaccess.ca/>.
- [37] A. Fujishima *et al.*, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, **238** (1972) 37-38.
- [38] J.M. Herrmann, "Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions", *Applied Catalysis B: Environmental*, **99** (2010) 461-468.
- [39] C.B. Ong *et al.*, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81** (2018) 536-551.
- [40] J. Zhao *et al.*, "Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review", *Building and Environment*, **38** (2003) 645-654.
- [41] L. Zhong *et al.*, "Photocatalytic air cleaners and materials technologies abilities and limitations", *Building and Environment*, **91** (2015) 191-203.
- [42] R. Draghir, "Développement d'un procédé d'oxydation photoélectrocatalytique innovant utilisant des électrodes nanostructurées de Ti/TiO₂ pour le traitement des effluents

- contaminés par des résidus médicamenteux”, Thèse de l’Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique (2013).
- [43] Z. Zhang *et al.*, “Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review”, *Catalysis Today*, **264** (2016) 270-278.
- [44] I. Garrido *et al.*, “Photooxidation of insecticide residues by ZnO and TiO₂ coated magnetic nanoparticles under natural sunlight”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **372** (2019) 245-253.
- [45] M. Sleiman *et al.*, “Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air level (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **36** (2009) 159-165.
- [46] J.M. Herrmann. “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, *Catalysis Today*, **53** (1999) 115-129.
- [47] S. Parra *et al.*, “Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **51** (2004) 107-116.
- [48] D.E. León *et al.*, “Photocatalytic removal of the antibiotic Cefotaxime on TiO₂ and ZnO suspensions under simulated sunlight radiation”, *Water, Air, & Soil Pollution*, **228:361** (2017) 1-12.
- [49] M.N. Chong *et al.*, “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review”, *Water Research*, **44** (2010) 2997-3027.
- [50] M. Kitano *et al.*, “Heterogeneous photocatalytic cleavage of water”, *Journal of Materials Chemistry*, **20** (2010) 627-641.
- [51] G.G. Bessegato, *et al.*, “Modern Electrochemical Methods in Nano, Surface and Corrosion Science”, Ed. InTechOpen (2014).
- [52] Y. Liao *et al.*, “Comparison on photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂, ZnO and their composite”, *Ceramics International*, **33** (2012) 4437-4444.
- [53] Y. Liu *et al.*, “Synthesis, characterization, and photocatalytic application of different ZnO nanostructures in array configurations”, *Crystal growth and design*, **9** (2008) 3222-3227.
- [54] Y. Xie *et al.*, “Effect of different base structures on the performance of the hierarchical TiO₂ photocatalysts”, *Catalysis Today*, **225** (2014) 74-79.
- [55] A.H. Mamaghani *et al.*, “Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: the state-of- the-art” *Applied Catalysis B Environmental*, **203** (2017) 247-269.
- [56] M.F.J. Dijkstra *et al.*, “Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification”, *Chemical Engineering Science*, **56** (2001) 547-555.
- [57] M.J.F. Dijkstra *et al.*, “Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation”, *Catalysis Today*, **66** (2001) 487-494.
- [58] A. Rachel *et al.*, “Comparison of Photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzene sulfonic acids”, *Applied catalysis B: Environmental*, **37** (2002) 301-308.
- [59] S. Girish Kumar *et al.*, “Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications”, *Royal society of chemistry*, **5** (2015) 3306-3351.
- [60] N.H. Salah, “Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe”, Thèse de l’Université de Grenoble (2012).
- [61] T.A. McMurray *et al.*, “Intrinsic Kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO₂ films”, *Applied Catalysis A: General*, **262** (2004) 105-110.

- [62] M.N. Chong *et al.*, "Photocatalytic treatment of high concentration carbamazepine in synthetic hospital wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, **199-200** (2012) 135-142.
- [63] J.G. Szechowski *et al.*, "A Taylor vortex reactor for heterogeneous photocatalysis", *Chemical Engineering Science*, **50** (1995) 3163-3173.
- [64] D.D. Dionysiou *et al.*, "Rotating disk photocatalytic reactor: development, characterization, and evaluation for the destruction of pollutants in water", *Water Research*, **34** (2000) 2927-2940.
- [65] S. Malato *et al.*, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", *Catalysis Today*, **147** (2009) 1-59.
- [66] A. Queffellou, "Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides", Thèse de l'Université de Lorraine (2009).
- [67] Y. Leprince-Wang *et al.*, "ZnO Nanostructure Based Photocatalysis for Water Purification", *Nano World Journal*, **6** (2020) 1-6.
- [68] D.F. Ollis *et al.*, "Photocatalyzed destruction of water contaminants", *Environmental Science Technology*, **25** (1991) 1522-1529.
- [69] C. Marien, "Synthèse, caractérisation et réactivité de matériaux nanostructurés en TiO₂ pour la dégradation photo(électro)catalytique du Paraquat", Thèse de l'Université de Strasbourg (2017).
- [70] S.B. Khan *et al.*, "Low-temperature growth of ZnO nanoparticles: Photocatalyst and acetone sensor", *Talanta*, **85** (2011) 943-949.
- [71] K. Rahimi *et al.*, "Improving photocatalytic activity of ZnO nanorods: A comparison between thermal decomposition of zinc acetate under vacuum and in ambient air", *Materials Science in Semiconductor Processing*, **80** (2018) 38-43.
- [72] J. Yu *et al.*, "Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres", *Environmental Science & Technology*, **42** (2008) 4902-4907.
- [73] S.J. Pearton *et al.*, "RETRACTED: Recent progress in processing and properties of ZnO", *Progress in Materials Science*, **50** (2005) 293-340.
- [74] Z. Li *et al.*, "Cellular Level Biocompatibility and Biosafety of ZnO Nanowires", *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2018) 20114-20117.
- [75] J.M. Vohs *et al.*, "Conversion of methanol, formaldehyde and formic acid on the polar faces of zinc oxide", *Surface Science*, **176** (1986) 91-114.
- [76] J. Zhai *et al.*, "UV-illumination room-temperature gas sensing activity of carbon-doped ZnO microspheres", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **161** (2012) 290-297.
- [77] P. Chakraborty *et al.*, "Nonenzymatic glucose sensing using carbon functionalized carbon doped ZnO", *AIP Conference Proceedings*, **1942** (2018) 050074.
- [78] J.R. Rangel-Mendez *et al.*, "Microwave-assisted synthesis of C-doped TiO₂ and ZnO hybrid nanostructures materials as quantum-dots sensitized solar cells", *Applied Surface Science*, **434** (2018) 744-755.
- [79] N. Todorova *et al.*, "Photocatalytic NO_x oxidation over modified ZnO/TiO₂ thin films", *Catalysis Today*, **252** (2015) 41-46.
- [80] Y. Leprince-Wang, "Piezoelectric ZnO Nanostructure for Energy Harvesting", Ed. ISTE WILEY (2015).
- [81] L. Serairi, "Elaboration et conception des dispositifs de la récupération d'énergie à base de nanofils de ZnO et de microfibres de PVDF-Tr-FE", Thèse de l'Université Paris Est (2017).
- [82] S. Brochen, "Propriétés électriques du ZnO", Thèse de l'Université de Grenoble (2012).

- [83] M. Samadi *et al.*, "Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis", *Thin Solid Films*, **605** (2016) 2-19.
- [84] A. McLaren *et al.*, "Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity", *Journal of the American Chemical Society*, **131** (2009) 12540–12541.
- [85] P. Dash *et al.*, "Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods for visible light photocatalysis", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **107** (2019) 38-46.
- [86] D. Zhu *et al.*, "High-performance self-powered/active humidity sensing of Fe-doped ZnO nanoarray nanogenerator", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **213** (2015) 382-389.
- [87] K.M. Lee *et al.*, "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review", *Water Research*, **88** (2016) 428-448.
- [88] S. Park *et al.*, "Synthesis of self-bridged ZnO nanowires and their humidity sensing properties", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **268** (2018) 293-298.
- [89] L. Vayssieres, "Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions", *Advanced Materials*, **15** (2003) 464-466.
- [90] L. Vayssieres *et al.*, "Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO", *Journal of Physical Chemistry B*, **105** (2001) 3350-3352.
- [91] Y. Bao *et al.*, "Morphology control of ZnO microstructures by varying hexamethylenetetramine and trisodium citrate concentration and their photocatalytic activity", *Materials and Design*, **101** (2016) 7-15.
- [92] K.M. Mc Peak *et al.*, "Chemical Bath Deposition of ZnO Nanowires at Near - Neutral pH Conditions without Hexamethylenetetramine (HMTA): Understanding the Role of HMTA in ZnO Nanowire Growth", *Langmuir*, **27** (2011) 3672-3677.
- [93] M. Podlogar *et al.*, "The role of hydrothermal pathways in the evolution of the morphology of ZnO crystals", *Ceramics International*, **42** (2016) 15385-15366.
- [94] S. Baruah *et al.*, "pH-dependent growth of zinc oxide nanorods", *Journal of Crystal Growth*, **311** (2009) 2549-2554.
- [95] G. Amin *et al.*, "Influence of pH, Precursor Concentration, Growth Time, and Temperature on the Morphology of ZnO Nanostructures Grown by the Hydrothermal Method", *Journal of Nanomaterials*, **2011** (2011) 269692.
- [96] V. Strano *et al.*, "Double Role of HMTA in ZnO Nanorods Grown by Chemical Bath Deposition", *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014) 28189-28195.
- [97] K. Govender *et al.*, "Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution", *Journal of Materials Chemistry*, **14** (2004) 2575-2591.
- [98] L.E. Greene *et al.*, "Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires", *Inorganic Chemistry*, **45** (2006) 7535-7543.
- [99] S. Xu *et al.*, "Optimizing and Improving the Growth Quality of ZnO Nanowire Arrays Guided by Statistical Design of Experiments", *ASC Nano*, **3** (2009) 1803-1812.
- [100] M. Guo *et al.*, "Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions", *Journal of Solid State Chemistry*, **178** (2005) 1864-1873.
- [101] I.Y.Y. Bu, "Optoelectronic properties of ZnO nanowires deposited under different zinc nitrate/hexamine ratio concentrations", *Ceramics International*, **40** (2014) 6345-6350.
- [102] M. Guo *et al.*, "The effect of hydrothermal growth temperature on preparation and photoelectrochemical performance of ZnO nanorod array films", *Journal of Solid State Chemistry*, **178** (2005) 3210-3215.

- [103] J.F. Lei *et al.*, "Thermo-catalytic decomposition of formaldehyde: a novel approach to produce mesoporous ZnO for enhanced photocatalytic activities", *Nanotechnology*, **25** (2014) 1-9.
- [104] C. Chevalier-César *et al.*, "Effect of the growth time and annealing on the structural defect concentration of hydrothermally grown ZnO nanowires", *AIMS Materials Science*, **3** (2016) 562-572.
- [105] L.Y. Chen *et al.*, "Influence of Polyethyleneimine and Ammonium on the Growth of ZnO Nanowires by Hydrothermal Method", *The Journal of Physical Chemistry C*, **115** (2011) 20913-20919.
- [106] Y.F. Hsu *et al.*, "Undoped p-type ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method", *Advanced functional material*, **18** (2008) 1020-1030.
- [107] Routes de France, « Bilan environnemental, Rapport annuel 2019 », Rapport Routes de France (2020).
- [108] Pn.Mure. Projet National Mure, consulté le 26 08, 2020 sur <https://www.pnmure.fr/programme/projet-national-mure/>.
- [109] EIFFAGE Route. Recyral® ARM. Document EIFFAGE Route (2020).

Chapitre II. Méthodes Expérimentales : matériels et méthodes

Ce chapitre englobe l'ensemble des différents protocoles et montages expérimentaux utilisés dans ce mémoire afin de développer des surfaces dépolluantes du génie civil. Il retrace les étapes mises en œuvre de la synthèse sur différents substrats à l'évaluation des propriétés photocatalytiques dans l'eau et dans l'air, en passant par les méthodes de caractérisation et d'analyse employées dans les travaux de thèse.

II.1 La synthèse des nanostructures de ZnO : la synthèse hydrothermale

Pour rappel, lors de la synthèse hydrothermale, différents sels de zinc peuvent être employés comme source de zinc pour la croissance du ZnO. Dans ce chapitre, l'emploi du terme « sel de zinc » dans les protocoles correspondra à l'utilisation du nitrate de zinc hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (98%, Sigma-Aldrich) ou à celle de l'acétate de zinc dihydrate ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (99%, VWR). L'acétate de zinc dihydrate ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) (99%, VWR) sera également le sel de zinc utilisé pour la réalisation de couche de germes de ZnO. Le HMTA désignera, quant à lui, l'hexaméthylènetétramine ($\geq 99\%$, VWR). L'expression « eau distillée » qualifiera une eau ultra pure obtenue avec le système Milli Q dont la résistance est $> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

II.1.1 La synthèse sur les substrats de silicium

Le protocole de synthèse sur les substrats de silicium (Si) (P/Boron ; Résistivité $< 0,005 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$; Orientation $(100) \pm 0,5^\circ$) de dimensions $1,5 \text{ cm} \times 1,3 \text{ cm}$ ($1,95 \text{ cm}^2$) se compose de quatre étapes : le lavage des surfaces, le dépôt d'une couche de germes de ZnO, la synthèse hydrothermale et le post recuit.

II.1.1.1 Le lavage des surfaces

Le lavage des surfaces est lui-même composé de deux étapes. La première étape du lavage commence par un passage au bain ultrasons pendant 20 minutes dans de l'eau distillée contenant des tensio-actifs. Les substrats sont ensuite rincés 4 fois avec de l'eau distillée avant d'être séchés par flux d'air et passés 10 minutes au four à 200°C afin d'éliminer toute trace

d'eau possible. Une fois sèches, les surfaces subissent une deuxième étape de lavage par plasma pendant 10 minutes (Plasma Cleaner, Harrick Plasma).

II.1.1.2 Le dépôt d'une couche de germes de ZnO

Afin de réaliser la couche de germes de ZnO, une solution de « dépôt », aussi nommée « couche tampon », est préparée en ajoutant 2 g de poly(vinyl alcool) (PVA) et 0,25 g $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dans 25 mL d'eau distillée. A la surface d'un échantillon de Si, une quantité de 390 μL , équivalente à la surface de l'échantillon ($1,95 \text{ cm}^2$) \times 200 ($\mu\text{L}/\text{cm}^2$), de cette solution est ensuite répartie de façon homogène par centrifugation, « spin-coating », avec une vitesse de 3000 rpm pendant 1 minute (Spin-coater Model WS-650SZ-6TFM/LITE, Laurell). Enfin, l'échantillon est recuit à 500°C pendant 3 heures afin d'éliminer le PVA par calcination et de ne laisser uniquement que des germes de ZnO à la surface du substrat par conversion de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en ZnO, H_2O et CO_2 (Figure II-1).

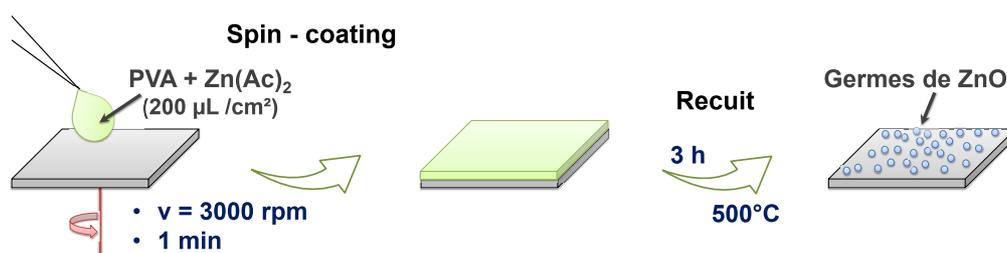


Figure II-1. Schéma de l'étape du dépôt de la couche de germes de ZnO.

II.1.1.3 La synthèse hydrothermale

Pour faire croître des nanofils de ZnO par synthèse hydrothermale, une solution de croissance est préparée en mélangeant 25 mL de sel de zinc à 0,05 M avec 25 mL de HMTA dont la concentration est comprise entre 0,0125 et 0,05 M. Cette solution est ensuite chauffée à 90°C dans une bonbonne en téflon de 60 mL avant de recevoir le substrat de Si ayant subi le dépôt de la couche de germes. Le substrat avec les germes de ZnO et la solution de croissance sont ensuite scellés dans la bonbonne en téflon et maintenus à 90°C pendant 4 heures (Figure II-2). Tout au long de la synthèse, la température à l'intérieur de la bonbonne est contrôlée grâce à une référence de 50 mL d'eau distillée chauffée dans les mêmes conditions et suivie par un capteur de température (Testo 925). Après 4 heures de croissance, 10^{-5} à 10^{-6} mol de ZnO

seront synthétisés à la surface du Si sur une surface de 1,55 cm² (calculs présentés en annexe A).

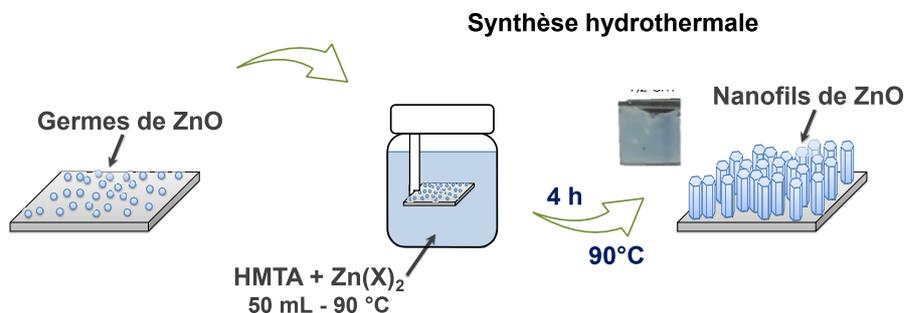


Figure II-2. Schéma du résumé de l'étape de croissance hydrothermale des nanofils de ZnO (où (X)₂ = (NO₃)₂ ou (Ac)₂).

II.1.1.4 Le post recuit

Après la croissance des nanofils de ZnO, l'échantillon est rincé avec de l'eau distillée, séché par flux d'air chaud et recuit pendant 30 minutes à 350°C, 500°C ou 750°C.

II.1.2 La synthèse sur les échantillons de carrelage et de béton

Des pavés de carrelage et de béton furent acquis chez le revendeur pour particuliers Leroy Merlin puis respectivement découpés en échantillons de carrelage (~ 2,5 cm × 2,5 cm × 0,5 cm) et de béton (~ 2,5 cm × 2,5 cm × 0,7 cm) (~ 6,25 cm²). Due à la nature de ces substrats, le protocole classique décrit dans le paragraphe II.1.1 a été légèrement modifié et mis à l'échelle (Figure II-3).

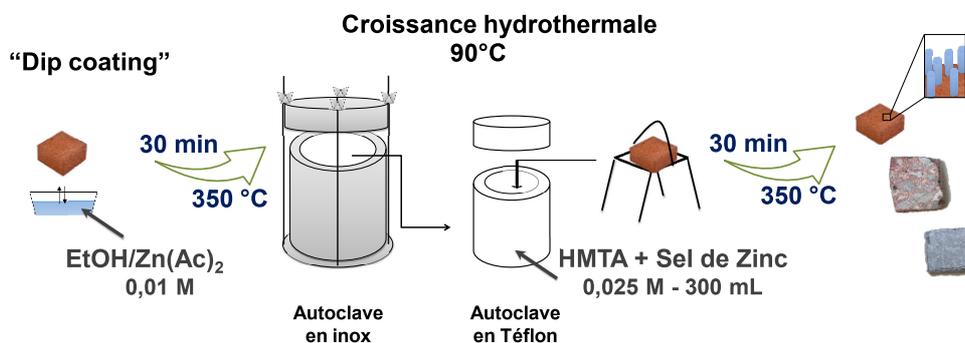


Figure II-3. Schéma de la synthèse hydrothermale pour les matériaux du génie civil.

II.1.2.1 Le lavage des surfaces

Pour ce type de substrat, le lavage se compose de quatre rinçages successifs au bain ultrasons pendant 15 minutes à l'eau distillée suivis d'une étape de séchage au four pendant 30 minutes à 350°C.

II.1.2.2 Le dépôt d'une couche de germes de ZnO

La méthode du « spin-coating », suivie d'un recuit à 500°C, utilisée précédemment a été remplacée par une nouvelle méthode de dépôt par « dip-coating artisanal »^[1-3] ou plus précisément par l'imprégnation horizontale de la surface par quatre trempes successives dans une solution alcoolique d'acétate de zinc (0,01 M Zn(Ac)₂ / EtOH) (EtOH absolu, 99,9%, VWR) suivie d'un recuit à 350°C pendant 30 min afin d'obtenir une couche de germes de ZnO tout en limitant l'impact sur les propriétés mécaniques des substrats. Le choix de ce remplacement de méthode se justifie non seulement par la surface poreuse du matériau de génie civil mais aussi par la résistivité thermique des bétons. En effet, les bétons sont connus pour voir leurs propriétés mécaniques se dégrader lorsqu'ils sont recuits à haute température (> 400 - 450°C)^[4].

II.1.2.3 La synthèse hydrothermale

En raison des plus grandes dimensions de ces échantillons, la bonbonne en téflon de 60 mL a été remplacée par un plus grand autoclave, dont l'intérieur est en téflon et l'extérieur en inox. Dans une étuve, l'autoclave contenant un volume de 300 mL de solution de croissance équimolaire de sel de zinc et de HMTA à 0,025 M est chauffé à 90°C avant de recevoir le substrat contenant de la couche de germes. Une fois l'autoclave scellé après insertion du substrat, l'étuve est réglée de manière à maintenir la solution de croissance à 90°C pendant 1h30, 2h ou 4h. Pour les essais de dopage au fer (3% M vs Zn), un volume de 30 mL à 7,5 mM de FeCl₃ a été ajouté dans la solution de croissance (300 mL).

II.1.2.4 Le post recuit

Après la croissance des nanostructures de ZnO, l'échantillon est rincé avec de l'eau distillée, séché et recuit pendant 30 minutes à 350°C.

II.1.3 La synthèse sur des granulats et des carrelages

Des carreaux de carrelage (14,5 cm × 14,7 cm × 0,6 cm, 220,5 cm²) furent acquis chez le revendeur pour particuliers Leroy Merlin. Les granulats (Quartzite – diamètre ~ 4 à 6 mm) furent fournis par EIFFAGE. Le protocole de synthèse mis en place sur cette synthèse est grandement similaire à celui présenté dans la partie II.1.2. Seules quelques légères modifications dues aux dimensions et à la quantité des substrats ont été nécessaires.

II.1.3.1 Le lavage des surfaces

Dans ce protocole, le lavage se compose de rinçages successifs à l'eau distillée suivis d'une étape de séchage au four pendant 30 minutes à 350°C. Dans le cas des granulats, l'arrêt des rinçages successifs se décidait arbitrairement après l'observation d'une drastique diminution de la quantité de poussière emportée par l'eau distillée.

II.1.3.2 Le dépôt d'une couche de germes de ZnO

Comme dans le paragraphe II.1.2.2, la méthode de dépôt par « dip-coating artisanal » a été utilisée. Contrairement aux carrelages où seule la surface de « croissance » est trempée, les granulats sont quant à eux totalement immergés dans la solution de seed-layer grâce à l'utilisation d'un panier en inox.

II.1.3.3 La synthèse hydrothermale

Afin d'intensifier la synthèse, un volume de **8 L** de Zn(Ac)₂·2 H₂O et de HMTA à 0,025 M est chauffé à 80°C dans un autoclave (CertoClav multicontrol, capacité 12 L) pouvant recevoir trois niveaux d'échantillon après adaptation spécifique. Trois carrelages ou 500 g à 700 g de granulats sont introduits dans l'autoclave (Figure II-4), qui est ensuite scellé afin d'atteindre la température de 90°C et de maintenir cette température pour une durée de 2h de croissance hydrothermale. Pour chaque niveau de granulats, une disposition en quasi-monocouche sur un tamis en inox est employée (Figure II-4).

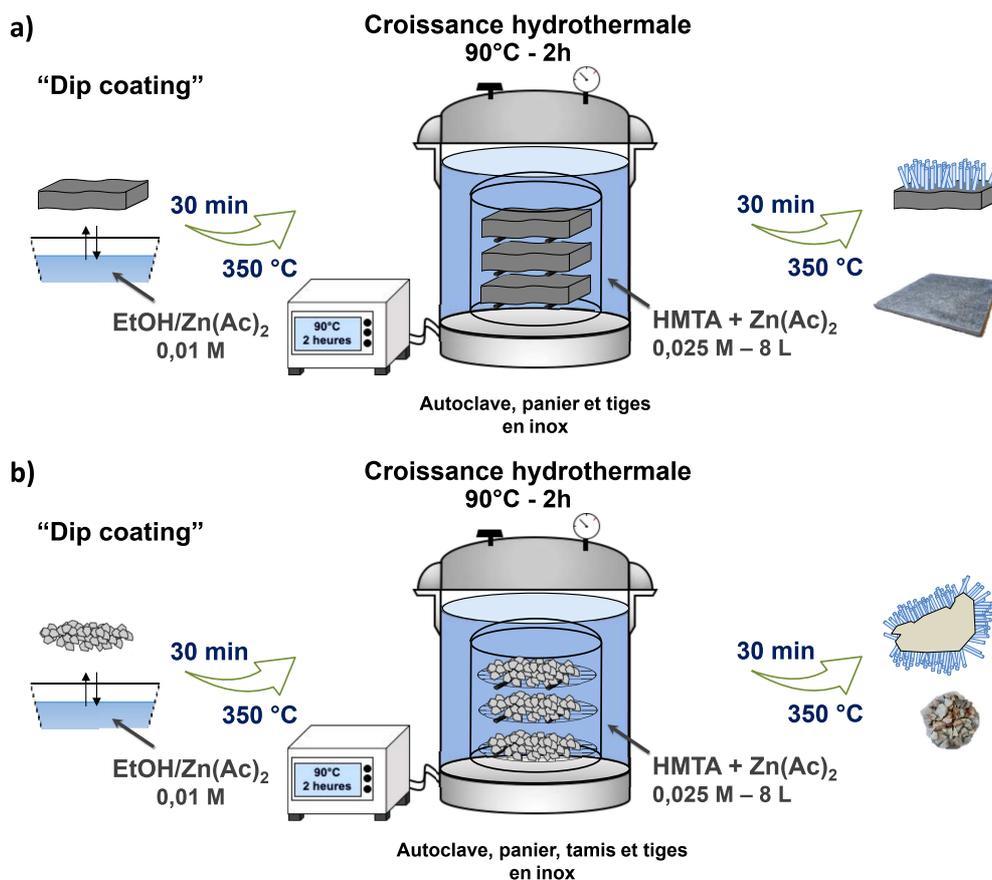


Figure II-4. Schéma de la synthèse hydrothermale intensifiée sur carrelages (a) et sur granulats (b).

II.1.3.4 Le post recuit

Après la croissance des nanostructures de ZnO, les carrelages/granulats sont rincés avec de l'eau distillée, séchés et recuits pendant 30 minutes à 350°C.

II.2 Le dopage post-croissance des nanostructures de ZnO : dopage au fer

Les travaux de recherche sur le dopage au fer dans la solution de croissance (Chapitre IV), dont le protocole est présenté paragraphe II.1.2.3, ont révélé que l'utilisation de cette méthode est impossible sur les matériaux du génie civil. C'est pourquoi, une technique de dopage post-croissance a été développée. Comme son nom l'indique, cette technique de dopage s'effectue après la croissance et donc après refroidissement du post recuit de 30 min à 350°C (étape 4 de la synthèse). Cette étude a été conduite sur les échantillons de Si.

Tout d'abord, le dépôt de la solution dopante sur la surface des nanofils de ZnO se fait par méthode de gouttelette. En effet, les surfaces des échantillons reçoivent un volume de solution dopante équivalent à $38,77 \mu\text{L}/\text{cm}^2$, soit un volume de $69,8 \mu\text{L}$ sur les substrats de Si. Le choix de ce volume se justifie par la volonté d'avoir une « goutte » suffisamment grande pour couvrir l'ensemble des nanofils sans couler sur les bords afin de maîtriser la quantité de dopant ajoutée. La solution dopante est une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dont la concentration varie entre $8,9 \times 10^{-9} \text{ mol}$ à $4,5 \times 10^{-7} \text{ mol}$. Une fois déposée, la solution est évaporée dans une étuve à 50°C pendant 30 minutes afin d'éliminer un maximum d'eau et de ne laisser que les ions fer (III). Après cette étape d'évaporation, les échantillons subissent un traitement thermique de 1h à 350°C afin de favoriser la création de liaisons entre les ions fer (III) et la maille de ZnO et/ou favoriser la diffusion des ions fer (III) dans la maille de ZnO.

Le dopage post-croissance se compose donc de trois courtes étapes : le dépôt d'une solution dopante sur la surface des nanofils, l'évaporation de la solution dopante et le traitement thermique post évaporation (Figure II-5).

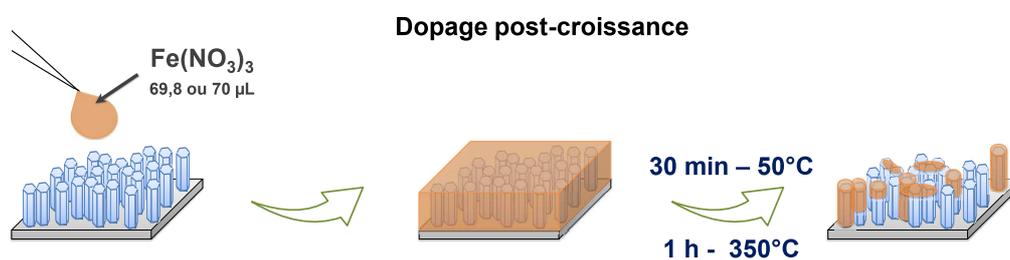


Figure II-5. Schéma du protocole de dopage post-croissance des nanostructures de ZnO.

Par souci de simplicité, après l'optimisation de la concentration en fer, le volume de la solution dopante déposée a été arrondi à $70 \mu\text{L}$ pour les substrats de Si synthétisés en France sachant que l'expérience a été initiée en Chine.

II.3 Les méthodes de caractérisation

Dans cette partie, seront présentées les méthodes de caractérisation utilisées dans le cadre de mes travaux de thèse ainsi que leur principe.

II.3.1 Spectroscopie UV-Visible et calcul de gap par le modèle de Tauc-Lorentz

II.3.1.1 Principe de la spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse non destructive très utilisée pour caractériser ou suivre des éléments chimiques. Pour ce faire, une source monochromatique de longueur d'onde donnée va illuminer un échantillon (Figure II-6). En fonction de la composition de celui-ci, le photon émis par la source va pouvoir être transmis ou absorbé par l'échantillon. Cette information va être renseignée par un détecteur puis convertie en transmittance, qui est le rapport entre l'intensité du rayonnement transmis et celle du faisceau incident. En règle générale, la transmittance est ensuite convertie en absorbance dont l'expression correspond à la valeur négative du logarithme décimal de la transmittance. Cette opération sera répétée autant de fois que nécessaire avec des photons incidents de longueur d'onde différente, de façon à couvrir la gamme spectrale désirée, comme par exemple une gamme de 200 nm à 800 nm.

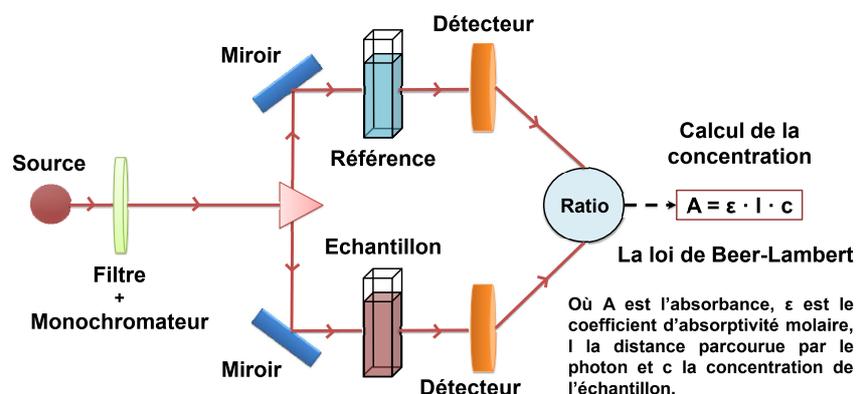


Figure II-6. Schéma du principe de la spectroscopie UV-Visible.

Ainsi, des spectres reliant la quantité de lumière absorbée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde des photons incidents pourront être enregistrés. Les pics d'absorption pouvant être spécifiques à certains groupements ou liaisons chimiques, il sera possible d'analyser et de suivre quantitativement les espèces présentes. Il sera également possible de suivre leur évolution de façon qualitative. En effet, l'absorbance est aussi définie par la loi de Beer-Lambert comme le produit du coefficient d'absorptivité molaire avec la distance parcourue par le photon et la concentration de l'élément étudié (Figure II-6). Il sera donc

rapidement possible de remonter aux espèces chimiques qui composent l'échantillon, ainsi qu'à leur concentration.

II.3.1.2 Le modèle de Tauc-Lorentz

Le modèle de Tauc permet d'obtenir l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur à partir du coefficient d'absorption et de l'énergie des photons absorbés (spectre d'absorbance UV-Visible) [5]. Ce modèle décrit la fonction diélectrique $\varepsilon(\lambda)$ du matériau en se basant sur l'hypothèse de la densité d'états joints. Quelques années plus tard, en 1996, Jellison et Modine développent le modèle semi-empirique de Tauc-Lorentz (TL) applicable aux matériaux dont les bandes d'énergie sont paraboliques [5-8]. Dans ce modèle, la fonction diélectrique $\varepsilon(\lambda)$ du matériau est décrite par la densité d'états joints de Tauc et l'oscillateur classique de Lorentz (Équation II-1 et Équation II-2) [9]. Ce nouveau modèle permet ainsi de présenter les propriétés optiques de certains matériaux, comme les semi-conducteurs, dans le domaine infrarouge et proche UV pour des énergies de photon (E) entre 3 et 5 eV [7,10].

Équation II-1. Fonction diélectrique du matériau par Jellison et Modine.

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i \varepsilon_2(\lambda) = n + ik$$

Où $\varepsilon_1(\lambda)$ est la partie réelle de la fonction diélectrique correspondant à un dipôle oscillant et $\varepsilon_2(\lambda)$ est la partie imaginaire de la fonction diélectrique correspondant à la création de porteur de charge.

Équation II-2. Définition des sous fonctions de la fonction diélectrique du matériau par Jellison et Modine.

$$\varepsilon_1(\lambda) = n^2 - k^2 \quad \text{et} \quad \varepsilon_2(\lambda) = 2nk$$

Où n est la partie réelle de l'indice de réfraction et k est la partie imaginaire de l'indice de réfraction.

Le terme $\varepsilon_2(\lambda)$ de l'Équation II-3 défini par ce modèle est relié à la création de porteurs de charge et donc à l'absorption de photons d'énergie supérieure ou égale à la valeur énergétique de la bande interdite (E_{gap}) d'un semi-conducteur. C'est cette partie imaginaire de la fonction diélectrique qui va pouvoir nous renseigner sur la valeur de E_{gap} d'un semi-

conducteur. Pour cette raison, c'est ce terme qui est le plus souvent investigué dans la littérature. De plus, l'investigation sur l'expression de $\epsilon_1(\lambda)$ conduit à l'obtention d'une équation complexe faisant intervenir des intégrales. Grâce au modèle TL, il est possible d'exprimer simplement $\epsilon_2(\lambda)$ de la manière suivante :

Équation II-3. Définition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique par le modèle de Tauc-Lorentz.

$$\epsilon_2(\lambda) = 2nk = \frac{1}{E} \cdot \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E - E_{gap})^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2 \cdot E^2}$$

Où A est une constante reliée au modèle de Tauc et à la force de l'oscillation, E_0 est l'énergie maximale d'oscillation, C représente le terme d'élargissement du pic et E est l'énergie du photon.

On note que cette équation n'est valable que dans les cas où $E > E_{gap}$. En effet, si $E \leq E_{gap}$, alors la valeur de $\epsilon_2(\lambda)$ est nulle. Ceci est cohérent avec la définition d'un semi-conducteur qui dit que les photons dont l'énergie est inférieure à celle de la bande interdite ne sont pas absorbés. Il est donc possible de relier ce terme au coefficient d'absorption α de la manière suivante :

Équation II-4. Relation entre le coefficient d'absorption et la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

$$\alpha = \frac{4 \cdot \Pi \cdot k}{\lambda} = \frac{2 \cdot \Pi \cdot \epsilon_2(\lambda)}{\lambda \cdot n} = \frac{\epsilon_2(\lambda) \cdot \omega}{c \cdot n}$$

Où λ est la longueur d'onde du photon en nanomètre et ω est la fréquence angulaire en Hertz.

Grâce à ces équations et aux hypothèses du modèle, il est ensuite possible d'obtenir une relation entre le coefficient d'absorption et l'énergie des photons absorbés :

Équation II-5. Relation entre le coefficient d'absorption et l'énergie des photons absorbés.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{gap})^m$$

Où ν est la fréquence du photon en Hertz, h est la constante de Planck en joule seconde ($6,626 \times 10^{-34}$ J·s) et m renseigne sur le type de transition possible : 1/2 directe autorisée ; 3/2 directe interdite ; 2 indirecte autorisée et 3 indirecte interdite.

Il nous est ainsi possible d'obtenir l'énergie de la bande interdite par méthode graphique grâce à l'équation :

Équation II-6. Energie des photons en fonction du coefficient d'absorbance.

$$(\alpha h\nu)^{1/m} = f(h\nu)$$

En traçant cette courbe en fonction du spectre d'absorbance UV-Visible d'un échantillon, il est ainsi possible d'observer une courbe présentant deux tendances bien distinctes : un palier à zéro pour les valeurs $E \leq E_{\text{gap}}$, qui témoigne d'une absorption nulle, puis une courbe linéaire suivie d'un palier pour les valeurs $E \geq E_{\text{gap}}$, qui témoigne d'une absorption des photons d'énergie supérieure ou égale à la valeur de E_{gap} (Figure II-7). Il est donc possible d'obtenir la valeur de l'énergie de la bande interdite, qui correspond à la valeur de $h\nu$ pour laquelle la fonction affine est nulle, soit la valeur à laquelle le prolongement de la partie linéaire de la courbe coupe la tangente à la première partie nulle de la courbe.

Équation II-7. Relation linéaire de l'énergie du photon adsorbé en fonction du coefficient d'absorption.

$$(\alpha h\nu)^{1/m} = A(h\nu - E_{\text{gap}})$$

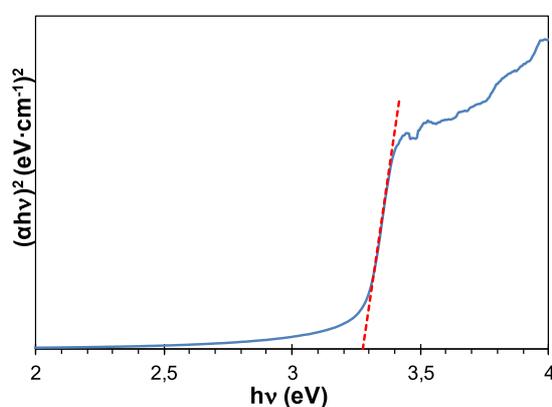


Figure II-7. Traitement des données d'absorption de lumière UV-Visible avec le modèle de Tauc-Lorentz des nanofils de ZnO (0,025 M de Zn(NO₃) et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 350°C).

II.3.1.3 Appareils et conditions d'utilisation

Dans l'application faite ici, la spectroscopie UV-Visible permettra de renseigner à partir de quelle longueur d'onde l'échantillon se met à absorber le faisceau incident, soit à partir de quelle longueur d'onde le rayonnement sera utile à la photocatalyse. En effet, la définition

d'un semi-conducteur dit que les photons dont l'énergie est inférieure à celle de la bande interdite ne sont pas absorbés. Afin de mesurer de façon simple et efficace la valeur énergétique de la bande interdite ou bande gap, des mesures d'absorbance UV-Visible par réflectance sur la surface des échantillons ont été réalisées à l'aide d'une source (DH-Mini avec Deutérium et Halogène, Ocean Optics) et d'un spectrophotomètre (Maya pro 2000, Ocean Optics) (Figure II-8). Une fois ces spectres d'absorbance mesurés, la valeur énergétique de la bande gap a été ensuite calculée de façon simple grâce aux modèles de Tauc-Lorentz en utilisant une valeur de m égale à $1/2$ (Figure II-7).

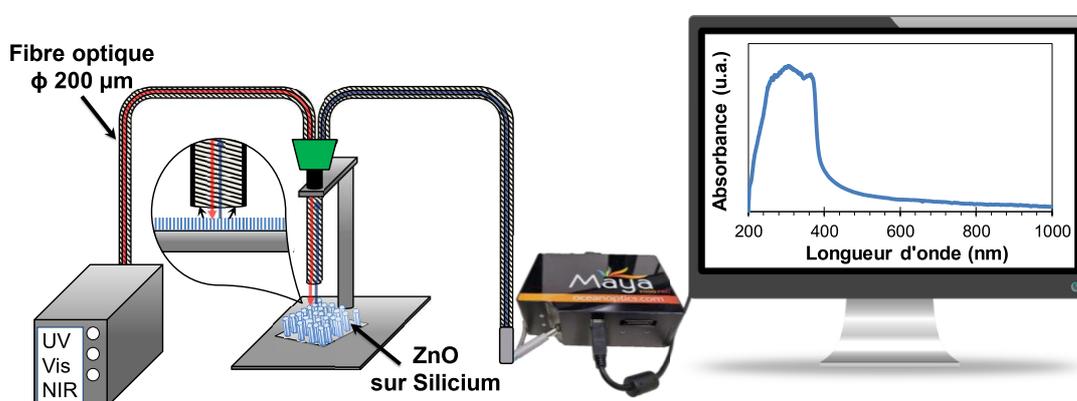


Figure II-8. Schéma du montage expérimental de mesure d'absorbance de lumière UV-Visible et spectre d'absorbance UV-Visible par réflectance d'un échantillon de ZnO (0,025 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 350°C).

II.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

II.3.2.1 Principe de fonctionnement

Tout comme la spectroscopie UV-Visible dont le principe est proche, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est une technique d'analyse non destructive très utilisée pour caractériser ou suivre des éléments chimiques grâce aux propriétés de transmittance et d'absorbance des liaisons chimiques de l'échantillon.

En plus de la différence de longueur d'onde utilisée, le type de source nécessaire sera également différente de la spectroscopie UV-Visible. La technique FT-IR utilise en effet une source polychromatique au lieu d'une source monochromatique. C'est-à-dire, qu'au lieu d'illuminer l'échantillon avec une longueur d'onde unique et de mesurer la quantité de

lumière absorbée, cette analyse FT-IR va illuminer l'échantillon avec des photons de fréquences différentes. Afin d'obtenir un faisceau incident avec des fréquences différentes, la méthode FT-IR utilise une source de lumière à large bande infrarouge et un interféromètre de Michelson (un miroir fixe, un miroir mobile et une lame semi-réfléchissante) (Figure II-9). La source va envoyer un faisceau incident vers la lame semi-réfléchissante, qui va séparer ce faisceau en deux. Un faisceau ira vers le miroir réfléchissant fixe alors que l'autre ira vers celui mobile. Ces deux rayons seront ensuite réfléchis vers la séparatrice afin de créer un nouveau faisceau incident qui sera dirigé vers l'échantillon. L'échantillon transmettra par la suite une partie de ce rayonnement vers le détecteur qui enregistrera la somme des longueurs d'onde reçues. En faisant varier la position du miroir mobile, il sera possible de créer plusieurs combinaisons de fréquences en jouant sur les phénomènes d'interférence. En effet, en jouant sur la position du miroir mobile, il sera possible de faire entrer en interférence une longueur d'onde avec elle-même, voire de rendre l'interférence destructive. Le modèle de transformée de Fourier inverse va transposer ces résultats obtenus sous forme d'interférogramme en somme d'ondes sinusoïdales dépendantes de la longueur d'onde. Ainsi, il sera possible d'obtenir des informations pour chaque longueur d'onde du spectre. Puis à l'aide d'autres calculs mathématiques, cet algorithme permettra d'obtenir un spectre reliant la lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde. Le plus souvent, ces spectres s'expriment en pourcentage de transmittance en fonction de la longueur d'onde exprimée en cm^{-1} . Les bandes de transmittance non nulles témoignent de la vibration moléculaire et dépendent de la masse des atomes. Ainsi, il existe des tables de valeurs associant une longueur d'onde à une liste possible de liaisons chimiques et de groupements fonctionnels présents sur l'échantillon.

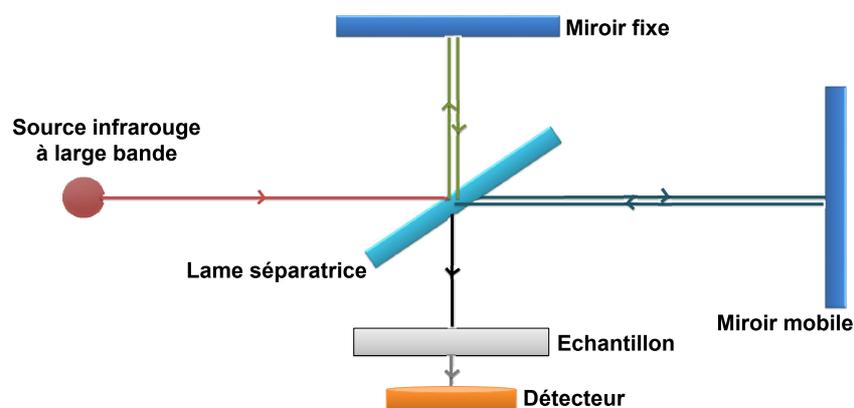


Figure II-9. Schéma de l'interféromètre de Michelson appliqué en FT-IR.

II.3.2.2 Appareils et conditions d'utilisation

Un FT-IR Nicolet 6700 (Thermo) (ICMPE – CNRS – Université Paris-Est) a permis de caractériser les échantillons de Si par réflectance avec un angle incident de 60° (Figure II-10).

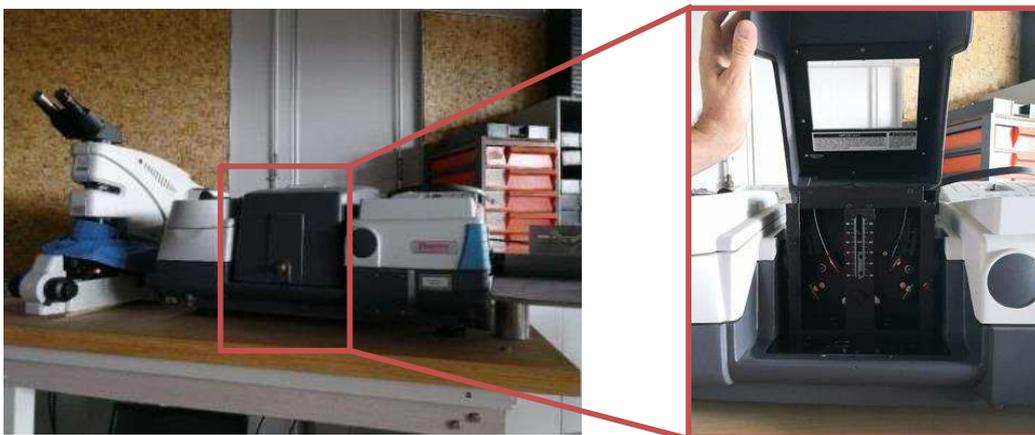


Figure II-10. Photo du FT-IR Nicolet 6700 (Thermo) utilisé à l'ICMPE.

II.3.3 Spectroscopie par photoluminescence

II.3.3.1 Principe de fonctionnement

La photoluminescence (PL) est une méthode de caractérisation des semi-conducteurs et des isolants dont le principe repose sur l'excitation lumineuse de l'échantillon et sur l'analyse de l'émission émise par celui-ci afin de se désexciter. Dans le cas d'un semi-conducteur (SC), cela revient donc à exciter les électrons de la bande de valence (BV) pour qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction (BC) ou dans des niveaux intermédiaires d'énergie. Ensuite, l'électron ayant migré vers des états d'énergie supérieure va se recombiner dans des bandes d'énergie plus basses en émettant un photon. En analysant les valeurs énergétiques des différents photons émis après excitation, il sera donc possible d'obtenir des informations sur les états d'énergie du matériau, comme la valeur de la bande interdite, les défauts radiatifs et les impuretés qui le composent. En effet, en étudiant l'énergie de transition, il sera possible de savoir si celle-ci correspond au gap du SC (pic le plus intense en règle générale), ou bien à une transition entre un niveau donneur vers la BV, ou bien encore à celle d'un électron de la BC vers un niveau accepteur. La valeur de ces deux dernières transitions est reliée proportionnellement à la masse effective de l'électron et du trou, respectivement. En règle

générale, la masse effective d'un trou étant plus grande que celle d'un électron, la transition d'un électron de la BC vers un niveau accepteur sera plus haute en énergie et donc plus proche des émissions créées par la transition du gap. Ainsi, les transitions à plus faible énergie seront celles associées à une transition d'un niveau donneur vers la BV. La valeur de la transition est également dépendante de la nature chimique de l'impureté. Ce qui va permettre de mettre en évidence la présence d'un type d'impureté ou de défauts. Pour certains matériaux, la recombinaison s'accompagnera également de l'émission d'un phonon ou d'un électron Auger.

Afin que l'excitation du semi-conducteur soit possible, une source lumineuse avec des photons d'énergie supérieure à l'énergie du gap est nécessaire au déploiement de cette technique de caractérisation. De plus, la faible intensité des photons émis par un solide nécessite l'utilisation d'un laser comme source d'excitation. Le montage expérimental de cette méthode s'accompagne le plus souvent d'un jeu de lentilles et de miroirs, afin de focaliser le faisceau laser sur l'échantillon puis sur le détecteur, voire sur le photomultiplicateur avant le détecteur, et possiblement d'un filtre (Figure II-11).

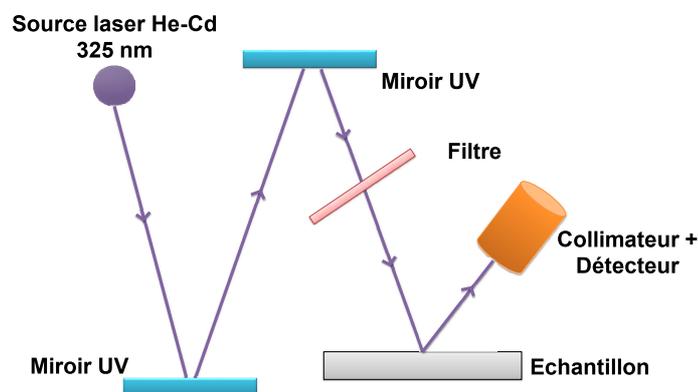


Figure II-11. Schéma d'un montage expérimental de caractérisation PL.

II.3.3.2 Appareils et conditions d'utilisation

La présence de défauts et de dopage a été étudiée par PL en utilisant un spectrophotomètre (Maya pro 2000, Ocean Optics) et une source laser He-Cd (He-Cd Laser, IK Series, KIMMON, $\lambda = 325 \text{ nm}$, $P = 10 \text{ mW}$) émettant une longueur d'onde unique de 325 nm (Figure II-12). Grâce à un support mobile en x, y, z, il a été possible de balayer l'intégralité de la surface d'un échantillon avec le faisceau laser ($I_{\text{échantillon}} = 0,32 \text{ W/cm}^2$). Devant la nature chaotique des

surfaces du génie civil, seules les nanostructures de ZnO sur les surfaces de Si ont pu être caractérisées de cette manière.



Figure II-12. Photo du montage expérimental du dispositif de mesure PL.

II.3.4 Microscopie électronique à balayage

II.3.4.1 Principe de fonctionnement

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation permettant d'aller investiguer la surface des échantillons à l'échelle microscopique. Pour ce faire, un faisceau d'électrons primaires va balayer la surface de l'échantillon. Puis, à la suite d'interactions entre ce faisceau et l'échantillon, des électrons secondaires, rétrodiffusés, d'Auger et des rayons X pourront être détectés et, de ce fait, renseigner respectivement sur la topographie, les contrastes de phase et l'analyse chimique de la surface de l'échantillon.

Avant de détailler les interactions et leur détecteur, il est tout d'abord important de discuter du faisceau d'électrons primaires. Celui-ci est généré par un canon à électrons. Il existe deux grandes familles de canon à électrons en fonction du principe sur lequel il repose :

1. Celui à émission thermo-ionique : une cathode, un filament de tungstène ou une pointe LaB_6 par exemple, va être chauffée par effet joule afin de fournir une quantité d'énergie suffisante aux électrons pour qu'ils puissent franchir la barrière de potentiel qui les maintient dans le solide. Une anode polarisée va ensuite pouvoir les extraire et les accélérer.

2. Celui à émission par effet de champs : une tension de l'ordre de quelques milliers de volts est appliquée entre une cathode métallique monocristalline en pointe très fine et une anode. Ce qui va générer un champ électrique intense par effet de pointe à la cathode. À la suite de cela, les électrons de la cathode vont être extraits de la pointe par effet tunnel. Dans cette famille existent deux types de cathode : celle à froid (à température ambiante) et celle à chaud (souvent chauffée à température de 1800 K).

Ensuite, un système de condensateurs, ou aussi lentilles électromagnétiques qui jouent le même rôle que les lentilles classiques en optique, va accélérer et concentrer le faisceau de la colonne électronique vers la surface de l'échantillon avec des tensions de l'ordre de 0 à 30 keV (Figure II-13). Il est important de noter que l'ensemble de ces éléments se trouve sous vide (de 10^{-7} à 10^{-10} mbar). L'échantillon est, quant à lui, placé dans une chambre à vide sur un support d'échantillon, qui permet de faire varier la position de celui-ci dans les trois dimensions x, y et z mais aussi d'imposer une inclinaison à celui-ci. Cette chambre est également équipée de détecteurs afin d'analyser les émissions de différents rayonnements causés par l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

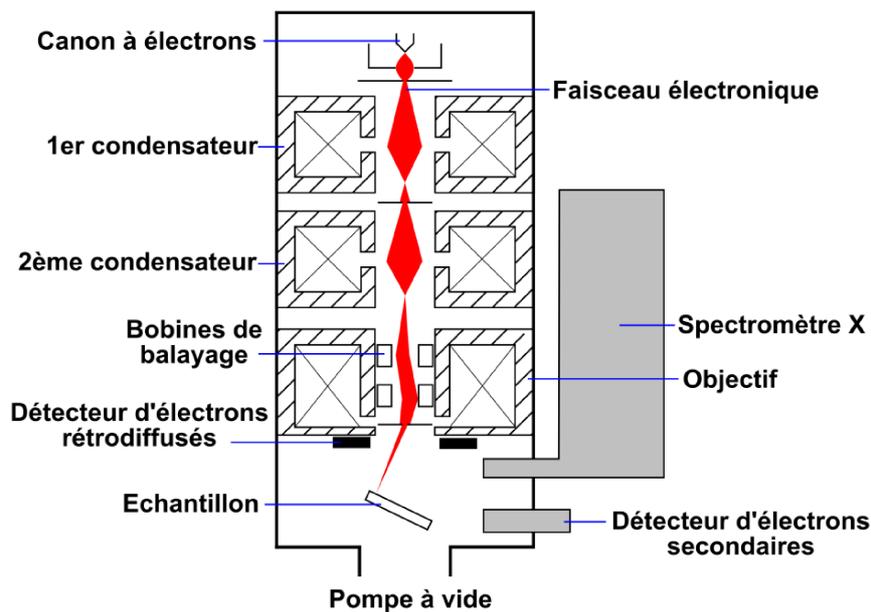


Figure II-13. Schéma d'un microscope électronique à balayage (Source de l'image : Wikimedia).

Discutons maintenant des différents rayonnements émis à la suite de ces interactions entre les électrons primaires et l'échantillon. Tout d'abord, les électrons secondaires, issus de

l'ionisation de l'échantillon par les électrons primaires, sont émis près de la surface. Ils sont d'énergie cinétique faible ce qui permet de les dévier facilement vers leur détecteur grâce à un faible voltage. Le détecteur employé est un détecteur à scintillation qui collecte et accélère ces électrons secondaires. La moindre variation à la surface de l'échantillon va modifier la quantité d'électrons collectés par ce détecteur et ainsi permettre d'avoir une information sur la topographie de la surface. Les électrons rétrodiffusés, quant à eux, correspondent à des électrons primaires ayant perdu un peu d'énergie en interagissant avec le noyau atomique des éléments situés de 10 à 100 nm de la surface. Ces électrons rétrodiffusés seront donc dépendants du numéro atomique de l'élément rencontré. Les atomes plus lourds réémettront plus d'électrons que les atomes légers. Ainsi, les zones brillantes correspondront à des zones constituées d'atomes lourds alors que celles plus foncées seront formées d'atomes légers. Les électrons rétrodiffusés, en plus de permettre un contraste de phase, pourront permettre d'analyser l'homogénéité chimique d'un échantillon. Contrairement aux électrons secondaires, ces électrons possèdent une grande énergie et ne peuvent pas être déviés facilement. C'est pourquoi un détecteur, nommé détecteur à semi-conducteur, avec une tension plus élevée et encerclant la source sera utilisé. L'émission d'électron d'Auger et de rayon X résulte de l'ionisation d'une couche interne de l'atome par un électron primaire. S'en suit alors une étape de désexcitation via le remplacement de cet électron par un électron d'une couche supérieure. Alors, l'excédent d'énergie sera émis sous forme d'un rayon X ou d'un électron d'Auger. L'électron d'Auger est un électron d'une orbite plus externe ayant reçu l'excédent d'énergie conduisant à son éjection. L'électron d'Auger renseigne sur la nature chimique en surface alors que le rayon X renseigne, quant à lui, sur une distance de 1 à 3 μm . Afin de pouvoir détecter ces émissions, le microscope électronique à balayage doit être équipé d'un détecteur d'Auger, qui nécessite un grand vide, pour détecter les électrons d'Auger émis. Une microsonde de Castaing peut quant à elle permettre l'analyse des rayons X (EDXS).

En conclusion, la MEB permet d'obtenir des images topographiques en nuance de gris, où chaque nuance/pixel correspond à un nombre d'électrons reçus par le détecteur. La Figure II-14 résume les différentes émissions conduisant à ces images ainsi que leur provenance sur la surface de l'échantillon.

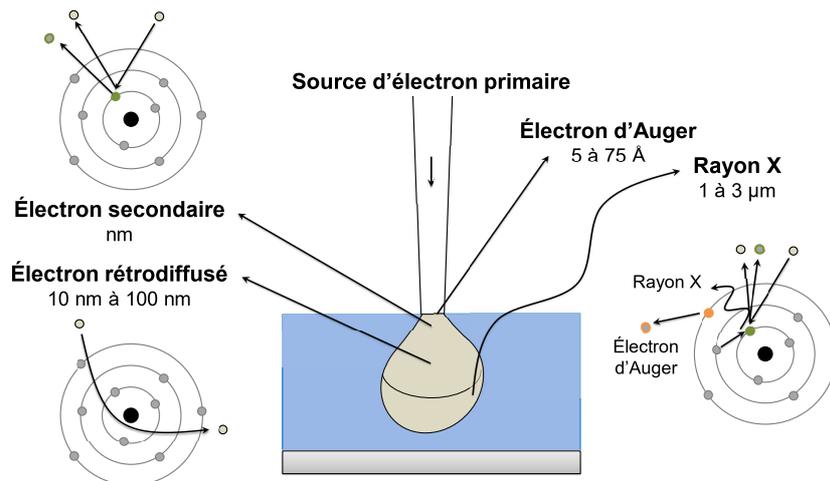


Figure II-14. Principales émissions dues aux interactions entre les électrons primaires et l'échantillon.

II.3.4.2 Appareils et conditions d'utilisation

L'étude des surfaces des différents types de substrat s'est faite en salle blanche à l'ESIEE (UGE) et en Chine à la Southern University of Science and Technology (SUSTech, Shenzhen) lors d'une mobilité internationale. Un MEB FEG-SEM, Neon 40 – Carl Zeiss a été employé afin d'étudier les dimensions et la morphologie des nanostructures de ZnO à l'ESIEE. Un SEM Zeiss Merlin équipé d'un canon émetteur thermo-ionique de champ Schottky et d'un détecteur EDXS a, quant à lui, servi à la caractérisation des échantillons à SUSTech. Afin de pouvoir mesurer la longueur des nanofils de ZnO par vue transversale, des découpes avec une pointe de diamant ont été réalisées sur les substrats de Si décorés de ZnO. Pour les carrelages de plus grandes dimensions, une méthode de clivage « violente » a été réalisée à l'aide d'un tournevis et d'un marteau. Ensuite, ces morceaux d'échantillons ont été placés sur un porte-échantillon adapté afin de pouvoir les positionner directement avec un angle de 90° par rapport au canon à électrons. Aucun tilt n'a donc été nécessaire et les résultats ont donc pu être analysés sans facteur correctif. Les valeurs de diamètre, qui seront présentées par la suite, sont les moyennes de plusieurs échantillons avec une prise d'au moins 20 mesures par images analysées.

II.3.5 Diffraction des rayons X

II.3.5.1 Principe de fonctionnement

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non-destructive permettant d'obtenir des informations sur la cristallinité d'un matériau (phase, taille...). Cette méthode repose sur l'interaction d'un rayonnement X avec la matière ordonnée. De ces interactions résulte un diffractogramme, qui se veut être « l'empreinte digitale » du matériau étudié.

Un matériau ordonné, ou cristallin, est un matériau dont les atomes s'organisent en respectant un motif élémentaire définissant une maille, des nœuds et donc un réseau (Figure II-15(a)). Ce réseau est défini par des paramètres de maille a , b et c , ainsi que par les angles entre ces arêtes (α , β et γ). Cette organisation définit également l'existence de plans entre les plans atomiques, nommés plans réticulaires, définis par les indices de Miller (h,k,l) eux même reliés aux paramètres de maille, de telle sorte qu'un plan (hkl) coupe l'axe x en a/h , l'axe y en b/k et l'axe z en c/l . Ces plans se réunissent sous forme de famille de plans parallèles et équidistants entre eux, dont la distance interplanaire est définie comme d_{hkl} . Cette distance interplanaire est donc propre à chaque famille de plans et reliée aux paramètres de maille (a , b , c , α , β et γ). De manière générale, ces distances interplanaires sont du même ordre que les rayons X (0,1 à 10 nm). Ainsi, un faisceau incident de rayons X pourra être diffracté par le matériau cristallin en donnant des informations sur les distances interplanaires et donc sur la maille de celui-ci. Des interférences constructives entre faisceaux réfléchis par des plans successifs d'une même famille seront alors détectées. Il est admis que si les faisceaux de rayons X incidents et réfléchis font un angle Θ avec une famille de plans réticulaires, alors, ce faisceau sera dévié d'un angle 2Θ par cette même famille de plans. Ainsi, il a été prouvé qu'une relation existait entre l'angle Θ , la longueur d'onde du rayon X utilisé λ et la distance interplanaire (Figure II-15(b)). Cette relation se nomme la loi de Bragg (Équation II-8). L'intensité des faisceaux sera, quant à elle, dépendante de la nature et de la position des atomes dans la maille. Ainsi, grâce à l'étude d'un diffractogramme d'un matériau, il sera possible d'identifier les phases cristallines, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (relation de Scherrer).

Équation II-8. Définition de la loi de Bragg.

$$2 d_{hkl} \sin(\Theta) = \lambda$$

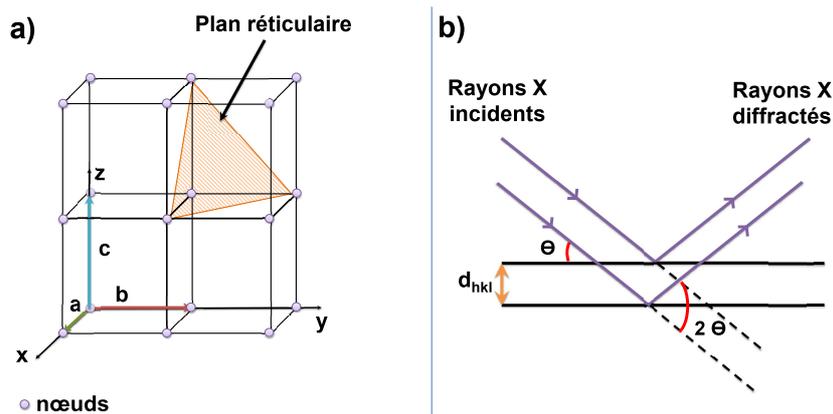


Figure II-15. Schémas d'une structure cristalline (a) et du principe de diffraction de Bragg (b).

Afin de réaliser de telles caractérisations, l'appareil se compose d'une source de rayons X, d'un porte-échantillon et d'un détecteur mobile (Figure II-16). En fonction de l'appareil, la source X ou l'échantillon sera mobile de manière à étudier plusieurs valeurs d'angle Θ . La source de rayons X la plus souvent utilisée est un tube à rayons X constitué d'une anode, d'une cathode et d'un monochromateur. En jouant sur l'élément composant l'anode, il sera possible de jouer sur la valeur énergétique des photons.

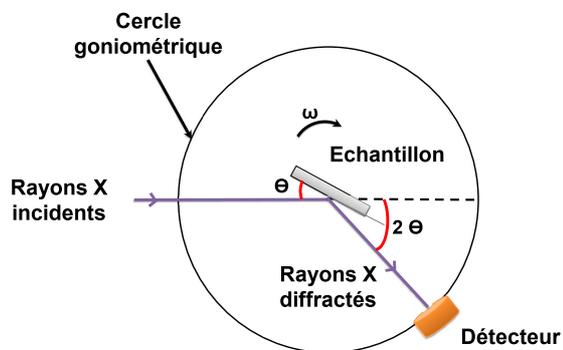


Figure II-16. Schéma d'un diffractomètre à rayon X.

II.3.5.2 Appareils et conditions d'utilisation

Les caractérisations DRX ont été effectuées à SUSTech. Un appareil Rigaku Smartlab avec une source $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) a été employé afin de réaliser des diffractogrammes des échantillons de Si, de béton et de carrelage.

II.3.6 Spectrométrie photoélectronique X

II.3.6.1 Principe de fonctionnement

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) est une technique de caractérisation dont le principe repose sur la mesure d'émissions d'un photoélectron après un bombardement de l'échantillon par des rayons X. Les rayons X vont ioniser la surface de l'échantillon et provoquer l'émission d'un électron du cœur du solide, à condition bien sûr que l'énergie apportée par les rayons X soit suffisante. Une grande partie de cette énergie va servir à rompre la liaison dans le solide, alors qu'une autre partie sera transférée à l'électron sous forme d'énergie cinétique. Ainsi, en utilisant une source monochromatique de rayons X appropriée et en analysant les énergies cinétiques émises par l'échantillon, il sera possible de remonter aux énergies de liaison et donc à la composition chimique de celui-ci. Grâce à cette méthode, il est ainsi possible d'étudier la composition chimique d'une surface sur une profondeur de 10 nm. En jouant sur l'énergie des rayons X ou en inclinant l'échantillon, il est possible d'augmenter cette distance. Cela est notamment possible en utilisant un canon ionique. Afin de réaliser cette caractérisation, l'appareil XPS utilise une source de rayons X, une chambre d'irradiation, un neutralisateur de charges, un analyseur d'électrons et un détecteur, le tout sous vide (Figure II-17). Comme la DRX, la source de rayons X la plus souvent utilisée est un tube à rayons X.

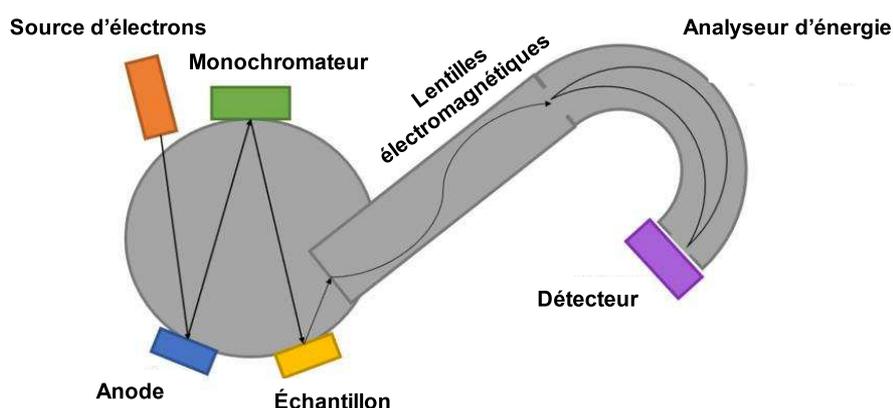


Figure II-17. Schéma d'un spectromètre photoélectronique X (source de l'image : Wikimedia).

II.3.6.2 Appareils et conditions d'utilisation

Un système de spectromètre de photoélectrons X K-alpha™ (Thermo Fisher Scientific) équipé d'une source AlK α ($h\nu = 1486,7$ eV) avec une résolution de 1 eV et le diamètre du faisceau de 400 μm (ICMPE - CNRS – Université Paris-Est) a été employé afin de caractériser les échantillons de ZnO sur Si. Le mode suivant a été utilisé : CAE énergie passe 50,0 eV, taille de pas 0,100 eV et nombre de pas 371, ainsi qu'un canon ionique pour étudier la composition en profondeur (etch mode).

II.3.7 Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif

II.3.7.1 Principe de fonctionnement

La spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) est une méthode de caractérisation et détection de métaux à l'état de traces (quelques ppb). Cette méthode destructive de caractérisation repose sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. La caractérisation par ICP-MS se déroule en quatre étapes : une introduction, une ionisation, une séparation et une détection.

Avant d'être introduits dans le système d'injection de l'appareil, les échantillons doivent d'abord être dissous/dilués. Pour ce faire, des solutions fortement acides sont utilisées afin de dissoudre les solides métalliques. Une fois dissous, les solutions sont injectées dans la chambre de vaporisation grâce à une pompe péristaltique. Ensuite, un nébuliseur transforme la solution à analyser en un aérosol liquide de micro-gouttelettes ($\sim \mu\text{m}$) par introduction simultanée de l'échantillon liquide et d'un gaz (argon). Cet aérosol est par la suite atomisé et ionisé par une torche à plasma. Grâce à un système de lentilles ioniques, les ions chargés positivement sont extraits du plasma avant d'être envoyés vers un filtre de masse quadripolaire (Figure II-18). En jouant sur les tensions imposées aux composants du filtre quadripolaire, il va être possible d'isoler et de sélectionner les éléments ayant le rapport masse/charge désiré. Seuls ces ions seront transmis au détecteur après avoir été transmis à un multiplicateur d'électrons. Le détecteur va ainsi calculer le nombre d'électrons associés à

un type d'ion, ce qui va permettre ensuite de remonter à la concentration de cet élément dans l'échantillon.

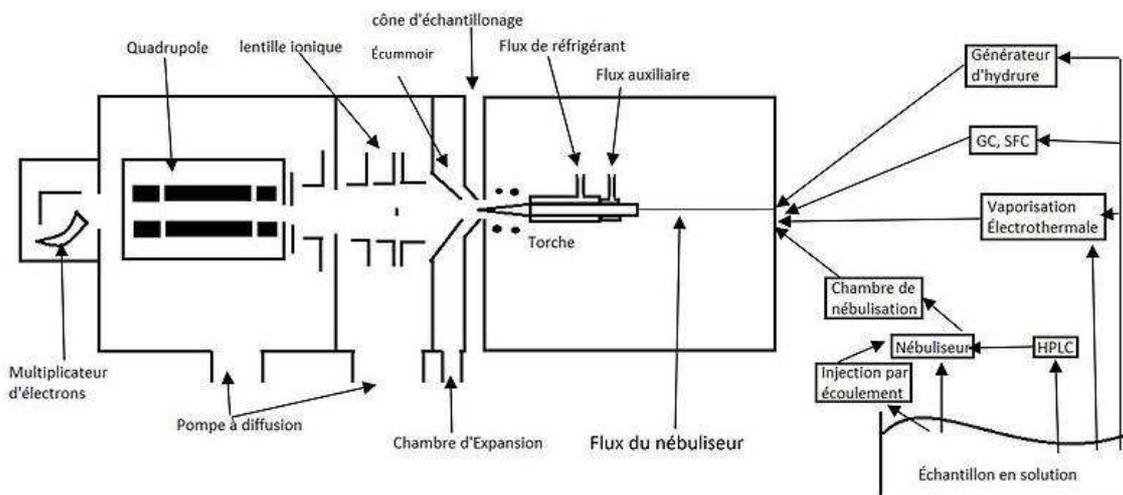


Figure II-18. Schéma d'un ICP-MS (Source de l'image : Wikimedia).

II.3.7.2 Appareils et conditions d'utilisation

Afin d'étudier le dopage au fer post-croissance, des demi-échantillons ont été dissous dans 2 mL de solution d'acide nitrique à 2%. Un volume de 1 mL de chaque solution a ensuite été analysé par un ICP-MS 7700 (Agilent technologies) afin de connaître la concentration en fer de chaque échantillon. La seconde partie restante de solution a été diluée par 1000 avant d'être analysée par ICP-MS afin d'obtenir la concentration en zinc de l'échantillon. Ainsi des rapports Fe/Zn ont pu être calculés. Par cette méthode de caractérisation, la concentration totale de Fe déposée sur l'échantillon a pu être estimée et comparée à celle théorique.

II.4 Evaluation des propriétés photocatalytiques

II.4.1 Dépollution de l'eau

Afin de tester rapidement l'efficacité photocatalytique et de réaliser des travaux d'optimisation, nos matériaux ont été premièrement utilisés lors d'études sur la dépollution de l'eau. Pour ce faire, trois colorants ont été employés afin de polluer à 10 μM une solution aqueuse : le méthylorange (MO), le bleu de méthylène (MB) et l'acide Red 14 (AR14). Trois sources lumineuses ont été utilisées : une lampe UV, le soleil naturel et une lampe solaire.

II.4.1.1 Dépollution sous lampe UV

Dans cette partie, un volume de 30 mL de solution polluée est placé sous agitation magnétique à 10 cm sous une lampe UV (LC8, Hamamatsu, $\lambda \sim 365$ nm, $I = 4500$ mW/cm²) (Figure II-19). L'irradiation reçue par l'échantillon à 10 cm est de 35 mW/cm². A $t = 0$, la source lumineuse est allumée. Puis, toutes les 15 minutes, une mesure d'absorbance UV-Visible est réalisée grâce à un spectrophotomètre (Lambda 35, Perkin Elmer) afin de suivre la dégradation du colorant en solution. Grâce à l'Équation II-9, le pourcentage de dégradation en fonction du temps sera calculé afin de suivre l'efficacité de la photocatalytique de nos matériaux.

Équation II-9. Calcul du pourcentage de dégradation en fonction de l'absorbance.

$$\% \text{ de dégradation} = \left(\frac{A_{\lambda 0} - A_{\lambda t}}{A_{\lambda 0}} \right) \times 100$$

Où $A_{\lambda 0}$ correspond à l'absorbance au temps 0 min et à la longueur d'onde λ caractéristique du polluant et $A_{\lambda t}$ correspond à celle à l'instant t de la mesure ($\lambda = 464$ nm pour MO, 665 nm pour MB et 515 nm pour AR14).

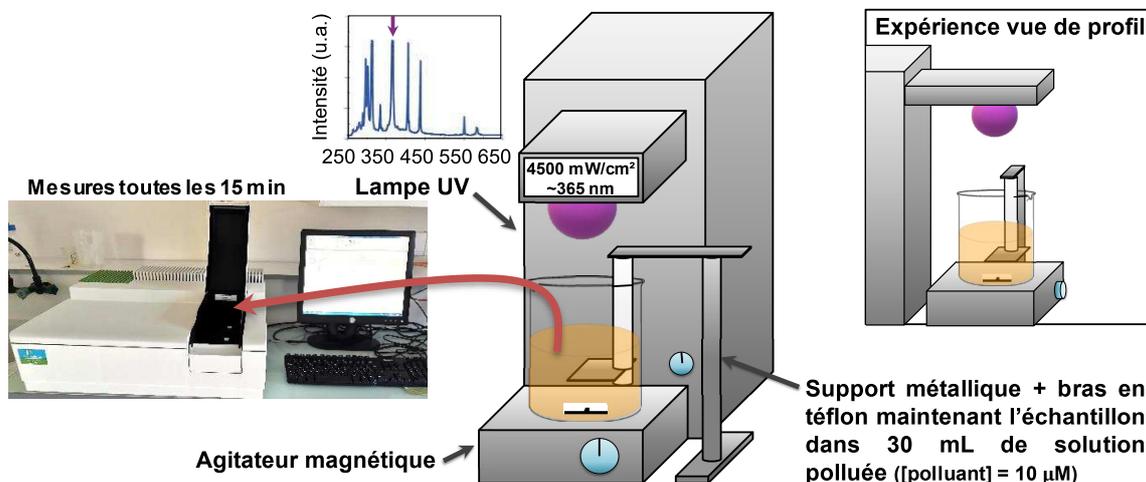


Figure II-19. Schéma du montage expérimental de dépollution de l'eau par photocatalyse.

Afin de valider les résultats de dégradation, au minimum deux échantillons issus de séries différentes ont été testés deux fois. Entre chaque utilisation, les échantillons ont été recuits à 350°C afin de détruire les possibles sous-produits ou polluants restants, et de régénérer les nanofils de ZnO.

II.4.1.2 *Dépollution sous lumière solaire naturelle*

Dans cette partie, deux campagnes de tests ont été conduites : de mai à juin 2019 à Champs sur Marne (France) et de novembre à décembre 2019 à Shenzhen (Chine) (Figure II-20). La première campagne sur les échantillons de carrelage et béton utilisait un volume de 30 mL de solution polluée placé sous lumière solaire naturelle entre ~ 11h du matin et 15h de l'après-midi afin d'avoir le meilleur ensoleillement possible. La seconde campagne sur les échantillons de Si utilisait, quant à elle, un volume de 15 mL de solution polluée placé sous lumière solaire naturelle entre 10h et 15h. Dans ces volumes non agités était posé l'échantillon à étudier. Puis l'état de la dégradation de ces polluants a été suivi par des mesures d'absorbance UV-Visible toutes les 30 minutes, à la place de 15 minutes sous la lampe UV, en tenant compte de la relative faible cinétique de la photodégradation. Afin de s'assurer que les résultats de dégradation mesurés ne sont pas uniquement dus à des phénomènes d'adsorption, des essais de « dépollution » dans le noir ont été réalisés pour comparaison.



Figure II-20. Photos des montages expérimentaux de dépollution de l'eau sous lumière solaire naturelle.

II.4.1.3 *Dépollution sous lumière solaire artificielle*

Tout comme pour la campagne sur les échantillons de Si sous lumière solaire naturelle, un volume de 15 mL de solution polluée et non agitée est placé à 95 cm sous la lumière solaire artificielle (Sirius-300 PU, Zolix, 0,7 mW/cm²), puis suivi toutes les 30 minutes par spectrométrie UV-Visible pendant 5 heures. Le placement à 95 cm de la source lumineuse permet ainsi d'obtenir une puissance d'irradiation, proche de celle naturelle, comprise entre 3000 à 3400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Le spectre de la lampe est présenté en Figure V-14.

II.4.2 Dépollution de l'air

Afin de tester l'efficacité photocatalytique de nos matériaux à dépolluer l'air, deux échelles de tests ont été réalisées : des essais rapides à l'échelle du laboratoire pour dégrader l'acétone et des essais à grande échelle dans la chambre climatique Sense-City pour dépolluer les gaz d'un pot d'échappement d'un véhicule.

II.4.2.1 Dépollution de l'air à l'échelle du laboratoire dans une cellule FT-IR

A l'échelle du laboratoire, une cellule FT-IR en pyrex, avec des fenêtres en KBr, d'un volume de 132 mL et un volume de 20 μL d'acétone ont été employés (Figure II-21) [11]. Cette concentration en acétone, bien que supérieure à celle présente dans l'atmosphère, a été sélectionnée à la suite d'une étude préliminaire pour pouvoir suivre les mécanismes de dépollution par mesures UV-Visible et FT-IR sans que l'acétone ne soit totalement adsorbée par les parois de la cellule.

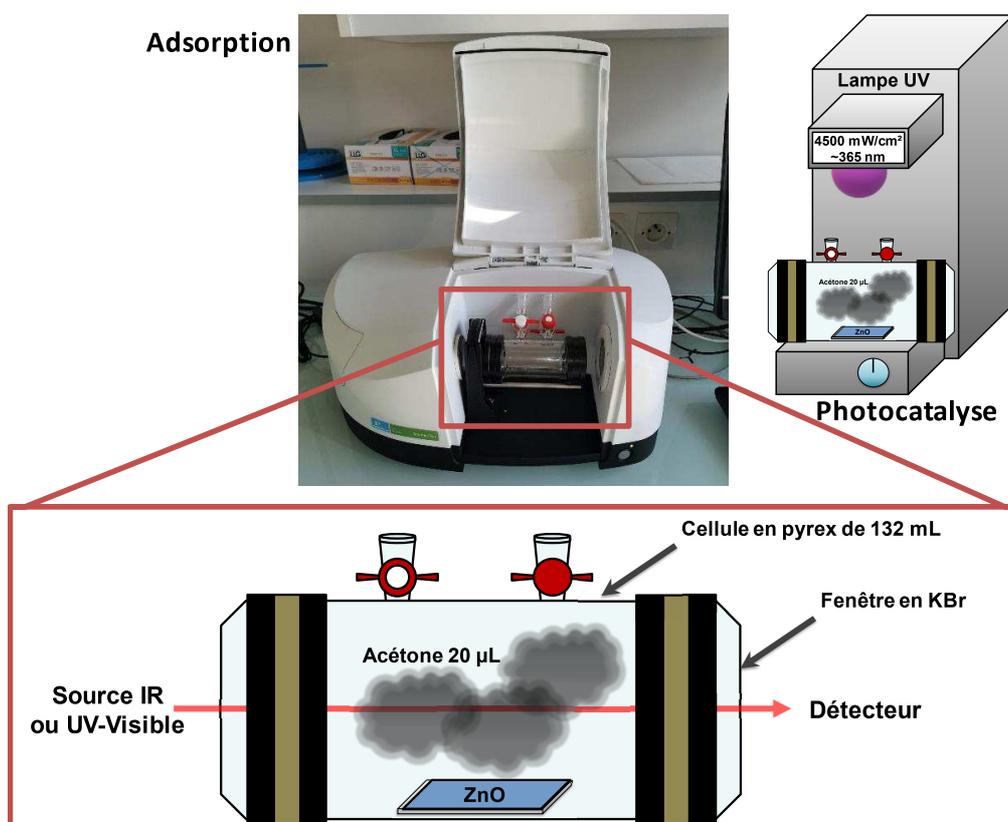


Figure II-21. Schéma des montages expérimentaux de dépollution de l'air sur ZnO (adsorption et photocatalyse) (cellule en pyrex de 132 mL avec fenêtre en KBr ; schéma réalisé avec l'aide d'Olivier Kerivel).

Au temps initial $t = 0$ min, le volume de 20 μL est injecté dans la cellule (Figure II-21). Puis, toutes les 20 minutes, des mesures d'absorbance UV-Visible du milieu à 274 nm ont été effectuées grâce à un spectromètre (Lambda 35, Perkin Elmer) afin de suivre la disparition de l'acétone du milieu. En utilisant l'Équation II-9 de la partie précédente, le pourcentage de disparition de l'acétone du milieu, soit le % d'adsorption en fonction du temps, a pu être obtenu et comparé entre les différents échantillons.

Les essais de dépollution de l'air par photocatalyse ont été effectués en respectant le même protocole que celui pour les essais de dépollution par adsorption, à la différence que la cellule à gaz était placée sous une lampe UV et que des analyses FT-IR (Spectrum Two, Perkin Elmer) ont également été réalisées toutes les 20 minutes. Les analyses FT-IR permettent de suivre la création et/ou la disparition des liaisons lors des essais de photocatalyse. C'est pourquoi, une étude préliminaire a été conduite afin de sélectionner les longueurs d'onde à suivre lors de la photodégradation de l'acétone. Cette étude a permis de sélectionner deux bandes d'absorption à 2970 et 1435 cm^{-1} . Dans cette partie, la lampe UV utilisée est la même que celle pour la dépollution de l'eau. Toutefois, l'intensité lumineuse reçue à travers le pyrex à une distance de 10 cm est plus faible que précédemment et a été estimée à 27,6 mW/cm^2 au lieu de 35 mW/cm^2 .

Afin de ne pas modifier les équilibres entre les parois et le ZnO, une seule manipulation par jour a été menée pour laisser à la cellule le temps de désorber totalement l'acétone. Comme pour les tests de dépollution de l'eau, un minimum de quatre essais a été réalisé avec au minimum deux échantillons différents afin de valider les résultats.

II.4.2.2 Dépollution de l'air à grande échelle dans la chambre climatique Sense-City

La photocatalyse est une méthode de purification sensible aux conditions expérimentales, c'est pourquoi des différences entre les expériences à l'échelle du laboratoire et à l'échelle réelle sont souvent observées ^[12,13]. Ainsi, nos matériaux ont été testés à grande échelle avec une source de pollution réelle et complexe dans la chambre climatique Sense-City (UGE, Champs-sur-Marne).

Sense-City est une chambre climatique pouvant couvrir deux portions de territoire de 400 m². Ces portions représentent des « Mini-villes » avec des infrastructures urbaines comme des bâtiments, des routes et de la végétation, qui, une fois couvertes, mesurent un volume clos de 3200 m³. Il existe sur ce site deux Mini-villes avec des infrastructures différentes. Dans cette étude, la Mini-ville sélectionnée est la Mini-ville 1 dont une photo vue de dessus, lorsque la Mini-ville est non recouverte par la chambre climatique, est disponible en Figure II-22.



Figure II-22. Photo de la Mini-ville 1 de Sense-City vue de dessus (Photo fournie par M. Eric Dimnet).

Ensuite, dans cet espace clos et hermétique, la pollution de l'air a été surveillée grâce aux multiples capteurs et analyseurs qui équipent cette infrastructure. A noter que dans Sense-City, il est également possible de suivre la pollution de l'eau et des sols ainsi que d'autres paramètres comme les échanges thermiques des bâtiments. Il y est aussi possible d'imposer et de suivre la température et l'humidité.

Ainsi, grâce à cet équipement, deux campagnes de mesures ont été réalisées dans la Mini-ville 1, où différentes conditions d'humidité (H%) et de température (T°C) ont été enregistrées dans le but d'étudier l'influence du climat sur l'efficacité photocatalytique des infrastructures dépolluantes. Plusieurs conditions météorologiques ont été testées : 30°C et 45%, 20°C et 55%, 20°C et 55%, 20°C et 35%, 30°C et 30%. Quatre dispositions des infrastructures photocatalytiques ont également été étudiées : (a) deux murs de carrelage et une route

bitumée, (b) une route pavée (2 murs de carrelage) et une route bitumée, (c) trois murs de carrelage et deux routes bitumées, (d) une route pavée (3 murs de carrelage) (Figure II-23).

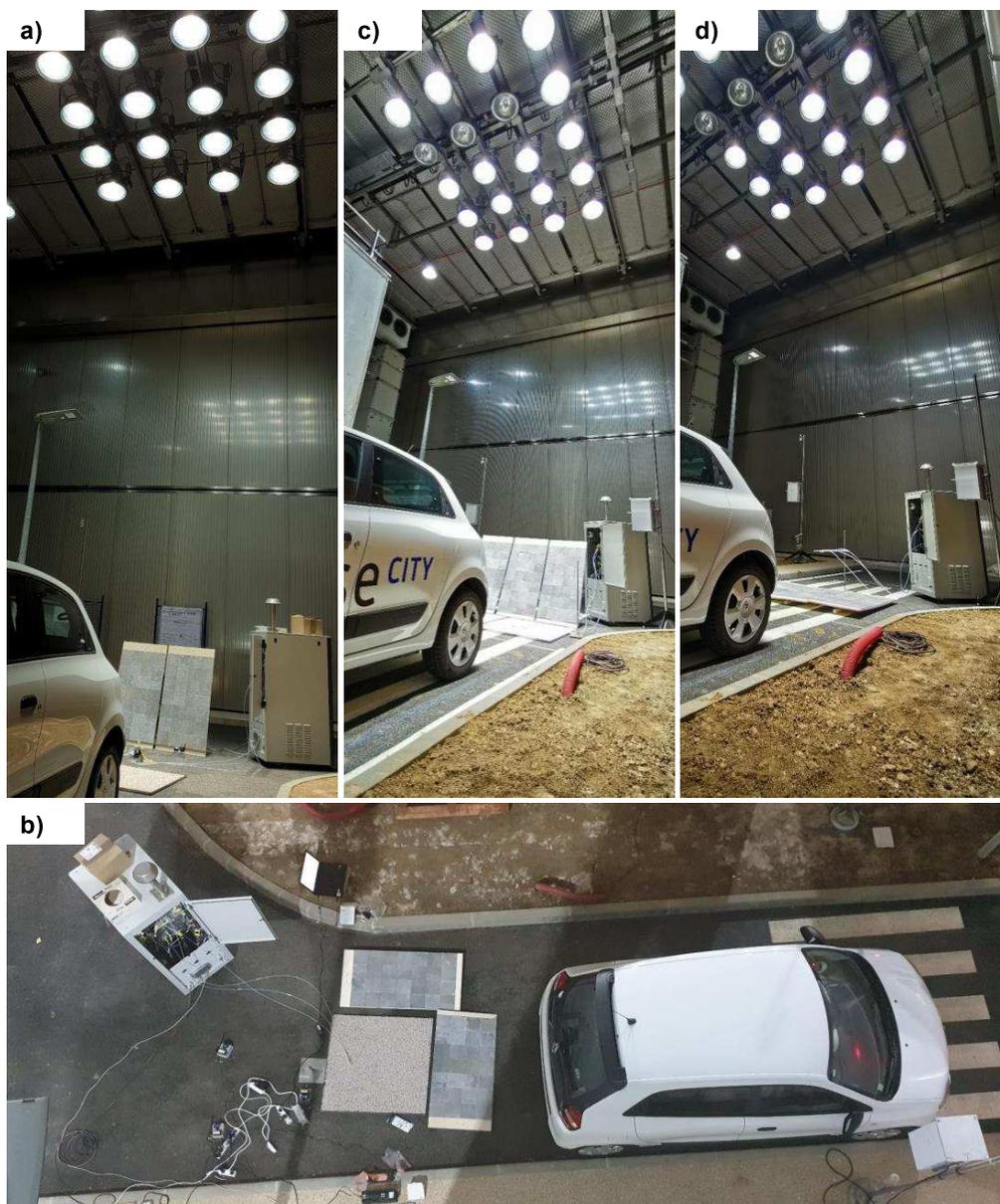


Figure II-23. Photos des configurations déployées lors des deux campagnes de mesures dans Sense-City en 2019 et 2020.

Afin de suivre les polluants, une baie d'analyseurs de gaz a été utilisée et placée juste au-dessus de la chaussée. Cette baie d'analyseurs de gaz se compose de trois analyseurs : un analyseur d'oxyde d'azote NO_x pour la détection du monoxyde d'azote (NO) et du dioxyde d'azote (NO_2), un analyseur de CO_x pour la détection du monoxyde de carbone (CO) et du

dioxyde de carbone (CO₂) et un analyseur pour la détection de l’ozone (O₃) (AC32M, CO12e et O342M, Environmental S.A.). Ensuite, le placement de cette baie d’analyseurs de gaz a été élevé à 50 cm au-dessus de la surface de la route pour savoir si la dépollution pouvait être mesurée loin de la surface (Figure II-24). Un capteur COVs a également été employé lors de la seconde campagne de mesures et correspond à la boîte accrochée sur le mât à côté de la baie d’analyseurs observable sur les photos (c) et (d) de la Figure II-24.

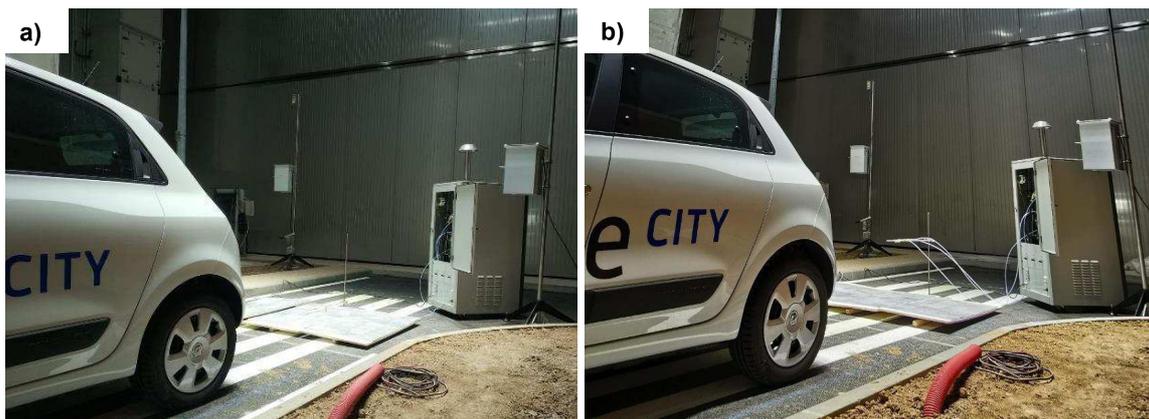


Figure II-24. Photos des différents placements de la baie d’analyseurs : sur la route pavée (a) et à 50 cm au-dessus de la route pavée (b).

Comme source de pollution, une voiture essence (Figure II-23 et Figure II-24) a été utilisée à l’instant $t = 0$ pour générer de la pollution. A chaque condition exposée ci-dessus, un scénario expérimental a donc été appliqué afin de créer, stabiliser et suivre la pollution en fonction du temps. Ce scénario expérimental se décompose en 5 phases :

- Phases 1 et 2 : création de la pollution dans un premier temps en maintenant une accélération de la voiture, puis en laissant uniquement le moteur allumé.
- Phase 3 : stabilisation de la pollution dans la chambre climatique en laissant la pollution se diffuser dans la chambre sans que la voiture ne soit allumée.
- Phase 4 : adsorption dans le noir sur les nanostructures de ZnO.
- Phase 5 : photocatalyse sous lumière solaire artificielle ($UV_{290-390\text{ nm}} \geq 1900 \mu\text{W} / \text{cm}^2$).

Les scénarios résumés en Figure II-25 ont été conduits avec ou sans la présence des nanostructures de ZnO afin d’effectuer une ou des références sur le comportement des polluants dans la chambre climatique. Grâce aux analyseurs de gaz, l’O₃, le NO, le NO₂, le CO

et le CO₂ ont donc été suivis en temps réel avec une mesure toutes les 2 minutes. Puis les concentrations ont été converties en évolution relative grâce aux Équations II-10 correspondant respectivement à un taux de diminution X (%) et un taux de formation Y (%).

Équation II-10. Formule du taux de diminution X (%) et de formation Y (%) des polluants.

$$X(\%) = \frac{C}{C_0} \times 100 \quad \text{et} \quad Y(\%) = \frac{C-C_0}{C_0} \times 100$$

Où C₀ et C représentent les valeurs de concentration initiale et réelle pendant la phase étudiée pour le polluant étudié.

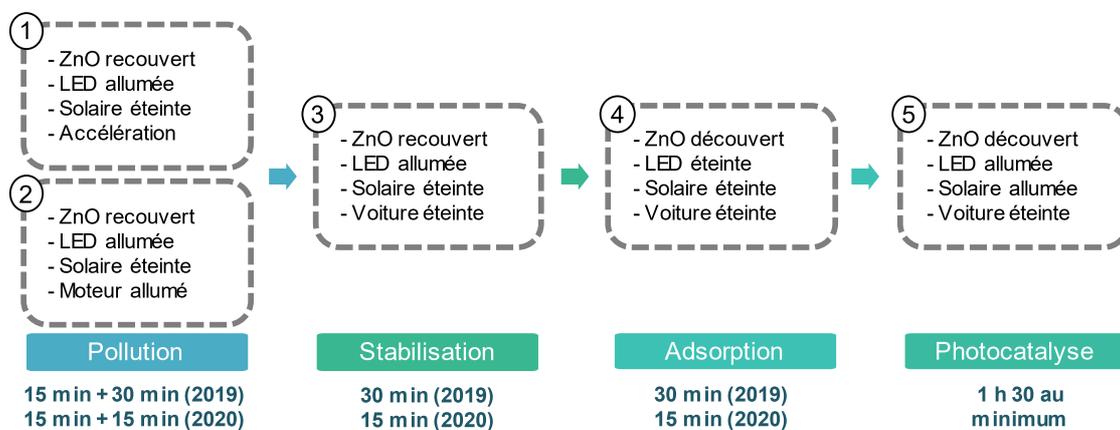


Figure II-25. Schéma des scénarios appliqués lors des campagnes d'étude dans Sense-City.

II.5 Références

- [1] Y. Leprince-Wang *et al.*, “ZnO nanowires intended for photocatalysis for water and/or air depollution”, Brevet mondial N°WO2020079273A1 (2019).
- [2] M. Le Pivert *et al.*, “Direct growth of ZnO nanowires on civil engineering materials: smart materials for supported photodegradation”, *Microsystems & Nanoengineering*, **5** (2019) 57.
- [3] M. Le Pivert *et al.*, “Smart ZnO decorated optimized engineering materials for water purification under natural sunlight”, *Construction and building materials*, **257** (2020) 119592.
- [4] Q. Ma *et al.*, “Mechanical properties of concrete at high temperature - a review”, *Construction and building materials*, **93** (2015) 371-383.
- [5] J. Tauc *et al.*, “Optical properties and electronic structure of amorphous germanium”, *Physica Status Solidi*, **15** (1966) 627-637.
- [6] G.E. Jellison *et al.*, “Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region”, *Applied Physics Letters*, **69** (1996) 371-373.
- [7] A. Keita, “Etude par ellipsométrie spectroscopique des effets de taille sur les propriétés optiques de couches composites à matrice diélectrique et du silicium nanostructuré”, Thèse de l’Université de Lorraine (2012).
- [8] E.A. Davis *et al.*, “Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors”, *Philosophical Magazine*, **22** (1970) 0903-0922.
- [9] T. Kamiya *et al.*, “Electronic structure of the amorphous oxide semiconductor a-InGaZnO Tauc–Lorentz optical model and origins of subgap states”, *Physica Status Solidi A*, **206** (2009) 860-867.
- [10] M.E. Koadi, “Développement des techniques de scatterométrie en temps réel pour le suivi des procédés de gravure plasma”, Thèse de l’Université de Grenoble (2010).
- [11] A. Fathy *et al.*, “Continuous monitoring of air purification: A study on volatile organic compounds in a gas cell”, *Sensors*, **20** (2020) 934.
- [12] T. Maggos *et al.*, “Photocatalysis degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study”, *Journal of Hazardous Materials*, **146** (2007) 668-673.
- [13] M. Chen *et al.*, “NO_x photocatalytic degradation on active concrete road surface – from experiment to real-scale application”, *Journal cleaner Production*, **19** (2011) 1266-1272.

Chapitre III. Etude du dopage au carbone des nanofils de ZnO

L'étude du dopage des nanofils de ZnO est un axe de recherche important en vue d'une application photocatalytique sous lumière solaire. Le dopage va en effet permettre de réduire la valeur énergétique de la bande gap en créant un niveau intermédiaire dans celle-ci et donc permettre au semi-conducteur d'absorber de plus grandes longueurs d'onde. De plus, le dopage va aussi permettre de réduire le taux de recombinaison des paires électrons-trous en piégeant les électrons ou les trous dans un niveau intermédiaire de la bande gap.

Le choix du carbone, comme élément dopant dans ce chapitre, se justifie par sa bonne résistance mécanique et chimique, ses propriétés électroniques, son abondance et son faible coût. D'après la littérature, l'ajout de carbone peut se faire de plusieurs façons. Il peut être réalisé par synthèse de nanocomposites de ZnO avec des feuilles de graphène ^[1-4], du carbone graphite ^[5], des fibres de carbone ^[6], par adsorption d'espèces carbonées en surface des nanostructures de ZnO déjà synthétisées ^[7,8], par calcination de sel de zinc organique ^[9,10], ou encore par ajout d'espèces carbonées lors de la synthèse des nanostructures ^[11-13].

Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'espèces carbonées directement dans la solution de synthèse hydrothermale, car cette méthode va permettre de réaliser un dopage uniforme dans la nanostructure et non de créer un composite et/ou un dopage de surface. De plus, les conditions usuelles de synthèse des nanofils en présence de HMTA ne nécessitent pas l'ajout d'espèces carbonées supplémentaires. En effet, le HMTA nécessaire à la croissance des nanofils se décompose en ammoniac et en formaldéhyde. Le formaldéhyde, créé progressivement lors de la synthèse, s'adsorbe sur les différentes faces polaires et apolaires du ZnO lors de sa croissance. Grâce à ce phénomène d'adsorption sur les faces polaires du ZnO, le formaldéhyde va être présent le long de l'axe *c* du ZnO en surface et au cœur des nanofils. Après synthèse, en réalisant un traitement thermique et en jouant sur le temps et la température de celui-ci, il va être possible de désorber, carboner, oxyder, et/ou totalement dégrader le formaldéhyde. La simplicité de cette méthode de dopage est un avantage en vue d'une application à grande échelle sans ajout d'autres éléments dans la solution de croissance. Cette technique de dopage peut également permettre la formation de pores en surface et dans les nanofils de ZnO. La formation de structure poreuse va permettre d'augmenter la

surface spécifique du ZnO, qui est un élément essentiel pour les techniques de dépollution par adsorption et par photocatalyse. De plus, la formation de pores peut également s'accompagner d'une augmentation d'oxygènes vacants dans la maille, ce qui va permettre de limiter le taux de recombinaisons des paires électrons-trous ^[14]. A noter qu'une structure trop poreuse aura à l'inverse un effet néfaste sur la photocatalyse en raison d'une perte de surface spécifique et de phénomènes d'écrantage de la lumière. Un effet combiné du dopage en carbone et de la formation de pores, dans des ratios optimaux, pourra permettre d'augmenter l'efficacité photocatalytique du ZnO sous lumière UV-Visible.

Dans ce chapitre, en premier lieu seront présentés le principe et les possibles mécanismes de dopage en présence de HMTA. Puis, afin de vérifier et d'optimiser le dopage au carbone par simple croissance hydrothermale classique, différents paramètres seront étudiés. Dans un premier temps, l'influence de la concentration en HMTA sur la morphologie, la valeur énergétique de la bande gap, et l'émission par photoluminescence sera investiguée. Dans un second temps, en se plaçant à la concentration optimale en HMTA, l'influence de la température du recuit après synthèse sera évaluée par diverses méthodes de caractérisation. Dans un troisième temps, l'influence de l'utilisation de sel de zinc carboné, l'acétate de zinc, au lieu du nitrate de zinc habituellement utilisé sera également expérimentée. Enfin pour clôturer ce chapitre, l'efficacité des différents échantillons à dépolluer l'air et l'eau par photocatalyse sera vérifiée.

III.1 Principe et mécanisme du dopage en présence de HMTA

Lors de la croissance hydrothermale des nanofils de ZnO, le HMTA est largement utilisé pour son rôle de régulateur de pH (pH-buffer). En effet, le HMTA à haute température (> 80°C) se décompose en ammoniac et formaldéhyde. L'ammoniac va permettre de contrôler le pH et donc de favoriser la croissance des nanofils (cf. § 1.4.). Comme déjà mentionné, le formaldéhyde, quant à lui, va s'adsorber le long des différentes faces de ZnO et ainsi être présent en surface et au cœur des nanofils. Lors de l'adsorption durant la synthèse, le carbone va pouvoir venir substituer le zinc (C_{Zn}) ou l'oxygène (C_O). Il va également pouvoir se placer en position interstitielle (Zn_i) ou encore créer des défauts complexes avec les oxygènes ($C_{Zn} + 2 O_i$) sur les sites du Zn ^[15]. L'apparition de nouvelles liaisons dans la maille de ZnO classique, va créer dans la bande gap de nouveaux niveaux possédant des énergies et des propriétés

différentes. Le C_{Zn} est, par exemple, un niveau donneur qui a besoin de peu d'énergie pour se créer. A l'inverse, les défauts complexes de carbone sont, quant à eux, des défauts accepteurs proches de la bande de conduction, qui ont besoin d'une grande énergie de formation. Il est également possible que l'oxygène du formaldéhyde soit en site interstitiel et/ou chimisorbé lors de la synthèse. Une étude théorique récente a en effet révélé que l'adsorption du formaldéhyde sur les faces non polaires du ZnO favorisait la formation de liaisons chimiques avec le ZnO [16]. La double liaison C=O du formaldéhyde va s'hybrider en liaison C-O et l'oxygène va former une liaison avec le zinc alors que le groupement CH_2 va quant à lui créer une liaison avec l'oxygène de la maille (Figure III-1(a)). La formation de ces liaisons va ainsi créer un nouveau niveau d'énergie proche de la bande de valence et va agir comme un piège à trous.

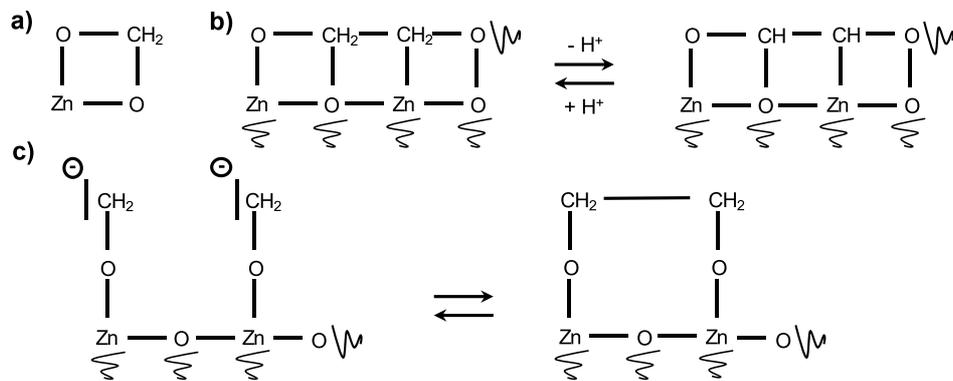


Figure III-1. Exemple de liaisons formées sur les faces non polaires entre le formaldéhyde adsorbé et le ZnO (a) et entre les molécules de formaldéhyde adsorbées lors du traitement thermique (b et c).

Un traitement thermique après synthèse va ensuite permettre de modifier ou de créer de nouvelles liaisons chimiques. Il est important de souligner que comme pour les mécanismes d'adsorption, la face sur laquelle se trouve le formaldéhyde adsorbé va influencer sur les mécanismes réactionnels. La face polaire (000 $\bar{1}$)-O ne va pas permettre le mécanisme de dopage mais uniquement la désorption du formaldéhyde. Une des hypothèses possibles pour expliquer cette absence de réaction est l'absence de site acide-base pour la dissociation, l'oxydation et/ou la déshydrogénation [17]. Les ions zinc de la seconde couche de la face O-polaire, obstrués par la première couche d'oxygène, ne sont pas disponibles pour réagir. A l'inverse, la seconde couche d'oxygène de la face Zn-polaire est quant à elle disponible pour

réagir avec les espèces adsorbées. Un mécanisme de dopage est donc possible sur la face (0001)-Zn et sur les six faces non polaires ($10\bar{1}0$).

Sur les faces non polaires ($10\bar{1}0$) et la face (0001)-Zn, différentes réactions vont donc être possibles en fonction de la température du post recuit. La température du post recuit va ainsi avoir un impact sur la forme des espèces dopantes et donc directement sur le type de dopage n ou p . Une température supérieure à 150°C est nécessaire afin d'effectuer un dopage. En effet, un traitement thermique à 150°C va uniquement permettre aux espèces comme les ions hydroxyles, et le formaldéhyde adsorbé de se désorber. De 150 à 400°C , le formaldéhyde va se calciner par traitement thermique ^[10]. Au-dessus de 400°C , le formaldéhyde va s'oxyder avec les oxygènes de la maille du ZnO pour former des espèces formates du type H_xCOO , voire être décomposé en H_2O , CO , H_2 et CO_2 ^[18]. La décomposition totale du formaldéhyde par oxydation avec la maille d'oxygène va conduire à la formation de pores sur les nanofils de ZnO ^[19]. A noter qu'à partir de 420°C , les hydrogènes vont se désorber.

En s'inspirant d'un dopage via la calcination d'un polymère sous azote ^[14], il est possible de penser que deux carbones proches puissent également réagir ensemble pour former des liaisons C-C (Figure III-1(b) et (c)). Cette fois, en s'inspirant de la synthèse de méthanol sur la surface du ZnO ^[20] et en utilisant le principe de réversibilité des réactions, il est aussi possible d'écrire un mécanisme simplifié de création de formates et de pores lors du traitement thermique (Figure III-2).

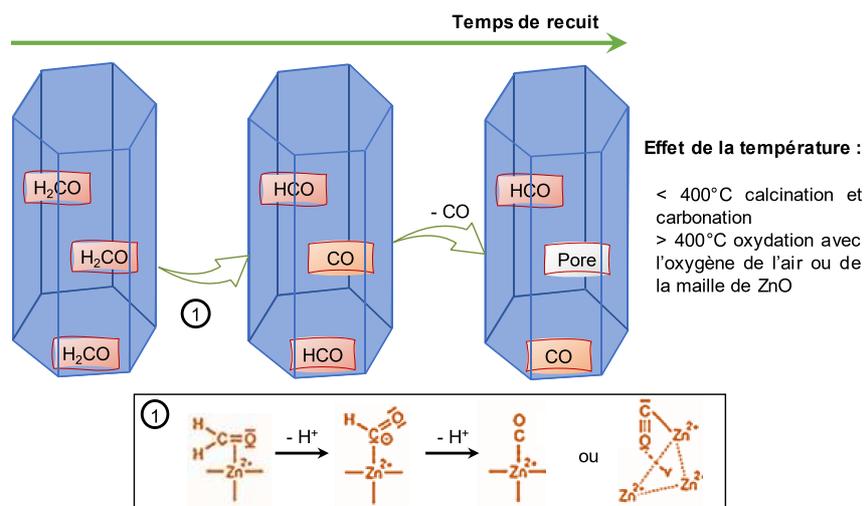


Figure III-2. Exemple de mécanisme simplifié de dopage au carbone par traitement thermique inspiré du mécanisme de synthèse de méthanol sur le ZnO ^[20].

Différents mécanismes sont donc possibles (Figure III-1 et Figure III-2). Cependant, les nombreuses possibilités de substitution et d'agencement des molécules rendent l'écriture des réactions très complexe et une multitude d'équations sont envisageables. Les mécanismes présentés dans ce chapitre sont très simplifiés et ne témoignent pas de l'ensemble des réactions possibles.

En conclusion, le dopage au carbone en présence de HMTA lors de la synthèse est une méthode de dopage simple par sa réalisation mais complexe dans son analyse réactionnelle. Ce dopage semble très prometteur car il peut permettre différents types de dopage *n* ou *p* en fonction des espèces formées et des différents mécanismes d'adsorption. La formation de pores grâce à ce dopage est également très prometteuse car elle pourrait favoriser l'adsorption des polluants sur la surface du ZnO et permettre d'augmenter la surface effective.

III.2 Influence de la concentration en HMTA sur le dopage au carbone

Dans cette partie, l'influence de la concentration en HMTA sur la morphologie et le dopage des nanostructures sera investiguée dans le but de vérifier et d'optimiser le dopage au carbone. En effet, pour rappel, le HMTA joue un rôle essentiel dans l'obtention des nanofils de ZnO. En se décomposant thermiquement lors de la synthèse, il va permettre de réguler le pH et donc de favoriser une croissance sous forme de nanofils (*cf.* § 1.4.2). Il est également reconnu que la concentration en HMTA influe sur la longueur et le diamètre des nanofils, bien que l'effet sur le diamètre soit encore sujet de controverse^[21,22]. Il est important de noter que de trop fortes concentrations en HMTA peuvent nuire aux nanofils en influençant le pH et les divers équilibres. Ainsi une fois le dopage prouvé, il sera essentiel de trouver la concentration optimale entre dopage et impact sur la morphologie des nanofils de ZnO. Pour ce faire, différentes concentrations en HMTA, 0,0125 M, 0,025 M, 0,0375 M et 0,05 M, ont été mélangées avec une solution de concentration fixe à 0,05 M en nitrate de zinc lors de la synthèse hydrothermale. Les échantillons seront identifiés de la manière suivante *ZnO-[HMTA]*. Ainsi, les échantillons *ZnO-0,0125*, *ZnO-0,025*, *ZnO-0,0375* et *ZnO-0,05* correspondent respectivement aux concentrations 0,0125 M, 0,025 M, 0,0375 M et 0,05 M en HMTA. Les valeurs de ratio HMTA / nitrate de zinc suivantes ont donc été étudiées : 1/4, 1/2, 3/4 et 1. En théorie, seul un ratio de 1/2 est nécessaire afin d'effectuer la croissance hydrothermale. C'est pourquoi, arbitrairement, aucun ratio supérieur à 1 n'a été étudié.

Dans un premier temps, à la suite des caractérisations MEB, la qualité de la synthèse et l'influence de ces ratios sur la longueur et le diamètre des nanofils seront présentées. L'influence de la concentration sur l'évolution de la longueur est un phénomène bien connu, il conviendra donc ici de vérifier l'adéquation de nos résultats avec la littérature. Concernant son influence sur le diamètre, comme déjà mentionné, elle est sujette à controverse. Il s'agira ici d'essayer de se positionner sur une des deux hypothèses. Dans un second temps, l'influence sur le dopage sera ensuite investiguée par mesure du gap et par caractérisation des défauts à l'aide des mesures PL.

III.2.1 Influence sur la morphologie : résultats MEB

Tout d'abord, la caractérisation par MEB a permis de vérifier la présence et l'homogénéité des nanofils synthétisés sur silicium et ce pour toutes les concentrations de HMTA testées (Figure III-3).

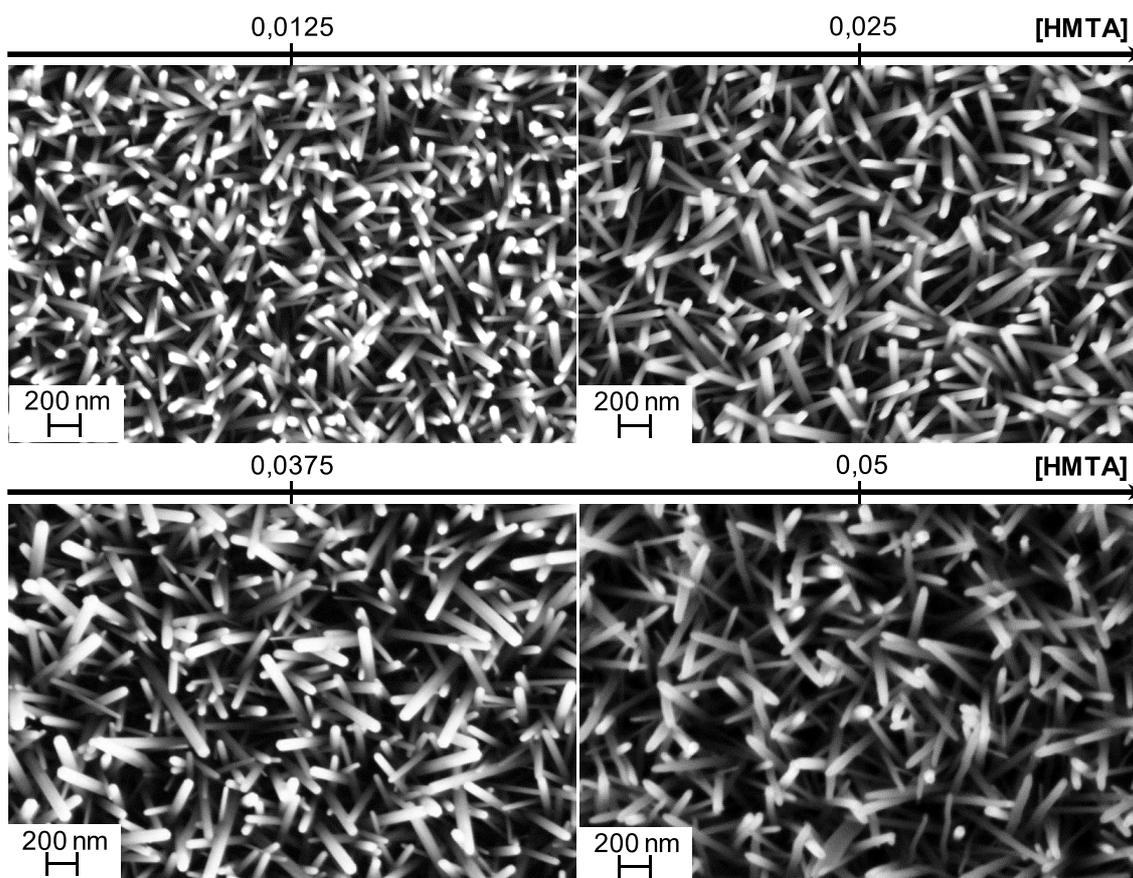


Figure III-3. Images MEB des nanofils de ZnO synthétisés avec différentes concentrations en HMTA (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 500°C).

Des mesures des diamètres et des longueurs ont ensuite pu être réalisées grâce à cette caractérisation. Sur nos échantillons, seulement une très faible influence sur la valeur du diamètre est observable : 58 ± 8 nm, 62 ± 9 nm, 61 ± 12 nm et 51 ± 5 nm pour les ratios respectifs de 1/4, 1/2, 3/4 et 1 (Figure III-4). Pour rappel, certaines littératures prédisent une augmentation du diamètre avec celle de la concentration en HMTA puis une décroissance après une valeur seuil ^[21]. Alors qu'à l'inverse, d'autres littératures confèrent au HMTA un effet structurant, selon l'axe *c*, via son adsorption sur les faces non polaires du ZnO ^[22]. Ainsi, à partir d'une concentration seuil, le diamètre cesserait d'augmenter alors que la longueur continuerait de croître jusqu'à une concentration seuil plus élevée. Au vu des écarts moyens sur ces mesures, il n'est pas possible de conclure de façon certaine sur une quelconque influence du HMTA, ni sur son possible effet structurant.

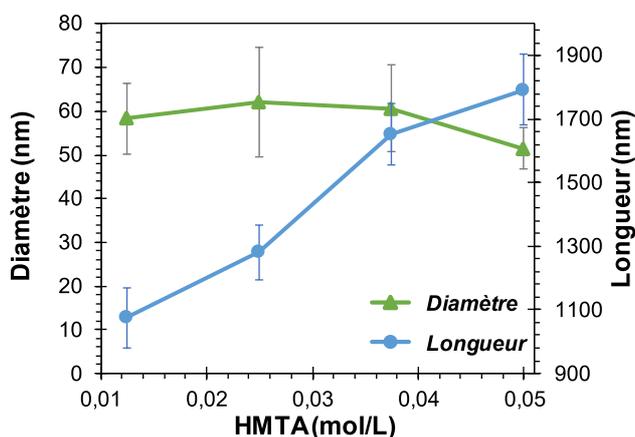


Figure III-4. Influence de la concentration en HMTA sur le diamètre et la longueur des nanofils de ZnO (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 500°C).

A l'inverse, une forte influence de la concentration en HMTA est observée sur la longueur des nanofils de ZnO : $1,08 \pm 0,10$ μ m, $1,28 \pm 0,8$ μ m, $1,65 \pm 0,10$ μ m, $1,79 \pm 0,11$ μ m pour les ratios respectifs de 1/4, 1/2, 3/4 et 1 (Figure III-4 et Figure III-5). Plus le ratio est élevé, équivalent à une augmentation de la concentration en HMTA, plus la longueur augmente. En théorie, une longueur maximale aurait dû être obtenue pour un ratio HMTA/Sel de zinc de 1/2 or celle-ci est en réalité obtenue pour un ratio de 1. Cette même observation a déjà été faite sur la synthèse de nanotiges par Wang *et al.* ^[23], et sur la synthèse de nanofils avec de l'acétate de zinc et du HMTA par Akgun *et al.* ^[24].

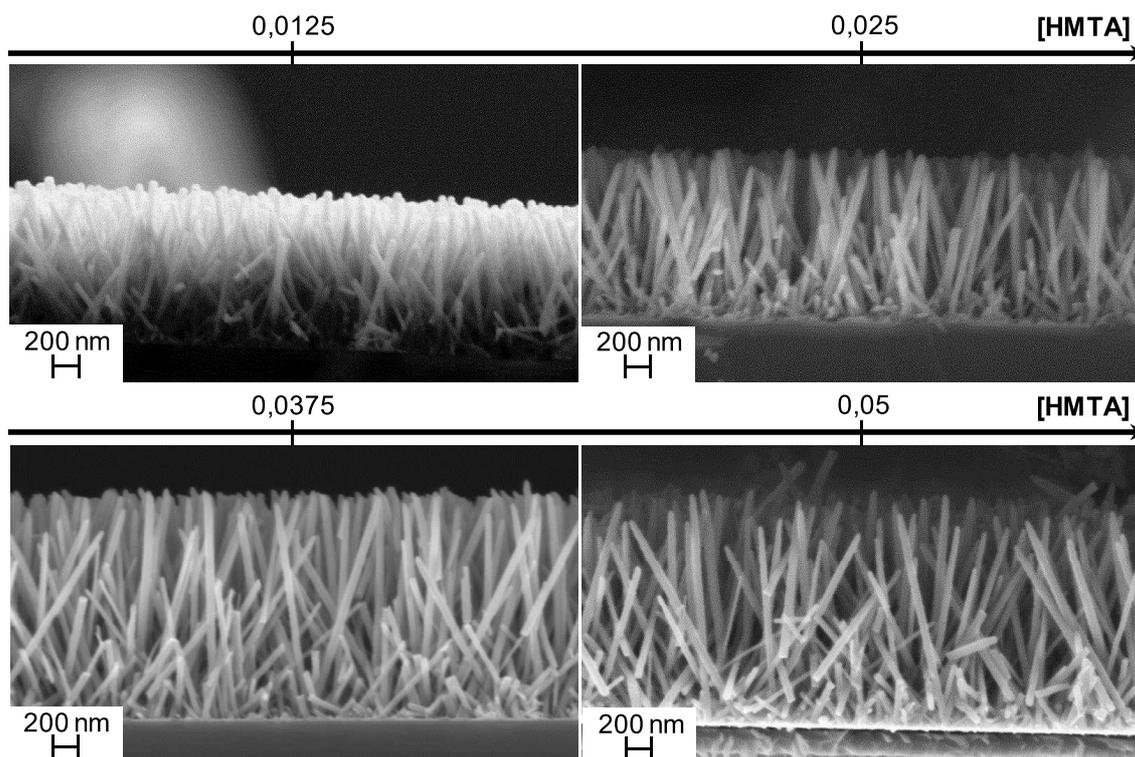
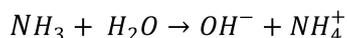
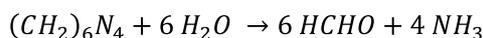


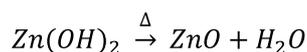
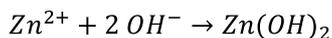
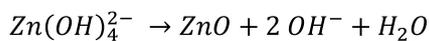
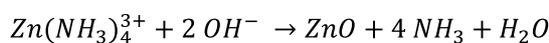
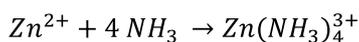
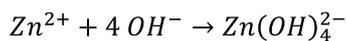
Figure III-5. Images MEB en vue transversale des nanofils de ZnO synthétisés avec différentes concentrations en HMTA (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ à $90^\circ C$ pendant 4h et post recuit 30 min à $500^\circ C$).

Pour rappel, selon les mécanismes de croissance hydrothermale présentés dans les Équation III-1 et Équation III-2, pour une mole d'ion Zn^{2+} , il faut au minimum 2 moles de OH^- équivalent au minimum à 2 moles de NH_3 en fonction du mécanisme réactionnel. Afin de former des nanofils de ZnO, il est donc au minimum nécessaire d'avoir, pour une mole de sel de zinc, une demi-mole de HMTA. En théorie, comme déjà mentionné, une longueur maximale est donc censée être obtenue pour un ratio HMTA/Sel de zinc de 1/2. Cependant un ratio légèrement supérieur à 1/2 permet d'assurer une quantité suffisante de NH_3 en solution et de OH^- nécessaire à la formation du ZnO. En effet, avec l'augmentation de la température, la solubilité de NH_3 dans l'eau diminue ^[25]. A la température de synthèse ($90^\circ C$), il est donc possible que malgré un ratio optimal à température ambiante, la concentration en NH_3 soit en réalité inférieure à la concentration théorique. Cette explication, donnée par Wang *et al.* ^[23], pourrait ainsi justifier l'influence sur la longueur observée ici. Il est également possible qu'augmenter le ratio en HMTA permette de passer par d'autres intermédiaires réactionnels modifiant ainsi la cinétique de formation des nanofils d'oxyde de zinc.

Équation III-1. Décomposition thermique du HMTA en solution aqueuse et création d'ions hydroxydes.



Équation III-2. Mécanisme de formation du ZnO par synthèse hydrothermale.



III.2.2 Influence sur la valeur du gap : résultats de spectrométrie UV-Visible

La présence de dopage des nanofils de ZnO a été étudiée par mesures d'absorbance UV-Visible par réflectance. Grâce au modèle de Tauc-Lorentz, une conversion des courbes a eu lieu de manière à obtenir la valeur de la bande gap plus facilement (Figure III-6).

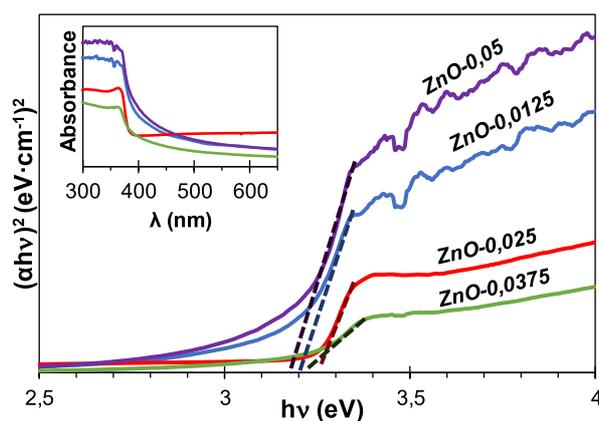


Figure III-6. Spectres d'absorbance UV-Visible transformés par le modèle de Tauc-Lorentz des nanofils de ZnO synthétisés avec différentes concentrations en HMTA (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ à $90^\circ C$ pendant 4h et post recuit 30 min à $500^\circ C$).

Les valeurs de gap de $3,18 \pm 0,02$ eV, $3,23 \pm 0,01$ eV, $3,21 \pm 0,02$ eV et $3,20 \pm 0,03$ eV ont été obtenues pour les échantillons *ZnO-0,0125*, *ZnO-0,025*, *ZnO-0,0375* et *ZnO-0,05*, respectivement. L'augmentation de la concentration en HMTA pour passer des ratios 1/2 à 1 semble donc diminuer la valeur de la bande gap et donc augmenter le dopage en carbone. Cependant, on observe que le ratio 1/4 déroge à cette règle de façon inattendue. Il est possible qu'au vu des mécanismes réactionnels décrits plus haut, le ratio 1/4, contre toute attente, conduise à plus de dopage. En effet pour un tel ratio, l'apport d'ions OH⁻ ne favorise pas la croissance des nanofils. Un ratio défavorable conduirait donc à une croissance plus lente et donc à plus d'adsorption du formaldéhyde par le ZnO lors de la croissance. A l'inverse, pour des ratios favorables à la croissance, l'augmentation de la concentration en HMTA va permettre d'absorber une plus grande quantité de formaldéhyde malgré une croissance rapide. Il est important de noter, que l'obtention de signal et donc de gap a été plus difficile pour les échantillons *ZnO-0,0125*. Il est donc également possible que la qualité des nanofils nuise à l'obtention d'une mesure de gap et donc à la fiabilité de sa valeur. En conclusion, à cette étape de caractérisation, un effet dopant du HMTA semble bien observé par mesure d'absorbance UV-Visible par réflectance. Cependant le ratio 1/4 semble déroger à l'hypothèse qu'augmenter la concentration en HMTA permettrait d'augmenter le dopage en carbone.

III.2.3 Influence sur les résultats de photoluminescence

La photoluminescence (PL), en suivant la migration et la recombinaison des paires électrons-trous, a permis de mettre en évidence la présence des deux pics caractéristiques du ZnO (Figure III-7) : un pic avant 400 nm correspondant à la recombinaison des paires électrons-trous dans la bande gap, et un second pic dans le visible correspondant à la présence d'impuretés et/ou de défauts radiatifs et de structures capables de piéger un électron ou un trou. Comme pour les mesures d'UV-Visible, où l'obtention d'un signal avait été difficile, l'échantillon de *ZnO-0,0125* présente là encore le plus faible signal sur l'ensemble de son spectre PL (pics du gap et des défauts). Ce résultat semble indiquer que ce ratio défavorable nuit à la croissance et à la qualité des nanofils. L'augmentation de la concentration en HMTA ne semble pas conduire à de forts shifts (décalages) de la bande des défauts. Elle fait cependant varier leur intensité, ce qui témoigne d'une influence de celle-ci sur la teneur en

défauts de la structure de ZnO. La concentration en HMTA ne semble donc pas être un paramètre fort sur le dopage en carbone.

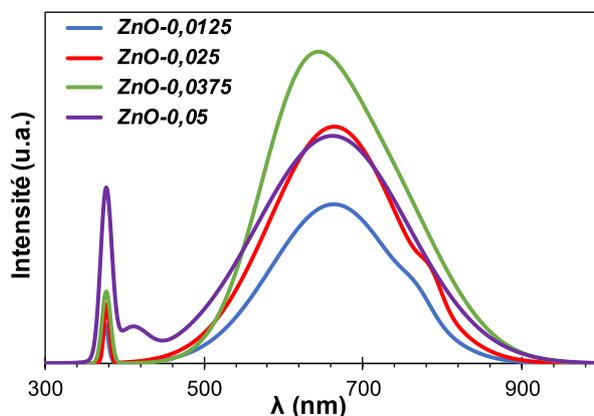


Figure III-7. Mesures PL lissées des nanofils de ZnO synthétisés avec différentes concentrations en HMTA (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ à $90^\circ C$ pendant 4h et post recuit 30 min à $500^\circ C$).

III.2.4 Conclusion sur l'influence de la concentration en HMTA

L'augmentation de la concentration en HMTA afin d'obtenir les différents ratios de 1/4, 1/2, 3/4 et 1 par rapport au sel de zinc, a essentiellement montré un impact sur la morphologie plus que sur le dopage en carbone. Une augmentation de la longueur des nanofils a été observée avec l'utilisation de concentration croissante en HMTA. Contrairement à ce que la théorie préconise, un ratio équimolaire semble permettre d'obtenir les plus longs nanofils. Comme déjà discuté, cette observation peut se justifier par les différences de solubilité à la température de synthèse. L'évolution du diamètre et les écarts moyens sur celui-ci n'ont pas permis de répondre à la controverse quant à l'effet du HMTA sur le diamètre des nanofils. A cette étape de l'étude, aucune affirmation sur un possible dopage au carbone par adsorption du formaldéhyde lors de la synthèse n'a pu être établie de façon franche.

III.3 Influence du sel de zinc utilisé et de la température de post recuit

Dans cette partie, il s'agira de valider ou non le dopage au carbone via notre méthode de synthèse habituelle et d'étudier l'influence de la température du post recuit sur les nanofils de ZnO obtenus. Les températures de 350, 500 et $750^\circ C$ ont été sélectionnées et comparées à un échantillon non recuit. Ensuite, l'ajout d'espèce carbonée supplémentaire, via l'utilisation d'un sel de zinc carboné lors de la synthèse, sera investigué. En effet, l'utilisation de sel de zinc

carboné pourrait permettre un dopage en carbone plus conséquent. La présence d'espèces carbonées différentes pourrait également permettre de favoriser différents mécanismes et donc différents types de dopage. Pour ce faire, le nitrate de zinc à 0,05 M a été remplacé par de l'acétate de zinc à la même concentration dans la solution de croissance. Tout au long de cette étude, les échantillons seront nommés de la manière suivante : *ZnO-A ou N en fonction du sel de zinc utilisé - NR (pour non recuit) ou la température du post recuit (350, 500, et 750)*.

III.3.1 Influence sur la morphologie : résultats MEB

Tout d'abord, la caractérisation par MEB a permis de vérifier la présence et l'homogénéité des nanofils (NFs) synthétisés sur silicium, et ce, quel que soit le sel de zinc utilisé (Figure III-8 pour le cas de $Zn(Ac)_2$). Comme montré dans les Figure III-3 et Figure III-5, des nanofils de ZnO de $1,79 \pm 0,11 \mu m$ de longueur avec un diamètre de $50 \pm 7 \text{ nm}$ et une densité de $30 \pm 3 \text{ NFs}/\mu m^2$ (soit $\sim 3 \times 10^9 \text{ NFs}/cm^2$) ont été obtenus par croissance hydrothermale en présence de nitrate de zinc. L'utilisation d'acétate de zinc a, quant à elle, conduit à l'obtention de nanofils plus gros et plus grands mais moins denses. Des nanofils de ZnO de $2,67 \pm 0,10 \mu m$ de longueur avec un diamètre de $65 \pm 8 \text{ nm}$ et une densité de $19 \pm 5 \text{ NFs}/\mu m^2$ (soit $\sim 2 \times 10^9 \text{ NFs}/cm^2$) ont été obtenus en utilisant l'acétate de zinc comme précurseur (Figure III-8).

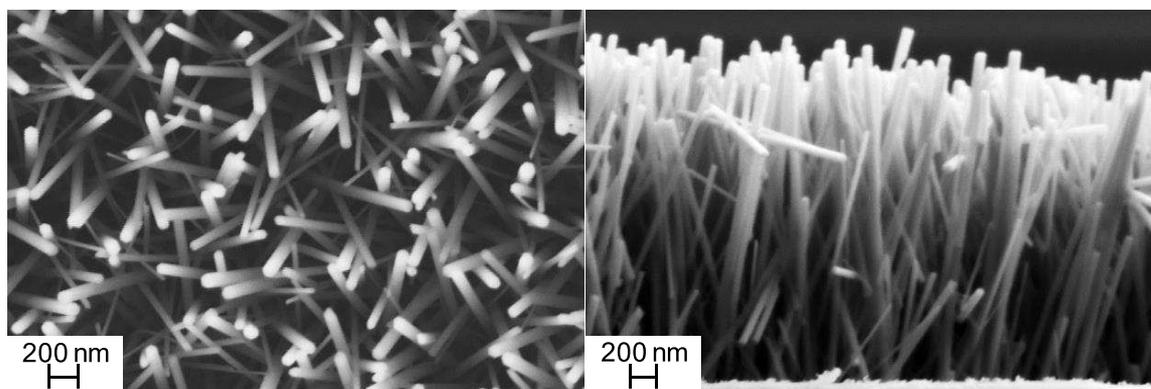


Figure III-8. Images MEB en vue de dessus et en vue transversale des nanofils de ZnO synthétisés avec de l'acétate de zinc (0,025 M de $Zn(Ac)_2$ et de HMTA à $90^\circ C$ pendant 4h et post recuit 30 min à $500^\circ C$).

Une différence de densité n'était pas attendue. En effet, dans la littérature, la densité des nanofils est majoritairement attribuée à la couche tampon de germes de ZnO, qui n'a pas changée ici. La différence de densité semble pouvoir être attribuée à la casse des nanofils trop longs comme le montre la vue transversale de l'échantillon d'acétate. De plus, certains

nanofils trop longs se réunissent pour former des « tipis » qui peuvent masquer la présence de nanofils de plus petite taille situés en-dessous.

L'augmentation de la longueur et du diamètre des nanofils peut, quant à elle, être attribuée à la présence d'acétate au lieu du nitrate comme contre-ion du zinc. Effectivement, un « capping effect » est associé à la présence d'acétate, qui aiderait à la maturation et à la croissance [24, 26]. De plus, comme le suggèrent Hosono *et al.* [27], qui se servent de la présence d'acétate de zinc pour former un film poreux d'oxyde de zinc par transformation pyrolytique de celui-ci, l'acétate peut s'intercaler dans la maille de ZnO suivant l'axe *c* et donc augmenter la longueur des nanofils. La même conclusion avait déjà été faite par Morioka *et al.* [28] et semble valider l'hypothèse que l'acétate pourrait influencer la longueur des nanofils en s'insérant dans la maille de ZnO et donc possiblement participer au dopage en carbone. La participation de l'acétate au dopage pourrait également expliquer l'insertion de plus de carbone dans la maille de ZnO et donc l'augmentation du diamètre. Le carbone C^{4-} (0,26nm) en substituant l'oxygène O^{2-} (0,14 nm) peut conduire à une extension du réseau et à la création de défauts [6,29].

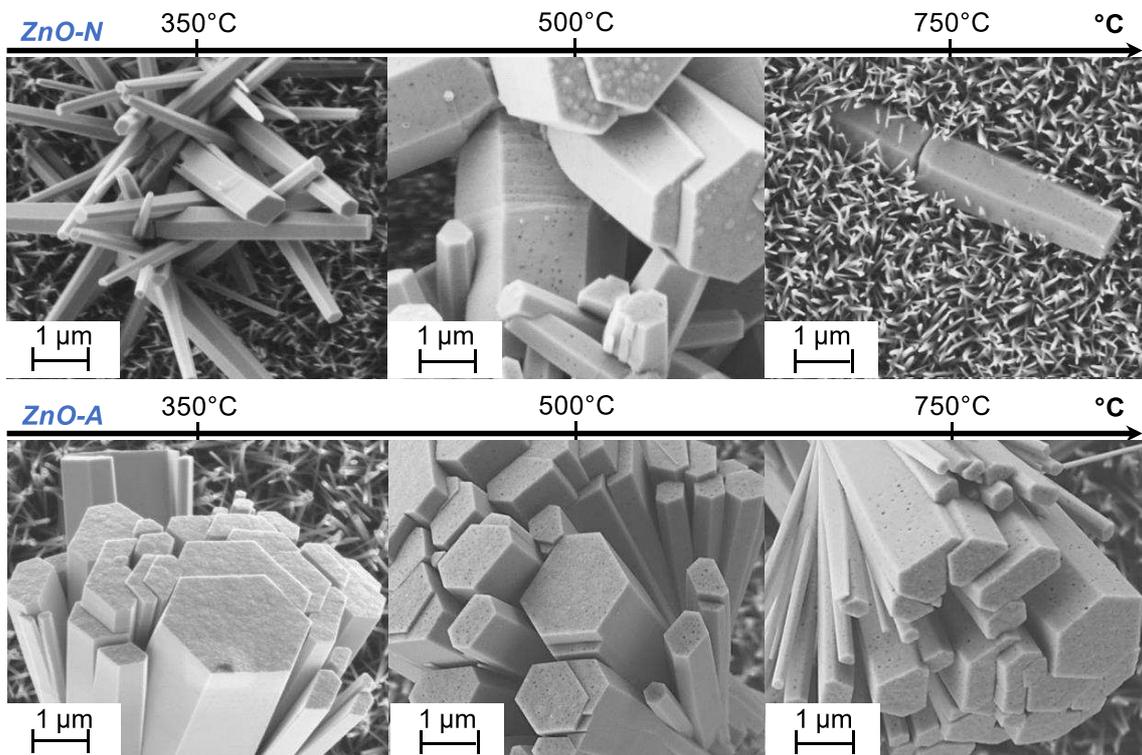


Figure III-9. Images MEB de structures poreuses observées sur des défauts ponctuels de ZnO synthétisés avec différents sels de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 350, 500 et 750°C).

La présence de défauts ponctuels à la surface, c'est-à-dire la formation de certaines tiges micrométriques, a quant à elle permis de détecter la présence de pores attestant l'adsorption puis la désorption et/ou la dégradation du formaldéhyde issu de la décomposition du HMTA. La présence de ces pores semble augmenter avec la température de recuit et avec l'utilisation de l'acétate de zinc (Figure III-9). L'acétate paraît donc également participer au dopage en carbone ou du moins à l'augmentation de la structure poreuse. Cependant, la résolution de l'appareil ne permet pas de pouvoir observer des pores le long des nanofils de ZnO. Une conclusion sur l'influence de la température et du sel de zinc semble donc difficile.

III.3.2 Influence sur la valeur du gap : résultats de spectrométrie UV-Visible

La présence de dopage des nanofils de ZnO a été prouvée par mesure d'absorbance UV-Visible par réflectance. Tout d'abord, une augmentation de l'absorbance entre 400 nm et 800 nm avec la température de recuit est observée (Figure III-10). Cette augmentation d'absorption dans le domaine du visible peut témoigner d'un dopage au carbone [7] et d'une substitution de l'oxygène par le carbone [30]. La présence d'une légère deuxième bosse à partir de 400 nm n'est pas expliquée dans la littérature. Cependant, nous pouvons faire l'hypothèse que cette bosse représente la présence d'espèces complexes issues du dopage et/ou d'une modification de la maille par la présence de porosité. L'hypothèse que cette bosse puisse correspondre à un défaut ponctuel de surface doit également être prise en compte.

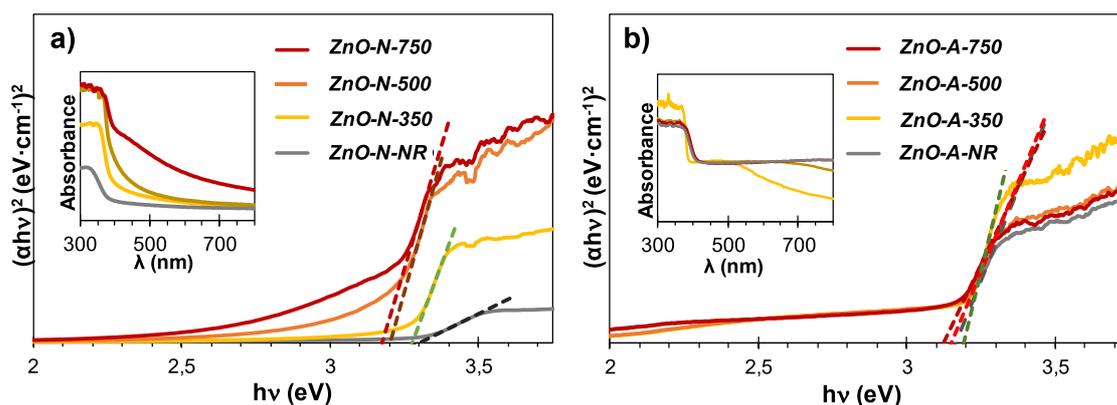


Figure III-10. Spectres d'absorbance UV-Visible transformés par le modèle de Tauc-Lorentz des nanofils de ZnO synthétisés avec du nitrate de zinc (a) et de l'acétate de zinc (b) et post recuits à différentes températures (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h NR et post recuit 30 min à 350, 500 et 750°C).

Le traitement des données grâce au modèle de Tauc-Lorentz a ensuite permis de mesurer de façon simple et rapide la valeur énergétique du gap des différents échantillons (Figure III-10). De manière générale, un abaissement de la valeur du gap est observé avec l'augmentation de la température du post recuit. Les valeurs moyennes de 3,28, 3,23, 3,20, et $3,17 \pm 0,03$ eV ont été obtenues pour le *ZnO-N* non recuit, recuit à 350, 500 et 750°C pendant 30 minutes, respectivement (Figure III-10(a)). Ces résultats semblent indiquer qu'un dopage par le recuit a bien eu lieu. Comme le stipule la théorie, le recuit permettrait d'apporter l'énergie nécessaire à la création de liaison chimique entre le ZnO et le formaldéhyde adsorbé. Les nanofils de la série *ZnO-N* recuits à une température supérieure à 500°C sont capables d'absorber dans le domaine du visible. Un recuit à 350°C semble également permettre une très légère absorption dans le domaine du visible.

Un abaissement des valeurs moyennes de gap a également été obtenu lors de la substitution du nitrate de zinc par de l'acétate de zinc lors de la synthèse hydrothermale (Figure III-10(b)). Des valeurs moyennes de 3,18, 3,16, $3,15 \pm 0,03$ eV et $3,1 \pm 0,05$ eV ont été obtenues pour le *ZnO-A* non recuit, recuit à 350, 500 et 750°C pendant 30 minutes, respectivement. Une plus grande quantité de carbone dans la solution de croissance a donc permis une plus grande adsorption de celui-ci par le ZnO et/ou une augmentation de la présence d'oxygène dans les sites interstitiels. En effet, les oxygènes en position interstitielle peuvent conduire à un abaissement de la valeur énergétique du gap^[31]. L'ajout d'acétate dans le milieu de synthèse de nanoparticules de ZnO via la polyol méthode avait également conduit à abaisser le gap dans un premier temps témoignant ainsi de la participation de celui-ci à la structure du ZnO^[32]. Ces résultats semblent attester de la participation du contre-ion acétate au dopage mais ne peuvent renseigner sur sa contribution et son type d'intégration dans la maille. Contrairement à la série *ZnO-N*, la série *ZnO-A* semble moins impactée par la température du premier post recuit entre 350 et 500°C.

III.3.3 Influence sur les résultats de photoluminescence

Comme dans la partie III.2.3, toutes les courbes d'émission PL du ZnO présentent les deux pics caractéristiques du gap et de la présence de défauts ou de niveaux intermédiaires dans la bande gap. Dans le cas de la série *ZnO-N* (Figure III-11(a)), l'augmentation de la température du post recuit semble permettre d'introduire des niveaux intermédiaires dans la bande gap et

donc de réduire le taux de recombinaisons des paires électrons-trous. En effet, avec l'augmentation de la température, on observe une inversion d'intensité des différentes bandes.

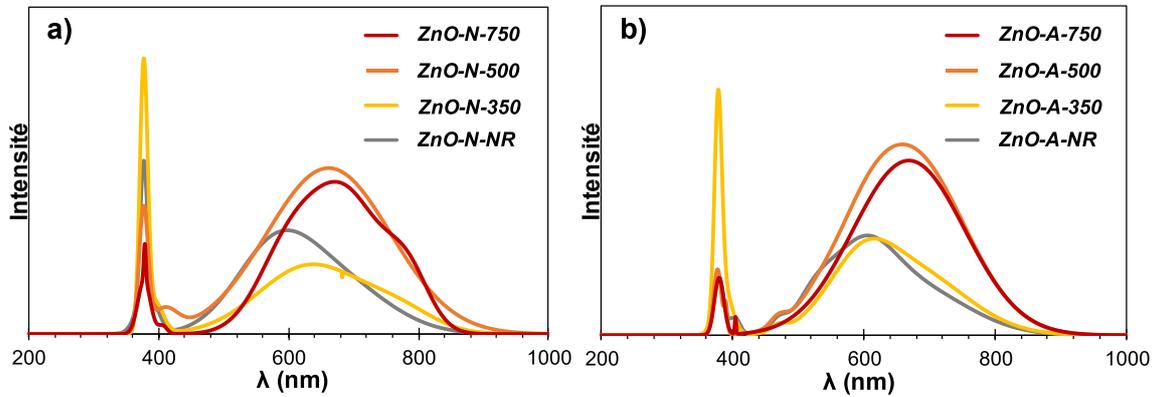


Figure III-11. Mesures PL lissées des nanofils de ZnO synthétisés avec du nitrate de zinc (a) et de l'acétate de zinc (b) et post recuits à différentes températures (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h NR et post recuit 30 min à 350, 500 et 750°C).

Dans le cas de la série ZnO-A (Figure III-11(b)), hormis pour le ZnO-A-350, l'intensité de la bande gap ne semble pas impactée par la température de recuit, seule l'intensité de la bande des défauts et des niveaux intermédiaires l'est. Ces résultats semblent là encore témoigner d'un comportement différent en présence d'ions acétates et d'une influence différente de la température du post recuit sur les échantillons.

Pour les deux séries, un shift marqué du second pic, plus précisément des lacunes d'oxygène vers le rouge (~ 650 nm), apparaît avec l'augmentation du recuit. Selon Liu *et al.* [6], ce shift et l'augmentation de son intensité témoignent d'un dopage au carbone et d'une participation à la création de lacunes d'oxygène en présence de carbone. La présence de ce pic a également été observée pour des échantillons synthétisés par méthode de précipitation en présence de précurseur carboné et a aussi été associée à une structure avec des oxygènes vacants par conversion d'espèces $Zn(COO)_2$ en CO_2 et CO lors du recuit [32]. Le CO produit va ensuite pouvoir réduire le ZnO pour former du CO_2 et laisser des oxygènes vacants. En l'absence d'espèce carbonée, l'effet inverse est attendu avec la création d'excès d'oxygène via la conversation de $Zn(OH)_n^{2-n}$ en ZnO, en eau et en $(2-n) OH^-$ et la condensation de OH^- . Un post recuit à l'air favorise donc normalement la diminution du nombre de défauts et notamment ceux des lacunes d'oxygène [33]. Ce résultat semble donc être le marqueur d'une augmentation

possible d'un dopage en carbone et de la teneur en lacunes d'oxygène, et ce, de façon croissante avec l'élévation de la température du post recuit. Il se peut que cela soit également le témoin d'une possible augmentation de la porosité des nanofils. Ceci semble en adéquation avec la tendance générale observée sur les valeurs énergétiques du gap et avec les observations MEB.

Il est intéressant de noter que l'échantillon à base d'acétate de zinc semble initialement plus décalé que celui du nitrate de zinc. L'acétate semble donc permettre une meilleure intégration du carbone dans le ZnO lors de la synthèse hydrothermale, et ce, sans qu'un premier recuit à haute température ne soit nécessaire. En effet, l'ion acétate est chargé négativement alors que la surface du ZnO au pH de croissance est chargé positivement. Une plus grande affinité de réaction est donc possible entre le ZnO et l'ion acétate plutôt qu'avec le formaldéhyde de charge neutre. Cette explication pourrait également justifier que le shift des défauts, en fonction de la température du post recuit, soit moins marqué que celui observé sur les échantillons à base de nitrate.

L'attribution précise des défauts sur cette seconde bande est une tâche complexe du fait de la grande gamme de défauts attribués à une même longueur d'onde ^[34,35]. Il est cependant possible d'attribuer les gammes suivantes ^[36,37] :

- Zinc interstitiel Zn_i : ~ 410 nm et ~ 435 nm
- Lacune de Zinc V_{Zn} : ~ 470 nm
- Déficit en oxygène et/ou défaut complexe : ~ 510 nm
- Oxygène antisite O_{Zn} : ~ 520 nm
- Lacune en oxygène V_O : de 515 à 560 nm | en présence de carbone ~ 650 nm
- Oxygène interstitiel O_i : de 570 à 650 nm
- Excès d'oxygène : de 660 à 680 nm et 625 à 740 nm
- Double gap : ~ 764 nm

A partir de ces attributions, un travail de décomposition spectrale a été ensuite réalisé (Figure III-12). Quatre fonctions gaussiennes ont servi à décomposer le pic des défauts du *ZnO-N-NR* : G1 centrée sur 470 nm correspondant aux lacunes de zinc, G2 centrée sur 525 nm

correspondant aux lacunes d'oxygène, G3 centrée sur 595 nm correspondant aux oxygènes interstitiels, et G4 centrée sur 670 nm correspondant à un excès d'oxygène.

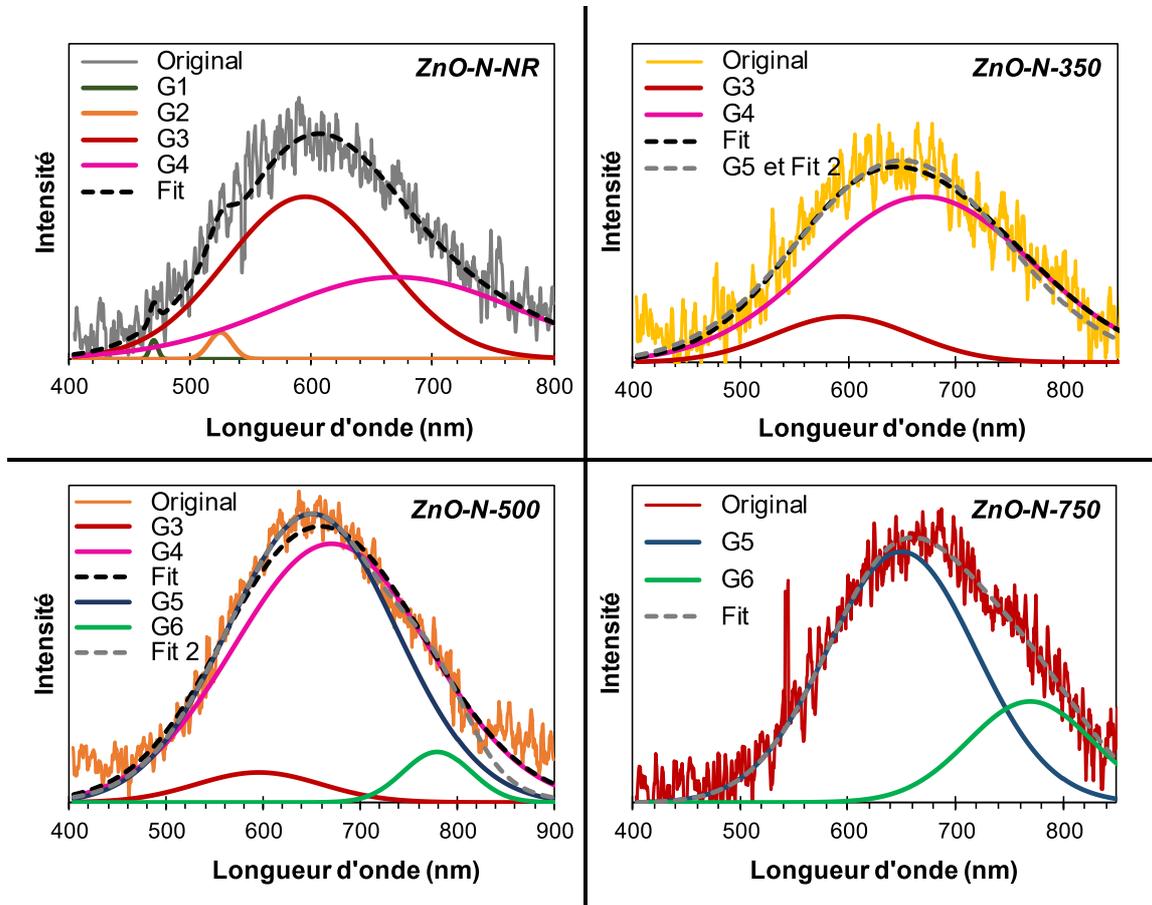


Figure III-12. Décompositions spectrales du pic des défauts des nanofils de ZnO synthétisés avec du nitrate de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à 90°C pendant 4h NR et post recuit 30 min à 350, 500 et 750°C).

Seules les fonctions G3 et G4 ont été ensuite nécessaires à la décomposition spectrale du pic des défauts de $ZnO-N-350$ et $ZnO-N-500$. La présence initiale de la fonction des lacunes de zinc à 470 nm (G1) pour l'échantillon non recuit peut être due à la présence d'hydroxydes de zinc $Zn(OH)_x$ non incorporés à la structure ZnO. La disparition de cette fonction G1 après recuit peut donc s'expliquer par une amélioration de la cristallinité grâce au traitement thermique et à l'incorporation du zinc dans la maille. De la même façon, la disparition des lacunes d'oxygène (G2) et la diminution des oxygènes interstitiels (G3), grâce au post recuit, se justifient par une meilleure cristallinité de ZnO via la disparition des hydroxydes de zinc et la réduction des défauts structuraux, telles que les lacunes d'oxygène [38]. La disparition des lacunes d'oxygène (G2) peut aussi être due à la création de liaisons chimiques entre l'oxygène

des espèces carbonées avec le ZnO lors du traitement thermique. La création de liaisons chimiques et l'incorporation de l'oxygène avec le recuit semblent validées par l'augmentation de l'intensité de la fonction G4 correspondant à un excès d'oxygène (Figure III-13). Toutefois, la fonction G4 étant proche de la bande correspondant aux lacunes d'oxygène en présence de carbone, il est également possible qu'une partie de l'intensité de la fonction G4 soit affectée par l'augmentation possible des lacunes d'oxygène en présence de carbone. En effet, le traitement thermique peut permettre la dégradation partielle ou totale du formaldéhyde adsorbé, et/ou son oxydation avec l'oxygène de la maille du ZnO, et/ou la réduction de ZnO par CO. Il est ainsi difficile de différencier si une intégration ou une formation de sites vacants a lieu. Il se peut même que celles-ci se fassent simultanément. Ainsi à cette étape, il est difficile de comprendre les mécanismes de dopage.

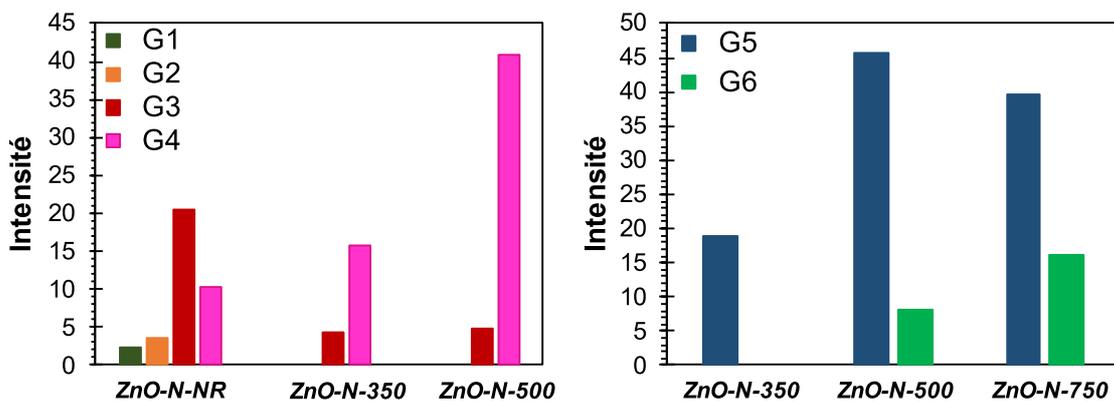


Figure III-13. Histogrammes de l'intensité des fonctions gaussiennes utilisées pour la décomposition spectrale des mesures PL des nanofils de ZnO synthétisés avec du nitrate de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à 90°C pendant 4h NR et post recuit 30 min à 350, 500 et 750°C).

Les résultats de décomposition spectrale de l'échantillon ZnO-N-750, quant à eux, ont révélé une impossibilité d'utiliser les fonctions G3 et G4 utilisées précédemment. Deux nouvelles fonctions gaussiennes ont donc été nécessaires : G5 centrée sur 650 nm correspondant aux lacunes d'oxygène en présence de carbone, et G6 centrée vers 769 – 779 nm pouvant correspondre à un excès d'oxygène légèrement décalé et aussi à un possible double gap. L'utilisation des fonctions G5 et G6 est également possible afin de décomposer les échantillons recuits à 350 et 500°C, mais semble toutefois moins efficace que la première méthode. Dans le cas de l'échantillon non recuit, ces fonctions sont inutilisables. Ces résultats semblent ainsi indiquer que l'augmentation de la température de recuit permet dans un premier temps

d'améliorer la cristallinité et d'intégrer les oxygènes des espèces carbonées à la maille de ZnO, puis dans un second temps de conduire à la formation de lacunes d'oxygène en présence de carbone. A 500°C, une compétition entre intégration et formation de lacune en oxygène semble avoir lieu.

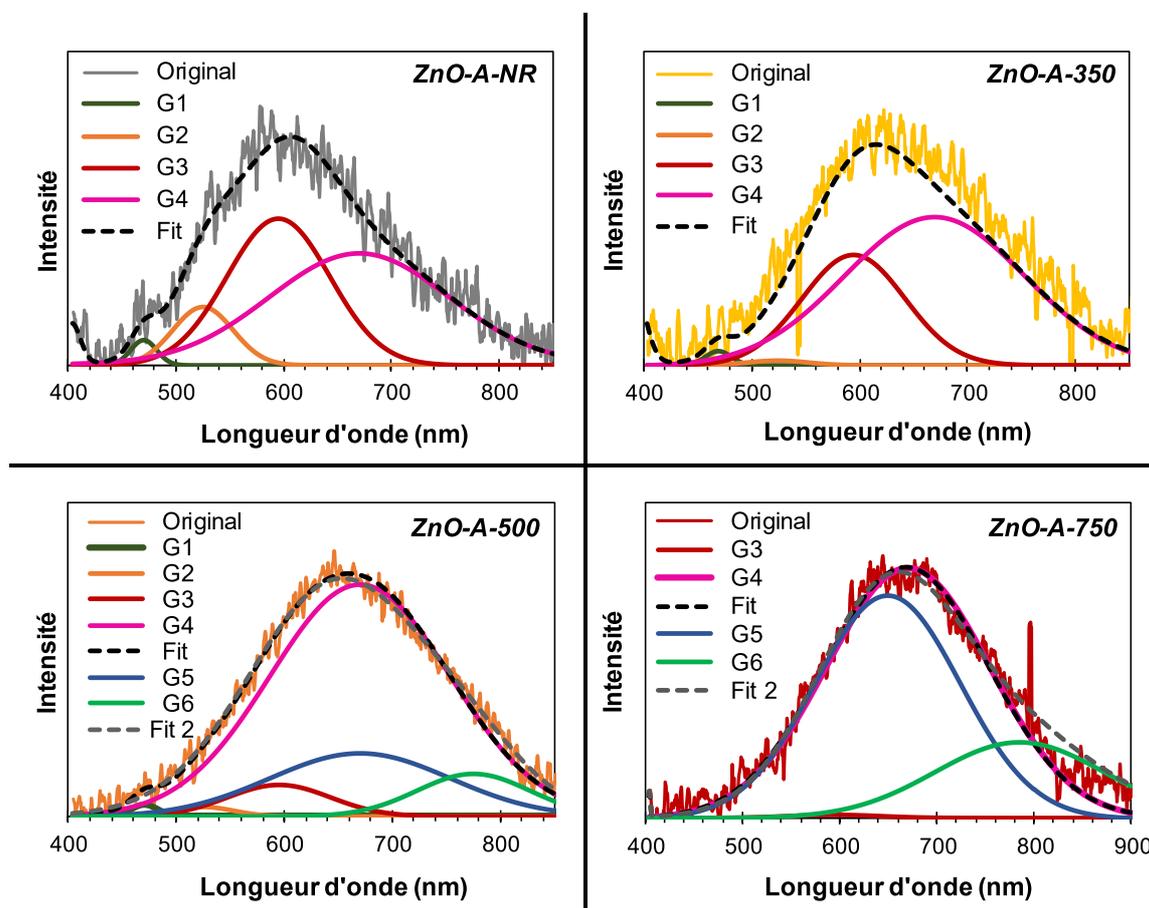


Figure III-14. Décompositions spectrales du pic des défauts des nanofils de ZnO synthétisés avec l'acétate de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M de Zn(Ac)₂ et de HMTA à 90°C pendant 4h NR et post recuit 30 min à 350, 500 et 750°C).

Dans un second temps, ce même travail de décomposition spectrale a été réalisé avec la série ZnO-A (Figure III-14). Contrairement aux résultats du nitrate de zinc, il est possible d'utiliser les quatre fonctions gaussiennes pour les échantillons recuit à 350°C et 500°C. Il semblerait qu'une synthèse avec l'acétate de zinc favorise la présence de lacunes de zinc. Cependant, l'intensité de ces bandes est quasiment nulle après recuit (Figure III-15(a)). La décroissance de l'intensité de G2 et G3, et la croissance de l'intensité de G4 avec l'augmentation de température semblent cohérentes avec l'évolution observée pour les nitrates et reposent sur les mêmes hypothèses. Une seconde décomposition spectrale, utilisant uniquement une

fonction gaussienne à 650 nm et un « double gap », a été réalisée comme pour les échantillons à base de nitrate. Là encore les résultats obtenus sont en accord avec ceux précédents. La présence de G6 avec l'augmentation de la température semble, quant à elle, bien correspondre à l'apparition d'un nouveau niveau d'énergie dans la bande gap qui ne se fait qu'à partir de 500°C. Cette observation est commune aux deux méthodes de synthèse et montre l'importance du traitement thermique dans le dopage.

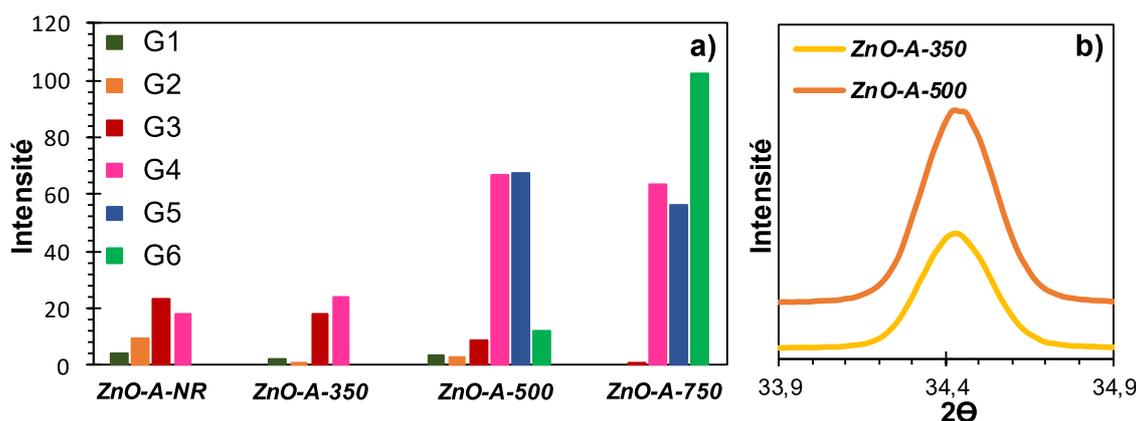


Figure III-15. Histogramme de l'intensité des fonctions gaussiennes utilisées pour la décomposition spectrale des mesures PL des nanofils de ZnO synthétisés avec de l'acétate de zinc et post recuits à différentes températures (a) ; Mesure DRX de ZnO-A-350 et ZnO-A-500 (b) (0,025 M de $Zn(Ac)_2$ et de HMTA à 90°C pendant 4h NR et post recuit 30 min à 350, 500 et 750°C).

Pour conclure, il semblerait que le recuit permette d'augmenter la cristallinité (résultats confirmés par DRX (Figure III-15(b)), de réduire les défauts de structure mais aussi de doper en carbone. L'augmentation de la température de recuit a permis d'observer une augmentation des lacunes d'oxygène en présence de carbone, et d'induire la présence d'un pic à ~ 770 nm pouvant correspondre à la création d'un nouveau niveau d'énergie dans la bande gap correspondant à la présence de carbone. Une température d'au moins 500°C semble nécessaire afin de voir apparaître ce pic. Les résultats semblent également montrer une influence de la présence d'acétate sur le dopage en carbone mais également sur l'influence du recuit.

III.3.4 Influence sur la composition chimique

III.3.4.1 Caractérisation des nanofils de ZnO par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Dans cette partie, le type de liaisons et la nature des espèces présentes sur les substrats de silicium après synthèse et post recuit ont été investigués par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Malgré la déformation de la ligne de base lors de la mesure, la présence des bandes du ZnO est remarquable (Figure III-16). De plus, celles-ci sont observables sur l'ensemble des échantillons recuits et non recuits, ce qui confirme la formation de nanostructures de ZnO pour l'ensemble des échantillons synthétisés. La présence d'une bande entre 440 et 590 cm^{-1} est en effet attribuée aux vibrations d'allongement des liaisons Zn-O. La seconde bosse entre 590 et 1100 cm^{-1} correspond, quant à elle, à la vibration de déformation des liaisons Zn-O ^[19]. La présence de pics vers 1630 et 1550 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation et de torsion des liaisons Zn-O en est la preuve. Il est toutefois important de noter que des modifications de l'intensité et de la forme de ces bandes sont observées avec la température du post recuit et sont d'autant plus marquées sur les échantillons de la série ZnO-A. La présence de shift et de modifications de forme peut être attribuée à un dopage au carbone ^[2] et/ou à une modification de la morphologie du ZnO ^[39] et/ou à la modification des défauts d'oxygène ^[40].

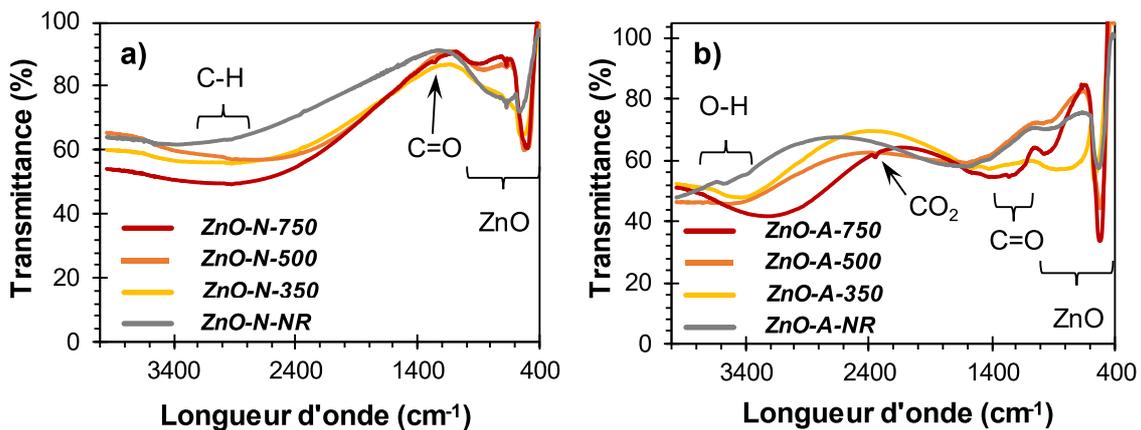


Figure III-16. Spectres FT-IR des nanofils de ZnO synthétisés avec du nitrate de zinc (a) et de l'acétate de zinc (b) et post recuits à différentes températures (mesure par réflectance avec un angle de 60°) (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h NR et post recuit 30 min à 350, 500 et 750°C).

Il est intéressant de noter que la transmittance entre 1400 et 3400 cm^{-1} baisse avec l'augmentation de la température de post recuit. Il est possible et cohérent d'attribuer cette baisse à la présence de liaisons et d'espèces carbonées dans la structure. En observant la ligne de base de l'échantillon *ZnO-N-750*, il est possible d'observer un très léger pic à 1255 cm^{-1} pouvant correspondre à la présence de la vibration d'allongement d'une liaison C–O et/ou de OC–O ^[41]. Cette liaison ne semble présente qu'après un traitement thermique de 750°C pour la série *ZnO-N* et semble témoigner de mécanismes ou d'étapes différentes en fonction de la température de post recuit. Dans cette même zone de 1000 à 1700 cm^{-1} , l'acétate semble avoir un fort impact sur les liaisons créées et favoriser la présence de liaison C–O dans les nanofils de ZnO. Contrairement aux autres caractérisations, la température du post recuit semble avoir une grande influence sur les liaisons chimiques entre les espèces carbonées et le ZnO.

La présence de bandes faibles vers 1395 et 1590 cm^{-1} pour les échantillons recuits correspond à la vibration d'élongation de groupes carboxyles, qui ont pu se former avec les oxygènes de la maille de ZnO et les espèces carbonées grâce au traitement thermique. Comme l'ont conclu Lei *et al.* ^[19], ces résultats laissent suggérer que le formaldéhyde est bien adsorbé et combiné à la structure du ZnO lors de la croissance hydrothermale. La variation d'intensité des pics et les légers shifts laissent ici penser qu'il y a bien une évolution des liaisons entre le ZnO et le formaldéhyde via les différentes températures de post recuit. De leur côté, Fan *et al.* ^[3] associent le pic vers 1395 cm^{-1} à la déformation de liaison C–O–H.

La bande nette à $\sim 2344 \text{ cm}^{-1}$ sur l'échantillon *ZnO-A-750* peut être attribuée à la formation ou la présence de CO_2 ^[42,43]. Le CO_2 proviendrait de la dégradation de l'acétate et du formaldéhyde lors du traitement thermique. Une contamination au CO_2 lors de la mesure semble pouvoir être exclue mais doit tout de même être mentionnée afin d'expliquer ce pic. La présence de CO_2 pourrait expliquer la bande de 1255 à 1110 cm^{-1} . Le pic à 1255 cm^{-1} peut également correspondre à l'allongement d'une liaison C–O. La présence de cette liaison avait été également observée pour l'échantillon synthétisé avec du nitrate de zinc et traité thermiquement à 750°C. Cette liaison ne semble donc présente qu'après un traitement thermique de 750°C et pourrait témoigner de l'impact de la température du post recuit sur le dopage et ses mécanismes.

La présence de bandes vers 2850 cm^{-1} correspondant à une élongation asymétrique de CH_2 semble confirmer l'adsorption du formaldéhyde et du dopage en carbone discuté ci-dessus. La présence de bandes vers 2925 cm^{-1} à 3000 cm^{-1} semble également indiquer la présence de liaisons C-H, C-H₂ et CH₃ alkyle [31, 41,44-45].

Les bandes de 3400 à 3300 cm^{-1} témoignent, quant à elles, de l'allongement des liaisons O-H provenant de groupes hydroxyles [46,47]. Avec le recuit, une variation de cette bande est observée et ne semble pas uniquement suivre la tendance constatée en PL. La variation de ce pic laisse également penser qu'il y a bien une évolution entre les liaisons et les espèces carbonées adsorbées en fonction de la température de recuit.

En conclusion, les résultats FT-IR semblent révéler la présence d'espèces carbonées dans les échantillons, ainsi qu'une évolution du type de liaisons en fonction de la température du post recuit et du sel de zinc utilisé. L'absence de bande vers 1659 cm^{-1} témoigne bien de l'absence de groupement nitrate [48].

III.3.4.2 Caractérisation des nanofils de ZnO par XPS

La composition chimique en surface et interne aux nanofils de ZnO a été investiguée dans cette partie grâce à des mesures réalisées en « etch mode » (méthode de décapages). Chaque « etch mode » correspond à un décapage de l'ordre du nm. Dans la littérature, la présence de deux pics vers ~ 1043 et 1020 eV est attribuée aux énergies de liaison de $\text{Zn}2p_{1/2}$ et $3/2$ pour l'état Zn^{2+} [13,14]. Ces deux pics sont naturellement présents sur l'ensemble des échantillons des séries du ZnO quel que soit le sel de zinc utilisé et la température du post recuit.

Dans le cas de la série *ZnO-N*, l'intensité des pics $\text{Zn}2p_{1/2}$ et $3/2$ des nanofils non recuits augmente avec le décapage, soit au cœur et à la base des nanofils (Figure III-17). Le même comportement est observé pour le pic de l'oxygène $\text{O}1s$ vers ~ 530 ou 531 eV , qui correspond à la liaison Zn-O Wurzite [15,49]. Cette évolution semble indiquer que l'augmentation du temps de croissance et l'adsorption d'espèces diverses en surface nuisent au nombre de zinc et d'oxygène incorporés à la structure Wurzite sous forme Zn^{2+} et O^{2-} . Cette observation semble en adéquation avec les résultats de Chevalier-César *et al.* [38], qui ont montré qu'une augmentation du temps de croissance hydrothermale des nanofils de ZnO conduisait à une formation croissante d'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_x$. La formation croissante de telles espèces

pourrait conduire à la formation de lacunes en zinc et donc diminuer l'intensité de ces pics en surface et le long de l'axe c des nanofils. Il en est naturellement de même pour l'oxygène. Ces résultats et cette interprétation semblent également être en adéquation avec les résultats obtenus par PL. La formation de $Zn(OH)_x$ lors de la croissance est intimement liée à la décomposition du HMTA jouant le rôle de pH buffer. Le HMTA jouant aussi le rôle de dopant via le relargage du formaldéhyde, il est donc légitime de supposer qu'une augmentation des espèces $Zn(OH)_x$ s'accompagne d'une augmentation du formaldéhyde adsorbé sur le ZnO. Ce raisonnement permettrait ainsi d'expliquer la diminution du pic du carbone C1s avec le décapage. L'inversion du comportement du pic du carbone peut également être due à la présence d'espèces adsorbées en surface présentes dans l'atmosphère.

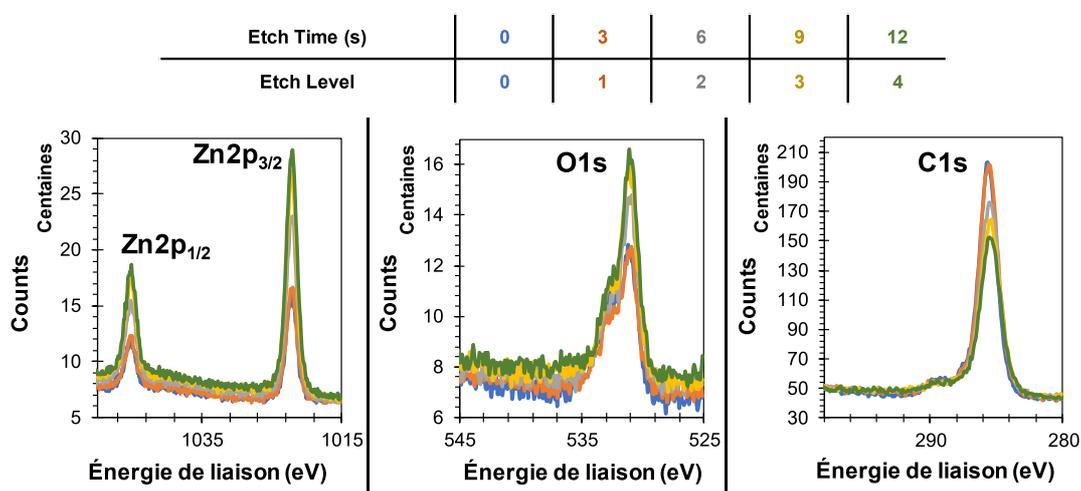


Figure III-17. Spectres XPS des pics Zn2p, O1s et C1s des nanofils de ZnO-N-NR (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à 90°C pendant 4h).

Les mêmes évolutions de pics étaient attendues sur les échantillons ZnO-N post recuit et ont bien été observées (Figure III-18). Cependant, les pics du zinc et de l'oxygène varient très peu pour les échantillons recuits à 350 et 500°C. Ceci confirme l'intérêt d'effectuer un premier post recuit afin d'améliorer la cristallinité, la conversion des hydroxydes de zinc en ZnO et la réduction des défauts. Toutefois, il faut que ce post recuit soit relativement « doux » vers 350°C car l'augmentation de la température vers des conditions plus agressives semble ensuite diminuer la stabilité en intensité (counts). Des conditions agressives de post recuit peuvent en effet, comme déjà mentionné, favoriser la formation de pores en surface des nanofils de ZnO par oxydation des molécules avec l'oxygène de l'atmosphère et l'oxygène de

la maille. Ainsi, la surface et le cœur des nanofils ne réagiront pas de la même manière, ce qui explique la baisse d'homogénéité par méthode de décapage.

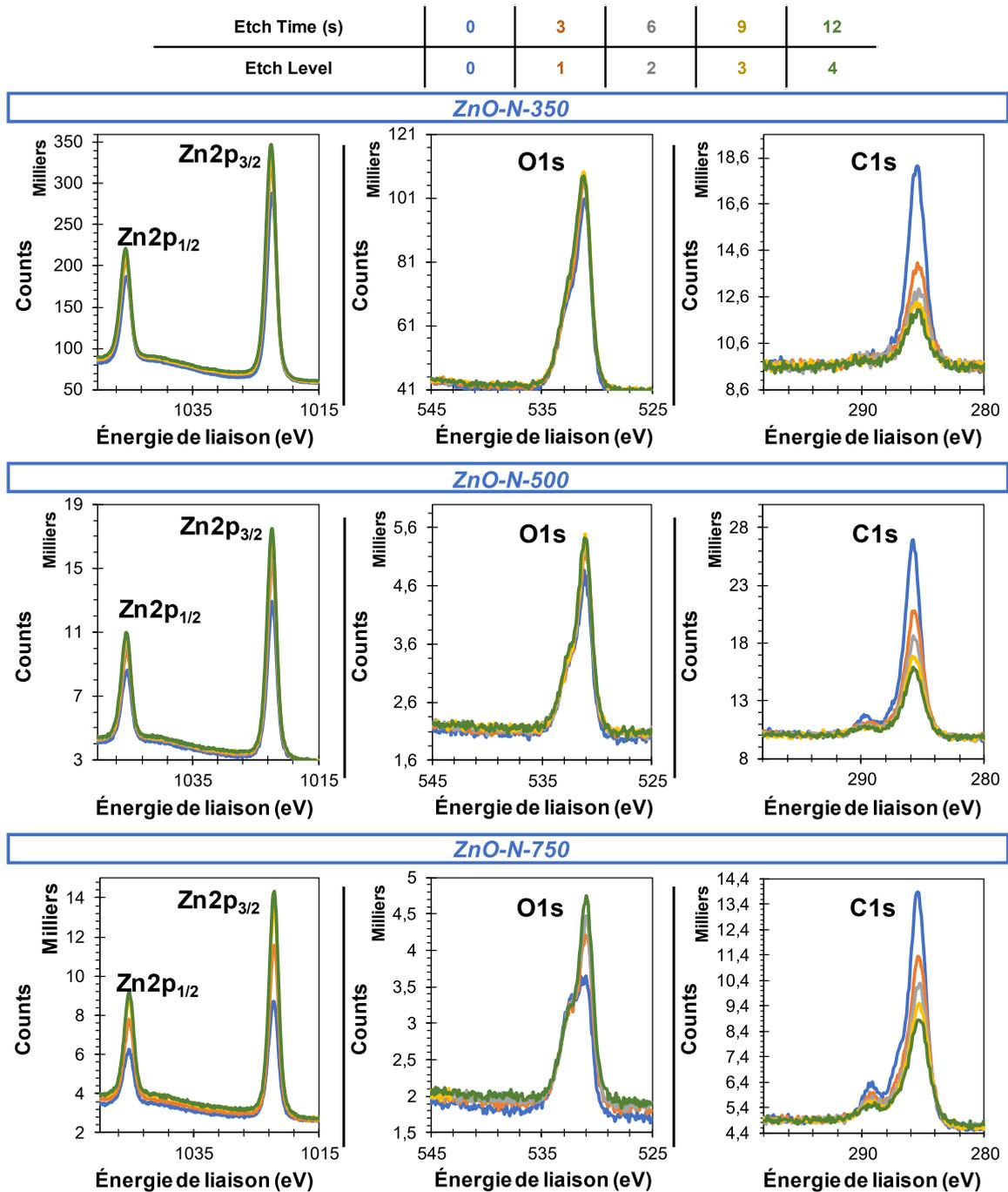


Figure III-18. Spectres XPS des pics Zn2p, O1s et C1s des nanofils de ZnO synthétisés avec du nitrate de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 350, 500 et 750°C).

L'hypothèse de mécanismes différents en fonction de la température du post recuit semble validée avec la présence sur le pic O1s d'une deuxième bosse plus marquée vers $\sim 532 - 533$ eV correspondant à des liaisons O-C-O [15], C-O-Zn [14]. Cette seconde bosse apparaît de façon plus marquée avec l'augmentation de la température de recuit. Avec l'augmentation de la température de post recuit, la présence d'un pic vers $\sim 288-290$ eV apparaît également de façon plus marquée sur le spectre XPS du C1s. Ce pic semble témoigner de l'insertion et de l'évolution des espèces carbonées dans le ZnO. Cependant, aucun pic correspondant à la présence de Zn-C n'a été observé au-dessous de 284 eV [30]. Il semblerait donc que dans ces conditions de dopage, aucune ou très peu de substitutions C_O ont lieu.

Les mêmes observations et donc les mêmes déductions ont été faites sur l'analyse des spectres XPS des échantillons ZnO-A (Figure III-19(a) et (b)).

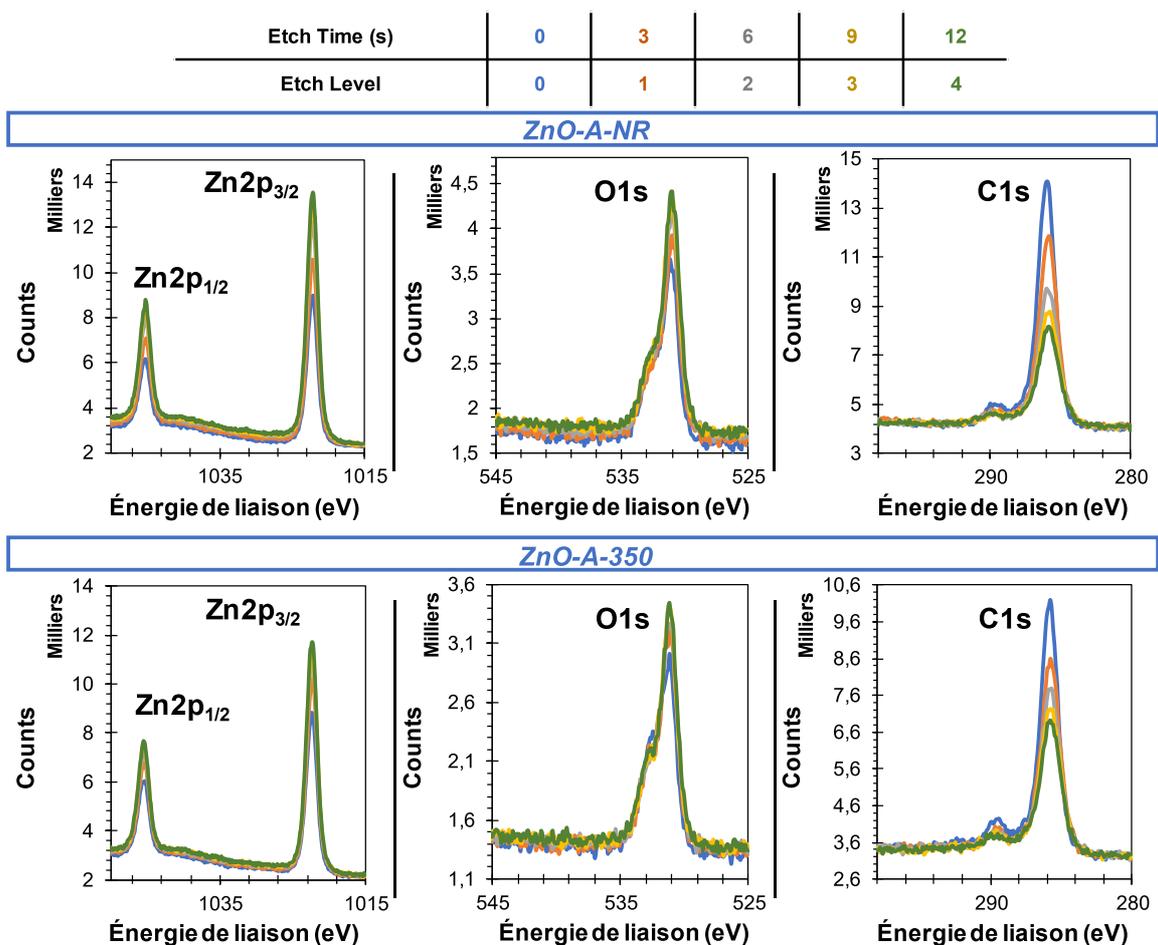


Figure III-19(a). Spectres XPS des pics Zn2p, O1s et C1s des nanofils de ZnO synthétisés avec de l'acétate de zinc et post recuits à différentes températures ($0,025$ M $Zn(Ac)_2$ et de HMTA à $90^\circ C$ pendant 4h NR et post recuit 30 min à $350^\circ C$).

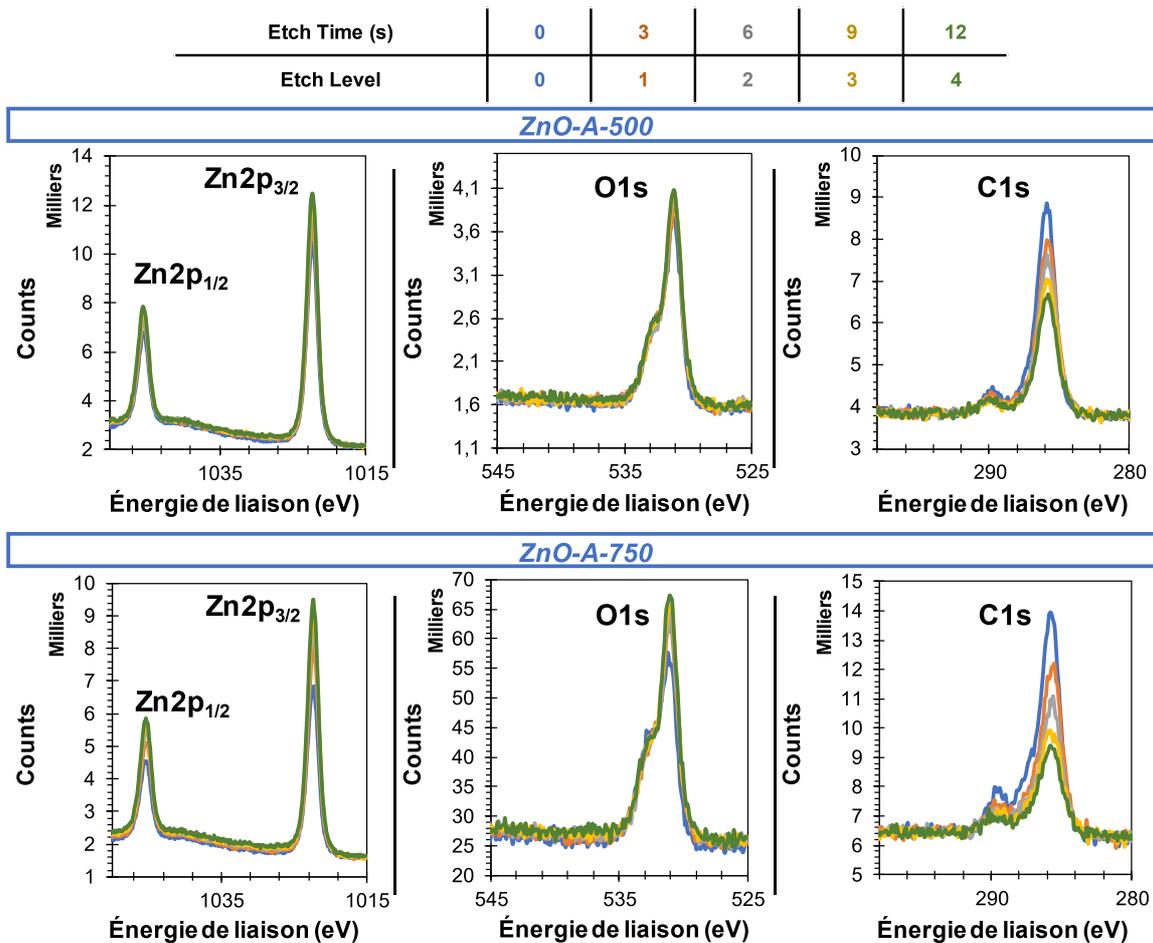


Figure III-19(b). Spectres XPS des pics Zn2p, O1s et C1s des nanofils de ZnO synthétisés avec de l'acétate de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M Zn(Ac)₂ et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 500 et 750°C).

A cette étape, un dopage semble donc bien avoir lieu grâce à l'adsorption d'espèces carbonées présentes dans la solution de croissance. En fonction du temps de croissance et de la température du post recuit, le dopage en carbone le long des nanofils semble évoluer. C'est pourquoi après cette première brève analyse, un travail de décomposition spectrale a été réalisé afin de tenter de mieux comprendre les mécanismes. Dans un premier temps, les pics de Zn2p_{1/2} et 3/2 ont été décomposés avec deux fonctions gaussiennes respectivement centrées sur 1045,4 et 1022,3 eV correspondant à l'état Zn²⁺ dans la maille ZnO Wurzite [7]. En comparant les décompositions et la courbe brute, un manque d'adéquation est notable en particulier sur le pic Zn2p_{3/2} (Figure III-20). Un second pic vers ~ 1024 eV pouvant correspondre à des liaisons Zn–O–C [14] semblerait pouvoir améliorer la corrélation. Cependant le pic Zn2p_{3/2} semble en réalité plus complexe et pouvoir contenir différents types de liaisons.

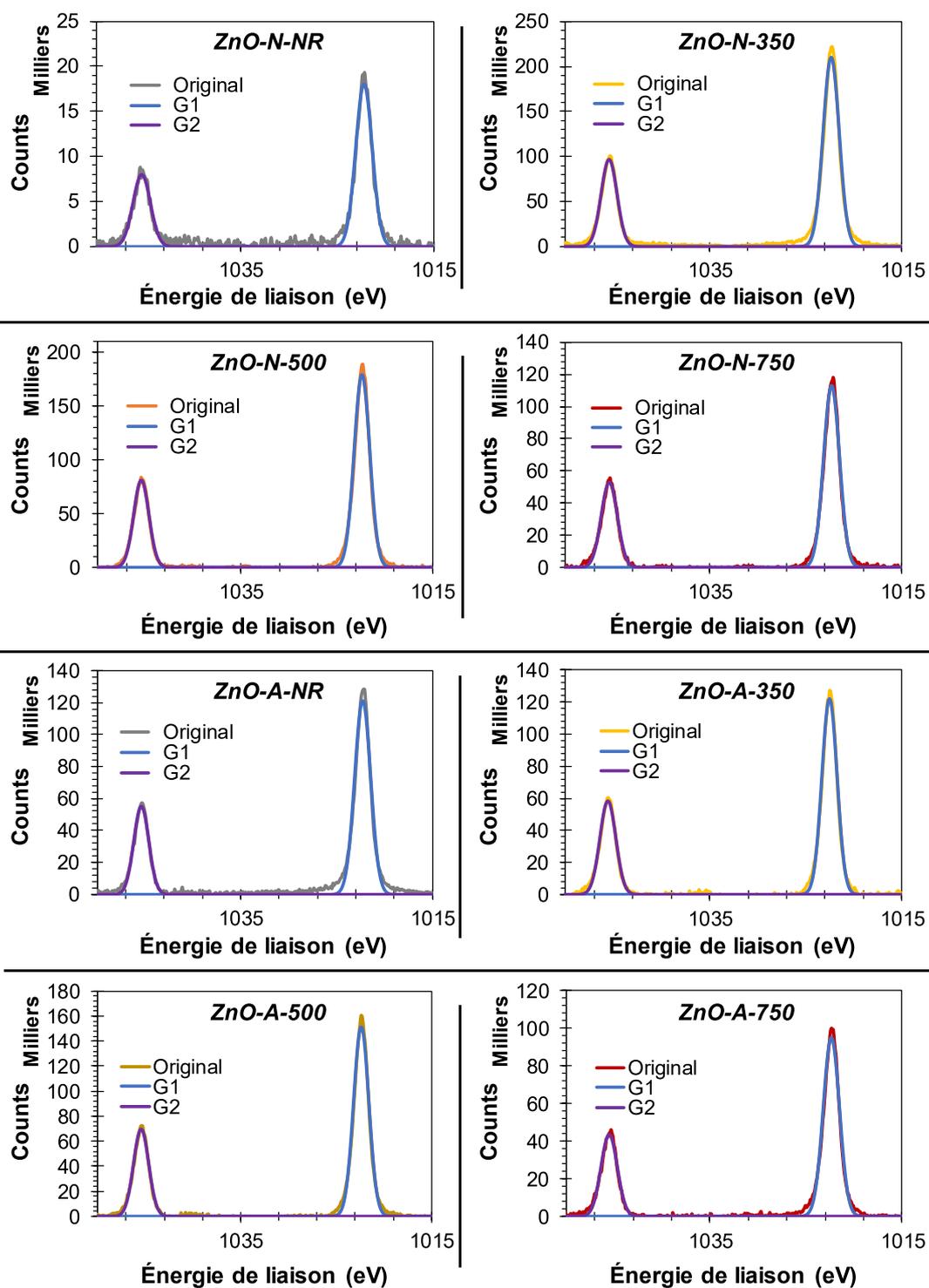


Figure III-20. Décompositions spectrales XPS des pics $Zn2p_{1/2}$ et $3/2$ des nanofils de ZnO synthétisés avec différents sels de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h NR et post recuit 30 min à 350, 500 et 750°C).

Malgré la difficulté à décomposer ce pic, ce premier résultat semble concordant avec la présence d'un dopage au carbone. En comparant les intensités des pics $Zn2p_{1/2}$ et $Zn2p_{3/2}$, des valeurs maximales sont obtenues à 350°C et 500°C pour les séries *ZnO-N* et *ZnO-A* témoignant là encore de mécanismes différents, de modification des liaisons, et de baisse de la cristallinité via la formation de pores et l'oxydation de la maille pour des températures supérieures à 400°C (Figure III-21). De manière générale, il est intéressant de noter que la série *ZnO-A* présente des intensités similaires à celles du *ZnO-N-750* et que celles-ci évoluent peu avec la température. Ce résultat est en adéquation avec l'idée que l'acétate favorise les lacunes de zinc et les autres résultats de caractérisation.

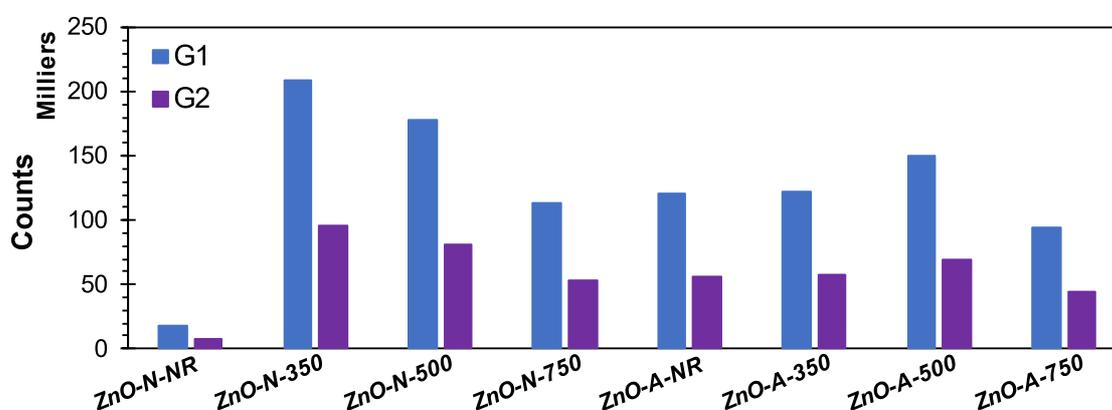


Figure III-21. Histogramme de l'intensité XPS des pics $Zn2p_{1/2}$ et $3/2$ des nanofils de ZnO synthétisés avec différents sels de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h NR et post recuit à 350, 500, et 750°C).

Dans un second temps, le pic O1s a été décomposé avec trois fonctions gaussiennes centrées vers $\sim 530 - 531$ eV (G1), vers ~ 532 eV (G2) et vers $\sim 533 - 534$ eV (G3) correspondant respectivement à la présence de liaisons Zn–O dans la maille Wurzite du ZnO ^[49,50], à des oxygènes chimisorbés ^[11] et/ou à des oxygènes immobilisés sous forme complexe O–C–O et/ou à des oxygènes interstitiels ^[15], et à des O₂ chimisorbés ou adsorbés et/ou à la présence de liaisons C–O–Zn ^[14] (Figure III-22). Il est important de garder à l'esprit que les liaisons C–O–Zn correspondent à une unique substitution du Zn dans la maille de ZnO, alors que les liaisons complexes O–C–O correspondent à cette même substitution couplée à une formation de liaisons avec des oxygènes en positions interstitielles.

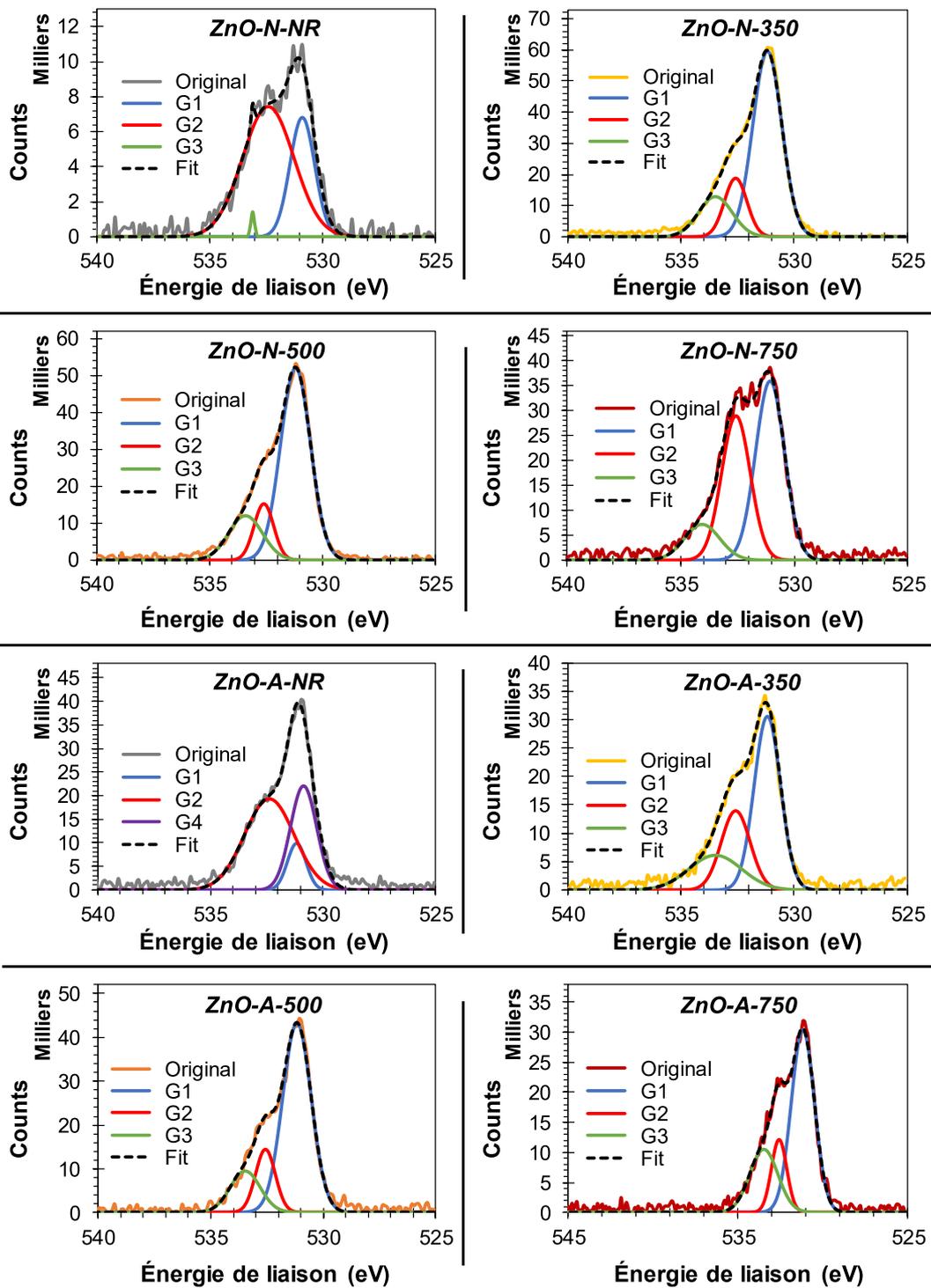


Figure III-22. Décompositions spectrales XPS des pics O1s des nanofils de ZnO synthétisés avec différents sels de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4 NR et post recuit 30 minutes à 350, 500, et 750°C).

En accord avec les autres méthodes de caractérisation, l'intensité du pic des oxygènes de la maille Wurzite (G1) augmente grandement avec le premier recuit (Figure III-23) et témoigne là encore de l'intérêt de celui-ci afin d'améliorer la cristallinité de la série ZnO-N. Avec ce premier recuit, il est également possible de voir une augmentation des pics G2 et G3 correspondant à une première intégration des espèces carbonées dans la maille de ZnO. Un léger décalage de 532,39 eV, pour les nanofils de ZnO non recuits, vers 532,58 eV pour ceux recuits est même enregistré et serait le témoin d'une évolution des oxygènes adsorbés et chimisorbés vers la formation de liaisons complexes O-C-O par traitement thermique. Par la suite, les intensités de G1 et G3 des ZnO-N décroissent pour des températures de recuit supérieures à 500°C. Comme déjà mentionnée, la diminution de G1, soit la diminution des liaisons Zn-O Wurzite peut être due à la participation de l'oxygène dans la création de liaisons avec les espèces carbonées, et/ou à la formation de pores.

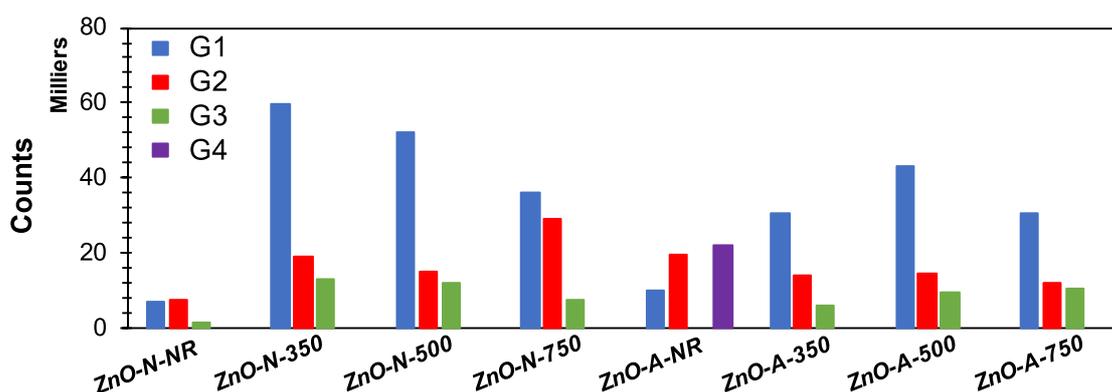


Figure III-23. Histogramme de l'intensité XPS des fonctions gaussiennes utilisées pour la décomposition spectrale du pic O1s des nanofils de ZnO synthétisés avec différents sels de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h NR et post recuit 30 minutes à 350, 500, et 750°C).

La formation de pores et la formation préférentielle de liaisons complexes O-C-O à haute température peuvent, quant à elles, expliquer la diminution de G3 au profit de G2 avec l'augmentation de la température du traitement thermique. Les liaisons complexes O-C-O ayant besoin de beaucoup d'énergie pour se former contrairement aux liaisons C-O-Zn, il est donc cohérent d'observer cette évolution dans de telles conditions. Il est important de noter que seul l'échantillon recuit à 500°C présente des intensités proches pour les fonctions G2 et G3. Dans ces conditions, la formation de liaisons complexes O-C-O semble autant favorisée que la formation de liaisons C-O-Zn. Les mécanismes de croissance semblent cohérents avec

ceux présentés dans la partie principe et sont en adéquation avec les résultats de caractérisation précédents.

Contrairement à la série *ZnO-N*, la série *ZnO-A* n'est pas grandement affectée par le premier recuit à 350°C et ne présente pas de fonction G3 remplacée par une fonction G4 centrée vers 530 eV pouvant également correspondre à des liaisons Zn–O de la maille Wurzite pour *ZnO-A-NR*. La présence d'ions acétates dans le bain hydrothermal semble initialement doper au carbone sous forme de liaisons complexes O–C–O uniquement. En combinant les résultats de plus faibles intensités des pics $Zn2p_{1/2}$ et $3/2$ de la série *ZnO-A* et l'hypothèse que l'acétate viendrait s'intercaler dans la maille de ZnO suivant l'axe *c* lors de la croissance hydrothermale, il est possible d'imaginer que la charge négative de l'oxygène de l'ion acétate favorise l'intégration de celui-ci dans la maille de ZnO conduisant ainsi le carbone à substituer un ion zinc et à introduire un oxygène et un groupement méthyle en position interstitielle favorisant ainsi la formation de liaisons complexes et de lacunes de zinc. Ensuite avec le recuit, il est tout à fait plausible de penser qu'une intégration du groupement méthyle dans la maille de ZnO afin de réaliser des liaisons C–O–Zn soit possible. Cette hypothèse permettrait de justifier l'augmentation constante de Zn–O–C dans la maille de ZnO. Un phénomène de conversion de $Zn(CO_x)_x$, comme discuté en PL, couplé à des phénomènes d'oxydation est également possible et pourrait expliquer la diminution de G1 vers une valeur stable pour des recuits à 350°C et 500°C, puis une nouvelle légère diminution pour un recuit à 750°C. Il est intéressant de noter que la série *ZnO-N* semble plus riche en oxygène que la série *ZnO-A*.

Pour finir le travail de décomposition spectrale et afin de vérifier les hypothèses de mécanismes ci-dessus, un travail autour du pic C1s a été réalisé. La contamination extérieure au carbone, bien que non négligeable, sera considérée constante permettant ainsi de comparer des tendances sur les échantillons. Dans la littérature, le pic du carbone peut être décomposé en différentes liaisons : des C–C vers 284,8 eV ^[51], des Csp^3 et sp^2 vers 285 eV ^[52,53], des liaisons C–O–R vers ~ 285,4 eV ^[15,6], des liaisons complexes O–C–O vers ~ 286,1 eV ^[6], des liaisons de Zn–O–C et C–O vers ~ 286 - 287 eV ^[12,13,54], des liaisons C=O et des carbonates adsorbés et/ou de liaisons C–O–C et/ou de liaisons C–OH vers ~ 287 – 289 eV ^[4,6,7], des COOR et C interstitiels vers ~ 288-289 eV ^[11] et des liaisons C(O)OH vers 290 eV ^[7,55]. Le pic C1s a donc été décomposé avec trois fonctions gaussiennes respectivement centrées vers ~ 285 eV (G1), vers ~ 287 eV (G2) et vers ~ 289 eV (G3) correspondant respectivement à la présence de

carbone Csp^3 et Csp^2 , des liaisons Zn–O–C et C–O et des liaisons C=O, respectivement (Figure III-24). Les liaisons complexes O–C–O sont comprises dans les courbes G1 et G2.

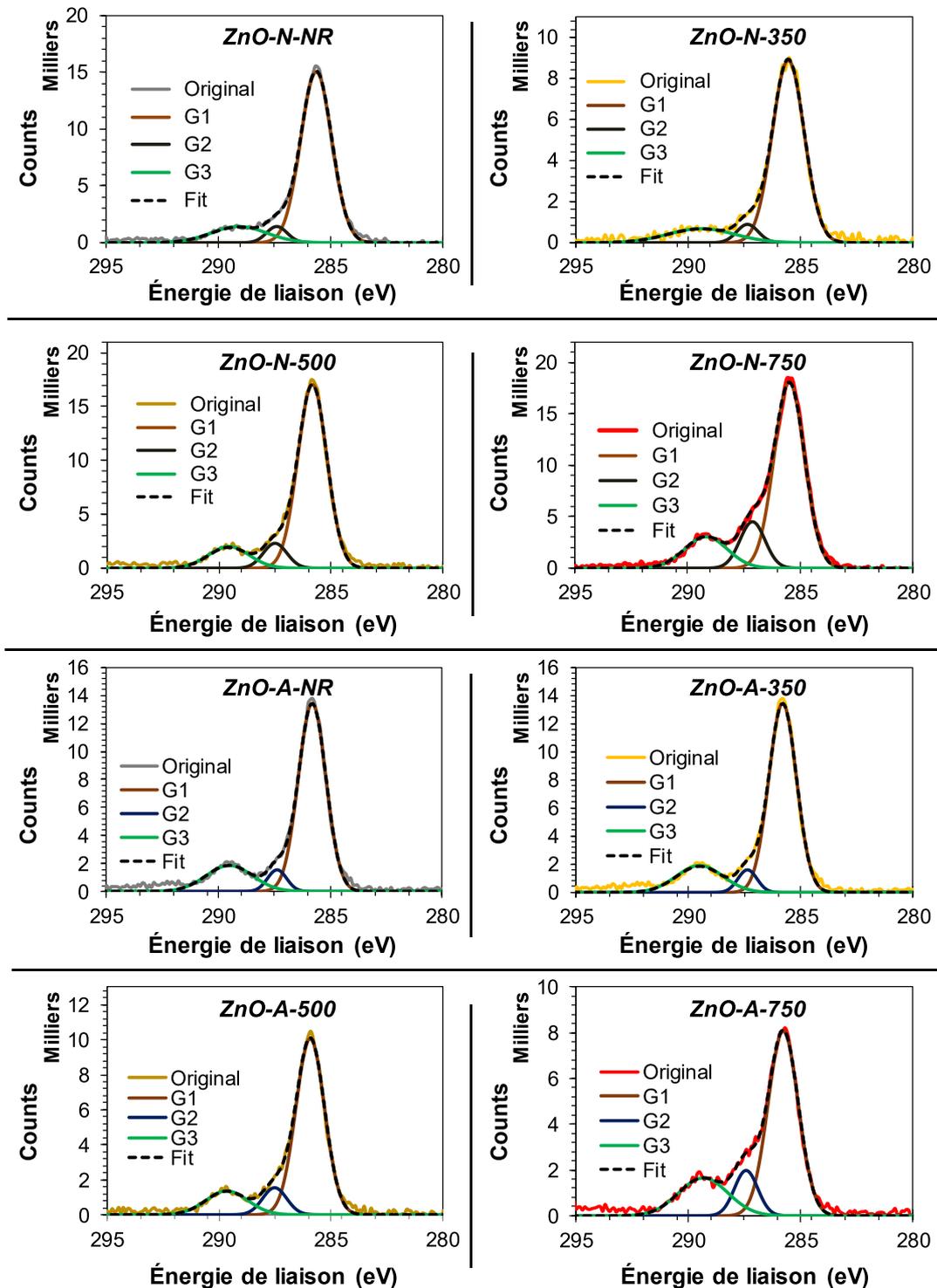


Figure III-24. Décompositions spectrales XPS des pics $C1s$ des nanofils de ZnO synthétisés avec différents sels de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h NR et post recuit 30 minutes à 350, 500, et 750°C).

Comme observé sur les autres pics, un recuit à 350°C semble permettre d'améliorer la qualité des nanofils en désorbant une grande partie du carbone sur ZnO-N (Figure III-25). A l'inverse, des températures supérieures à 400°C conduisent à une augmentation de l'intégration des espèces carbonées avec une élévation de la température du recuit. Pour des températures supérieures à 400°C, la participation de la maille d'oxygène au mécanisme de dopage semble donc conduire à plus d'insertion de carbone dans la structure ZnO. La même évolution des liaisons complexes O-C-O sur le pic O1s est ici observable sur le pic C1s. L'augmentation de G2 et G3 avec le recuit est cohérente avec la création de liaisons (Zn-O-C et O-C-O) et la formation de liaisons C-O et C=O. Les liaisons C=O étant la dernière étape avant la formation de pores, il semble cohérent que l'intensité de ce pic augmente pour des conditions plus agressives.

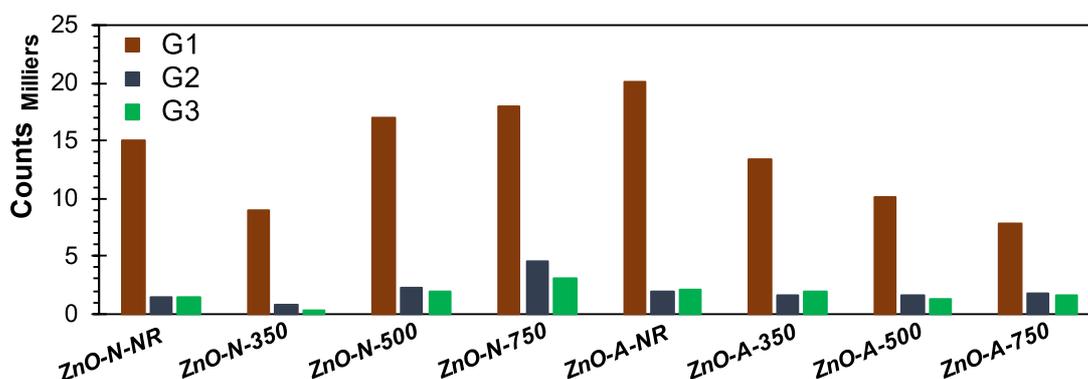


Figure III-25. Histogramme de l'intensité des fonctions gaussiennes utilisées pour la décomposition spectrale du pic C1s en XPS des nanofils de ZnO synthétisés avec différents sels de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h NR et post recuit 30 minutes à 350, 500, et 750°C).

En étudiant l'intensité des pics de la série ZnO-A, il est intéressant de noter que ZnO-A-NR paraît être celui qui contient le plus de carbone. Cette observation semble valider l'hypothèse que l'acétate conduit à un premier dopage lors de la croissance hydrothermale. Il est également intéressant de prendre en note que G2 évolue très peu en fonction de la température de recuit. Ce résultat, couplé aux résultats sur le pic O1s, atteste de la formation de liaisons O-C-O. En opposition aux ZnO-N, l'intensité du pic C=O décroît avec l'augmentation de la température du post recuit. Cette baisse témoigne ainsi d'une oxydation plus rapide et/ou de la disparition de cette liaison sur l'ion acétate au profit de la formation de liaisons C-O-Zn.

L'analyse des pics C1s, bien que non précise, semble en accord avec les mécanismes présentés plus haut. En réunissant les spectres C1s, différents shifts en fonction de la température du post recuit sont observables et peuvent être le marqueur de mécanismes complexes de dopage différents et/ou de la formation de pores (Figure III-26).

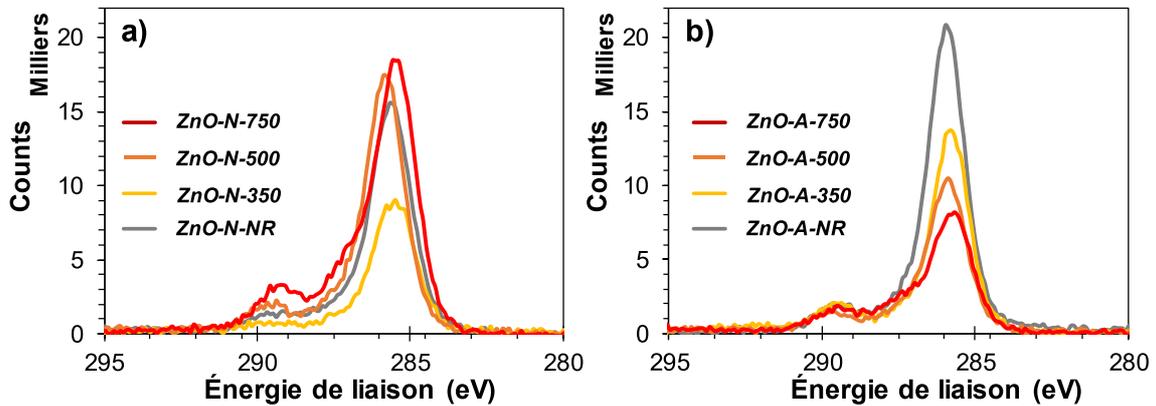


Figure III-26. Spectres XPS des pics C1s des nanofils de ZnO synthétisés avec du nitrate de zinc (a) et de l'acétate de zinc (b) et post recuits à différentes températures (0,025 M sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h NR et post recuit 30 min à 350,500 et 750°C).

III.3.5 Dépollution de l'eau par photocatalyse sous lumière UV

En l'absence de nanofils de ZnO, la dégradation totale par photolyse du méthylorange (30 mL à 10 μ M cf. II.4.1.1) n'est pas possible et n'atteint que 23% au bout de 180 min d'illumination UV. En présence des nanofils de ZnO:C, celle-ci est par contre obtenue dès 135 min d'illumination, et ce pour l'ensemble des échantillons (Figure III-27).

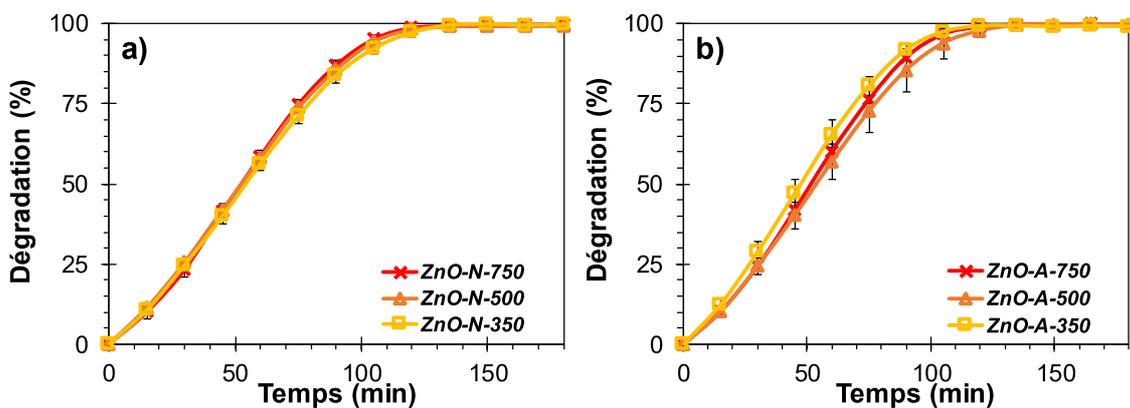


Figure III-27. Taux de dégradation du méthylorange par photocatalyse sous lumière UV avec les nanofils de ZnO synthétisés avec du nitrate de zinc (a) et de l'acétate de zinc (b) et post recuits à différentes températures (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 350, 500 et 750°C ; [polluant] = 10 μ M, V = 30 mL agité, $\lambda \sim 365$ nm).

Contrairement à ce que les résultats de caractérisation laissaient présager, une faible différence est observée entre les efficacités des ZnO:C ayant subi différentes températures de post recuit et ayant été synthétisés avec de l'acétate de zinc ou du nitrate de zinc. Toutefois, comme attendu, les comportements de la série *ZnO-N* et *ZnO-A* ne sont pas exactement les mêmes.

Pour la série *ZnO-N*, au-dessus d'une température de 400°C, le recuit semble légèrement améliorer l'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO. Cette amélioration de performance peut être due à l'apparition de niveaux intermédiaires dans la bande gap. Ces niveaux en fonction de leur type, donneur ou accepteur, vont pouvoir piéger un électron et/ou un trou limitant ainsi le nombre de recombinaisons. En théorie, plus la température du traitement thermique augmente, plus des niveaux accepteurs d'électrons se forment dans la bande interdite. Ces niveaux accepteurs vont donc pouvoir piéger les électrons libres et ainsi favoriser la formation de radicaux hydroxyles en limitant les recombinaisons. L'étude du mécanisme de dégradation du méthylorange ayant déjà révélée que ces radicaux étaient essentiels à sa minéralisation [56]. De plus, la formation de pores pour des températures permettant la réduction de la maille de ZnO peut conduire à une plus grande disponibilité de surface pour réagir avec le polluant et à la création de lacunes d'oxygène capables elles aussi de piéger les électrons libres [57]. La formation de pores et de lacunes d'oxygène va donc limiter et réduire l'excès d'oxygène O²⁻ dans la maille permettant ainsi de réduire la capture des trous, qui pourront donc réagir avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles [32]. Devant la faible différence d'efficacité entre *ZnO-N-500* et *ZnO-N-750*, le traitement thermique à 500°C semble être optimal afin de dégrader le méthylorange par photocatalyse sous lumière UV tout en conservant une synthèse simple et non agressive pour les substrats. De plus ce résultat est cohérent avec la littérature [12], où un traitement thermique de nanostructures à 500°C avait été déterminé comme optimal afin de former des radicaux hydroxyles et de dégrader la rhodamine B en solution aqueuse.

A l'inverse, recuire à des températures supérieures à 350°C semble nuire à l'activité photocatalytique sous lumière UV des nanofils de *ZnO-A*. En effet, en s'appuyant sur les résultats de caractérisation de *ZnO-A*, des recuits à hautes températures semblent permettre d'oxyder les liaisons complexes O-C-O capables de piéger les électrons libres et d'intégrer de façon croissante des niveaux donneurs sous forme Zn-O-C. La production des radicaux

hydroxyles est donc censée baisser avec l'augmentation de la température du traitement thermique et donc induire une baisse d'efficacité photocatalytique. Le très léger regain d'efficacité pour un recuit à 750°C peut être dû à la formation de pores permettant de gagner en surface utile par rapport au *ZnO-A-500*.

Grâce à la relation cinétique d'ordre 1 reliant la constante cinétique K (min^{-1}) et le temps t (min) au logarithme népérien du rapport concentration initiale sur concentration en fonction du temps (Équation III-3), les constantes cinétiques de dégradation ont pu être déterminées graphiquement sur les 45 premières minutes de réaction en calculant la pente de la droite $\ln(C_0/C) = f(t)$. Ainsi, malgré de mauvais R^2 de 0,975 à 0,985 sur les droites (annexe B), les valeurs de K sont estimées à 0,0104, 0,0112 et 0,0107 min^{-1} pour *ZnO-N-350*, *ZnO-N-500* et *ZnO-N-750*. En dépit d'une meilleure efficacité de *ZnO-N-750* sur les 3 heures, *ZnO-N-500* présente un K initialement plus rapide. Des valeurs de K de 0,0127, 0,0105 et 0,011 min^{-1} ont été déterminées pour *ZnO-A-350*, *ZnO-A-500* et *ZnO-A-750*. Ces résultats confirment les observations faites ci-dessus sur l'analyse des taux de dégradation de la série *ZnO-A*.

Équation III-3. Relation cinétique d'ordre 1.

$$v = K[C]^1 = -\frac{d[C]}{dt} \quad \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K \times t$$

Pour conclure, l'échantillon *ZnO-A-350* présente la meilleure efficacité photocatalytique, suivi ensuite par les échantillons *ZnO-N-750* et *ZnO-A-750*, puis par les *ZnO-N-500* et *ZnO-A-500* pour enfin finir par *ZnO-N-350*. Un dopage efficace sans recuit à haute température semble donc être obtenu pour le *ZnO-A-350*. De plus, la présence supposée d'une plus grande concentration de lacunes de zinc pourrait avoir un effet synergétique sur l'efficacité photocatalytique en favorisant la production de radicaux superoxydes. Toutefois, afin de valider ce résultat avec certitude, des tests sous lumière visible auraient été nécessaires mais n'ont pas été réalisés dans cette étude par manque de temps. Une étude avec des piègeurs de radicaux hydroxyles dans la solution de MO, tels que l'éthanol et l'alcool isopropylique, et des piègeurs de radicaux superoxydes, comme la benzoquinone, aurait aussi pu permettre de mieux comprendre la participation de ces radicaux ainsi que l'influence du post recuit sur leur formation ^[58]. Cependant, par manque de temps et par souci d'adaptabilité au béton, l'étude plus poussée des recuits supérieurs à 350°C a été écartée.

III.3.6 Dépollution de l'air

Les protocoles de dépollution de l'air par adsorption (Ads) et par photocatalyse (PC) sont décrits dans le chapitre II.4.2.1.

III.3.6.1 Adsorption

L'acétone, par sa simplicité de détection par spectrométrie UV-Visible et sa rapide évaporation à température ambiante est un parfait polluant modèle en vue d'une étude préliminaire au laboratoire afin de tester l'efficacité des ZnO:C NFs à dépolluer l'air par adsorption. L'adsorption étant la première étape de la dépollution par photocatalyse et de la détection de gaz, il est essentiel de l'étudier et d'en comprendre les mécanismes.

En comparant les résultats d'adsorption de l'acétone sur les parois en pyrex de la cellule seule et ceux obtenus en ajoutant un échantillon de ZnO dans la cellule, une valeur ajoutée non négligeable est apportée par le ZnO (Figure III-28). Le ZnO permet donc bien de dépolluer par adsorption.

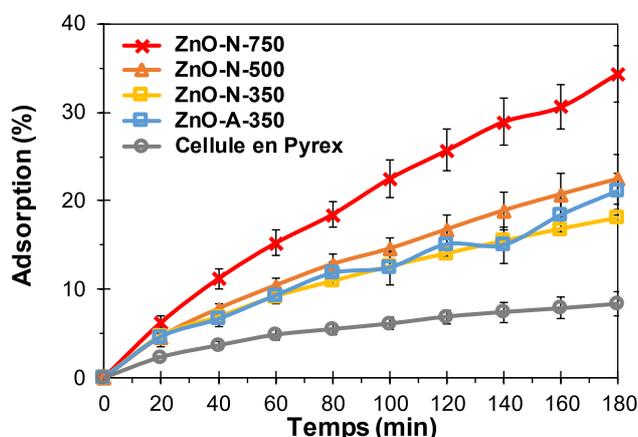


Figure III-28. Taux d'adsorption de l'acétone sur les nanofils de ZnO synthétisés avec différents sels de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 350, 500 et 750°C ; Acétone = 20 μ L, $V_{cellule}$ = 132 mL).

En comparant ensuite les résultats d'adsorption de l'acétone sur les échantillons ayant subi différents traitements thermiques, une augmentation du pourcentage d'adsorption apparaît avec l'augmentation de la température de recuit. Un simple recuit à 350°C conduit à une adsorption de 18% de l'acétone au bout de 3h, alors que des recuits à 500°C et 750°C conduisent à une adsorption de 22% et 34% respectivement. L'adsorption de l'acétone sur la

surface du ZnO est connue et dépend de la morphologie de la surface, ainsi que de la quantité et de la disponibilité des sites réactifs à la surface. La création théorique de pores avec l'élévation de la température du post recuit va ainsi permettre d'augmenter la surface « active »^[59] et donc possiblement d'améliorer la dépollution par adsorption. Dans une étude précédente menée au laboratoire^[60], l'augmentation de la surface spécifique grâce à une nanostructure hiérarchique de ZnO avait également conduit à une amélioration de l'adsorption et de la détection de l'acétone. Bien que l'augmentation de la structure poreuse avec la température ne soit pas prouvée, dû aux caractères ponctuels des pores, cette hypothèse semble cohérente avec les résultats obtenus. De plus, l'augmentation de la marge d'erreur avec le recuit peut également s'expliquer par le caractère ponctuel des pores. Il est également possible que les nouveaux niveaux intermédiaires créés puissent interagir avec les électrons de l'acétone et donc favoriser l'adsorption. A la suite de premiers résultats discutés dans la partie III.3.6.2, seule l'efficacité de ZnO-A-350 a été évaluée. Les résultats montrent ici que ZnO-A-350 se situe entre ZnO-N-500 et ZnO-N-350. Ainsi, la quantité de pores et le type de liaison créés par le traitement thermique semblent être les paramètres influençant le plus les mécanismes d'adsorption de l'acétone.

En conclusion, l'augmentation du nombre de pores et du nombre de liaisons O–C–O dans la structure de ZnO-N avec la température du traitement thermique semble favoriser l'adsorption de l'acétone. Dans le cas où le mécanisme d'adsorption serait dépendant de ces niveaux intermédiaires dans la bande gap, il est important de garder à l'esprit qu'une tendance inverse serait théoriquement attendue pour un gaz oxydant. C'est pourquoi, malgré une meilleure efficacité du ZnO ayant subi un recuit à 750°C, l'échantillon ayant subi un recuit à 500°C ou à 350°C semble être une meilleure option afin de pouvoir traiter l'ensemble des différents types de polluants générés par une route. De plus, une trop grande capacité d'adsorption peut nuire à l'effet photocatalytique car l'adsorption d'une trop grande quantité de polluants pourrait empêcher celle de l'eau et celle de l'oxygène nécessaires à la création de radicaux libres. En effet, le polluant viendrait s'adsorber et former une monocouche à la surface du ZnO empêchant ainsi le contact entre le ZnO et l'air (H₂O, O₂). C'est pourquoi une étude des propriétés photocatalytiques des nanofils de ZnO:C sera réalisée par la suite.

III.3.6.2 Photocatalyse sous lumière UV

Les premiers essais de photocatalyse ont révélé une faible tenue dans le temps des échantillons de *ZnO-N-750*, qui se voyaient attaqués par l'acétone et ses sous-produits ou encore par des mécanismes de photo-corrosion (Figure III-29). Par choix, en raison des contraintes de temps, l'investigation sur cette attaque de l'échantillon n'a pas été conduite et seuls les résultats de *ZnO-N-350* et *ZnO-N-500* seront présentés. Toutefois, l'étude de la photo-corrosion du chapitre V tend à prouver que les effets observés sont majoritairement dus à l'acétone et ses sous-produits. Devant la plus faible résistance des échantillons post recuit à 500°C (Figure III-29), les essais ont ensuite été uniquement conduits avec *ZnO-A-350*. Contrairement à la partie précédente, les résultats de dépollution par photocatalyse ont été suivis par FT-IR afin d'étudier la disparition et la minéralisation de l'acétone. Pour ce faire, deux bandes ont été suivies : (1) une bande à 2970 cm^{-1} correspondant aux liaisons C–H ($\text{C}_{sp^3}\text{-H}$) et où apparaissent des sous-produits et (2) une bande à 1435 cm^{-1} correspondant aux groupements CH_3 ($\text{CH}_3=\text{CO}$).

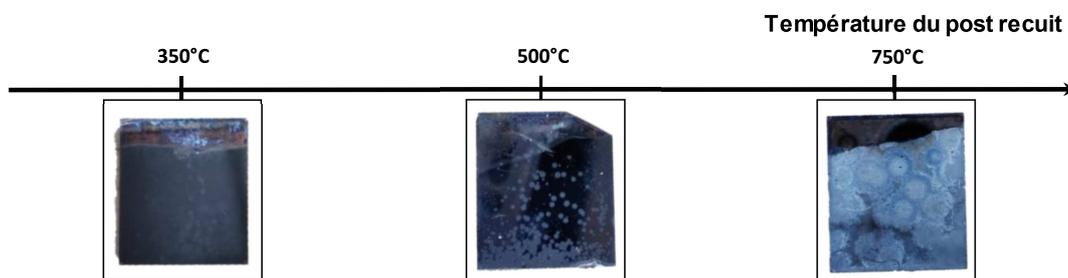


Figure III-29. Photos des échantillons *ZnO-N-350*, *ZnO-N-500* et *ZnO-N-750* après utilisation pour la dépollution de l'acétone par photocatalyse.

L'analyse des taux de dépollution mesurés par FT-IR à 1435 cm^{-1} a révélé une valeur ajoutée du ZnO où des taux de dégradation de $39 \pm 3\%$, $41 \pm 2\%$, $40 \pm 4\%$ et $23 \pm 6\%$ pour *ZnO-N-350*, *ZnO-N-500*, *ZnO-A-350* et la cellule seule sous UV ont été calculés (Figure III-30). L'influence du sel de zinc et de la température du post recuit semble très faible voire nulle. Les taux calculés à 2970 cm^{-1} sont, quant à eux, de $25 \pm 7\%$, $23 \pm 2\%$, $20 \pm 3\%$ et $9 \pm 7\%$ pour *ZnO-N-350*, *ZnO-N-500*, *ZnO-A-350* et la cellule seule sous UV. Ces résultats témoignent là encore d'une valeur ajoutée du ZnO et de l'absence de l'influence du sel de zinc ou de la température sur les résultats de dépollution.

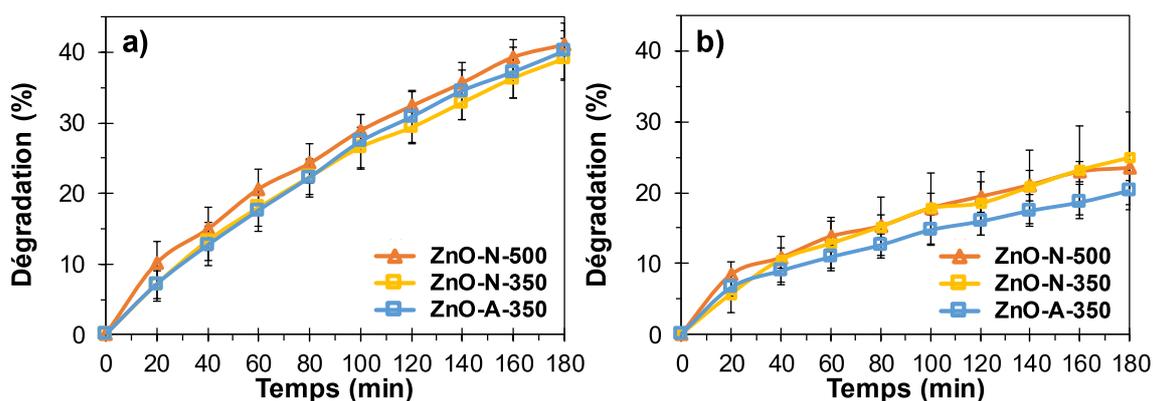


Figure III-30. Taux moyens de dégradation de l'acétone en fonction du temps, issus des mesures de FT-IR à 1435 cm^{-1} (a) et à 2970 cm^{-1} (b) lors des essais de photocatalyse avec les nanofils de ZnO synthétisés avec différents sels de zinc et post recuits à différentes températures (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 350 et 500°C ; Acétone = $20\text{ }\mu\text{L}$, $V_{\text{cellule}} = 132\text{ mL}$, $\lambda \sim 365\text{ nm}$).

La différence de taux de dégradation obtenue entre 1435 cm^{-1} et 2970 cm^{-1} provient de l'apparition de sous-produits dans la zone proche de 2970 cm^{-1} , comme déjà mentionné. En effet, avant d'être minéralisée, l'acétone va être dégradée en formate, puis en carbonate et d'autres intermédiaires, avant d'être convertie en CO_2 et H_2O [61]. L'apparition de CO_2 ($\sim 2360\text{ cm}^{-1}$) est bien observable sur les spectres bruts de FT-IR (Figure III-31).

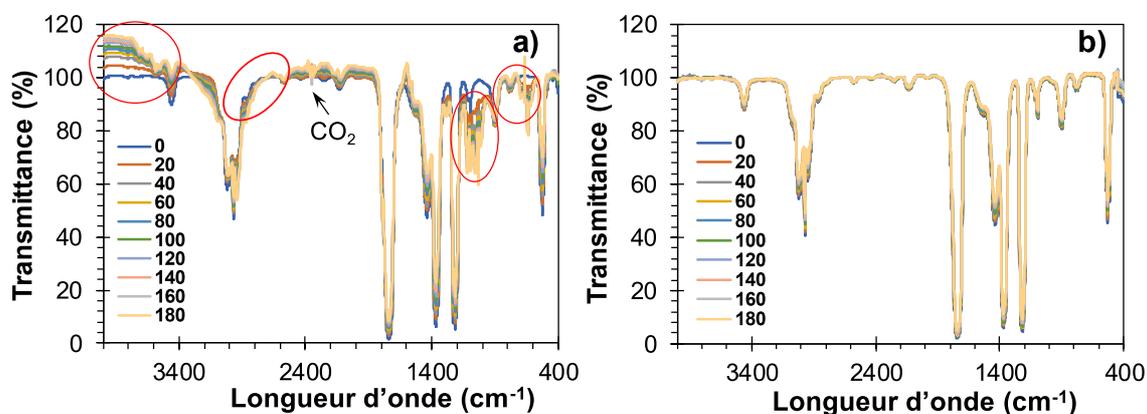


Figure III-31. Exemples de spectres FT-IR obtenus en présence de ZnO-A-350 lors des essais de dépollution de l'acétone par adsorption (a) et par photocatalyse (b) (Acétone = $20\text{ }\mu\text{L}$, $V_{\text{cellule}} = 132\text{ mL}$, $\lambda \sim 365\text{ nm}$).

Cela témoigne de la minéralisation d'une partie de l'acétone initialement introduite dans la cellule. D'autres bandes FT-IR de sous-produits sont également observables. A noter que la formation des sous-produits et du CO_2 , n'apparaissant pas sur les spectres FT-IR des essais d'adsorption, témoignent donc bien d'une dégradation par photocatalyse grâce aux

nanostructures de ZnO. Afin d'essayer de mieux suivre et comprendre la minéralisation de l'acétone, certains pics de sous-produits, cerclés en rouge sur la Figure III-31, ont été étudiés pour chaque échantillon. L'étude des sous-produits n'a pas révélé de résultats reproductibles ni de tendance particulière.

En conclusion, un effet dépolluant par adsorption et par photocatalyse de nos échantillons est bien mesurable mais non quantifiable dans ces conditions de mesure. Aucune influence du sel de zinc et de la température du post recuit ne semble observable.

III.3.7 Conclusion sur l'influence du sel de zinc utilisé et de la température du post recuit

Les conditions équimolaires de synthèse ont permis d'obtenir des nanofils de ZnO de façon homogène. Une influence du sel de zinc sur la morphologie a été observée. En effet, des nanofils plus longs et plus gros ont été obtenus avec de l'acétate de zinc au lieu du nitrate de zinc. La présence de pores a également été remarquée de façon ponctuelle avec l'augmentation de la température de recuit et avec l'utilisation de l'acétate de zinc. Cependant l'observation ponctuelle de ces défauts ne permet pas de conclure sur le dopage mais est un résultat prometteur. Toutefois, elle reste une explication possible à la nette amélioration des capacités d'adsorption de l'acétone sur le ZnO:C avec l'augmentation de la température du traitement thermique.

Les différentes méthodes de caractérisation semblent révéler : (1) un dopage au carbone via l'adsorption du formaldéhyde ; (2) un abaissement de la valeur de gap avec l'augmentation de la température du post recuit ; (3) un effet structurant et dopant de l'utilisation de l'acétate de zinc lors de la croissance hydrothermale. L'utilisation d'acétate semble donc permettre initialement un dopage plus conséquent ; (4) une intégration des espèces carbonées différentes en fonction de la nature de l'espèce et de la température du post recuit. En effet, comme l'annonce la théorie, des liaisons complexes sont formées majoritairement à hautes températures (750°C ici), alors que des substitutions du zinc par le carbone ont lieu à plus basses températures (350°C dans notre cas). Pour des températures à 400°C, la maille de ZnO pourra également être réduite par la présence d'espèces carbonées. Il est important de noter qu'aucune liaison C-Zn n'a été détectée.

L'utilisation de ces échantillons dopés est très prometteuse pour la dépollution de l'eau comme de l'air, où une dégradation totale de 30 mL de méthylorange à 10 μ M a été observée en moins de 3h, et où une adsorption de plus de 18% et une dégradation photocatalytique de plus de 39% ont été mesurées en 3h dans un réacteur de 132 mL pollué par 20 μ L d'acétone. De plus, une étude récente au laboratoire a également prouvé l'efficacité photocatalytique de *ZnO-N-350* pour la dépollution de vapeurs de toluène [62].

III.4 Conclusion générale du chapitre

En conclusion, grâce à l'étude du dopage au carbone, l'utilisation de différents ratios HMTA/sel de zinc a révélé un effet plus structurant que dopant. L'étude sur l'influence de la concentration en HMTA a ainsi permis de sélectionner un ratio optimal de 1/2 entre HMTA/sel de zinc pour la synthèse des nanofils de ZnO dans le reste de ce mémoire.

Ensuite, l'étude de l'influence de l'utilisation d'un sel de zinc carboné, l'acétate de zinc au lieu du nitrate de zinc, a permis d'obtenir une insertion initiale en espèces carbonées plus conséquente, ainsi que de meilleurs résultats de dépollution de MO en solution aqueuse pour *ZnO-A-350*. Les résultats de dépollution de l'air avec *ZnO-A-350*, quant à eux, se sont révélés être proches de ceux obtenus avec la série *ZnO-N*. L'utilisation d'acétate de zinc au lieu du nitrate de zinc pourra donc être conservée comme alternative au post recuit afin d'intégrer des espèces carbonées dans les nanofils de ZnO synthétisés sur les échantillons du génie civil. Des propositions d'insertions de l'acétate de zinc dans le ZnO sont présentées en annexe C ainsi que celles du formaldéhyde.

En effet, bien qu'augmenter la température du post recuit permette un abaissement du gap et une modification de l'intégration du carbone dans la maille de ZnO, l'intérêt de températures supérieures à 350°C semble minime comparé aux gains d'efficacité en photocatalyse et aux dommages que cela pourrait engendrer sur des matériaux du génie civil. De plus, ces échantillons (> 350°C) ont, par la suite, montré une mauvaise résistance pour la dépollution de l'acétone par photocatalyse. Ainsi, pour la poursuite des travaux sur les matériaux de construction, l'utilisation de nitrate de zinc ou d'acétate de zinc pourra être envisagée et seul un post recuit à 350°C sera sélectionné afin de limiter l'impact sur les substrats du génie civil.

III.5 Références

- [1] T. Xu *et al.*, "Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study", *Applied Catalysis B: Environmental*, **101** (2011) 382-387.
- [2] Q.P. Luo *et al.*, "Reduced Graphene Oxide-Hierarchical ZnO Hollow Sphere Composites with Enhanced Photocurrent and Photocatalytic Activity", *The Journal of Physical Chemistry C*, **116** (2012) 8111-8117.
- [3] H. Fan *et al.*, "ZnO-graphene composite for photocatalytic degradation of methylene blue dye", *Catalysis Communications*, **29** (2012) 29-34.
- [4] Y.C. Chen *et al.*, "ZnO - graphene composites as practical photocatalysts for gaseous acetaldehyde degradation and electrolytic water oxidation", *Applied Catalysis A: General*, **490** (2015) 1-9.
- [5] O. Bechambi *et al.*, "Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-Doped ZnO: Effect of operational parameters and photodegradation mechanism", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **32** (2015) 201-210.
- [6] X. Liu *et al.*, "Visible-light photoresponse in a hollow microtube-nanowire structure made of carbon-doped ZnO", *CrystEngComm*, **8** (2012) 2886-2890.
- [7] S. Akir *et al.*, "Facile synthesis of carbon-ZnO nanocomposite with enhanced visible light photocatalytic performance", *Applied Surface Science*, **400** (2017) 461-470.
- [8] P. Chakraborty *et al.*, "Nonenzymatic glucose sensing using carbon functionalized carbon doped ZnO nanorod arrays", *AIP Conference Proceedings*, **1942** (2018) 050074.
- [9] J. Xue *et al.*, "Facile synthesis of ZnO-C nanocomposites with enhanced photocatalytic activity", *New Journal of Chemistry*, **3** (2015) 1852-1857.
- [10] O. Haibo *et al.*, "Synthesis of carbon doped ZnO with a porous structure and its solar-light photocatalytic properties", *Materials Letters*, **111** (2013) 217-220.
- [11] J. Zhai *et al.*, "UV-illumination room-temperature gas sensing activity of carbon-doped ZnO microspheres", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **161** (2012) 292-297.
- [12] S. Liu *et al.*, "Improved visible-light photocatalytic activity of porous carbon self-doped ZnO nanosheet-assembled flowers", *CrystEngComm*, **13** (2011) 2533-2541.
- [13] L.C. Chen *et al.*, "Characterization and photoreactivity of N-, S-, and C- doped ZnO under UV and visible light illumination", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **199** (2008) 170-178.
- [14] M. Samadi *et al.*, "Synergism of oxygen vacancy and carbonaceous species on enhanced photocatalytic activity of electrospun ZnO-carbon nanofibers: Charge carrier scavengers mechanism", *Applied Catalysis A: General*, **466** (2013) 153-160.
- [15] S.T. Tan *et al.*, "p-type conduction in unintentional carbon-doped ZnO thin films", *Applied Physics Letters*, **91** (2007) 072101.
- [16] W. Jin *et al.*, "Adsorption behavior of formaldehyde on ZnO (10-10) surface: A first principles study", *Applied Surface Science*, **423** (2017) 451-456.
- [17] J.M. Vohs, "Conversion of methanol, formaldehyde and formic acid on the polar faces of zinc oxide", *Surface Science*, **176** (1986) 91-114.
- [18] S. Akhter *et al.*, "Decomposition of methanol, formaldehyde, and formic acid on nonpolar (1010), stepped (5051), and (0001) surfaces of zno by temperature-programmed decomposition", *Journal of Catalysis*, **85** (1984) 437-456.

- [19] J.F. Lei *et al.*, "Thermo-catalytic decomposition of formaldehyde: a novel approach to produce mesoporous ZnO for enhanced photocatalytic activities", *Nanotechnology*, **25** (2014) 1-9.
- [20] J. Kiss *et al.*, "Methanol synthesis on ZnO(0001). II. Structure, energetics, and vibrational signature of reaction intermediates", *The Journal of Chemical Physics*, **139** (2013) 044705.
- [21] L. Vayssieres, "Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions", *Advanced Materials*, **15** (2003) 464-466.
- [22] V. Strano *et al.*, "Double Role of HMTA in ZnO Nanorods Grown by Chemical Bath Deposition", *The Journal of Physical Chemistry C*, **118** (2014) 28189-28195.
- [23] S.F. Wang *et al.*, "Effects of Preparation Conditions of the Growth of ZnO Nanorods Arrays Using Aqueous Solution Method", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **5** (2008) 419-429.
- [24] M.C. Akgun *et al.*, "Hydrothermal zinc oxide nanowire growth using zinc acetate dihydrate salt", *Journal Materials Research*, **27** (2012) 1445-1451.
- [25] World Health Organisation, "Ammonia. International Programme on Chemical Safety", Rapport (1986).
- [26] K. Govender *et al.*, "Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution", *Journal of Materials Chemistry*, **14** (2004) 2575-2591.
- [27] E. Hosono *et al.*, "Growth of layered basic zinc acetate in methanolic solutions and its pyrolytic transformation into porous zinc oxide films", *Journal of Colloid and Interface Science*, **272** (2004) 391-398.
- [28] H. Morioka *et al.*, "Studies on layered basic zinc acetate", *Journal of Materials Science Letters*, **18** (1999) 995-998.
- [29] S. Cho *et al.*, "Carbon-doped ZnO nanostructures synthesized using vitamin C for visible light photocatalysis", *CrystEngComm*, **12** (2010) 3929-3935.
- [30] X. Zhou *et al.*, "Synthesis, characterization and its visible-light-induced photocatalytic property of carbon doped ZnO", *Materials Letters*, **63** (2009) 1747-1749.
- [31] T.E.P. Alves *et al.*, "Effect of particle shape and size on the morphology and optical properties of zinc oxide synthesized by the polyol method", *Materials and Design*, **146** (2018) 125-133.
- [32] I. Danilenko *et al.*, "Photocatalytic activity of ZnO nanopowders: the role of production techniques in the formation of structural defects", *Catalysis Today*, **328** (2019) 99-104.
- [33] S.M. Li *et al.*, "Acetone sensing of ZnO nanosheets synthesized using room-temperature precipitation", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **249** (2017) 611-623.
- [34] A.B. Djuricic *et al.*, "Defect emissions in ZnO nanostructures", *Nanotechnology*, **18** (2007) 1-8.
- [35] D. Li *et al.*, "Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods", *Applied Physics Letters*, **85** (2004) 1601-1603.
- [36] E. Kowsari *et al.*, "Synthesis of rose-like ZnO hierarchical nanostructures in the presence of ionic liquid/Mg²⁺ for air purification and their shape-dependent photodegradation of SO₂, NO_x and CO", *Applied Catalysis A: General*, **475** (2014) 325-334.
- [37] L.E. Greene *et al.*, "Low-Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays", *Angewandte Chemie*, **115** (2003) 3031-3034.
- [38] C. Chevalier-César *et al.*, "Effect of the growth time and annealing on the structural defect concentration of hydrothermally grown ZnO nanowires", *AIMS Materials Science*, **3** (2016) 562-572.

- [39] N.R. Yogamalar *et al.*, "Tuning the aspect ratio of hydrothermally grown ZnO by choice of precursor", *Journal of Solid State Chemistry*, **184** (2011) 12-20.
- [40] Y. Zheng *et al.*, "Luminescence and Photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: correlation between structure and property", *Inorganic Chemistry*, **46** (2007) 6675-6682.
- [41] P. Zhang *et al.*, "Pt/ZnO@C Nanocable with Dual-Enhanced Photocatalytic Performance and Superior Photostability", *Langmuir*, **33** (2017) 4452-4460.
- [42] Z.A. Abdelouhab *et al.*, "Effects of precursors and caustic bases on structural and vibrational properties of ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal method", *Solid State Sciences*, **89** (2019) 93-99.
- [43] M. Sanati *et al.*, "DRIFT study of the oxidation and ammoxidation of toluene over a TiO₂(B)-supported vanadia catalyst", *Journal of Molecular Catalysis*, **81** (1993) 51-62.
- [44] M. Zhang *et al.*, "Superhydrophobic cotton textile with robust composite film and flame retardancy", *Royal Society of Chemistry*, **83** (2015) 67780-67786.
- [45] Y. Zhang *et al.*, "Converting layered zinc acetate nanobelts to one-dimensional structured ZnO Nanoparticle aggregates and their photocatalytic activity", *Nanoscale Research Letters*, **3** (2008) 201.
- [46] L. Wu *et al.*, "Synthesis of ZnO nanorod and the annealing effect on its photoluminescence property", *Optical materials*, **28** (2006) 418-422.
- [47] S.B. Khan *et al.*, "Low-temperature growth of ZnO nanoparticles : Photocatalyst and acetone sensor", *Talanta*, **85** (2011) 943-949.
- [48] Y. Guo *et al.*, "Uniform Carbon-Coated ZnO Nanorods : Microwave-Assisted Preparation, Cytotoxicity, and Photocatalytic Activity", *Langmuir*, **25** (2009) 4678-4684.
- [49] K.H. Tam *et al.*, "Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method", *Journal of Physical Chemistry B*, **110** (2006) 20865-20871.
- [50] K.P. Sapkota *et al.*, "Solar-Light-Driven Efficient ZnO-Single-Walled Carbon Nanotube Photocatalyst for the Degradation of a Persistent Water Pollutant Organic Dye", *Catalyst*, **9** (2019) 1-14.
- [51] J. Zhang *et al.*, "ZnO-carbon nanofibers for stable, high response, and selective H₂S sensors", *Nanotechnology*, **29** (2018) 275501-275511.
- [52] X. Duan *et al.*, "Crystallography facet tailoring of carbon doped ZnO nanorods via selective etching", *Applied Surface Science*, **406** (2017) 186-191.
- [53] O. Akhavan *et al.*, "Functionalized carbon nanotubes in ZnO thin films for photoinactivation of bacteria", *Materials Chemistry and Physics*, **130** (2011) 598-602.
- [54] W. Wang *et al.*, "Enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro/mesoporous TiO₂-graphene composites for photodegradation of acetone in air", *Applied Catalysis B : Environmental*, **119-120** (2012) 109-116.
- [55] O. Akhavan, "Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol", *Carbon*, **49** (2011) 11-18.
- [56] Y. He *et al.*, "The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions", *Ultrasonics sonochemistry*, **18** (2011) 974-980.
- [57] Y. Zhang *et al.*, "Enhanced photocatalytic activity of iron doped zinc oxide nanowires for water decontamination", *Surface & Coatings Technology*, **217** (2017) 119-123.
- [58] S.J. Lee *et al.*, "ZnO supported Au/Pd bimetallic nanocomposites for plasmon improved photocatalytic activity for methylene blue degradation under visible light irradiation", *Applied Surface Science*, **496** (2019) 143665.

- [59] D. An *et al.*, "Synthesis of porous ZnO structure for gas sensor and photocatalytic applications", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **447** (2014) 81-87.
- [60] M. Capochichi-Gnambodoe *et al.*, "A comparative study of the gas sensing properties of hierarchical ZnO nanostructures", *Physica Status Solidi (c)*, **13** (2016) 1-5.
- [61] L. Wan *et al.*, "Facile synthesis of ZnO/Zn₂TiO₄ core/shell nanowires for photocatalytic oxidation of acetone", *Journal of Hazardous Materials*, **184** (2010) 864-868.
- [62] A. Fathy *et al.*, "Continuous Monitoring of Air Purification: A Study on Volatile Organic Compounds in a Gas Cell", *Sensors*, **20** (2020) 1-11.

Chapitre IV. Surface dépolluante du génie civil : étude à l'échelle du laboratoire

A l'heure actuelle, l'intégration de nanoparticules libres via une incorporation directe dans la formulation des peintures, des bétons et des ciments, ou via une application d'une couche de surface sont les techniques les plus utilisées et étudiées dans la littérature afin de développer des surfaces dépolluantes du génie civil ^[1-3]. Certains murs dépolluants sont même d'ores et déjà testés dans certaines agglomérations ^[4]. Toutefois, la méthode d'incorporation directe conduit à l'enrobage d'une partie du photocatalyseur par le liant et donc une non-exposition à la pollution, soit à un mauvais ratio entre matière utile à la dépollution et matière première utilisée ^[5]. En plus d'offrir un meilleur ratio, l'application en surface, grâce à l'aspect rugueux des surfaces des matériaux du génie civil, va permettre d'avoir une surface active beaucoup plus importante que par incorporation. L'utilisation majoritaire de particules libres, sans croissance directe sur les matériaux pour réaliser une couche superficielle pourrait en revanche augmenter le risque de libération de nanoparticules dans l'environnement. C'est pourquoi, l'utilisation de la synthèse hydrothermale en croissance directe afin de solidement fixer des nanofils de ZnO à la surface des matériaux du génie civil semble une solution plus pérenne pour le développement d'infrastructures routières dépolluantes. Cependant, comme la littérature l'a déjà prouvé, un changement de substrat peut conduire à une modification de morphologie et/ou de propriétés des nanostructures de ZnO ^[6-8]. En effet, l'état de surface et la nature chimique du substrat peuvent modifier les cinétiques et les mécanismes de croissance. Il est donc primordial d'adapter et de vérifier le caractère universel de la synthèse hydrothermale pour des substrats non idéaux du génie civil. Les études sur l'utilisation du ZnO au lieu du TiO₂ pour les surfaces dépolluantes du génie civil étant limitées, sûrement en raison du retard du temps d'hydratation des ciments via la modification des mécanismes en présence de ZnO dans la masse ^[9], il est également essentiel de vérifier l'efficacité de ce remplacement.

Dans ce chapitre, deux substrats ont été choisis afin de tester la faisabilité de la synthèse sur les matériaux de génie civil. L'un correspond à un échantillon de carrelage pour le sol gris (2,5 × 2,5 × 0,5 cm) présentant une surface plutôt plane, se rapprochant des surfaces modèles

telles que le silicium ou le verre. L'autre correspond à un échantillon de béton rouge (2,5 × 2,5 × 0,7 cm), dont la surface est beaucoup plus rugueuse et poreuse. L'adaptation et l'optimisation de la méthode hydrothermale pour la synthèse de nanofils de ZnO sur ces matériaux seront vérifiées (cf. § II.1.2) (Figure IV-1) [10-12]. Pour ce faire, des images MEB, des mesures de gap, des spectres par diffractométrie de rayons X (DRX) et des essais de dépollution par photocatalyse dans l'eau et dans l'air ont été effectués. La durabilité de ces matériaux, l'optimisation du temps de synthèse, l'évaluation de la capacité photocatalytique sous lumière solaire, les essais de dopage au fer et au carbone ainsi que la réutilisation de la solution de croissance seront également présentés. Les échantillons de carrelage et béton seront nommés respectivement « C » et « B » pour faciliter la distinction. Après cette première partie nominale suivront les études sur le temps de synthèse - l'utilisation d'acétate de zinc (A) - l'utilisation de fer (Fe) - l'âge du bain.

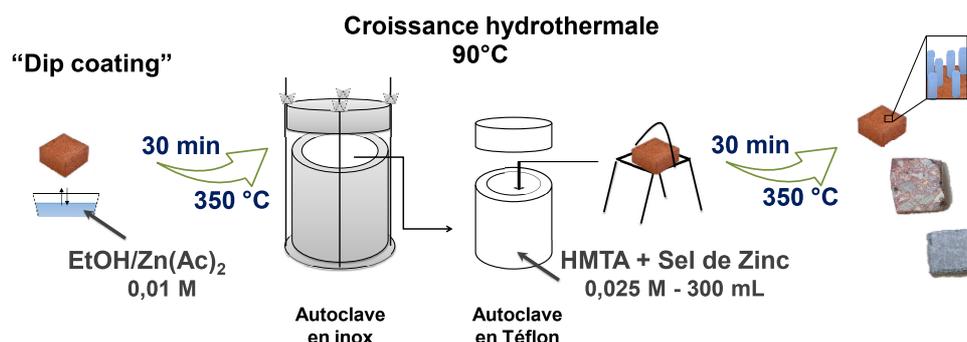


Figure IV-1. Schéma de la synthèse hydrothermale sur les matériaux du génie civil.

IV.1 Vérification de l'universalité de la méthode de synthèse hydrothermale

Dans cette partie, le caractère universel de la synthèse hydrothermale sera investigué via la réalisation de synthèses sur substrats non idéaux tels que des bétons et des carrelages commerciaux. Le but de cette partie étant de vérifier que la surface chaotique et la nature chimique des substrats n'empêchent pas le dépôt de la couche de germe et la croissance hydrothermale de se faire correctement. Une étude systématique par MEB et UV-Visible a été réalisée afin de prouver que des nanostructures de ZnO étaient bien synthétisées en surface des matériaux de construction. Contrairement au chapitre précédent, aucune mesure PL n'a pu être menée ici dû à l'absence de surface suffisamment réfléchissante qui empêche une acquisition avec signal PL suffisant. Après caractérisation microstructurale et optique, une

évaluation des performances dépolluantes de l'air et de l'eau de ces matériaux innovants a eu lieu.

IV.1.1 Caractérisation des nanostructures obtenues

Après la synthèse hydrothermale, un blanchissement des matériaux du génie civil est observé (Figure IV-2). Ce léger blanchissement de surface peut être dû aux phénomènes de diffusion de la lumière dans les nanostructures de ZnO.

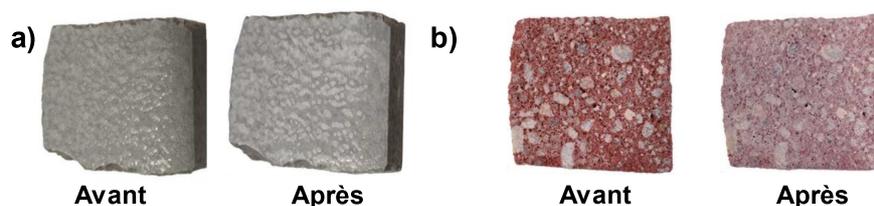


Figure IV-2. Photos de carrelage (a) et de béton (b) avant et après synthèse hydrothermale ^[11].

La caractérisation MEB a permis de confirmer la présence de nanostructures sur les différents substrats et ce, quel que soit leur rugosité et leur nature. La croissance sur les carrelages gris relativement lisses a conduit à l'obtention de nanofils répartis de façon homogène avec un diamètre proche de celui obtenu sur le silicium (Si) : 56 ± 17 nm sur le carrelage pour 51 ± 7 nm sur Si (Figure IV-3). De manière ponctuelle, il est parfois possible d'observer des nanotiges de l'ordre de 80 à 100 nm parmi les nanofils.

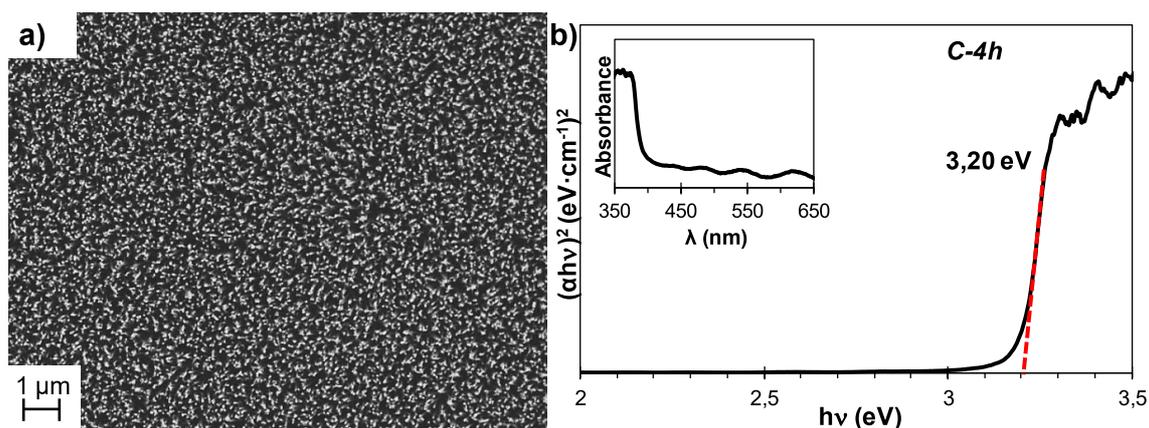


Figure IV-3. Image MEB (a) et spectre d'absorbance UV-Visible transformé par le modèle de Tauc-Lorentz (b) de C-4h (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 350°C) ^[11].

Aucune mesure par vue transversale n'a pu être réalisée sur ce type d'échantillon en raison de l'impossibilité de faire un clivage sur celui-ci. Cependant, en comparant les diamètres obtenus sur Si et en utilisant la méthode de mesure de M. Erfan ^[13,14], il est possible d'émettre l'hypothèse que la longueur des nanofils sur les carrelages est proche de celle obtenue sur le silicium et est de l'ordre de 1794 à 1930 μm . La bonne homogénéité des nanofils sur les carrelages a également été confirmée par mesures d'absorbance UV-Visible où un signal reproductible a été observé sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Grâce au modèle de Tauc-Lorentz et ces mesures, la valeur de la bande gap est estimée à $3,20 \pm 0,03$ eV contre $3,23 \pm 0,03$ eV sur Si. La synthèse hydrothermale sur des supports comme les carrelages, en plus d'avoir permis d'obtenir des nanofils et des valeurs du gap proches de celles sur les siliciums, a aussi prouvé une excellente reproductibilité sur l'ensemble de la surface d'un même échantillon mais également d'un échantillon de carrelage à un autre.

Dans le cas des bétons, la morphologie des nanostructures semble légèrement dépendre du support (morphologie et nature) et conduire à la formation de nanotiges de façon relativement homogène au vu de la surface chaotique des bétons (Figure IV-4).

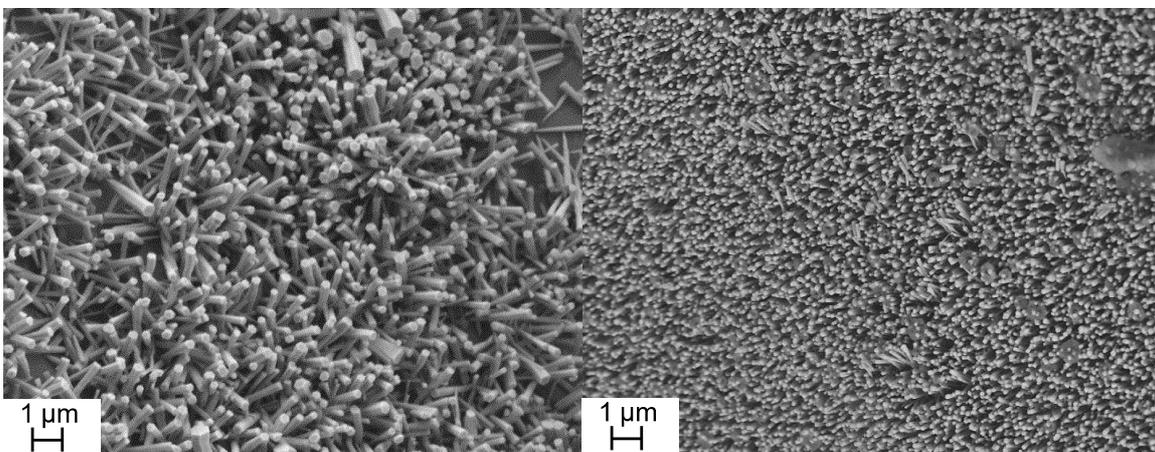


Figure IV-4. Images MEB des nanotiges de ZnO sur différents échantillons B-4h et à différents endroits (0,025 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 350°C) ^[11].

En effet, contrairement au substrat de silicium et au carrelage où des petits diamètres homogènes ont été mesurés, des diamètres de 100 à 400 nm ont été observés sur la surface du béton (Figure IV-4). Comme le schématise la Figure IV-5, une gêne stérique pourrait être responsable de la fusion de nanofils et donc de diamètres variés et plus gros.

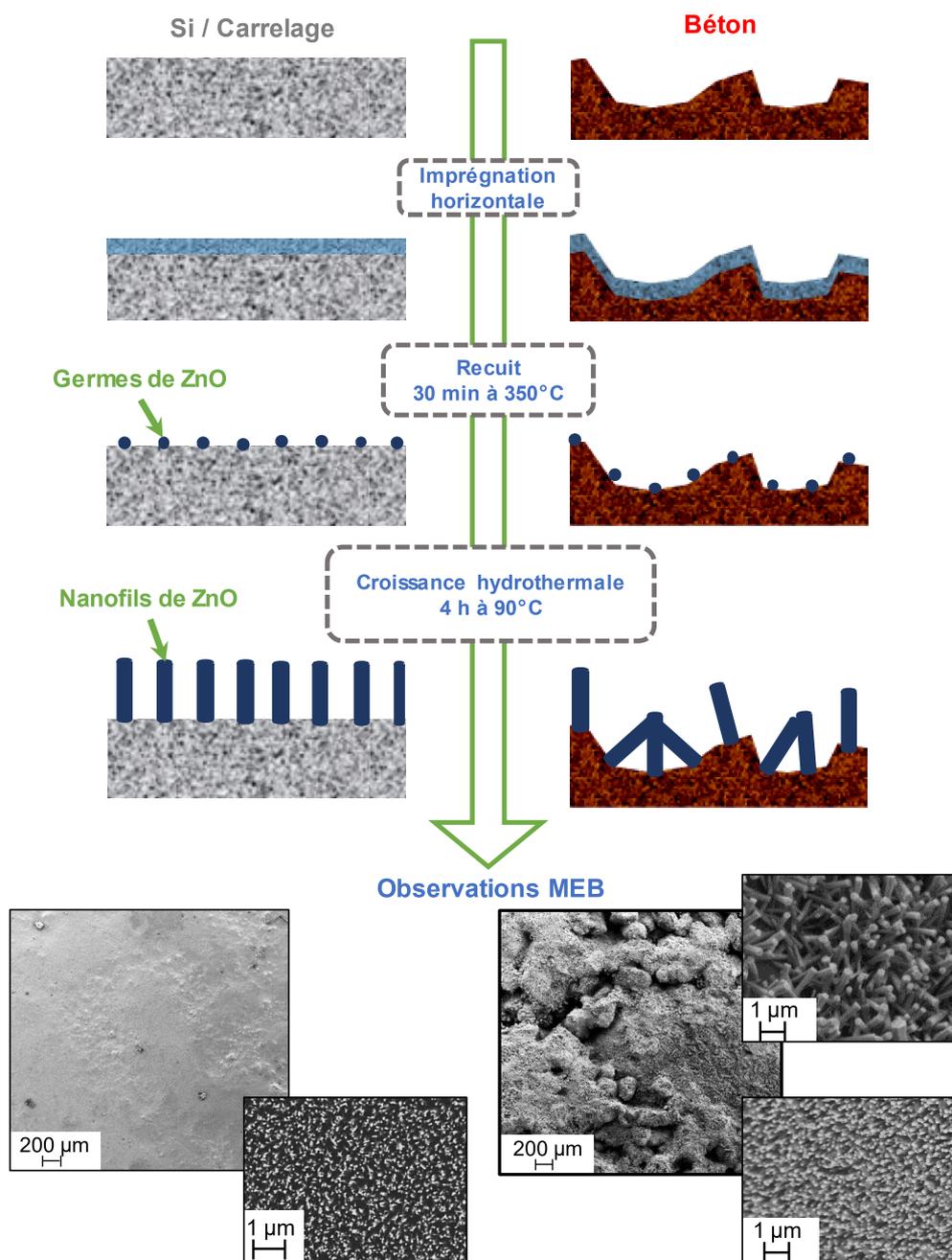


Figure IV-5. Schéma de la croissance hydrothermale des nanofils de ZnO sur les différents substrats étudiés et images MEB après synthèse hydrothermale.

De manière ponctuelle, d'autres nanostructures non homogènes et variées ressemblant à des nanofeuilles, des nanofleurs, des agrégats et/ou des nanobâtonnets en plus de celles des nanotiges ont été observées comme illustrées sur la Figure IV-6.

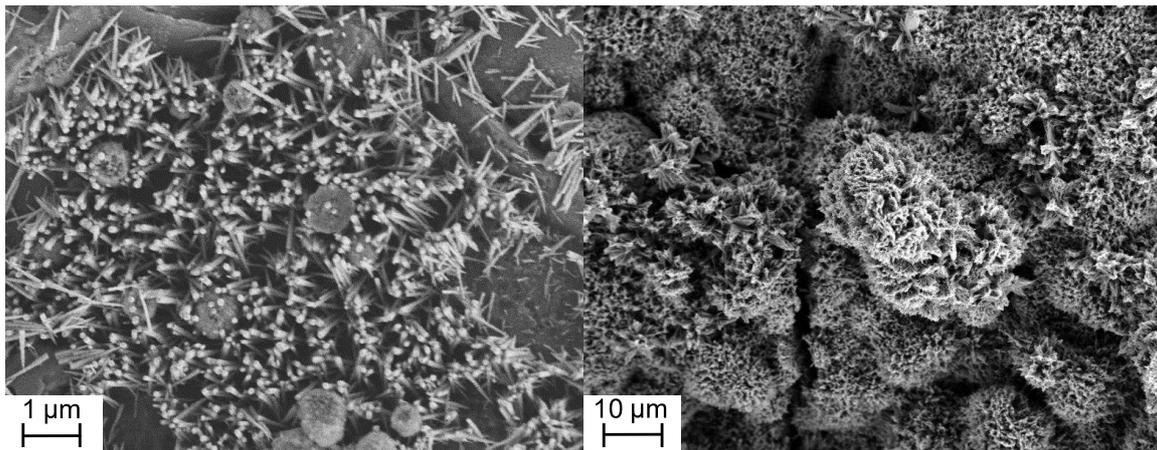


Figure IV-6. Images MEB des nanostructures de ZnO sur différents échantillons B-4h et à différents endroits (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 350°C).

La présence de nanostructures variées peut être due à la composition chimique locale. Cependant, cette hypothèse ne peut être en aucun cas vérifiée à ce stade et ne le sera pas dans cette étude. La présence d'agrégats et de nanobâtonnets peut, quant à elle, être due à la fusion de nanofils lors de la croissance hydrothermale. L'aspect varié et aléatoire des nanostructures de ZnO a conduit à une légère perturbation du signal sur le spectre UV-Visible (Figure IV-7). Toutefois, une valeur du gap homogène de $3,18 \pm 0,04$ eV a tout de même pu être estimée sur l'ensemble des surfaces de béton. Pour cette surface chaotique, la synthèse hydrothermale a également montré sa bonne reproductibilité et son efficacité à synthétiser des nanostructures de ZnO sur n'importe quel type de substrat.

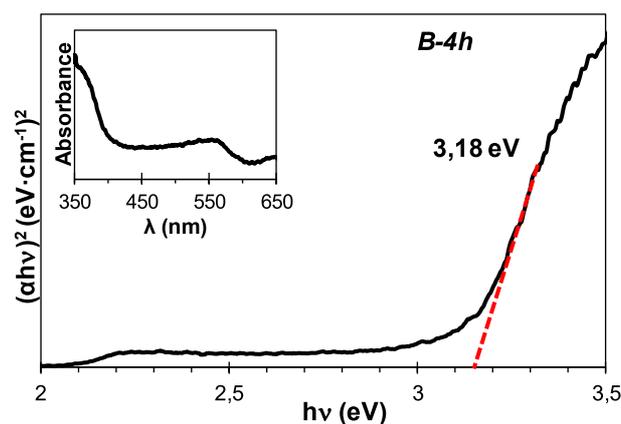


Figure IV-7. Spectre d'absorbance UV-Visible transformé par le modèle de Tauc-Lorentz de B-4h (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 350°C) ^[11].

En conclusion à cette étape de l'étude, la synthèse hydrothermale semble universelle pour n'importe quel type de support. Cependant la taille et l'homogénéité des nanostructures semblent légèrement affectées par le type de surface, aussi bien sa nature que sa morphologie (rugosité et porosité).

IV.1.2 Evaluation des capacités dépolluantes

Après caractérisation, l'efficacité à dépolluer de ces nouveaux matériaux a été étudiée dans l'eau et dans l'air afin de s'assurer de leur capacité à gérer les polluants liquides et gazeux émis lors du trafic routier et de leur pertinence à répondre à la pollution des sols et des eaux par lixiviation des routes les jours de pluie. L'évaluation de la capacité dépolluante des matériaux sera testée de la même manière que présentée dans le chapitre II.4.1.1 et telle que décrite dans les travaux précédents ^[15-17].

IV.1.2.1 Tests d'efficacité photocatalytique pour la dépollution de l'eau

Dans cette étude, 30 mL de bleu de méthylène (MB), d'acide red 14 (AR14) et de méthylorange (MO) (10 μ M) ont servi pour l'évaluation des capacités dépolluantes des échantillons de béton ou de carrelage sous lumière UV (~ 10 cm de la source). L'efficacité photocatalytique a été mesurée et calculée toutes les 15 minutes conformément au protocole décrit dans le chapitre II (§ II.4.1.1). Ainsi, plusieurs cycles de dépollution ont pu être conduits. Le cycle nommé 1, dans le reste de cette étude, correspond à la moyenne de deux ou trois essais avec régénération thermique (30 min à 350°C) entre les expériences. La régénération thermique a pour but d'améliorer et de régénérer les propriétés photocatalytiques des nanofils de ZnO pour correspondre à une première utilisation de l'échantillon. Concernant l'obtention des autres cycles (2 à 5), les essais ont été exécutés successivement sans traitement thermique et sont donc le résultat d'une seule expérimentation de dépollution.

Comme le montrent les spectres d'absorbance du milieu pollué en fonction du temps (Figure IV-8(a) à (f)), une baisse d'intensité apparaît progressivement avec le temps d'exposition sous lumière UV en présence de nos matériaux innovants. L'efficacité à dépolluer de ces nouveaux matériaux est ainsi prouvée.

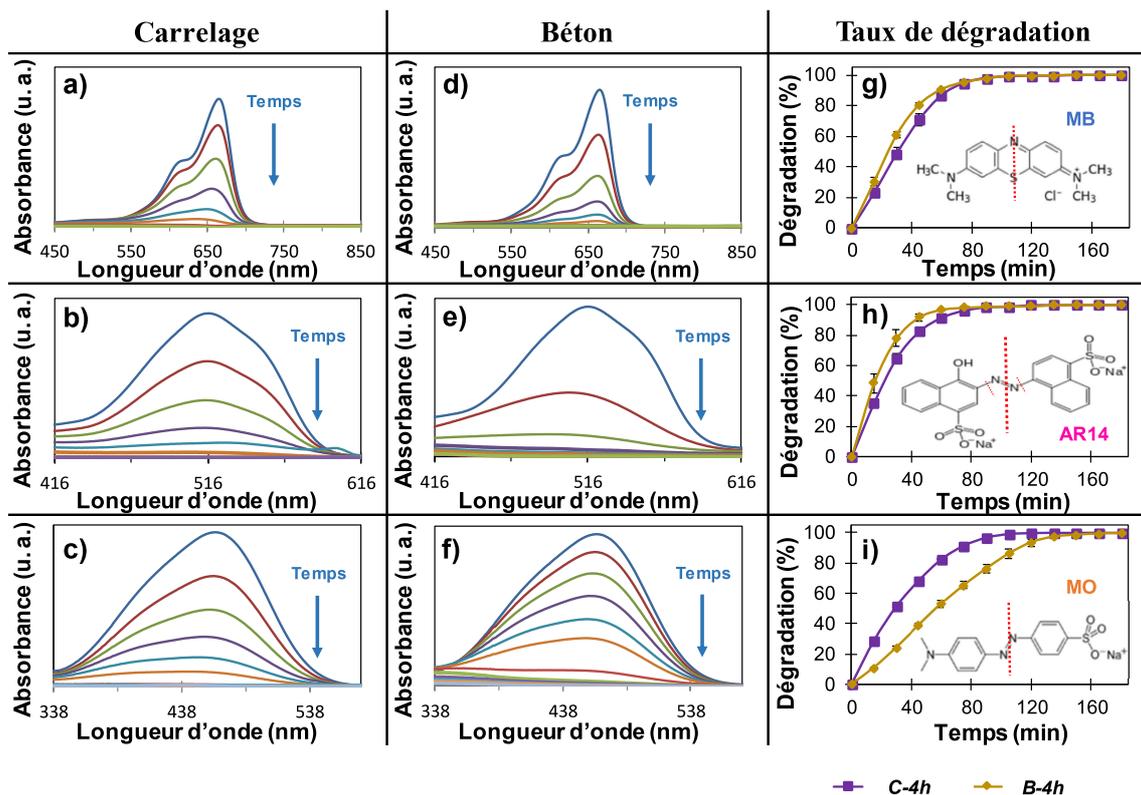


Figure IV-8. Spectres d'absorbance UV-Visible en fonction du temps d'illumination sous lumière UV en présence de C-4h ou B-4h pour la dégradation par photocatalyse du MB (a)(d), de l'AR14 (b)(e) et du MO (c)(f) et taux de dégradation en fonction du temps pour chaque colorant (g)(h)(i). ([polluant] = 10 μ M, V = 30 mL agité, λ ~ 365 nm) ^[11].

Une dégradation totale de l'AR14 et du MB est obtenue en environ ~ 105 minutes contre 3 heures avec des ZnO-NFs sur substrat de silicium dans les mêmes conditions (Figure IV-8(g) et (h)) ^[15,16]. Cette différence est naturellement due à une taille plus grande fournie par les dimensions de découpe du substrat (6,25 cm² vs 1,95 cm²) mais aussi par l'aspect non lisse fournissant plus de surface effective par cm². Il est également possible que la surface rugueuse et poreuse de ces matériaux favorise la diffusion des polluants vers la surface du ZnO grâce à des micro-turbulences proches des NFs en régime dynamique. En améliorant ainsi le transfert de masse des polluants vers les nanofils, l'efficacité photocatalytique est donc également améliorée. Dans cette étude, MO, le colorant le plus difficile à dégrader dû à sa composition chimique, sa grande stabilité et sa résistance à la lumière ^[15,18,19], est dégradé en seulement 120 minutes avec le carrelage contre 150 minutes avec le béton. A titre d'exemple, 3,5 mL d'une solution de MO à 6 $\times 10^{-5}$ M sous lumière UV sont dégradés à 100% en 15 min en présence de 1 mg/mL de particules de TiO₂ (P25) de l'ordre du nm dopé à l'argent ou de 1

mg/mL d'un polymère conducteur sous forme de nanotiges de l'ordre du μm [19]. Une solution de MO (20 ppm, $30 \pm 3^\circ\text{C}$) est dégradée à $\sim 40\%$, 31% et 23% par les faces $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$, $\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ et $\text{ZnO}(000\bar{1})\text{-O}$ de $0,2 \text{ g/L}$ cristaux de ZnO ($5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$) sous lumière UV ($\sim 365 \text{ nm}$, 20 mW/cm^2) et en présence d'oxygène ($\sim 0,25 \text{ mL/min}$) au bout de 150 minutes [20].

Il est intéressant de noter que contrairement aux résultats des deux autres colorants le carrelage dégrade plus rapidement le MO que le béton. Une explication possible de cette inversion de comportement est que la dégradation photocatalytique du MO serait plus dépendante de la qualité des nanostructures de ZnO que de leur quantité. En effet Kislov *et al.*, en étudiant la dégradation du MO par photocatalyse sur différentes faces du ZnO sous forme de nanoparticules [20], ont prouvé que les faces non polaires du ZnO étaient plus actives que les faces polaires. Or comme l'ont révélé les images MEB, les carrelages semblent posséder un plus grand nombre de nanofils avec un meilleur ratio surface/volume que les bétons, soit un plus grand nombre de faces $\{01\bar{1}0\}$ non polaires que de faces $\{0001\}$ polaires [21]. A l'inverse du MO, le MB est quant à lui mieux dégradé par les faces polaires du ZnO [22]. Il est donc possible de penser que l'AR14 puisse pareillement être mieux dégradé par ces mêmes faces, ce qui pourrait expliquer l'inversion de comportement.

Il est également plausible que la nature chimique des bétons soit la cause de cette inversion de cinétique. Pour la plupart, les bétons se composent de porphyre et de feldspath contenant des ions K^+ , Na^+ et Ca^{2+} [23]. Il est reconnu que ces ions sont capables de réagir avec les fonctions sulfonates présentes dans l'AR14 et le MO et ainsi favoriser leur adsorption forte sur les bétons et les nanofils présents en surface. Cependant une forte adsorption peut nuire à la dépollution par photocatalyse en empêchant l'adsorption de l'eau et donc la formation des radicaux OH^\bullet et/ou en empêchant également la lumière d'être adsorbée [24]. Or ces radicaux sont les principaux oxydants pour la dégradation du MO [25], ce qui pourrait expliquer pourquoi le carrelage est meilleur que le béton dans ce cas. Toutefois, avec ce raisonnement, la même observation aurait dû être faite avec l'AR14 qui, étant donné sa composition chimique, devrait être en théorie deux fois plus adsorbé que le MO. Cependant il n'en est rien. En considérant que l'AR14 est relativement facile à dégrader, il peut être directement oxydé par les trous des paires électrons-trous [24,26], ou réduit par les électrons de cette même paire. Grâce à cette

décomposition directe, l'effet d'agrégation à la surface du polluant est moindre et laisse ainsi la possibilité que l'eau soit également adsorbée et puisse participer à la photocatalyse.

Malgré cette inversion de comportement en fonction du polluant, il est tout de même important de souligner l'efficacité et la pertinence de nos nouveaux matériaux pour dépolluer l'eau. De plus, au vu des écarts moyens présentés sur les courbes de cycle 1 de la Figure IV-8, ces matériaux innovants semblent permettre d'obtenir des résultats très reproductibles. Outre leur efficacité et leur reproductibilité, il est primordial de vérifier leur durabilité en vue d'une application dans la vie de tous les jours.

Afin d'étudier leur durabilité, 4 cycles de dépollution sans régénération entre les essais ont été menés pour chaque substrat et chaque polluant afin de simuler un vieillissement et une utilisation en conditions réelles une fois le pavé mis en place. Aucune perte d'efficacité des nanostructures de ZnO sur carrelage n'a été observée après 5 cycles de dépollution (Figure IV-9). Quel que soit le colorant et la durée de vie du carrelage, un taux de 100% a bien été obtenu après 3h d'illumination UV. Aucune perte d'efficacité des nanostructures de ZnO sur le béton pour la dégradation de l'AR14 et du MB n'a été observée. Cependant, contrairement au carrelage et à la dégradation des autres polluants, le béton a quant à lui présenté une baisse d'efficacité sur le 5^{ème} cycle de dégradation du MO où le taux de dégradation est passé de 99% à 86%. Afin de valider ce résultat, un sixième cycle a été réalisé et une baisse a encore été observée (~ 76%). Cette chute peut s'expliquer par l'accumulation progressive en surface de MO non dégradé rendant la formation de OH^\bullet plus difficile à chaque cycle. Il est également possible que cette baisse corresponde à la saturation progressive de nanostructures non éclairées lors des essais. Effectivement, en prenant en compte la surface chaotique et la présence de nombreux pores sur le béton, il est très plausible que certaines nanostructures soient ombragées et écrantées par la géométrie du béton ou par d'autres nanostructures. Ces nanostructures seront alors capables dans un premier temps de dépolluer par adsorption et non par photocatalyse, jusqu'à saturation dans un second temps où ils ne seront plus utiles à la dépollution. Toutefois malgré cette légère baisse, les capacités du béton décoré de ZnO restent tout de même très prometteuses. De plus, un essai arbitraire de dégradation du MB avec *B-4h* conservé sans aucune précaution particulière n'a révélé aucune baisse d'efficacité et ce même après plusieurs mois.

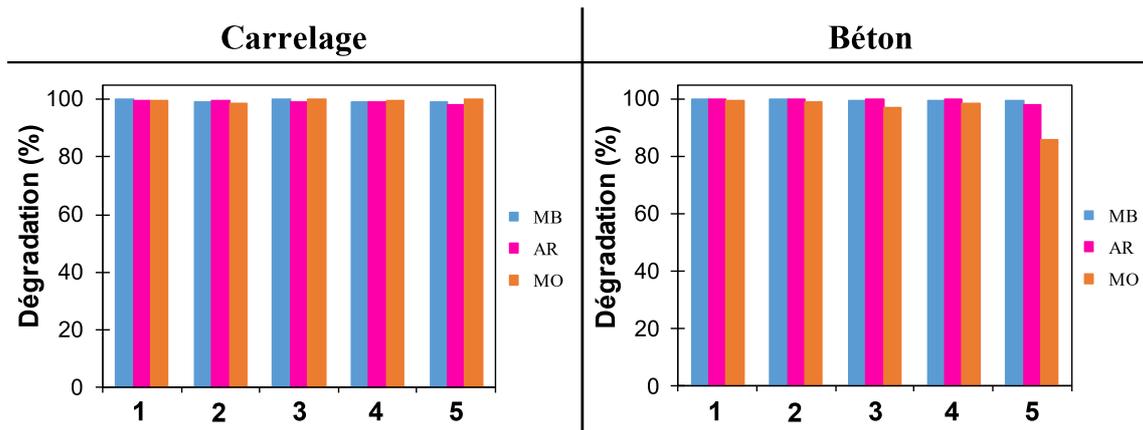


Figure IV-9. Taux de dégradation des 5 cycles de dégradation des différents polluants par photocatalyse après 3h d'illumination sous UV avec C-4h ou B-4h ([polluant] = 10 μ M, V = 30 mL agité, $\lambda \sim 365$ nm)^[11].

En conclusion, ces nouveaux matériaux dépolluants décorés de nanostructures de ZnO, synthétisées par croissance hydrothermale directe sur les matériaux du génie civil, fournissent une grande efficacité de dégradation des polluants dans l'eau sur plusieurs cycles sans avoir besoin de régénération.

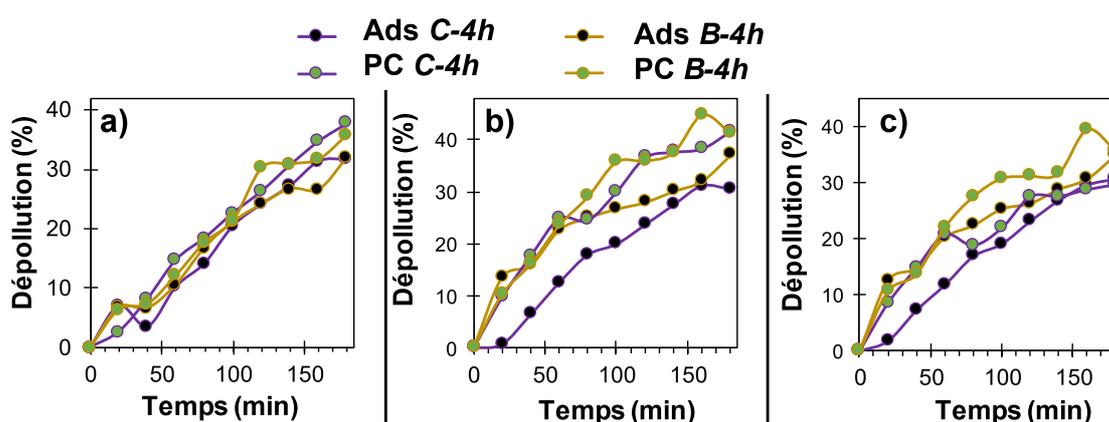
IV.1.2.2 Tests d'efficacité photocatalytique pour la dépollution de l'air

Les tests de dépollution de l'air par adsorption (Ads) et par photocatalyse (PC) ont été effectués de manière standard, tels que décrits dans le chapitre II.4.2.1. Les plus grandes dimensions des échantillons ont rendu leur placement plus difficile et plus aléatoire avec un rapport gaz/surface_{échantillon} faible comparé au substrat de Si. Un écart moyen d'environ 10 % a été obtenu rendant la quantification compliquée. Afin de faciliter la lecture des graphiques, aucun écart moyen ne sera présenté. Il sera donc essentiel de garder en mémoire qu'aucune quantification n'est possible et qu'à cette étape, l'objectif sera uniquement de prouver que ces matériaux sont capables de dépolluer l'air par photocatalyse et d'en déduire une tendance. L'analyse des taux de dépollution mesurés par absorbance UV-Visible a révélé une valeur ajoutée du ZnO où des taux d'adsorption de $32 \pm 3\%$, $35 \pm 5\%$ et $8 \pm 2\%$, pour C-4h, B-4h et la cellule seule, ont été calculés (Tableau IV-1). Une valeur ajoutée du ZnO a également été observée en dépollution par photocatalyse où des taux de $38 \pm 5\%$, $36 \pm 1\%$ et $24 \pm 3\%$ ont été obtenus pour C-4h, B-4h et la cellule seule sous UV. Dans ces conditions, la photocatalyse ne semble que très légèrement améliorer le taux de dépollution.

Tableau IV-1. Résumé des taux de dépollution de l'acétone avec ou sans échantillon C-4h et B-4h par adsorption dans le noir et photocatalyse sous lumière UV (20 μ L d'acétone dans une cellule FT-IR 132 mL).

% issu de	C-4h		B-4h		Cellule	
	Adsorption	Photocatalyse	Adsorption	Photocatalyse	Adsorption	Photocatalyse
UV-Visible	32 \pm 3%	38 \pm 5%	35 \pm 5%	36 \pm 1%	8 \pm 2%	24 \pm 3%
FT-IR 1435 cm^{-1}	30 \pm 9%	42 \pm 5%	37 \pm 5%	41 \pm 5%	12 \pm 3%	23 \pm 6%
FT-IR 2970 cm^{-1}	31 \pm 8%	30 \pm 5%	35 \pm 3%	36 \pm 4%	11 \pm 3%	9 \pm 7 %

L'analyse des taux de dépollution obtenus par mesures FT-IR (Tableau IV-1 et Figure IV-10(b) et (c)) a montré des résultats très similaires à ceux obtenus par mesure d'absorbance en termes d'ordre de grandeur. Il est cependant intéressant de noter que la tendance du graphique (b) est proche de celle du graphique (a), contrairement à l'allure du graphique (c) où une influence du substrat semble observable. La différence de comportement en fonction de la longueur d'onde suivie peut se justifier par des mécanismes d'adsorption et de dégradation différents et donc par le passage de sous-produits différents en fonction du substrat utilisé lors de la photocatalyse. Afin de valider et compléter ces résultats FT-IR, des mesures par chromatographie en phase gazeuse auraient été nécessaires pour suivre les sous-produits et leur minéralisation, mais n'ont pas pu être réalisées.



En analysant les spectres FT-IR bruts des zones concernées (Figure IV-11), il est en effet possible de voir que les liaisons n'évoluent pas de la même manière en fonction du substrat utilisé lors de la photocatalyse, notamment autour de la zone de 2970 cm^{-1} correspondant aux liaisons C–H (C_{sp^3} –H).

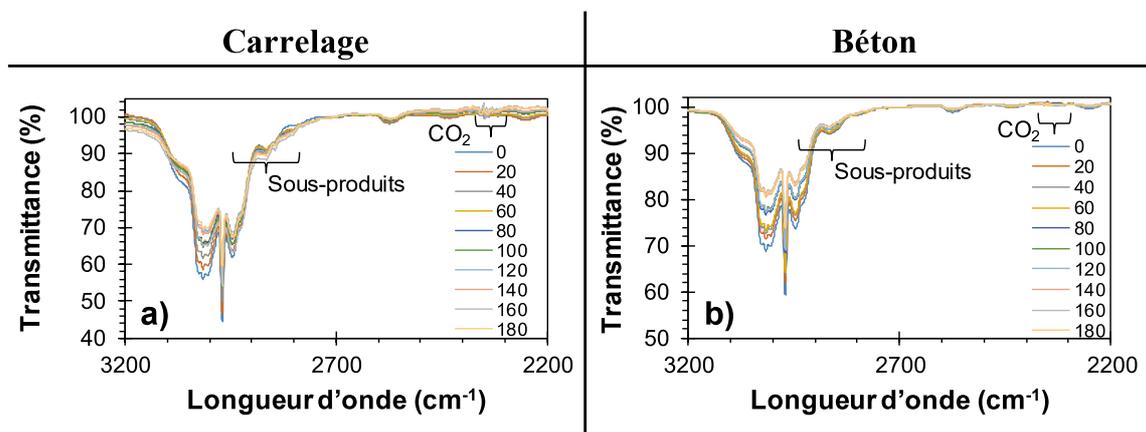


Figure IV-11. Spectres de transmittance du milieu lors des essais de dépollution de l'acétone dans l'air par photocatalyse en présence de C-4h (a) ou B-4h (b) ($20\ \mu\text{L}$ d'acétone dans une cellule FT-IR $132\ \text{mL}$).

Une première photodégradation de l'acétone en acétaldéhyde et formaldéhyde semble observable avec la présence de bandes faibles à 2843 , 2822 , et 2731 cm^{-1} [27] pour les deux substrats. Toutefois, les dégradations suivantes ne semblent pas se faire à la même vitesse ou dans les mêmes proportions. En effet, il est plus facile d'observer de faibles pics à 2801 cm^{-1} et 2703 cm^{-1} sur le substrat de carrelage que sur celui de béton. Ces pics peuvent correspondre à la formation d'acide acétique et d'acide formique par photodégradations successives [27]. De même la conversion des groupements acides en CO_2 ne semble pas suivre la même cinétique et les mêmes proportions. En effet, du CO_2 ($\sim 2360\text{ cm}^{-1}$) [28] ne semble pas être mesuré au même moment et dans les mêmes quantités. En considérant la tendance du béton à la carbonatation, il est possible que le CO_2 et les sous-produits soient directement transférés dans les pores externes de CaCO_3 solide du béton [29]. Il est donc possible que la minéralisation soit la même mais que le substrat conduise à une adsorption différente des sous-produits et du CO_2 . Il est effectivement très difficile d'observer ces espèces sur le spectre du béton qui est proche de celui mesuré pour l'adsorption. A noter que la formation des sous-produits et du CO_2 , n'apparaissant pas sur les spectres FT-IR des essais d'adsorption, témoigne donc bien d'une minéralisation par photocatalyse grâce aux nanostructures de ZnO (Figure IV-12).

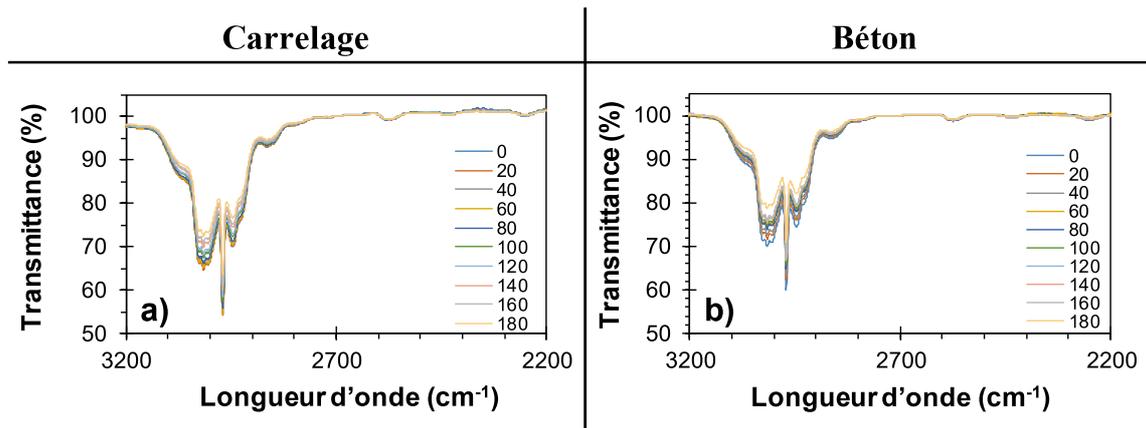


Figure IV-12. Spectres de transmittance du milieu lors des essais de dépollution de l'acétone dans l'air par adsorption en présence de C-4h (a) ou B-4h (b) (20 μ L d'acétone dans une cellule FT-IR 132 mL).

En conclusion, un effet dépolluant par adsorption et par photocatalyse de nos échantillons est bien mesurable mais non quantifiable dans ces conditions de mesure. Ces résultats sont très prometteurs pour l'avenir en vue d'essais en conditions « réelles » et à grande échelle dans Sense-City (UPE) après « scale-up » de la synthèse et de la dimension des échantillons.

IV.2 Optimisation du temps de synthèse

Dans le but de réduire le temps de synthèse et donc de faciliter la production de matériaux innovants et dépolluants pour le génie civil à grande échelle, une étude d'optimisation du temps de croissance a eu lieu.

De plus, comme déjà mentionné dans l'état de l'art, en augmentant le temps de croissance, les nanofils vont avoir tendance à être plus longs, voire également plus gros. Or, des nanofils trop longs ou trop gros peuvent conduire à des phénomènes d'écrantage et d'ombre empêchant ainsi l'éclaircissement de la totalité des nanofils (Figure IV-13). De trop longs nanofils vont aussi nécessiter de plus longs temps de diffusion des polluants afin qu'ils puissent arriver à la base des nanofils.

De surcroît, des nanofils trop gros vont gêner la diffusion des polluants de grande taille le long de ces nanofils. En pensant également à l'aspect applicatif des nanostructures, de trop longs nanofils pourront être plus sujets aux problèmes d'arrachement et de fragilisation.

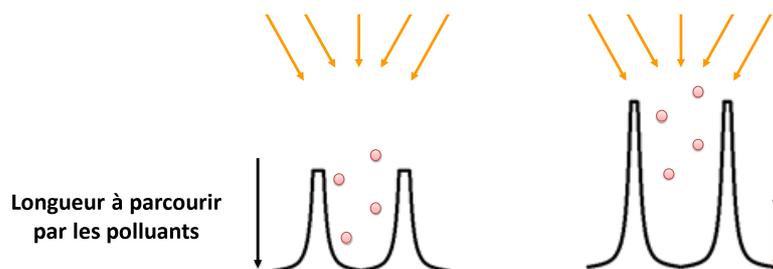


Figure IV-13. Schéma illustrant les possibles effets d'écrantage et les problèmes de diffusion liés à de trop longs nanofils.

À la suite des travaux menés en parallèle au laboratoire par le doctorant N. Martin, un temps maximum de 2h a été choisi afin de fixer une limite maximale de temps de croissance à ne pas dépasser et comparer à celle de 4 h habituelle. Les temps de synthèse qui seront présentés dans cette partie seront 1h30 et 2h ^[30].

Des nanofils avec un diamètre moyen de 63 ± 7 nm, 72 ± 10 nm et de 56 ± 17 nm ont été synthétisés sur des carrelages en 1h30, 2h et 4h, respectivement (Figure IV-14). Des diamètres très similaires ont été obtenus sur des substrats de silicium synthétisés pendant 1h30, 2h et 4h : de 73 ± 9 nm à 1h30, la valeur a diminué jusqu'à 51 ± 7 nm à 4h, en passant par 67 ± 9 nm à 2h de temps de synthèse. Contrairement à ce que nous avons pu lire dans certaines études sur l'influence du temps de croissance hydrothermale ^[31-33], la largeur des diamètres ne paraît pas ou peu impactée par la durée de la croissance hydrothermale sur le carrelage. Elle semble cependant affecter la densité des nanofils et conduire à des surfaces moins denses avec l'augmentation du temps de croissance. Une décroissance de 63 ± 7 à 31 ± 4 NFs/ μm^2 , en passant par 50 ± 5 NFs/ μm^2 , a été mesurée pour des synthèses d'une durée de 1h30, 4h et 2h, respectivement. Avec des plus longs temps de croissance, les nanofils devenant plus longs et moins verticaux, il est possible que certains NFs soient cachés, et donc non pris en compte lors de nos calculs de densité basés sur les images MEB. Demes *et al.* ^[34] reportent également qu'au-delà de 3h de croissance hydrothermale, une valeur maximale de longueur de NFs est mesurée en raison d'une déplétion du précurseur de zinc et que ce plateau n'est pas enregistré si la solution est rafraîchie toutes les 180 minutes. Par conséquent, il est possible d'émettre l'hypothèse que certains de nos nanofils continuent de croître alors que d'autres vont cesser de grandir et être progressivement cachés. Il est également plausible qu'augmenter le temps de synthèse conduise à l'effet nommé « Ostwald ripening » ^[35,36], ce qui expliquerait aussi les

résultats de densité observés. Toutefois, en considérant la nature de notre matériaux, l'impossibilité d'étudier les longueurs par méthode de vue transversale classique et les incertitudes sur les diamètres, aucune de ces hypothèses antagonistes ne pourra être vérifiée.

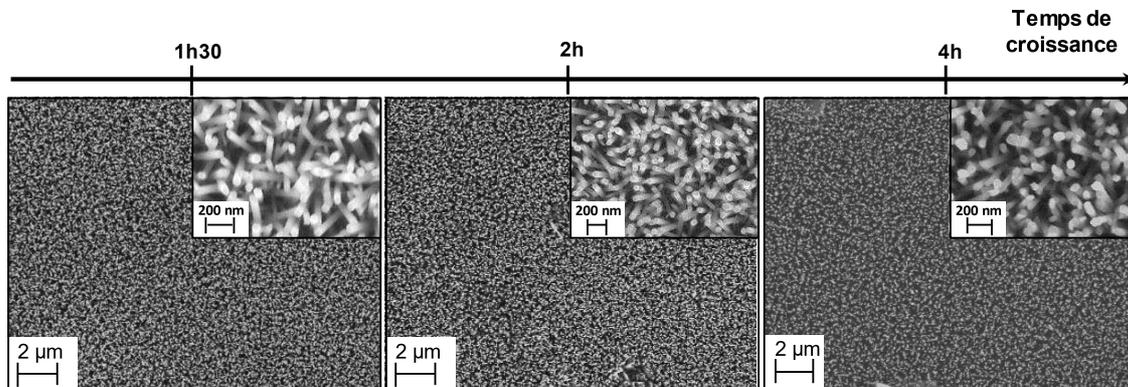


Figure IV-14. Images MEB des nanofils synthétisés sur les carrelages pendant 1h30, 2h et 4h (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à $90^\circ C$ et post recuit 30 min à $350^\circ C$) [12].

Comme on peut le voir sur la Figure IV-15(a), la mesure de diffractométrie de rayons X (DRX) montre trois pics différents aux valeurs de 2θ de $\sim 31,8^\circ$, $\sim 34,5^\circ$ et $\sim 36^\circ$ correspondant aux plans (100), (002) et (101) de la maille Wurzite du ZnO [36-39]. L'augmentation de l'intensité du pic (002) avec l'augmentation du temps de croissance atteste d'une croissance favorisée le long de l'axe c [38]. Ceci s'explique par une valeur minimale de l'énergie libre de surface pour (002) ($9,9 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-2}$) par rapport à celles pour (110) et (100) ($12,3$ et $20,9 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-2}$, respectivement) [36,40,41]. Toutefois, l'intensité des deux pics (110) et (100) semble également légèrement augmenter avec le temps de synthèse croissant et peut être le témoin d'une meilleure cristallinité mais aussi supposément d'une baisse de la verticalité des NFs vis-à-vis du substrat [39]. L'évolution des pics (002), (101) et (100) semble en accord avec les observations MEB et la littérature, où il fait état que les premières heures sont bénéfiques à la croissance radiale et axiale alors que les heures suivantes sont uniquement bénéfiques à la croissance axiale [39]. En conclusion, le carrelage ne semble pas influencer les mécanismes de croissance hydrothermale, ni conduire à l'apparition d'impuretés dans la maille de ZnO . En effet, aucun pic correspondant à une phase amorphe ou à des impuretés n'a été mesuré par DRX et ce même pour des temps de croissance de 1h30. Aucune influence sur la valeur de gap n'a été également mesurée avec un gap constant autour de $3,20 \text{ eV} \pm 0,03 \text{ eV}$ (Figure IV-15(b)).

Ce qui prouve l'efficacité de la synthèse hydrothermale malgré des temps de croissance faibles.

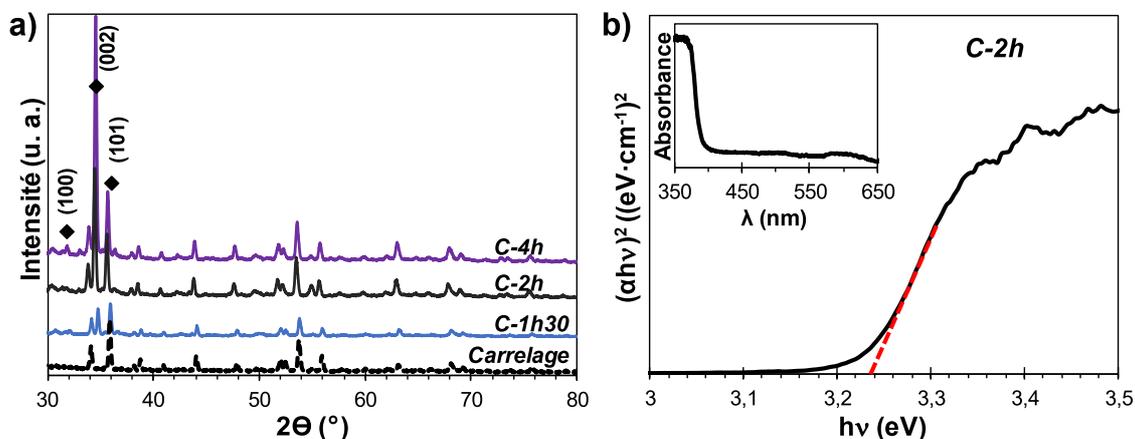


Figure IV-15. Mesures DRX des nanofils synthétisés sur les carrelages pendant 1h30, 2h et 4h (a) et spectre d'absorbance UV-Visible transformé par le modèle de Tauc-Lorentz de C-2h (b) (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à $90^\circ C$ et post recuit 30 min à $350^\circ C$) [12].

A l'inverse des carrelages, une forte influence du temps de croissance est mesurée sur les bétons (Figure IV-16). En effet, contrairement à la synthèse de 4h, un temps de croissance plus court ne conduit pas à la formation de nanofils et/ou de nanotiges de ZnO, qui sont les principales nanostructures synthétisées après 4h. Les synthèses de 1h30 et 2h conduisent principalement à la formation de nanofeuillets, de sphères creuses de nanofeuillets auto-assemblés, d'agrégats creux hiérarchiques et de nanofleurs.

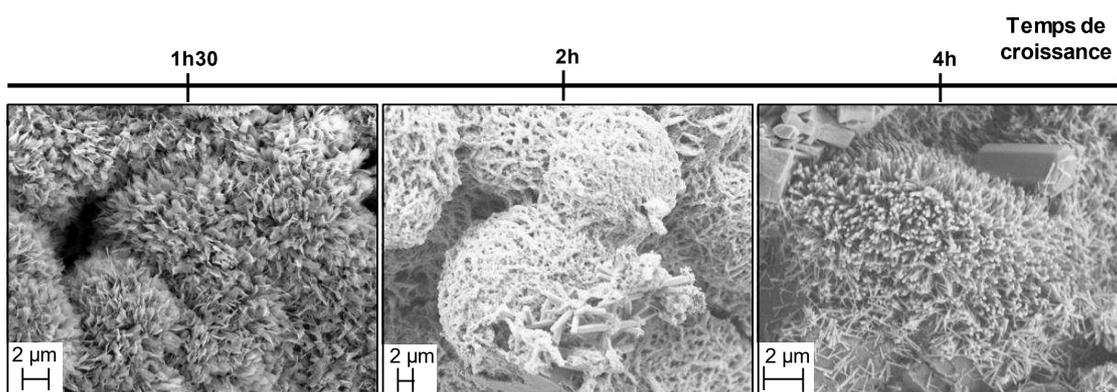


Figure IV-16. Images MEB des nanofils synthétisés sur les bétons pendant 1h30, 2h et 4h (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à $90^\circ C$ et post recuit 30 min à $350^\circ C$) [12].

A notre connaissance, la synthèse de telles nanostructures par voie hydrothermale utilisant du HMTA et du nitrate de zinc sans augmenter le pH ou sans utiliser un agent structurant n'est pas possible à moins que le substrat lui-même ne modifie et ne participe à la croissance des nanostructures de ZnO [42]. La littérature a effectivement déjà prouvé que le substrat pouvait impacter la morphologie, l'orientation, la densité et donc les propriétés des nanostructures [43]. C'est pourquoi, il est tout à fait cohérent d'attribuer ce changement de morphologie au substrat de béton. De plus, les échantillons de béton, en raison de leurs propriétés physico-chimiques, possèdent deux paramètres requis pour la croissance de ces nanostructures complexes par voie hydrothermale. Le premier est le pH basique qui permet la formation de nanofleurs [31,44]. Pour de fortes concentrations en OH⁻, la surface (001) de ZnO, correspondant à la surface avec Zn²⁺ en site tétraédrique, va favoriser la terminaison avec des ligands OH⁻ en solution, ce qui va ralentir la croissance selon la direction (002) et promouvoir la croissance dans les autres directions, comme (110), (101) et (100) [36,45]. Le second paramètre est la composition chimique du béton, qui va permettre la croissance de structures complexes à base de nanofeuillets. En effet, la formulation des bétons utilise l'ajout de certains adjuvants, comme le citrate de trisodium, afin de modifier les temps de prise [46-48]. Il est intéressant de noter que le citrate de trisodium est également utilisé dans la littérature comme agent structurant afin d'obtenir différentes nanostructures à base de nanofeuillets en jouant sur sa concentration dans la solution de croissance [49-51]. Les ions citrates, grâce à leurs fonctions –COO⁻ et –OH, vont s'adsorber préférentiellement sur la face positive Zn, empêchant ainsi la croissance le long de la direction [0001] [21,38,52-55], favorisant de ce fait la croissance en [2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0] et la formation de facettes {01 $\bar{1}$ 0} [21,56]. De manière ponctuelle, d'autres nanostructures complexes peuvent également être observées laissant ainsi suggérer que d'autres adjuvants utilisés dans la formulation du béton puissent agir comme agent structurant. Cependant, n'ayant aucune connaissance sur la formulation exacte du béton utilisé et n'ayant pas les moyens au laboratoire d'analyser sa composition chimique, aucun lien entre la morphologie et les adjuvants ne pourra être établi.

La composition chimique du béton, notamment la présence possible de citrate de trisodium, semble dans notre cas être un facteur majeur de la variation de morphologie observée avec la réduction du temps de croissance. De plus, nos observations MEB et DRX (Figure IV-16 et Figure IV-17(a)) semblent concorder avec celles de Kuo *et al.* [49], qui mesuraient l'influence du

temps de croissance et de la concentration en citrate de trisodium sur la morphologie des nanostructures de ZnO. Cette étude a révélé que des temps de croissance supérieurs à 2,5h conduisaient à la disparition progressive des nanostructures complexes à base de nanofeuillets pour laisser place à la formation de nanotiges et de nanofils. Malgré une augmentation de (002) et une baisse de (100) et (101), les nanofeuillets ne paraissent pas disparaître ici mais être progressivement couverts de nanofils et nanotiges. La formation de nanotiges/nanofils pour des temps longs pourrait être due à la diminution progressive de la concentration du citrate de trisodium avec le temps et l'éloignement de la surface du béton.

Il est intéressant de noter que les nanofils/nanotiges obtenus sont généralement plus gros que ceux sur les surfaces de carrelage. Cette observation est en adéquation avec la littérature [50,57] où l'obtention de nanofils/nanotiges plus petits et plus gros a eu lieu à faible concentration en citrate de trisodium. Ainsi, lorsque la distance entre la surface du béton et la croissance de ZnO est suffisante pour passer outre la présence locale d'adjuvants et/ou de pH basique, des nanofils vont pouvoir croître à la surface des autres nanostructures complexes de type nanofeuillets auto-assemblés. Cependant, cette hypothèse ne peut être en aucun cas validée de façon certaine dû à l'absence de caractérisation chimique des surfaces et à l'absence de mesure de gradient de pH en solution et en surface du béton.

L'étude de N. Martin semble prouver que l'utilisation du mode dynamique (forte turbulence, débit lent et/ou zone d'accumulation de solution) pourrait aussi conduire à la synthèse de diverses nanostructures d'oxyde de zinc par synthèse micro-fluidique sur substrat de Si. Il est important de garder à l'esprit que la microstructure complexe du béton est également responsable de nos résultats [30].

Une forte influence du temps de croissance sur les valeurs du gap a également été constatée. Des valeurs de gap de 3,11 eV, 3,13 eV et 3,17 eV ont été obtenues pour des synthèses de 1h30, 2h et 4h, respectivement (Figure IV-17(b)). Sur les substrats de béton, de courts temps de croissance permettent la formation de nanofeuillets et de nanofeuillets auto-assemblés, qui sont supposés contenir davantage de défauts, notamment en oxygène [58]. Ces défauts d'oxygène pourraient jouer un rôle clé dans la réduction de la bande interdite en agissant comme un niveau d'énergie donneur indirect en dessous de la bande de conduction, dont la bande d'énergie varie de 2,88 eV à 3,12 eV [8,51,56,59,60].

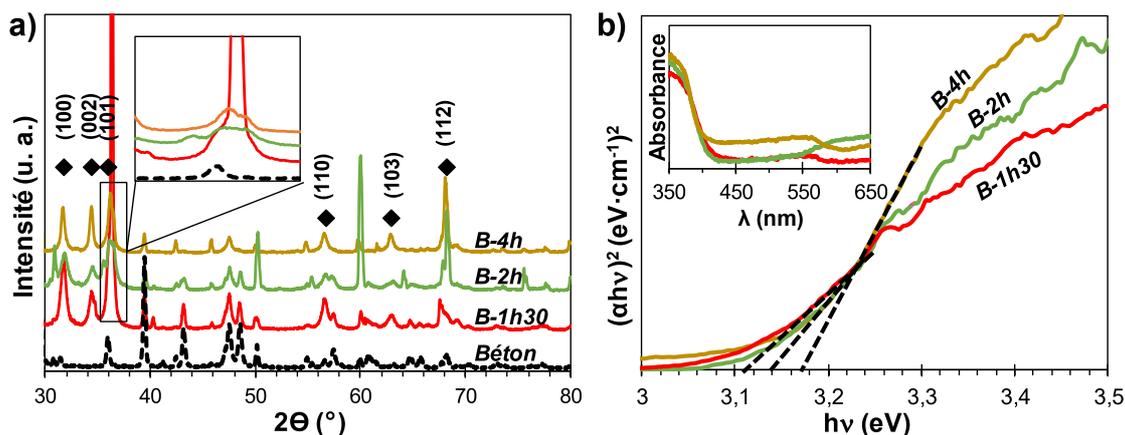


Figure IV-17. Mesures DRX (a) et spectres d'absorbance UV-Visible transformés par le modèle de Tauc-Lorentz (b) des nanofils synthétisés sur les bétons pendant 1h30, 2h et 4h (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à $90^\circ C$ et post recuit 30 min à $350^\circ C$)^[12].

Par souci de simplicité afin de restreindre le nombre d'heures d'essais d'optimisation, la dégradation de l'AR14 dans l'eau sera l'unique référence afin de sélectionner le temps de synthèse optimal. Comme le montre la Figure IV-18, un temps de synthèse de 2h sur le carrelage conduit à une meilleure activité photocatalytique qu'un temps de 1h30 ou de 4h. Avec des durées de synthèse longues, les NFs deviennent plus longs et ont donc une large surface active photocatalytique avec un bon rapport surface/volume mais en raison de leur grande taille, certains effets d'écrantage et problèmes de diffusion de la lumière peuvent apparaître pendant le processus de photocatalyse. Par conséquent, un temps de synthèse de 2h semble permettre d'obtenir un compromis entre ces effets antagonistes. C'est pourquoi un temps de synthèse de 2h sera sélectionné par la suite pour les synthèses sur les carrelages.

Pour les échantillons de béton, un temps de réaction plus court conduit à de meilleurs résultats de dégradation. En effet, de courts temps de croissance permettent de réduire l'empilement de multiples nanostructures de ZnO et donc les possibles effets d'écrantage de lumière, ce qui pourrait expliquer les résultats obtenus. De surcroît, les nanostructures auto-assemblées et complexes à base de nanofeuillets et nanofleurs, grâce à leur morphologie, permettent la multi-réflexion des photons et donc une meilleure pénétration et absorption de la lumière dans les nanostructures^[51]. Ces nanostructures sont également connues pour avoir un bon transfert de charge et sont supposées créer plus de radicaux hydroxyles, ce qui pourrait améliorer leur efficacité photocatalytique par rapport à d'autres nanostructures comme des

nanofils et des nanotiges hybrides [50, 57, 58]. De plus, les défauts d'oxygène, présents en forte concentration dans ces nanostructures, sont capables de séparer et de transférer les paires électrons-trous, réduisant ainsi le taux de recombinaison des paires électrons-trous et augmentant l'efficacité photocatalytique. Par conséquent, un temps de synthèse de 1h30 sera sélectionné par la suite pour les synthèses sur les bétons.

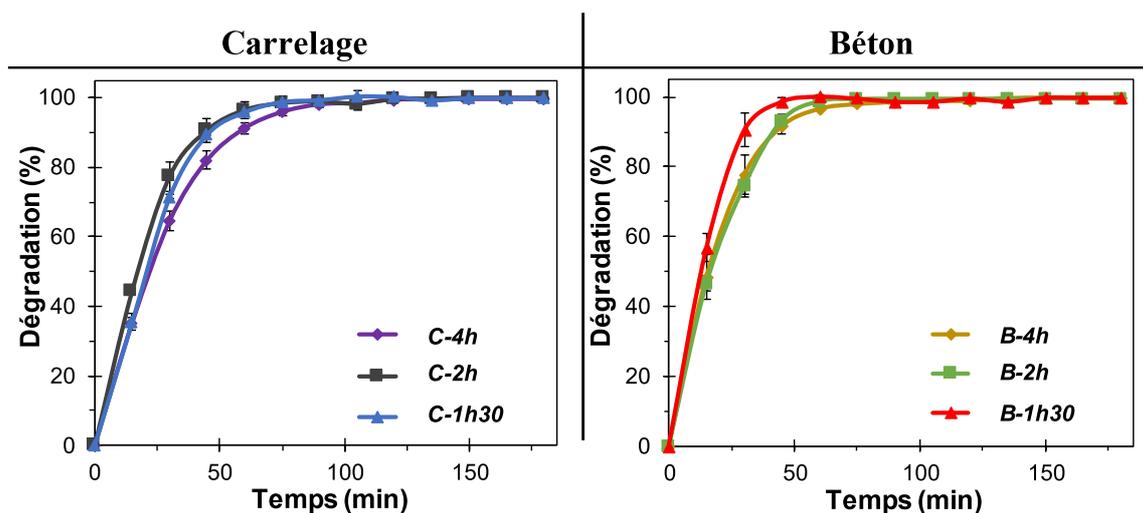


Figure IV-18. Taux de dégradation de l'AR14 par photocatalyse sous lumière UV en présence des carrelages ou des bétons recouverts de nanostructures de ZnO synthétisées à différents temps de croissance ([AR14] = 10 μ M, V = 30 mL agité, $\lambda \sim 365$ nm) [12].

En conclusion sur cette étude, un temps de synthèse de 2h sur les carrelages, dont le comportement se rapproche de celui des surfaces idéales de Silicium, est optimal et sera utilisé par la suite. La diminution du temps de croissance jusqu'à 1h30 pour les substrats de béton a permis d'obtenir les meilleurs résultats. L'étude de temps de synthèse inférieur à 1h30 pourrait permettre de déterminer la durée optimale de croissance des nanostructures de ZnO. Cependant ce point ne sera pas étudié ici. De plus les résultats de N. Martin sur les substrats de Si ont permis de conclure que des temps de 0,5h et 1h diminuaient l'efficacité photocatalytique des échantillons à cause d'une perte de surface utile due à des nanofils très courts [30]. Dans cette même thèse sont détaillés les mécanismes de dégradation et de minéralisation de MO, MB, AR14. Ces mécanismes ne sont pas présentés dans ce document mais reposent sur les mêmes hypothèses.

IV.3 Dépollution de l'eau sous lumière solaire naturelle

Les résultats précédents nous ont permis de sélectionner les optimums en termes de morphologie : surface utile et réduction des problèmes d'écrantage de lumière (cf. section ci-dessus). C'est pourquoi, nous pouvons faire l'hypothèse que, dans cette étude sous lumière solaire naturelle, seule la valeur du gap serait susceptible de modifier cette sélection en impactant l'activité photocatalytique de nos échantillons. Toutefois, les échantillons de carrelage ayant la même valeur de gap quelle que soit la durée de la synthèse, il est ainsi possible de supposer que *C-2h* soit également l'échantillon optimum sous lumière solaire. L'échantillon de béton optimal sous lumière UV est, quant à lui, celui qui présente la valeur de gap la plus faible. Cette plus faible valeur de gap augmente l'absorption naturelle des photons solaires et est donc censée améliorer l'efficacité de la photocatalyse. Par conséquent, l'échantillon *B-1h30* devrait également être optimal sous la lumière naturelle du soleil. En adéquation avec les résultats précédents d'optimisation de la durée de synthèse et avec notre raisonnement, les échantillons de *C-2h* et *B-1h30* ont donc été choisis pour cette étude.

Afin de vérifier la pertinence de nos nouveaux matériaux pour la dépollution sous lumière solaire naturelle, des essais de dégradation de MB, AR14 et MO ont été menés entre mai et juin 2019 à température ambiante (de 17°C à 28°C en France) sous irradiation solaire naturelle (de 1100 à 3400 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$). 30 mL de solution polluante à 10 μM avec et sans ZnO sont placés sous lumière solaire naturelle entre ~ 11h du matin et 15h de l'après-midi, une plage horaire communément utilisée dans la littérature pour des études similaires ^[61–63] afin d'avoir le meilleur ensoleillement possible. L'état de la dégradation de ces polluants a été suivi par des mesures d'absorbance UV-Visible toutes les 30 minutes, à la place de 15 minutes sous la lampe UV, en tenant compte de la plus faible cinétique de la photodégradation. Afin de s'assurer que les résultats de dégradation mesurés ne sont pas uniquement dus à des phénomènes d'adsorption, des essais de « dépollution » dans le noir ont été réalisés.

Aucune adsorption forte n'a été observée avec des taux inférieurs à 21% pour les trois colorants avec les deux types de substrats (Figure IV-19). Aucune photolyse sous rayonnement solaire n'a été enregistrée pour MO après 4h. Des taux de dégradation par photolyse de 17% pour AR14 et de 97% pour MB ont été obtenus après 4h. La forte photolyse du MB comparée

aux autres polluants peut être due aux différences d'énergie nécessaire pour casser les liaisons des polluants. En effet, la double liaison carbone-azote ($-N=C-$) et la liaison simple carbone-soufre ($-S-C-$), qui sont les sites les plus actifs pour une attaque oxydative du MB et du AR14, nécessitent moins d'énergie pour être rompue que la double liaison azotée ($-N=N-$) du MO et de l'AR14 ($E_{C-N} [3,03 \text{ eV}] < E_{N=N} [4,33 \text{ eV}]$)^[15].

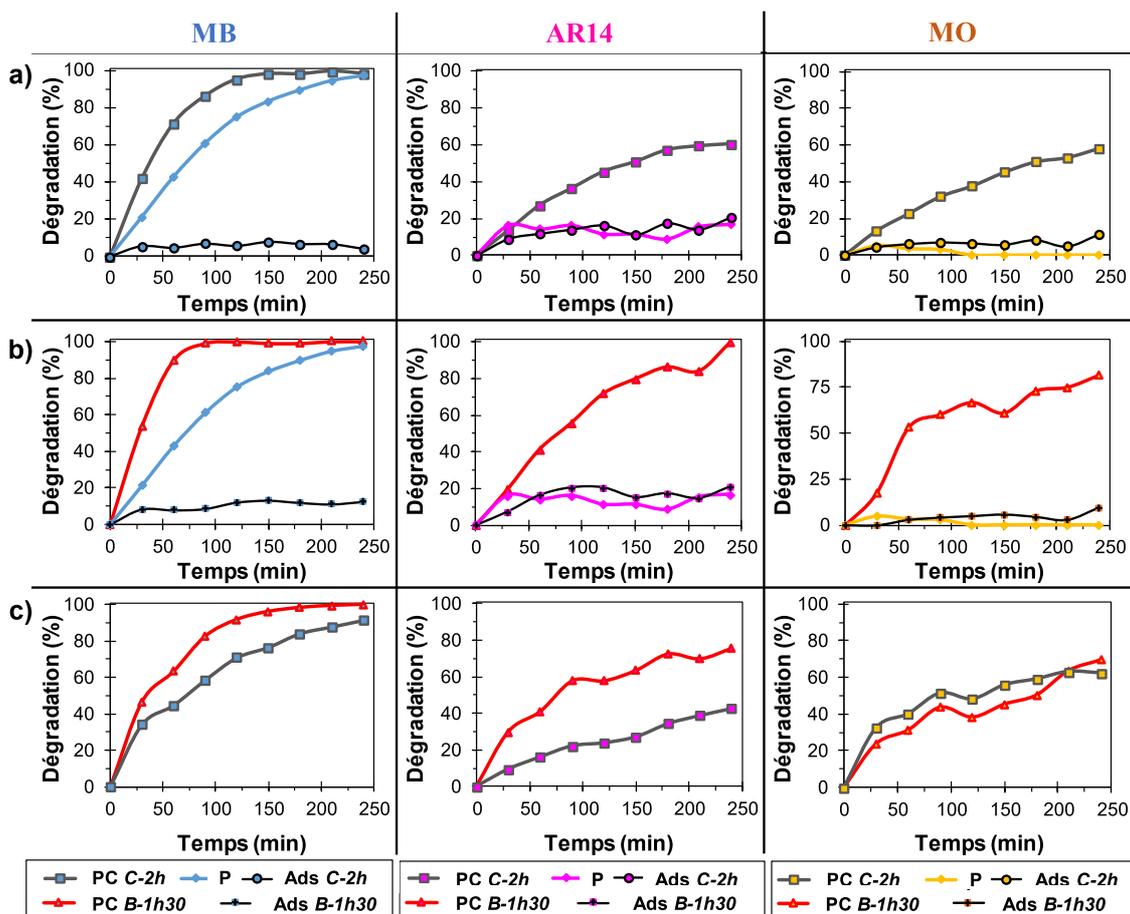


Figure IV-19. Taux d'adsorption (Ads), de photolyse (P) et de photocatalyse (PC) en présence de B-1h30 et C-2h sous lumière solaire naturelle de MB, AR14 et MO ([polluant] = 10 μM , V = 30 mL sans agitation) $I_{UV} \sim 2430 - 3400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (a); $I_{UV} \sim 2600 - 3200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (b); $I_{UV} \sim 1100 - 2230 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (c)^[12].

En comparant les résultats de photocatalyse en présence de ZnO et ceux de photolyse du MB, il est possible de noter une valeur ajoutée du ZnO permettant une dégradation plus rapide de MB, 100% en moins de 2h avec B-1h30 et 97% en environ 2h30 avec C-2h. Comme pour les résultats sous lampe UV, les échantillons de béton conduisent à une meilleure efficacité photocatalytique que ceux de carrelages. Ici, la différence d'efficacité semble même être amplifiée par les différents temps de croissance et la plage de longueurs d'onde différente de

l'irradiation solaire. La plus petite valeur de bande interdite de l'échantillon *B-1h30* (~ 3,11 eV) permet aux nanostructures complexes de ZnO d'absorber une fraction plus importante du rayonnement solaire que les nanofils sur carrelage (~ 3,20 eV). Par conséquent, l'échantillon *B-1h30* aura plus de paires électrons-trous photogénérées avec la même surface d'échantillon et produira plus de radicaux libres. La même tendance a été enregistrée avec le colorant AR14, qui est totalement éliminé de l'eau en 4h avec l'échantillon *B-1h30* alors qu'il n'est éliminé qu'à 60% avec l'échantillon *C-2h*.

Une tendance inverse sur la dégradation de MO (Figure IV-19(c)) a été observée lors de l'essai dans des conditions similaires entre le carrelage et le béton et est cohérente avec nos résultats sous la lumière UV. Cependant, cette fois-ci l'inversion est moins forte et l'échantillon *B-1h30* semblerait conduire à une meilleure dégradation que *C-2h* sur des temps plus longs (> 4h). Nous supposons que pour des plus longs temps, l'échantillon *B-1h30* offrira un meilleur taux de dégradation final. Les premières hypothèses concernant cette tendance d'inversion ne peuvent être vérifiées ici à cause des différences de temps de synthèse et de morphologie des nanostructures de ZnO. Néanmoins, nous continuons de penser que le béton est la cause de cette inversion. En effet, le MO est mieux photodégradé en pH acide ^[64], contrairement à AR14 et MB, qui nécessitent des pH neutre ou légèrement acide ^[26] et basique ^[62,65], respectivement. Ainsi, la présence possible d'un pH basique en surface pourrait influencer l'adsorption et le processus de dégradation. L'hypothèse d'une modification de l'efficacité photocatalytique en raison d'une augmentation drastique du pH due à la présence de ciment a en effet déjà été faite dans l'étude de M. Lackhoff où du TiO₂ et du ZnO introduits dans la formulation du ciment sont utilisés pour dépolluer de l'atrazine en milieu aqueux ^[9]. Néanmoins, les microstructures très denses de *B-1h30* semblent compenser cet effet.

En regardant l'efficacité à dégrader du méthylorange des deux matériaux de génie civil décorés avec du ZnO, entre les jours ensoleillés et les jours nuageux, les résultats laissent penser que ces nouveaux matériaux dépolluants pourraient être utilisés comme des matériaux du génie civil durables pour la dépollution de l'environnement par photocatalyse sous lumière naturelle sans aucun besoin particulier de modifier la surface. Néanmoins, le dopage des nanostructures en ZnO pourrait apporter une amélioration de l'efficacité photocatalytique, et donc, être un sujet de suivi intéressant.

A titre d'exemple uniquement, voici quelques résultats de dépollution de ces mêmes polluants sous lumière solaire ou uniquement visible que nous relevons de la littérature. Il est important de garder à l'esprit que ces résultats ne peuvent être directement comparés à nos résultats. Une efficacité de 70% de dégradation du MB (10 μM) est obtenue en 1h30 en présence de nanotiges de ZnO (surface d'échantillon de verre : 3 cm \times 1 cm) dans une cuvette de PMMA sous lumière visible issue d'un simulateur solaire (AM 1,5 G, 1 KW/m^2 ; SS1,6 KW, science tech, Canada) [59]. 10 mL de MB (10 μM) dans une cuvette de quartz contenant diverses morphologies de nanofeuillets sous lumière visible (4 \times 20 W) ont conduit à une dégradation maximale de 36,3% en 2 heures [51]. MO (10 ppm) sous lumière solaire (500 W, lampe Xe) en présence de 50 mg de ZnO et ZnO réduit en suspension a été dégradé à 35% et 87% [66]. 200 mL de MO (10 mg/L) contenant 0.05 g de nanoparticules de ZnO en suspension sous lumière solaire naturelle (Anhui Province, China, July 2010) sont totalement dégradés en 40 minutes [67].

IV.4 Essais de dopage au carbone et au fer

Dans le but d'étendre la gamme de lumière absorbée par les nanostructures de ZnO, deux dopages ont été investigués pour des échantillons de carrelage avec un temps de synthèse de 2h. Le choix de mener cette étude sur le carrelage uniquement s'est fait afin de simplifier celle-ci. En effet dans le cas du béton, la présence de liant chimique et d'un possible gradient de pH rendrait l'étude complexe et non représentative de tous les types de substrat.

IV.4.1 Le dopage au carbone

Le premier dopant utilisé est le carbone. Comme l'a montré l'étude du dopage au carbone dans le chapitre précédent, la présence de formaldéhyde, un sous-produit du HMTA, va permettre de doper en carbone les nanofils de ZnO par simple adsorption et intégration pendant la synthèse hydrothermale suivie d'un post recuit. En jouant sur la température de recuit, il a été prouvé qu'il était possible de favoriser et modifier le dopage. Cependant, dans le cas des matériaux du génie civil, des recuits à des températures supérieures à 350°C (Chapitre III) ne peuvent être envisagés. C'est pourquoi, une tentative d'optimisation du dopage au carbone par simple substitution du nitrate de zinc par de l'acétate de zinc a été

investiguée. En effet, comme l'a révélé le chapitre précédent, la présence de contre-ions acétate peut induire un dopage par adsorption et intégration de ces ions dans la structure du ZnO lors de la synthèse et du post recuit.

L'analyse par MEB de la surface des échantillons a également permis d'affirmer que le carrelage utilisé dans cette étude se comporte comme un substrat idéal et conduit à l'obtention de nanofils de diamètre similaire à ceux obtenus sur silicium pour une synthèse de 4h (Figure IV-20(a)). Un diamètre de 66 ± 8 nm a été mesuré pour les nanofils synthétisés pendant 2h sur le carrelage contre 65 ± 8 nm pour les nanofils synthétisés sur le silicium pendant 4h. Il est donc cohérent de penser que l'acétate de zinc conduise aussi à la formation de nanofils avec un diamètre homogène quel que soit le temps de synthèse (≤ 4 h). Cela témoigne là encore d'un possible effet structurant du HMTA et de l'acétate. En comparant les diamètres des nanofils synthétisés pendant 2h avec l'acétate vs ceux avec le nitrate sur les carrelages, une tendance inverse à celle sur les Si et à la littérature est observée. L'utilisation de nitrate semble ici conduire à l'obtention de nanofils plus gros pour la même durée de synthèse. Cependant au vu des écarts moyens, cette inversion de comportement n'est pas significative pour que l'on puisse valider le comportement de façon certaine.

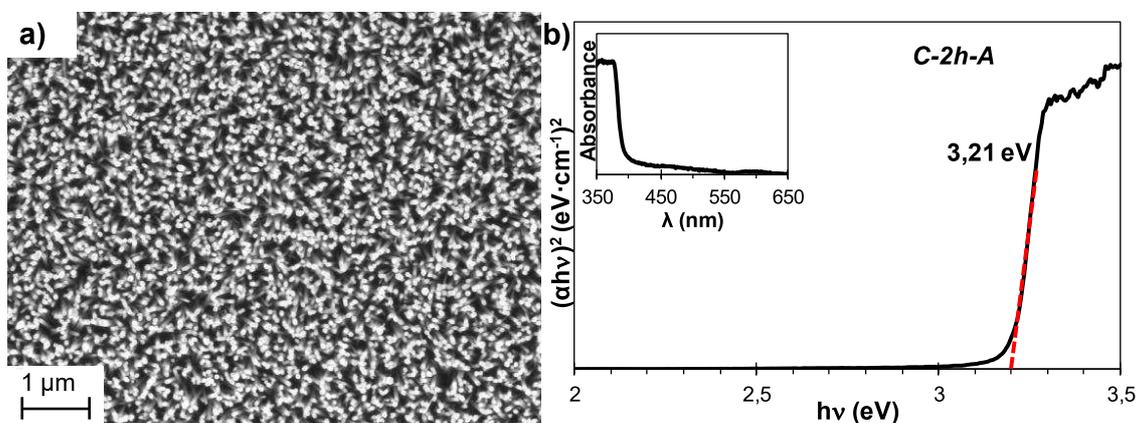


Figure IV-20. Image MEB (a) et spectre d'absorbance UV-Visible transformé par le modèle de Tauc-Lorentz (b) de C-2h-A (0,025 M de $Zn(Ac)_2$ et de HMTA à $90^\circ C$ pendant 2h et post recuit 30 min à $350^\circ C$).

Une valeur de gap de $3,21 \pm 0,02$ eV a été obtenue sur ces échantillons (Figure IV-20(b)). Contre toutes attentes, au regard des résultats du chapitre sur le dopage au carbone, l'évaluation de la valeur énergétique de la bande gap n'a pas révélé ici d'effet dopant de l'acétate. Une hypothèse à cette observation est la réduction du temps de synthèse, qui

conduit à un dopage moindre en carbone. En effet, les mesures XPS ont révélé que le dopage au carbone semblait plus fort pour des temps plus longs et en surface (Chapitre III.3.4.2). Pour des substrats non idéaux comme le carrelage, il est également possible que l'effet structurant et dopant du sel de zinc utilisé soit perturbé par des interactions avec le substrat et/ou par le régime dynamique imposé par l'état de surface rugueux et chaotique lors de la croissance.

L'évaluation des capacités photocatalytiques via la dégradation de l'AR14 sous lumière UV n'a également montré aucun effet dopant via la présence d'acétate dans le bain de croissance hydrothermale (Figure IV-21). En effet, l'efficacité de C-2h est identique à celle du C-2h-A.

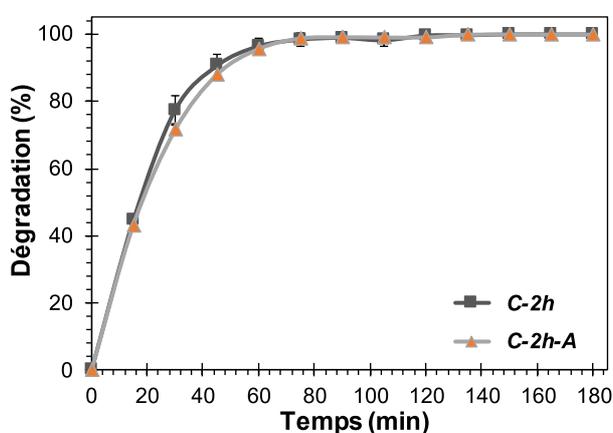


Figure IV-21. Taux de dégradation de l'AR14 par photocatalyse sous lumière UV en présence des nanostructures de ZnO décorant les carrelages en fonction du sel de zinc utilisé ($[AR14] = 10 \mu M$, $V = 30 \text{ mL}$ agité, $\lambda \sim 365 \text{ nm}$).

En conclusion, contrairement aux résultats obtenus sur les siliciums, aucun effet dopant dû à l'utilisation d'acétate de zinc n'est observé sur les nanofils de ZnO décorant les carrelages après une synthèse de 2h. Nous ne pouvons conclure si cette absence d'effet dopant est uniquement due au temps de croissance différent ou bien à la nature du substrat qui pourrait gêner les mécanismes d'adsorption.

IV.4.2 Le dopage au fer

En se basant sur l'étude du dopage au fer réalisé par un autre doctorant du laboratoire (N. Martin) [68], le dopage au fer à 3% molaire par rapport aux ions Zn^{2+} semble un moyen simple et efficace d'étendre la gamme de lumière absorbée et d'améliorer l'efficacité photocatalytique des nanostructures de ZnO [16]. Dans cette partie, l'influence possible d'un

co-dopage a également été investiguée en synthétisant un échantillon *C-2h-Fe3%* avec du nitrate de zinc et un échantillon *C-2h-A-Fe3%* avec de l'acétate de zinc.

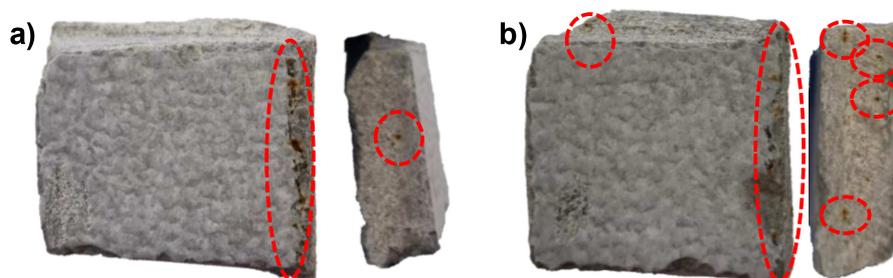


Figure IV-22. Photos des échantillons de ZnO dopé au Fer 3% synthétisés avec $Zn(NO_3)_2$ (a) et $Zn(Ac)_2$ (b) sur carrelage (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 2h et post recuit 30 min à 350°C).

Après la croissance hydrothermale et le post recuit, des précipités de fer sont observables sur les bords du carrelage de façon ponctuelle (Figure IV-22). Une interaction entre le carrelage et la solution de croissance dopée au fer 3% semble se produire et conduire à d'autres mécanismes réactionnels. Une grande quantité de précipité rouge se forme également dans le fond du réacteur témoignant de la formation de $Fe(OH)_3$ [25].

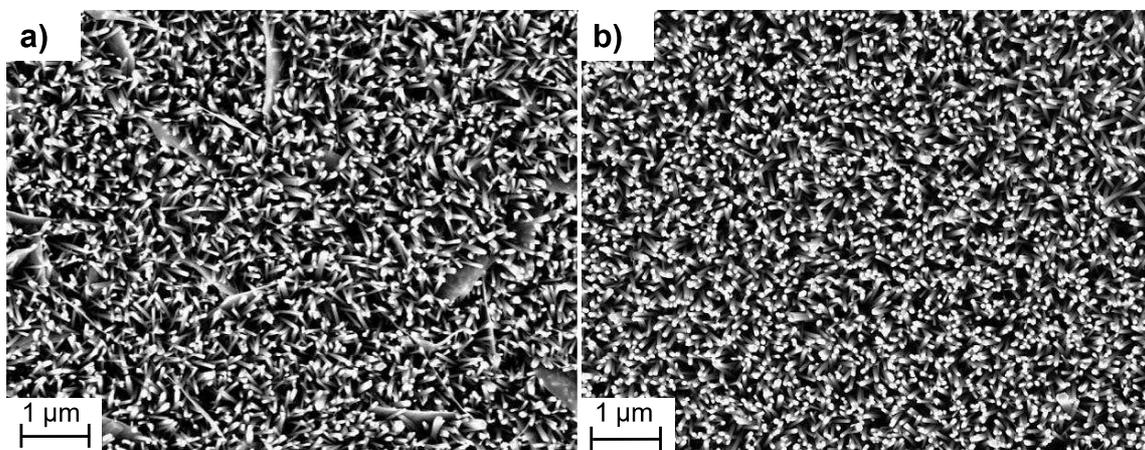


Figure IV-23. Images MEB de *C-2h-Fe3%* (a) et *C-2h-A-Fe3%* (b) (0,025 M de sel de zinc et de HMTA à 90°C pendant 2h avec 3% Fe en solution et post recuit 30 min à 350°C).

L'analyse des diamètres grâce aux images MEB a, quant à elle, révélé aucune modification des diamètres avec le dopage : 72 ± 10 nm et 67 ± 7 nm pour *C-2h-Fe3%* et *C-2h-A-Fe3%*, respectivement (Figure IV-23). Ni le fer, ni le sel de zinc utilisé ne semble avoir d'influence sur la morphologie des nanostructures de ZnO. Cependant, les mesures de gap indiquent une

influence du dopage au fer et/ou au carbone. Effectivement, une valeur de $3,23 \pm 0,02$ eV a été obtenue pour C-2h-Fe3% et C-2h-A-Fe3% (Figure IV-24). L'augmentation de la valeur énergétique du gap pourrait être due à un décalage du niveau de Fermi, nommé « effet de Burstein-Moss », qui résulte du remplissage de la bande de conduction du semi-conducteur de type n ou de la bande de valence d'un matériau de type p^[69,70]. En effet, si l'élément ajouté au semi-conducteur de type n possède des bandes énergétiques pleines proches de la bande de conduction, les électrons de cette bande vont polluer la bande de conduction du SC selon le principe d'exclusion de Pauli et induire un décalage du niveau de Fermi vers des valeurs plus élevées. Ce décalage du niveau de Fermi va donc provoquer une augmentation de la valeur énergétique de la bande interdite.

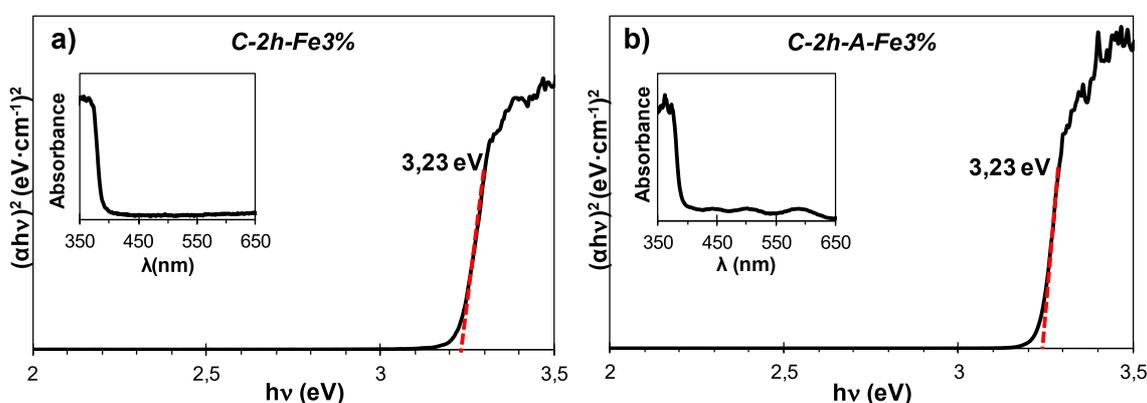


Figure IV-24. Spectres d'absorbance UV-Visible transformés par le modèle de Tauc-Lorentz de C-2h-Fe3% (a) et C-2h-A-Fe3% (b) (0,025 M de sel de zinc avec 3% Fe en solution et de HMTA à 90°C pendant 2h et post recuit 30 min à 350°C).

Afin de vérifier cette hypothèse, l'énergie d'Urbach a été calculée pour chaque courbe. L'énergie d'Urbach est souvent directement associée à la largeur de fin de pente du gap du SC dans les graphiques de Tauc-Lorentz. En effet, pour des photons faibles en énergie, la fin de la pente du gap respecte une loi exponentielle qui suit les règles empiriques d'Urbach dont l'équation est :

Équation IV-1. Relation exponentielle entre le coefficient d'absorption et l'énergie proche du gap.

$$\alpha = \alpha_0 \times e^{\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)}$$

Où α_0 est une constante, α correspond au coefficient d'absorption à la longueur d'onde étudiée, $h\nu$ est la longueur d'onde et E_u est l'énergie d'Urbach.

E_u se calcule donc très simplement grâce à la relation ci-dessus en calculant l'inverse de la pente de la courbe linéaire entre $\ln(\alpha) = f(h\nu)$. Cette énergie est dépendante de la température et est reliée au gap, au désordre et à la faible cristallinité créant des états localisés qui s'étendent dans la bande gap ^[69,71].

En règle générale, lors d'un dopage par insertion et/ou substitution, la modification de la cristallinité et de l'ordre dans la maille entraîne l'augmentation de la valeur de E_u . Dans un premier temps, cela va induire un abaissement du gap, jusqu'à une valeur seuil où le gap va augmenter malgré des valeurs de E_u croissantes (« effet de Burstein-Moss ») ^[38]. Or, sur les échantillons de carrelage, les valeurs obtenues pour E_u sont 85 meV pour *C-2h* et 59 meV pour *C-2h-Fe3%*. La même tendance à la baisse a été observée pour *C-2h-A* et *C-2h-A-Fe3%* où des valeurs de 68 meV et 46 meV ont été obtenues. Une baisse de E_u avec une augmentation de E_g est donc mesurée. Des valeurs proches et le même comportement ont déjà été observés dans la littérature et peuvent correspondre à un dopage à faible concentration ^[69]. Une fois la concentration minimale dépassée, le dopage va se comporter de la façon citée ci-dessus. Cette interprétation semble cohérente avec l'idée d'un faible dopage au fer de nos nanostructures de ZnO due à une interaction entre les bords du carrelage et le fer en solution (Figure IV-22).

En comparant les résultats des échantillons synthétisés avec le nitrate ou l'acétate de zinc, il est possible d'observer une tendance à la baisse des valeurs de E_u avec l'utilisation du sel carboné comme précurseur. L'acétate de zinc semble donc bien avoir un effet dopant et/ou structurant sur nos échantillons. Cependant comme pour le fer, il est plausible que la nature du substrat nuise au dopage des nanostructures.

Les tests de dégradation de l'AR14 sous lumière UV ont conduit à obtenir le classement des efficacités photocatalytiques suivant : *C-2h-A* > *C-2h-Fe3%* ≥ *C-2h* > *C-2h-A-Fe3%* (Figure IV-25). Toutefois, la différence entre les courbes est comprise dans la marge d'erreur de la manipulation et donc ne peut pas garantir avec certitude l'effet bénéfique du dopage. En conclusion, comme pour les résultats du dopage au carbone de la partie précédente, aucune

amélioration franche de la photocatalyse n'a été observée pour les échantillons dopés au fer 3%. Une légère augmentation du gap est même observée.

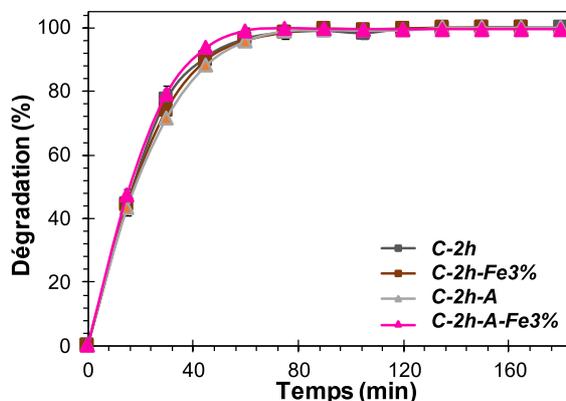


Figure IV-25. Taux de dégradation de l'AR14 par photocatalyse sous lumière UV en présence des nanostructures de ZnO décorant les carrelages en fonction du sel de zinc utilisé et du dopage au fer 3% ([AR14] = 10 μ M, V = 30 mL agité, $\lambda \sim 365$ nm).

IV.4.3 Conclusion sur le dopage

La méthode classique de dopage de la solution de croissance, bien que son efficacité ait été démontrée sur les substrats de silicium, ne semble pas pertinente sur les matériaux du génie civil. Le plus court temps de synthèse (2h vs 4h) pourrait être une des causes possibles justifiant que, ni la gamme spectrale, ni l'efficacité photocatalytique n'ont été améliorées. Toutefois, la présence d'interactions entre l'élément dopant et le substrat apparaît comme le facteur majeur expliquant ces résultats par un faible dopage. Une optimisation du pourcentage de fer et de carbone serait donc nécessaire afin d'effectuer un dopage efficace sur nos matériaux. Cependant, celle-ci serait dépendante de chaque substrat et rendrait donc une intensification difficile et non universelle. De plus, il est également possible que le dopage soit uniquement ponctuel et donc indétectable sur ces grandes surfaces rugueuses et non idéales.

Une méthode post-croissance en limitant le temps de contact avec les matériaux semblerait donc plus pertinente en vue d'une intensification universelle et sera étudiée dans le chapitre suivant (Chapitre V).

IV.5 Optimisation de la durée de vie de la solution de croissance

Un développement de la synthèse vers de plus grandes surfaces de carrelage nécessiterait naturellement l'utilisation de plus grands volumes de solution de croissance. En effet, un passage du millilitre au litre serait nécessaire dans un premier temps. Or cela engendrerait donc beaucoup de « déchets » de solution de croissance après synthèse. Dans l'optique de réduire ces rejets et la consommation d'eau nécessaire à la synthèse, une brève étude d'optimisation de la durée de vie de la solution de croissance hydrothermale a été menée. L'objectif est donc de trouver le nombre de réutilisation du bain de croissance possible sans que cela n'affecte la morphologie et l'efficacité photocatalytique des nanostructures obtenues. Les échantillons synthétisés dans cette partie sont réalisés avec du nitrate de zinc.

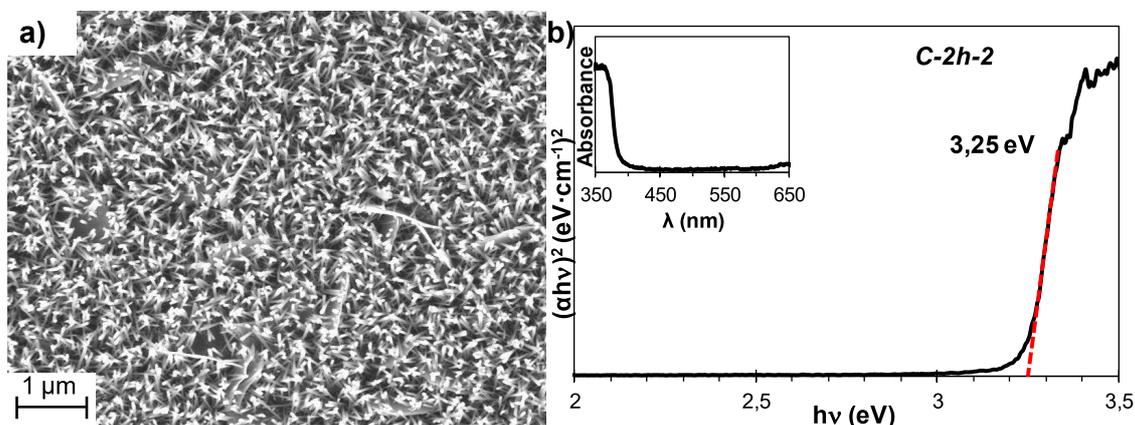


Figure IV-26. Image MEB (a) et spectre d'absorbance UV-Visible transformé par le modèle de Tauc-Lorentz (b) des nanofils de ZnO synthétisés lors de la 2nde utilisation du bain sur carrelage (0,025 M de $Zn(NO_3)_2$ et de HMTA à 90°C pendant 2h et post recuit 30 min à 350°C).

La réutilisation de la solution de croissance hydrothermale pour une seconde synthèse successive de 2h sur un nouveau carrelage a conduit à une modification de la morphologie des nanofils de ZnO. Une diminution du diamètre a été mesurée : 45 ± 7 nm pour le second bain (Figure IV-26(a)) contre 72 ± 10 nm pour le 1^{er} bain. Ce résultat semble cohérent avec ce qui a déjà été observé dans la littérature [72]. Plus la durée est longue et donc plus la solution est « âgée », plus les diamètres sont petits suite à la consommation progressive des réactifs dans le bain et la modification du ratio Zn/OH. Avec le temps, il existe également des phénomènes de précipitation et la sédimentation des réactifs vers le fond du réacteur, limitant ainsi la croissance des nanostructures de ZnO.

Il est intéressant de noter que le gap de l'échantillon synthétisé dans le bain « recyclé » présente un gap plus haut en énergie que celui synthétisé dans le bain « neuf ». Les nanostructures sont passées de $3,21 \pm 0,02$ eV à $3,25 \pm 0,02$ eV (Figure IV-26(b)). Ceci peut s'expliquer par une différence de qualité des nanostructures mais aussi par la diminution progressive du HMTA dans la solution de croissance, soit par une diminution progressive d'espèce carbonée dans le bain et donc par un plus faible dopage en carbone.

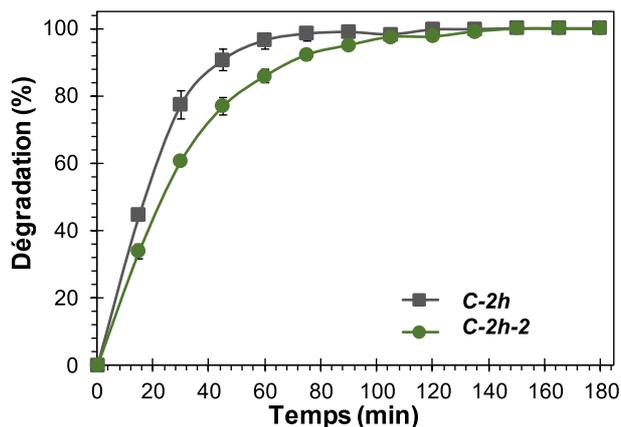


Figure IV-27. Taux de dégradation de l'AR14 par photocatalyse sous lumière UV en présence des nanostructures de ZnO décorant les carrelages en fonction de l'âge du bain ($[AR14] = 10 \mu M$, $V = 30$ mL agité, $\lambda \sim 365$ nm).

L'évaluation des capacités photocatalytiques via la dégradation de l'AR14 sous lumière UV a montré une perte acceptable de l'efficacité avec l'âge de réutilisation du bain (Figure IV-27). En conclusion, malgré une morphologie plus petite des nanofils et une baisse d'efficacité lors de la synthèse dans le bain « recyclé », la réutilisation du bain pour une seconde croissance semble ici acceptable pour les applications.

IV.6 Conclusion générale du chapitre

En conclusion, grâce à une adaptation du dépôt de la couche de germes et un travail d'optimisation, la synthèse hydrothermale a prouvé son efficacité à synthétiser des nanostructures de ZnO sur des matériaux du génie civil. Dans la littérature, cette universalité a également été prouvée pour d'autres types de substrat tels que des grilles d'inox ^[73], des fibres de polyester, d'autres céramiques ^[7] et des substrats flexibles en PDMS ^[74].

L'étude des différents paramètres comme le temps de croissance, le sel de zinc utilisé, l'ajout de dopant et la réutilisation du bain de croissance a permis de présélectionner le substrat et les conditions de synthèse pour un passage vers une production en plus grande quantité.

Le substrat sélectionné pour la poursuite des études et l'intensification est le substrat de carrelage dont les résultats se rapprochent le plus des substrats idéaux de silicium. En effet comme l'étude du temps de croissance l'a révélé, les propriétés et la formulation chimiques du béton semblent fortement impacter la morphologie des nanostructures obtenues ainsi que la valeur du gap. Bien qu'offrant des résultats excellents et supérieurs à ceux des carrelages, ces résultats observés peuvent varier d'une formulation du béton à une autre.

Malgré que sur ce type de substrat l'influence du sel de zinc utilisé semble faible voire nulle, le sel de zinc sélectionné pour la poursuite des essais est l'acétate de zinc. Afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique des échantillons et de faciliter l'intensification de la production, le temps de croissance des nanofils sera abaissé de 2h. La solution de croissance pourra être réutilisée un minimum de deux fois après vérification des nanostructures obtenues dans le nouveau réacteur.

Le dopage par introduction dans la solution de croissance ne sera pas effectué au vu des problèmes d'interactions avec le substrat et des excellents résultats sous lumière UV et solaire sans dopage. Toutefois, changer la méthode de dopage et le dopant peuvent être un axe d'amélioration à prendre en compte afin d'améliorer les capacités dépolluantes de nos matériaux.

IV.7 Références

- [1] L. Senff *et al.*, “The influence of TiO₂ and ZnO powder mixtures on photocatalytic activity and rheological behavior of cement pastes”, *Construction and Building Materials*, **65** (2014) 191-200.
- [2] V.P. Singh *et al.*, “Photocatalytic, hydrophobic and antimicrobial characteristics of ZnO nano needle embedded cement composites”, *Construction and Building Materials*, **158** (2018) 285-294.
- [3] R.K. Nath *et al.*, “An environment-friendly solution for indoor air purification by using renewable photocatalysts in concrete: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **62** (2016) 1184-1194.
- [4] Eurovia Vinci. eurovia.fr. (Eurovia, avec l'aide d'Umbraco. Hébergé par Microsoft Azure.) Consulté le 02 18, 2019, sur <https://www.eurovia.fr/nos-solutions/par-familles/applications-particulieres/noxer>.
- [5] M.Z. Guo *et al.*, “Photocatalytic NO_x degradation of concrete surface layers intermixed and spray-coated with nano-TiO₂: Influence of experimental factors”, *Cement and Concrete Composites*, **83** (2017) 279-289.
- [6] I.V. Tudose *et al.*, “ZnO for photocatalytic air purification applications”. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **133** (2016) 1-7.
- [7] S. Danwittayakul *et al.*, “Enhancement of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Supported Zinc Oxide Nanorods/Zinc Stannate (ZnO/ZTO) on Porous Substrates”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **52** (2013) 13629–13636.
- [8] P. Dash *et al.*, “Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods for visible light photocatalysis”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **107** (2019) 38-46.
- [9] M. Lackhoff *et al.*, “Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement—influence of semiconductor type and cement ageing”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **43** (2003) 205-216.
- [10] Y. Leprince-Wang *et al.*, “ZnO nanowires intended for photocatalysis for water and/or air depollution”, Brevet International No. WO2020079273A1 (2018).
- [11] M. Le Pivert *et al.*, “Direct growth of ZnO nanowires on civil engineering materials: smart materials for supported photodegradation”, *Microsystems & Nanoengineering*, **5** (2019) 57.
- [12] M. Le Pivert *et al.*, “Smart ZnO decorated optimized engineering materials for water purification under natural sunlight”, *Construction and Building Materials*, **257** (2020) 119592.
- [13] M. Erfan *et al.*, “Nanowire Length, Density, And Crystalline Quality Retrieved from a Single Optical Spectrum”, *Nanoletters*, **19** (2019) 2509-2515.
- [14] M. Erfan *et al.*, “Zinc-oxide nanowires characterization using optical reflectance”, *PROCEEDINGS of SPIE OPTO 2019*, **10919** (2019) 1-7.
- [15] Y.G. Habba *et al.*, “Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanostructure for water purification”, *Physica Status Solidi B*, **253** (2016) 1480-1484.
- [16] Y.G. Habba *et al.*, “Enhanced Photocatalytic Activity of Iron-Doped ZnO Nanowires for Water Purification”, *Applied Sciences*, **7** (2017) 1185.

- [17] I. Azzouz *et al.*, "Zinc oxide nano-enabled microfluidic reactor for water purification and its applicability to volatile organic compounds", *Microsystems & Nanoengineering*, **4** (2018) 17093.
- [18] J. Oakes *et al.*, "Kinetic investigations of the oxidation of Methyl Orange and substituted arylazonaphthol dyes by peracids in aqueous solution", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, **2** (1998) 2563-2568.
- [19] S. Ghosh *et al.*, "Visible-light active conducting polymer nanostructures with superior photocatalytic activity", *Scientific Reports Nature*, **5** (2015) 18002.
- [20] N. Kislov *et al.*, "Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Single Crystalline ZnO: Orientation Dependence of Photoactivity and Photostability of ZnO", *Langmuir*, **25** (2009) 3310-3315.
- [21] E.S. Jang *et al.*, "Fine Tuning of the Face Orientation of ZnO Crystals to Optimize their Photocatalytic Activity", *Advanced Materials*, **18** (2006) 3309-3312.
- [22] A. McLaren *et al.*, "Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity", *Journal of the American Chemical Society*, **131** (2009) 12540-12541.
- [23] S.W. Danielsen *et al.*, "Feldspar and Mica. Key Minerals for Fine Aggregate Quality", *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, **22** (1984) 215-219.
- [24] N. Daneshvar *et al.*, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **157** (2003) 111-116.
- [25] Y. Zhang *et al.*, "Enhanced photocatalytic activity of iron doped zinc oxide nanowires for water decontamination", *Surface and Coating Technology*, **217** (2013) 119-123.
- [26] N. Daneshvar *et al.*, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **162** (2004) 317-322.
- [27] X. Zou *et al.*, "Lanthanum orthovanadate/bismuth oxybromide heterojunction for enhanced photocatalytic air purification and mechanism exploration", *Chemical Engineering Journal*, **379** (2020) 122380.
- [28] L. Wan *et al.*, "Facile synthesis of ZnO/Zn₂TiO₄ core/shell nanowires for photocatalytic oxidation of acetone", *Journal of Hazardous Materials*, **184** (2010) 864-868.
- [29] G. Hüsken *et al.*, "Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification", *Building and Environment*, **44** (2009) 2463-2474.
- [30] N. Martin, "Nanostructures de ZnO appliquées à la dépollution de l'eau et à la microfluidique", Thèse de l'Université Paris-Est (2020).
- [31] S. Baruah *et al.*, "pH-dependent growth of zinc oxide nanorods", *Journal of Crystal Growth*, **311** (2009) 2549-2554.
- [32] S. Xu *et al.*, "Optimizing and Improving the Growth Quality of ZnO Nanowire Arrays Guided by Statistical Design of Experiments", *ACS Nano*, **3** (2009) 1803-1812.
- [33] C. Chevalier-César *et al.*, "Effect of growth time and annealing on the structural defect concentration of hydrothermally grown ZnO nanowires", *AIMS Materials science*, **3** (2016) 562-572.
- [34] T. Demes *et al.*, "Mechanisms involved in the hydrothermal growth of ultra-thin and high aspect ratio ZnO nanowires", *Applied Surface Science*, **410** (2017) 423-431.
- [35] P. Polsongkram *et al.*, "Effect of synthesis conditions on the growth of ZnO nanorods via hydrothermal method", *Physica B: Condensed Matter*, **403** (2008) 3713-3717.

- [36] M. Shaban *et al.*, "Nanostructured ZnO thin films for self-cleaning applications", *RSC advances*, **7** (2017) 617-631.
- [37] Y. Bao *et al.*, "Morphology control of ZnO microstructures by varying hexamethylenetetramine and trisodium citrate concentration and their photocatalytic activity", *Materials and Design*, **101** (2016) 7-15.
- [38] R. Kant *et al.*, "Fabrication of ZnO nanostructures using Al doped ZnO (AZO) templates for application in photoelectrochemical water splitting", *Applied surface science*, **447** (2018) 200-212.
- [39] M. Guo *et al.*, "Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorods arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions", *Journal of Solid State Chemistry*, **178** (2005) 1864-1873.
- [40] M. Shaban *et al.*, "Effects of lanthanum and sodium on the structural, optical and hydrophilic properties of sol-gel derived ZnO films: A comparative study", *Materials Science in Semiconductor Processing*, **41** (2016) 323-334.
- [41] M.A. Basyooni *et al.*, "Enhanced Gas sensing properties of spin-coated Na-doped ZnO nanostructured films", *Scientific reports Nature*, **7** (2017) 41716.
- [42] G. Murillo *et al.*, "Role of aluminium and HMTA in the hydrothermal synthesis of two-dimensional n-doped ZnO nanosheets", *Nano Energy*, **60** (2013) 817-826.
- [43] S.K. Das *et al.*, "Substrate effect of hydrothermally grown ZnO nanorods and its luminescence properties", *Journal of Experimental Nanoscience*, **8** (2013) 382-388.
- [44] G. Amin *et al.*, "Influence of pH, Precursor Concentration, Growth Time, and Temperature on the Morphology of ZnO Nanostructures Grown by the Hydrothermal Method", *Journal of Nanomaterials*, **2011** (2011) 269692.
- [45] H. Sun *et al.*, "Room-temperature preparation of ZnO nanosheets grown on Si substrates by a seed-layer assisted solution route", *Nanotechnology*, **19** (2008) 125603.
- [46] J. Plank *et al.*, "Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface", *Cement and Concrete Research*, **38** (2008) 599-605.
- [47] J. Soleymani *et al.*, "Solubility of trisodium citrate in water+methanol mixtures at various temperatures", *Journal of Molecular Liquids*, **221** (2016) 166-170.
- [48] J. Ambroise *et al.*, "Adjuvant moussant pour la preparation de mousses minerales d'enduits, de mortiers et betons, mousses ainsi obtenues et produits durcis issus de ces mousses", European Patent Office, EP2523928A1. PAREXGROUP SA (2011).
- [49] C.L. Kuo *et al.*, "Hydrothermal synthesis of ZnO microspheres and hexagonal microrods with sheetlike and platelike nanostructures", *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (2005) 20115-20121.
- [50] H. Lu *et al.*, "Hierarchical ZnO microarchitectures assembled by ultrathin nanosheet: hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity", *Journal of Materials Chemistry*, **21** (2011) 4228-4234.
- [51] N.T. Khoa *et al.*, "Hydrothermally controlled ZnO nanosheet self-assembled hollow spheres/hierarchical aggregates and their photocatalytic activities", *CrystEngComm*, **16** (2014) 1344-1350.
- [52] J. Liang *et al.*, "Hydrothermal Growth and Optical Properties of Doughnut-Shaped ZnO Microparticles", *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (2005) 9463-9467.
- [53] D. Andeen *et al.*, "Lateral Epitaxial Overgrowth of ZnO in Water at 90°C", *Advanced Functional Materials*, **16**, 799-804.

- [54] T. Zhang *et al.*, "Site-Specific Nucleation and Growth Kinetics in Hierarchical Nanosyntheses of Branched ZnO Crystallites", *Journal of the American Chemical Society*, **128** (2006) 10960-10968.
- [55] S. Luo *et al.*, "Hydrothermal Synthesis of (001) Facet Highly Exposed ZnO Plates: A new Insight into the Effect of Citrate", *Crystals*, **9** (2019) 552.
- [56] Y. Qu *et al.*, "Controllable synthesis of ZnO nanoflowers with structure-dependent photocatalytic activity", *Catalysis Today*, (2019 in press).
- [57] Z.R. Tian *et al.*, "Biomimetic Arrays of Oriented Helical ZnO Nanorods and Columns", *Journal of the American Chemical Society*, **124** (2002) 12954-12955.
- [58] F. Peng *et al.*, "Construction of (001) facets exposed ZnO nanosheets on magnetically driven cilia film for highly active photocatalysis", *Applied Surface Science*, **394** (2017) 115-124.
- [59] T. Bora *et al.*, "Defect engineered visible light active ZnO nanorods for photocatalytic treatment of water", *Catalysis Today*, **284** (2017) 11-18.
- [60] J. Singh *et al.*, "Evidence of oxygen defects mediated enhanced photocatalytic and antibacterial performance of ZnO nanorods", *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, **184** (2017) 110541).
- [61] I. Garrido *et al.*, "Photooxidation of insecticide residues by ZnO and TiO₂ coated magnetic nanoparticles under natural sunlight", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, **372** (2019) 245-253.
- [62] G. Kale *et al.*, "Paper templated synthesis of nanostructured Cu-ZnO and its enhanced photocatalytic activity under sunlight", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30** (2019) 7031-7042.
- [63] A.M. Cahino *et al.*, "Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation", *Ceramics International*, **45** (2019) 13628-13636.
- [64] K. Dai *et al.*, "Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles", *Chemosphere*, **69** (2007) 1361-1367.
- [65] M. Zarrabi *et al.*, "Enhanced sono-dispersion of Bi₅O₇ and Bi₂ClHO₃ oxides over ZnO used as nanophotocatalyst in solar-light-driven removal of methylene blue from water", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **370** (2019) 105-116.
- [66] M.H. Farooq *et al.*, "Improved photocatalytic performance of reduced zinc oxide (ZnO) novel morphology of stray like microstructure under solar light irradiation", *Materials Science for Energy Technologies*, **2** (2019) 181-186.
- [67] B. Hu *et al.*, "Decoloring Methyl Orange under Sunlight by a Photocatalytic Membrane Reactor Based on ZnO Nanoparticles and Polypropylene Macroporous Membrane", *International Journal of Polymer Science*, **2013** (2013) 451398.
- [68] N. Martin *et al.*, "A comparative study on the photocatalytic efficiency of ZnO nanowires doped by different transition metals", *Acta Physica Polonica A*, **135** (2019) 471-474.
- [69] A. Tabib *et al.*, "Structural and optical properties of Na doped ZnO nanocrystals: Application to solar photocatalysis", *Applied surface science*, **396** (2017) 1528-1538.
- [70] M.A. Awad *et al.*, "Tuning the morphology of ZnO nanostructure by in doping and the associated variation in electrical and optical properties", *Ceramics International*, **41** (2015) 10116-10124.

- [71] S.J. Ikhmayies *et al.*, "A study of the optical bandgap energy and Urbach tail of spray-deposited CdS:In thin films", *Journal of Materials Research and Technology*, **2** (2013) 221-227.
- [72] Y. Sun *et al.*, "Mechanism of ZnO Nanotube Growth by Hydrothermal Methods on ZnO Film-Coated Si Substrates", *Journal of Physical Chemistry B*, **110** (2006) 15186-15192.
- [73] C.F. Wang *et al.*, "Ultraviolet-Durable Superhydrophobic Zinc Oxide-Coated Mesh Films for Surface and Underwater-Oil Capture and Transportation", *Langmuir*, **28** (2012) 10015-10019.
- [74] Y. Zhang *et al.*, "A Floatable Piezo-Photocatalytic Platform Based on Semi-Embedded ZnO Nanowire Array for High-Performance Water Decontamination", *Nano-Micro Letters*, **11** (2019) 1-14.

Chapitre V. Tentative de dopage au Fer post-croissance des nanostructures de ZnO

Les essais de dopage au fer par introduction de solution dopante lors de la croissance hydrothermale, bien qu'efficaces sur les substrats de Si, se sont révélés inadaptés aux surfaces dépolluantes du génie civil (Chapitre IV). Des problèmes d'interaction avec ces substrats sous forme de précipités sur les bords du carrelage et une très légère augmentation du gap ont été observés. Une baisse d'efficacité photocatalytique sous lumière solaire naturelle lors d'un essai préliminaire a même été mesurée (Figure V-1).

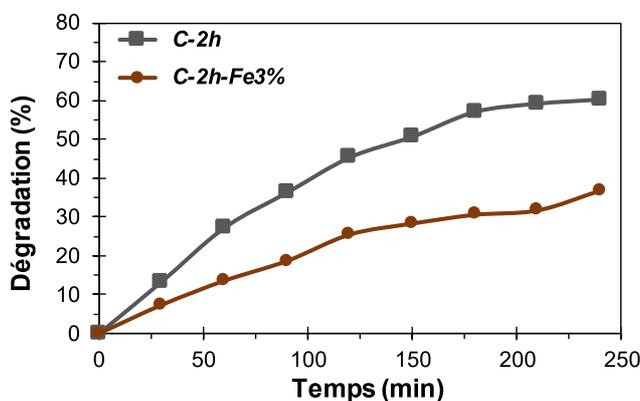


Figure V-1. Taux de dégradation photocatalytique de l'AR14 en présence de C-2h non dopé et dopé au fer 3% sous lumière solaire naturelle ($[AR14] = 10 \mu M$, $V = 30 \text{ mL}$ sans agitation, $I_{uv} \sim 2430 - 3400 \mu W/cm^2$).

Après cette étude, la nécessité de trouver une nouvelle méthode de dopage afin d'améliorer les capacités dépolluantes de nos matériaux sous lumière solaire naturelle s'est donc imposée. L'idée fût alors de développer un procédé limitant le contact entre le substrat et le fer sous forme de dopage post-croissance. Pour ce faire, un dopage au fer par dépôt de gouttelette de solution ferrique sur les nanofils de ZnO suivi d'un post recuit (Figure V-2), des travaux de caractérisation et des essais sous lumière solaire naturelle ont été réalisés à Southern University of Science and Technology (SUSTech, Shenzhen) en Chine lors d'une mobilité internationale subventionnée par l'école doctorale SIE de l'Université Paris-Est. Dans un premier temps, afin de tester uniquement la validité du procédé proposé en évitant les possibles interactions avec le substrat, les échantillons ZnO-A-350 sur silicium (Chapitre III) ont

été sélectionnés pour réaliser une étude préliminaire sur le dopage et sa concentration optimale, ainsi que sur la résistance à la photo-corrosion des échantillons dopés et non dopés.

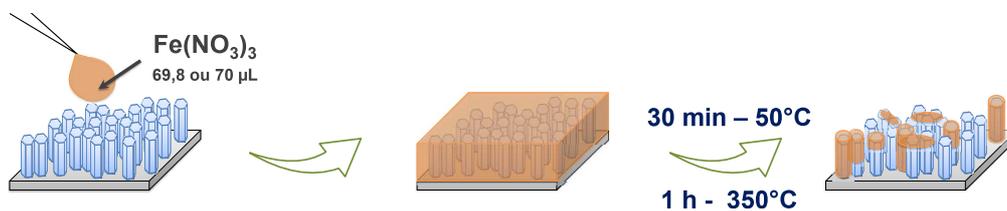


Figure V-2. Schéma du protocole de dopage au fer post-croissance.

Dans ce chapitre seront donc présentés les résultats de cette étude préliminaire comprenant les résultats de caractérisation (MEB, UV-Visible, DRX, ICP-MS), les essais de dépollution de l'eau sous différentes sources lumineuses (solaire naturelle, lampe UV et lampe solaire), ainsi que des essais de réutilisation et de résistance à la photo-corrosion. Les échantillons seront nommés *ZnO- suivi par le pourcentage de Fe/Zn (Fe%)* estimé par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS).

V.1 Caractérisation des échantillons

L'analyse morphologique des surfaces par MEB semble révéler la formation ponctuelle d'oxyde de fer en surface notamment au niveau de la tête des nanofils de ZnO pour les échantillons les plus concentrés en fer (Figure V-3). Cette présence ponctuelle au niveau de la tête des nanofils de ZnO se justifie par la formation locale de « tipis » due à certains longs nanofils (souvent inclinés) pouvant gêner la diffusion de la solution jusqu'à leur base. Toutefois, certains nanofils semblent tout de même enrobés d'oxyde de fer le long de l'axe *c*.

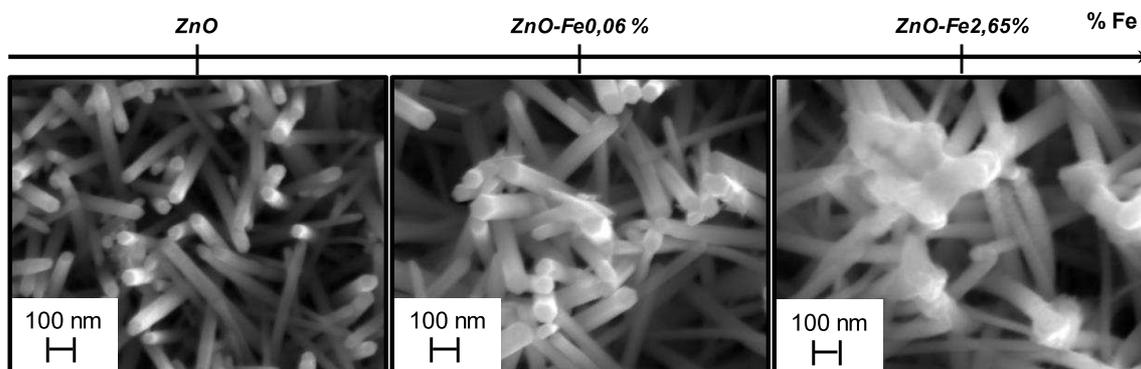


Figure V-3. Images MEB des échantillons de ZnO-A-350 non dopé et dopés au fer 0,06% et 2,65%.

Cette méthode de dopage a donc l'air de favoriser la synthèse d'oxyde de fer plus que la diffusion des ions Fe^{3+} dans la maille de ZnO. Naturellement, ce phénomène est plus facilement observable pour des dopages plus concentrés où une plus grande quantité d'oxyde est formée menant à une forte coloration jaune/orangée des échantillons (Figure V-4).

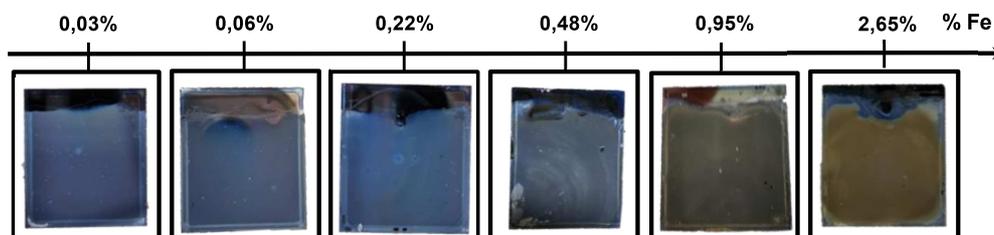


Figure V-4. Photos des échantillons après dopage post-croissance.

Tout comme la formation de ZnO peut être suivie en temps réel par mesures d'absorbance UV-Visible ^[1], par extrapolation de cette méthode, son recouvrement par l'oxyde de fer peut l'être également. Ainsi, une diminution de l'amplitude du gap de ZnO et une augmentation de l'absorption dans le domaine du visible pourraient témoigner d'un recouvrement du ZnO par l'oxyde de fer. En se basant sur ce raisonnement, le recouvrement du ZnO par l'oxyde de fer semble donc être confirmé par une diminution de l'intensité du gap de ZnO de plus en plus forte avec l'augmentation de la teneur en fer (Figure V-5).

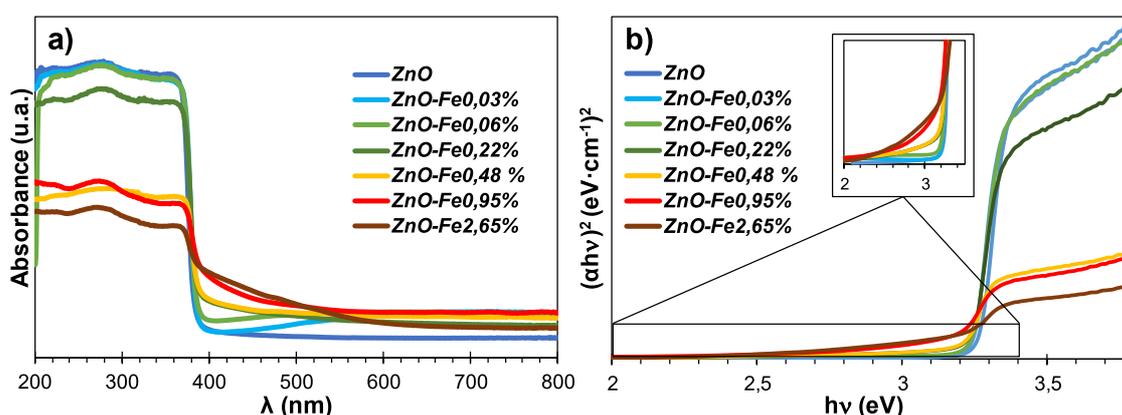


Figure V-5. Spectres d'absorbance UV-Visible (a) et spectres transformés par le modèle de Tauc-Lorentz (b) des échantillons de ZnO-A-350 non dopé et dopés au fer.

Conjointement avec la baisse d'intensité, une baisse de la valeur du gap de ZnO est enregistrée (Tableau V-1). La diffusion des ions Fe^{3+} dans la maille de ZnO, via les défauts de zinc et les

sites interstitiels, étant possible mais faible ^[2], il est raisonnable d'attribuer cette baisse à la formation d'oxyde de fer à la surface du ZnO. De plus, cette observation est cohérente avec la littérature où la même tendance en présence d'oxyde de fer a déjà été observée et attribuée à la création d'un niveau d'énergie Fe_s en dessous de la CB du ZnO ^[2,3].

Tableau V-1. Résumé des valeurs de gap des échantillons de ZnO-A-350 non dopé et dopés au fer.

Echantillon	Valeur de gap (eV)
ZnO	3,27
ZnO-Fe0,03%	3,25
ZnO- Fe0,06%	3,24
ZnO- Fe0,22%	3,24
ZnO- Fe0,48%	3,21
ZnO- Fe0,95%	3,16
ZnO- Fe2,65%	3,14

En plus de ces observations, se joint l'apparition de ce qui pourrait correspondre à un second gap vers 2,2 eV à 2,4 eV pour des concentrations en fer supérieures à 0,22% (Figure V-5). De telles valeurs peuvent être associées à la formation de l'oxyde Fe_2O_3 ou $FeOOH$ ^[2-6]. L'hypothèse de la formation d'un de ces deux oxydes semble cohérente avec la coloration des échantillons jaunes/orangés (Figure V-4). Dans leur article, Li *et al.* ^[7] ont montré que la surface des nanofils de ZnO/TiO₂ était active pour la nucléation de $FeOOH$ et que la synthèse de nano-feuillets de $FeOOH$ était possible par dépôt en solution aqueuse de $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ (5 mM) à 40°C pendant 10 min. Achouri *et al.* ^[8] affirment que le ZnO agit comme un support pour adsorber $FeCl_3$ à sa surface jusqu'à sa conversion Fe_2O_3 grâce à un chauffage et un recuit à 100°C. En se basant sur ces études et en faisant le parallèle avec notre méthode de dépôt, il est donc raisonnable de penser qu'après la première phase « d'évaporation » de la solution pendant 30 min à 45-50°C, une fine couche de $FeOOH$ soit obtenue à la surface de nos nanofils de ZnO. Cette fois-ci, en faisant le parallèle avec l'étude de Shi *et al.* ^[9], où la calcination de $FeOOH$ à différentes températures est étudiée, il m'est possible de faire l'hypothèse que $FeOOH$ et Fe_2O_3 coexistent sur l'échantillon. De plus, l'apparition et l'augmentation d'un second gap

comme observés ici, peuvent être associés à l'ajout de α -Fe₂O₃ [2] comme à l'ajout de β -FeOOH [10].

L'hypothèse de la présence de ces deux phases semble donc en adéquation avec nos résultats et la littérature. Cependant les mesures DRX n'ont pas révélé l'apparition d'une quelconque formation d'oxyde de fer (Fe₂O₃, ZnFe₂O₄, FeO, FeOOH...) mais ont uniquement permis de vérifier la bonne cristallinité de ZnO pour l'ensemble des échantillons dopés et non dopés (Figure V-6). Toutefois l'absence de pic correspondant à un oxyde de fer ne signifie en aucun cas sa non formation. En effet, cette absence d'identification en DRX peut être due à la faible cristallinité de l'oxyde de fer, la faible teneur en oxyde de fer de l'échantillon et/ou s'il y a déshydroxylation de FeOOH pour former Fe₂O₃ [8,11]. De plus, cette observation a déjà été faite dans la littérature [3,8,10,12], où la formation d'oxyde de fer n'était pas visible par DRX mais par d'autres méthodes de caractérisation comme la spectroscopie Raman ou FT-IR par exemple. D'autres caractérisations pourraient donc être nécessaires afin de connaître la nature exacte du ou des oxyde(s) de fer formé(s) sur les nanostructures de ZnO par notre méthode de synthèse. A date, aucune autre caractérisation n'a pu être réalisée. Il est donc impossible de conclure avec certitude sur la formulation de l'oxyde de fer formé.

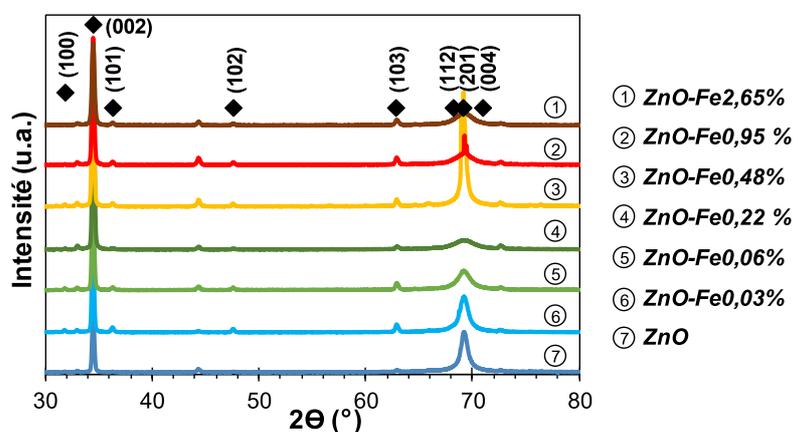


Figure V-6. Mesures DRX des échantillons de ZnO-A-350 dopés au fer et non dopés.

La présence de fer a, quant à elle, bien été prouvée et quantifiée par ICP-MS. Pour ce faire, des demi-échantillons ont été analysés. Ainsi, grâce aux résultats obtenus sur les demi-échantillons (Tableau V-2), la quantité totale de fer a pu être estimée à l'aide de la formule suivante où Fe (g/L) est la conversion de Fe (ppb) mesurée, 0,002 le volume de solution

analysée (L), 55,8 la masse molaire atomique du fer (g), et 2 le multiplicateur pour avoir un échantillon complet :

Équation V-1. Estimation de la concentration totale en fer des échantillons dopés.

$$Fe_{totale} (mol) = \left(\frac{Fe (g/L) \times 0,002}{55,8} \right) \times 2$$

Tableau V-2. Résultats des mesures ICPS-MS des échantillons de ZnO-A-350 dopés au fer (mesures effectuées sur des ½ échantillons) et concentration totale de fer.

Echantillon	⁵⁷ Fe (ppb)	⁶⁶ Zn (ppb)	Fe/Zn × 100 (%)	Fe _{totale} (mol) estimée	Fe _{totale} (mol) théorique
ZnO-Fe 0,03%	42,481	148510	0,03	3,05 × 10 ⁻⁹	8,93 × 10 ⁻⁹
ZnO-Fe 0,06%	75,534	137458	0,06	5,42 × 10 ⁻⁹	1,79 × 10 ⁻⁸
ZnO-Fe 0,22%	197,623	89390	0,22	1,42 × 10 ⁻⁸	4,46 × 10 ⁻⁸
ZnO-Fe 0,48%	917,964	204036	0,48	6,58 × 10 ⁻⁸	8,93 × 10 ⁻⁸
ZnO-Fe 0,95%	1946,112	204036	0,95	1,40 × 10 ⁻⁷	1,79 × 10 ⁻⁷
ZnO-Fe 2,65%	5298,528	200237	2,65	3,80 × 10 ⁻⁷	4,46 × 10 ⁻⁷

Ainsi la concentration calculée a pu être comparée à celle théoriquement déposée. Une légère différence entre la théorie et l'estimation est notée (Tableau V-2). Plusieurs explications peuvent justifier de cet écart : (1) le clivage des échantillons se faisant à la main, les échantillons ne sont pas coupés parfaitement en deux ; (2) la solution mère et les diverses dilutions conduisent à des écarts de concentration ; (3) un léger débordement de gouttelette ; (4) l'incertitude de la mesure. Cette technique d'analyse étant destructive, les caractérisations ont été réalisées après utilisation pour la dépollution de l'eau sous lumière solaire. Il est donc possible de penser que l'écart puisse aussi provenir d'un léger relargage de fer en solution lors de l'utilisation. Afin de vérifier cette dernière option, de nouvelles caractérisations

avant/après et/ou des solutions dépolluées seraient nécessaires. Ces tests seront réalisés par la suite mais n'ont pu l'être pour le moment. Toutefois à la vue des écarts et de leur évolution, cette hypothèse ne me semble pas être l'explication principale de ces résultats et semble au contraire prouver de la bonne stabilité de notre ajout de fer sur la surface du ZnO. De surcroît, la littérature tend également à prouver qu'il n'y pas de dissolution du fer dans l'eau lors de l'usage en photocatalyse des composites d'oxydes de fer / ZnO [10,13]. La présence de fer a aussi pu être observée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDXS) sur l'échantillon ZnO-Fe0,06% (Figure V-7). Naturellement, l'EDXS étant une méthode de caractérisation de surface et le dépôt de la solution dopante se faisant en surface des nanostructures de ZnO, il est normal d'obtenir un plus fort pourcentage atomique du fer que par ICP-MS. Cette dernière caractérisation a également permis d'observer l'absence d'impureté et un bon ratio entre Zn et O [3,14].

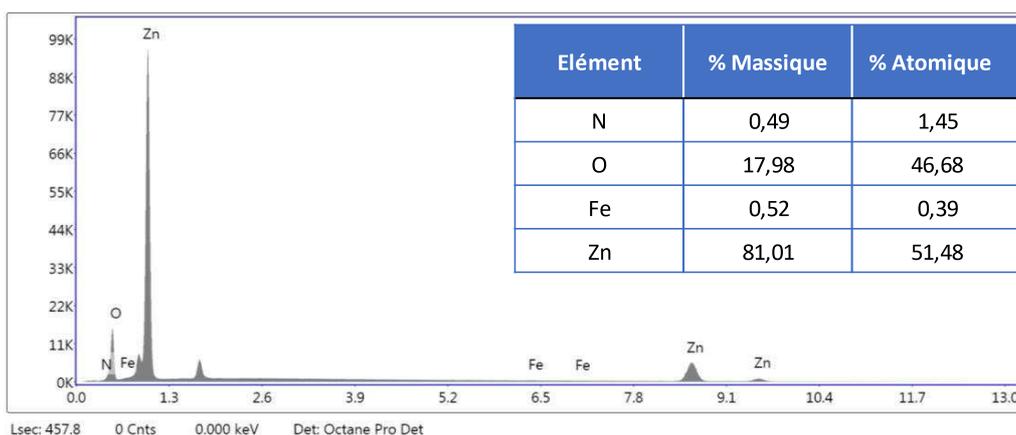


Figure V-7. Analyse EDXS de la composition de ZnO-Fe0,06%.

En conclusion, la méthode de synthèse employée semble favoriser la création d'un composite de ZnO avec un oxyde de fer plutôt qu'un dopage au fer de la maille de ZnO. La formulation de l'oxyde de fer synthétisé sur les nanostructures de ZnO n'est pas connue à l'heure actuelle, mais une forte hypothèse se porte sur la présence conjointe de Fe₂O₃ et de FeOOH en raison de la coloration obtenue et des gaps mesurés ainsi que des parallèles faits avec la littérature. Un travail de caractérisation avant et après utilisation reste à faire afin de définir la nature du ou des oxyde(s) de fer et d'évaluer si dissolution de l'oxyde de fer il y a lors de l'usage pour la purification de l'eau par photocatalyse. Cependant, les résultats préliminaires après utilisation tendent à prouver une fixation solide de l'oxyde de fer sur les nanostructures de ZnO.

V.2 Dépollution de l'eau

V.2.1 Dépollution de l'eau sous lumière solaire naturelle

L'efficacité à dépolluer de ces nouveaux matériaux a été étudiée dans l'eau sous lumière solaire naturelle afin de vérifier la plus-value de la présence de fer en conditions réelles d'illumination et de sélectionner la concentration optimale pour la purification de l'eau par photocatalyse. En bref, des essais de dégradation de MO en solution aqueuse (15 mL à 10 μM) ont été menés en novembre et décembre à température ambiante ($\sim 25^\circ\text{C}$) en Chine à Shenzhen sous irradiation solaire naturelle entre 10h du matin et 15h de l'après-midi. Comme pour les essais solaires menés en France, la dégradation du colorant a été suivie par mesure d'absorbance UV-Visible toutes les 30 minutes et les taux de dégradation photocatalytique X% calculés tels que décrits dans le chapitre II.

Dans cette étude, tous les échantillons n'ont pas pu être testés le même jour. C'est pourquoi une référence de ZnO, avec le même échantillon, a été réalisée chaque jour d'essai afin de s'affranchir des différences météorologiques pouvant influencer l'activité photocatalytique. Avant chaque utilisation, l'échantillon a été régénéré par traitement thermique, dont l'efficacité a déjà été prouvée dans les chapitres précédents. Des taux de dégradation du MO de 37% à 46% en présence de ZnO ont été obtenus après 5h d'exposition sous lumière solaire naturelle en fonction du jour de l'essai (Figure V-8). Comme le montrent ces résultats, une bonne reproductibilité sans perte d'efficacité malgré plusieurs utilisations a été enregistrée.

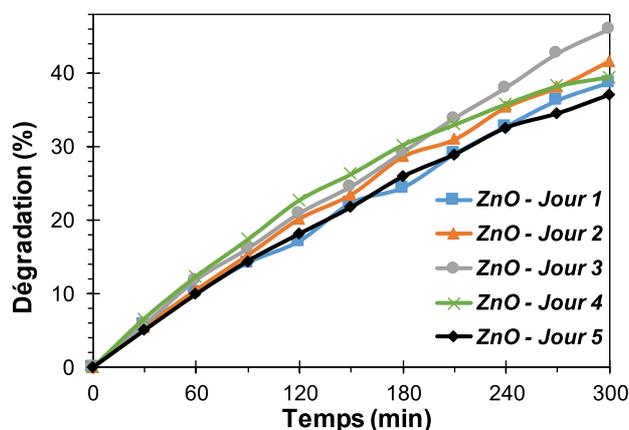


Figure V-8. Taux de dégradation du MO par photocatalyse sous lumière solaire naturelle en présence des nanostructures de ZnO en fonction du jour d'essai ($[\text{MO}] = 10 \mu\text{M}$, $V = 15 \text{ mL}$ sans agitation).

Des taux de dégradation de 27%, 38%, 44%, 54%, 51% et 46% ont été obtenus en présence $ZnO-Fe_{2,65\%}$, $ZnO-Fe_{0,95\%}$, $ZnO-Fe_{0,48\%}$, $ZnO-Fe_{0,22\%}$, $ZnO-Fe_{0,06\%}$, $ZnO-Fe_{0,03\%}$, respectivement (Figure V-9).

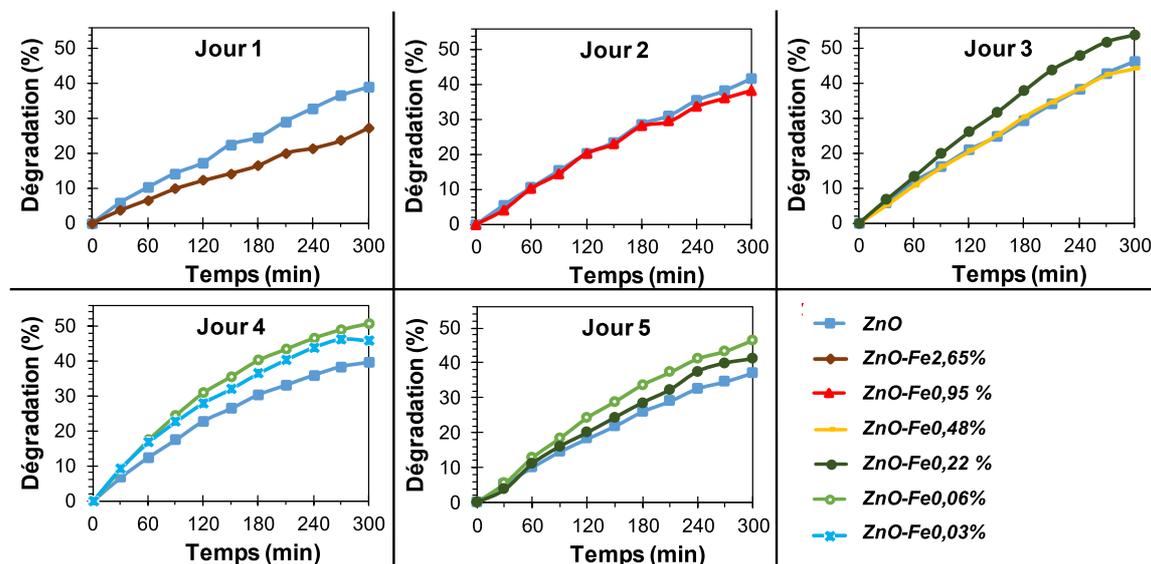


Figure V-9. Taux de dégradation de MO par photocatalyse sous lumière solaire naturelle en présence des nanostructures de ZnO avec ou sans fer par jour d'essai ([MO] = 10 μ M, V = 15 mL sans agitation).

Il est intéressant de noter que contrairement à ce que les valeurs de gap auraient laisser présager, les échantillons fortement colorés avec une forte teneur en fer ($\geq 0,48\%$) sont moins efficaces que ceux à faible teneur ($< 0,48\%$). En effet, en comparant les résultats bruts avec leurs références journalières de ZnO, les fortes teneurs en fer ($\geq 0,48\%$) ont montré un effet néfaste sur l'activité photocatalytique du ZnO. Il est probable que cette baisse d'efficacité comparée à la référence de ZnO soit la résultante de problèmes de diffusion des polluants, comme de la lumière, le long des nanofils de ZnO due à une grande couche d'oxyde de fer bloquant en partie l'accès aux nanofils de ZnO (Figure V-10). Outre la gêne occasionnée, une trop grande quantité d'oxyde de fer, Fe_2O_3 comme $FeOOH$, peut également favoriser la recombinaison des paires électrons-trous et donc également conduire à une baisse d'efficacité photocatalytique [2,10,15]. En conclusion, pour des teneurs en fer $\geq 0,48\%$, une trop grande quantité d'oxyde de fer en surface des nanofils engendre une baisse d'efficacité photocatalytique car elle réduit la surface utile de SC, engendre de possibles problèmes de diffusion et augmente certainement le taux de recombinaison des paires électrons-trous.

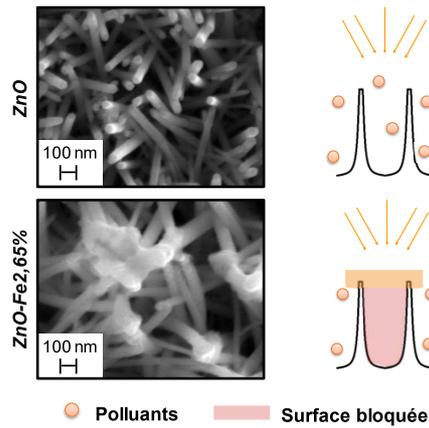


Figure V-10. Schéma représentant les problèmes causés par la formation d'une couche d'oxyde de fer en surface des nanofils de ZnO.

En revanche, en faible quantité la présence d'oxyde de fer va permettre d'augmenter l'efficacité photocatalytique en réduisant le taux de recombinaison grâce à une séparation des charges des paires électrons-trous [13,16,17]. Les mécanismes de délocalisation des paires électrons-trous entre le ZnO et les oxydes de fer dépendent naturellement de la formulation de l'oxyde de fer et de sa phase cristalline. Toutefois, pour un oxyde de fer connu, Fe_2O_3 par exemple, les mécanismes restent discutés avec deux grandes écoles sur le partage des électrons : (1) de BC_{ZnO} vers $\text{BC}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ [3,15,17-19] ; (2) de $\text{BC}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ vers BC_{ZnO} [2,4,8,13,16] (Figure V-11). En règle générale, le partage des trous semble moindre comparé à celui des électrons avec un mécanisme moins discuté et dont l'hypothèse dominante est le passage de la BV_{ZnO} vers la $\text{BV}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ [2,3,13,15]. Au vu de la littérature sur le placement des bandes de Fe_2O_3 , l'hypothèse 1 semble être la plus probable. Tout comme pour Fe_2O_3 , les mécanismes de délocalisation entre FeOOH/ZnO sont également divisés [5,7,12] (Figure V-11).

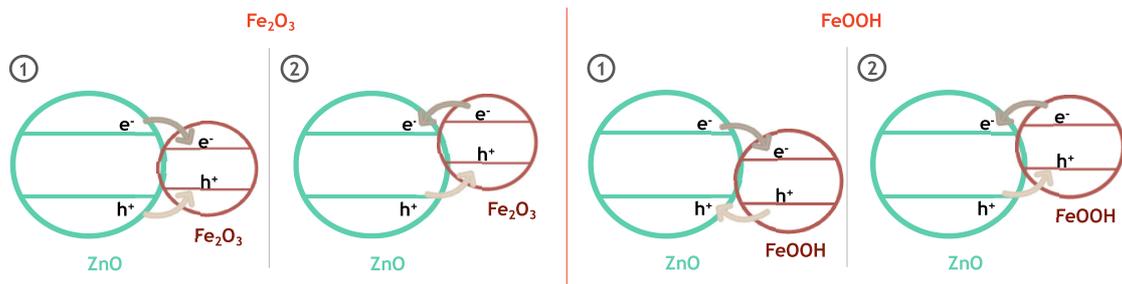
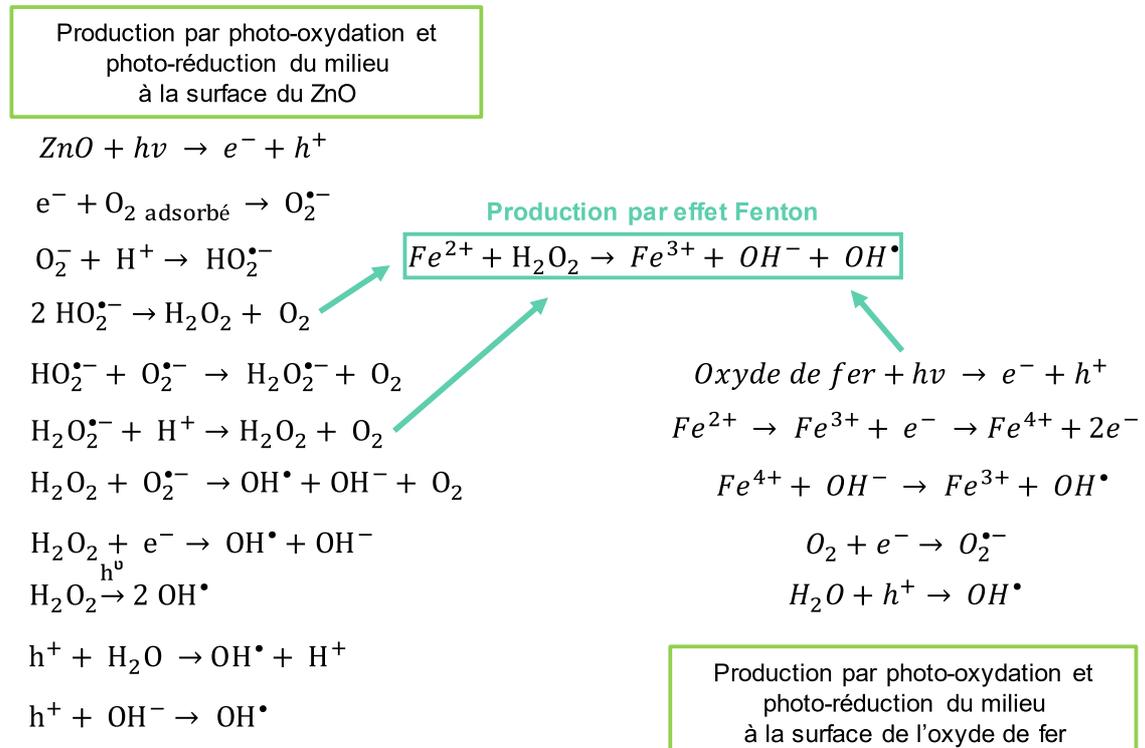


Figure V-11. Ensemble des possibilités décrites dans la littérature de délocalisation des paires électrons-trous entre l'oxyde de fer et le ZnO suite à une photo-activation.

Malgré tout, en s'inspirant de la littérature et sans rentrer dans les mécanismes de délocalisation, il est possible d'écrire les mécanismes réactionnels de formation des radicaux à la surface de ZnO/Fe_xO_y après absorption de lumière solaire (Équation V-2) [19,20]. Il est intéressant de noter que l'utilisation d'oxyde de fer comme co-catalyseur couplé avec du ZnO sous irradiation lumineuse peut également conduire à la production de radicaux hydroxyles par effet Fenton grâce au H₂O₂ produit par photocatalyse (encadré bleu de l'Équation V-2). De plus, la capacité de Fe₂O₃ à dégrader du MO par effet photo-Fenton sous lumière visible a déjà été prouvée [21]. Ainsi, la présence d'oxyde de fer couplée à celle du ZnO va permettre de produire plus de radicaux hydroxyles grâce à un effet photo-Fenton et une diminution du taux de recombinaison. Dans notre cas, le mécanisme de dépollution par effet photo-Fenton ne sera pas considéré comme chemin majoritaire en raison de la faible quantité de H₂O₂ produite et des diverses compétitions autour de celui-ci. En effet, l'utilisation de ce procédé s'accompagne généralement de l'ajout de H₂O₂ dans le milieu afin d'améliorer le taux de dépollution [22].

Équation V-2. Proposition de mécanisme pour la création de radicaux sur la surface de ZnO/Fe_xO_y.



En faible quantité, la présence d'oxyde de fer va donc permettre d'étendre la gamme solaire absorbée pour la photocatalyse tout en limitant le taux de recombinaison des paires électrons-trous et en favorisant la création de radicaux hydroxyles, ce qui va naturellement améliorer la photocatalyse sous lumière solaire naturelle justifiant ainsi des résultats obtenus pour des teneurs en fer inférieures à 0,48% (Figure V-9). Ces résultats sont cohérents avec la littérature où l'amélioration de la dégradation photocatalytique du MO sous lumière solaire et visible grâce à des composites d'oxyde de fer et de ZnO a déjà été répertoriée [10,19].

Toujours en adéquation avec la littérature, une teneur optimale en fer pour la dégradation de MO sous lumière solaire a été enregistrée [2,8,10,13,15]. Dans un premier temps, *ZnO-Fe0,22%* apparaît comme l'échantillon optimum offrant la meilleure dégradation photocatalytique du MO avec un taux de dégradation 54% après 5h sous lumière solaire naturelle. Toutefois, en regardant sa référence journalière de ZnO, celle-ci est également plus efficace que les autres références journalières de ZnO (Figure V-8). Cette meilleure activité de *ZnO-Fe0,22%* peut donc être associée aux conditions météorologiques du jour 3 et non à la teneur optimale en fer de l'échantillon.

Pour s'affranchir de cette contrainte, la différence de dégradation entre les échantillons contenant du fer et leur référence journalière ($X\%_{\text{ZnO-Fe}} - X\%_{\text{ZnO}}$) a donc été calculée afin d'évaluer plus facilement l'échantillon optimum indépendamment des conditions météorologiques lors de l'essai (Tableau V-3). Ainsi, le nouveau classement de $X\%_{\text{ZnO-Fe}} - X\%_{\text{ZnO}}$ après 5h sous lumière solaire est le suivant : *ZnO-Fe2,65%* > *ZnO-Fe0,95%* > *ZnO-Fe0,48%* > *ZnO = 0* > *ZnO-Fe0,03%* > *ZnO-Fe0,22%* > *ZnO-Fe0,06%*.

En conclusion, ces nouveaux matériaux dépolluants $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{ZnO}$ avec une teneur inférieure à 0,48 % de fer fournissent une activité photocatalytique solaire supérieure à celle du ZnO seul. L'optimum à 0,06% a amélioré de 11% la photodégradation du MO après 5h d'irradiation contre 8% et 6% pour *ZnO-Fe0,22%*, et *ZnO-Fe0,03%* respectivement. Pour la poursuite du chapitre, une teneur en fer de 0,06% a donc été sélectionnée.

Tableau V-3. Différence des taux de dégradation photocatalytique de MO entre les échantillons ZnO-Fe et leur référence journalière de ZnO.

Echantillon	$X\%_{\text{ZnO-Fe}} - X\%_{\text{ZnO}}$
ZnO-Fe0,03%	6%
ZnO-Fe0,06%	11%
ZnO-Fe0,22%	8%
ZnO-Fe0,48%	-2%
ZnO-Fe0,95%	-4%
ZnO-Fe2,65%	-12%

V.2.2 Dépollution de l'eau sous lumière UV et durée de vie des échantillons

A la suite des essais sous lumière solaire, des essais sous lumière UV artificielle, tels que décrits dans le chapitre II, ont été conduits afin d'étudier la durée de vie des échantillons dans des conditions reproductibles. Pour ce faire, 5 cycles de dégradation de MO sans régénération entre les essais ont été menés avec ZnO ou ZnO-Fe0,06% afin de simuler un vieillissement et une utilisation en conditions réelles une fois l'infrastructure mise en place. Aucune baisse de cinétique et perte d'efficacité des nanostructures de ZnO et ZnO-Fe0,06% n'ont été observées après 5 cycles de dépollution avec un taux de 100% après 3h d'illumination UV (Figure V-12).

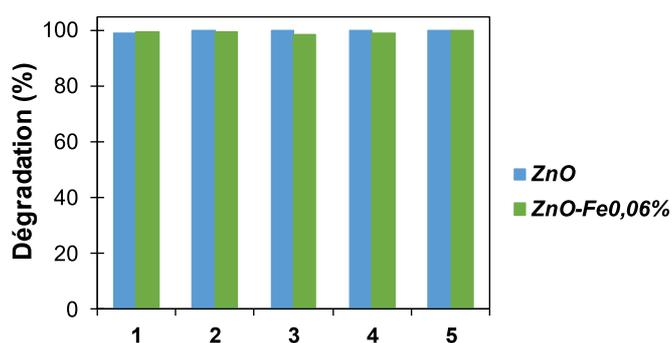


Figure V-12. Taux de dégradation des 5 cycles de dégradation de MO par photocatalyse après 3h d'illumination sous UV avec ZnO ou ZnO-Fe0,06% ([MO] = 10 μ M, V = 30 mL agité, $\lambda \sim 365$ nm).

En regardant les cinétiques du cycle 1 de la dégradation du méthylorange en présence de ZnO ou de ZnO-Fe0,06% (Figure V-13), une baisse de la cinétique de dégradation est enregistrée

avec l'ajout de fer sur l'échantillon. L'intensité lumineuse absorbée étant reliée avec l'efficacité photocatalytique, il est rationnel de penser que cette tendance coïncide avec celle enregistrée sur les spectres de caractérisation par spectrométrie UV-Visible où une diminution de l'intensité UV absorbée apparaissait avec l'ajout de fer sur l'échantillon (Figure V-5). Cette tendance semble donc confirmer l'hypothèse de la formation d'oxyde de fer en surface plutôt que celle du dopage du ZnO par diffusion dans la maille des ions ferriques. De plus, ces résultats sont également en adéquation avec la littérature où l'ajout de Fe₂O₃ diminuait l'efficacité photo-électro-catalytique de ZnO/TiO₂ sous lumière UV [23] et où l'ajout de ZnO à Fe₂O₃ permettait d'augmenter l'efficacité photocatalytique sous lumière UV [3].

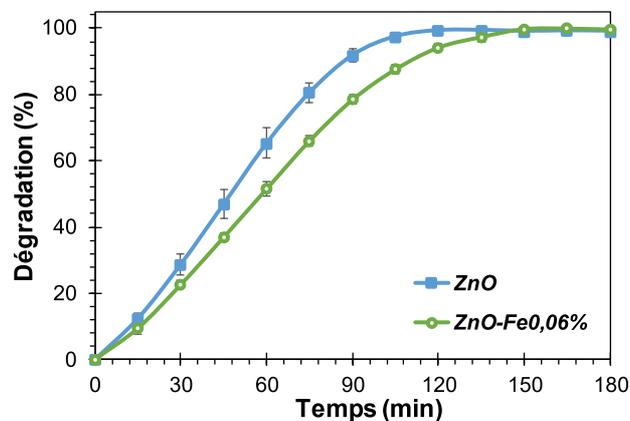


Figure V-13. Taux de dégradation de MO par photocatalyse sous lumière UV en présence de ZnO ou ZnO-Fe0,06% lors du cycle 1 ([MO] = 10 μM, V = 30 mL agité, λ ~ 365 nm).

En conclusion, l'excellente durabilité dans le temps des échantillons laisse penser que nos matériaux dépolluants, ZnO et ZnO-Fe0,06%, pourraient être utilisés pour la dépollution de l'environnement dans la vie de tous les jours. Toutefois, bien qu'aucune baisse d'efficacité sur 5 cycles n'ait été enregistrée, un endommagement de la surface a été observé et sera discuté dans la partie photo-corrosion. Cette dernière remarque confirme les résultats du Chapitre IV sur l'optimisation de la durée de synthèse et font donc écho avec l'idée, qu'après 4h de synthèse, toute la longueur des nanofils n'est pas utile à la photocatalyse, mais pourrait en revanche possiblement prévenir contre la baisse d'efficacité due à des phénomènes de photo-corrosion lors de l'utilisation.

V.2.3 Dépollution de l'eau sous lumière solaire artificielle

A la suite des essais sous lumière solaire et UV, des essais sous lumière solaire artificielle (~ 3000 à $3400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ au centre), tels que décrits dans le chapitre II, ont été conduits afin d'être comparés avec ceux sous lumière solaire naturelle et sous lumière UV. Contrairement aux résultats sous lumière UV (Figure V-13), ZnO et $\text{ZnO-FeO},06\%$ offrent des résultats très proches voire similaires si l'on tient compte des écarts moyens (Figure V-14). Cependant, contrairement aux résultats sous lumière solaire naturelle, aucun gain d'efficacité pour $\text{ZnO-FeO},06\%$ par rapport à ZnO n'est enregistré après 5h. Une légère baisse est même observée malgré une cinétique initialement plus rapide. Le spectre d'émission de la lampe et sa non variation au court du temps peuvent expliquer pourquoi les résultats divergent de ceux sous lumière solaire naturelle.

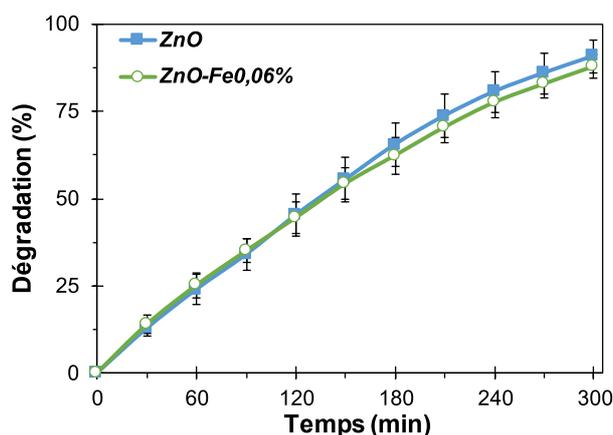


Figure V-14. Taux de dégradation de MO par photocatalyse sous lumière solaire artificielle en présence de ZnO ou $\text{ZnO-FeO},06\%$ ($[\text{MO}] = 10 \mu\text{M}$, $V = 15 \text{ mL}$ sans agitation).

En effet, contrairement à la réalité, la lampe ne prend pas en compte la baisse notable de l'intensité de l'UV avec l'avancement de la journée (Figure V-15). Ainsi, après 5h sous lampe solaire, l'intensité lumineuse de la lumière UV n'a pas diminué et permet donc de surévaluer l'efficacité des échantillons en « fin de journée ». En effet, en regardant l'ordre de grandeur des taux de dégradation, 91% et 88% pour ZnO et $\text{ZnO-FeO},06\%$ sous lumière solaire artificielle vs 40% et 51% pour ZnO et $\text{ZnO-FeO},06\%$ sous lumière solaire naturelle, une surévaluation de l'efficacité photocatalytique des deux échantillons est observée. Naturellement, cette surévaluation englobe également le fait que la partie visible puisse également être supérieure à l'intensité de celle émise par le soleil.

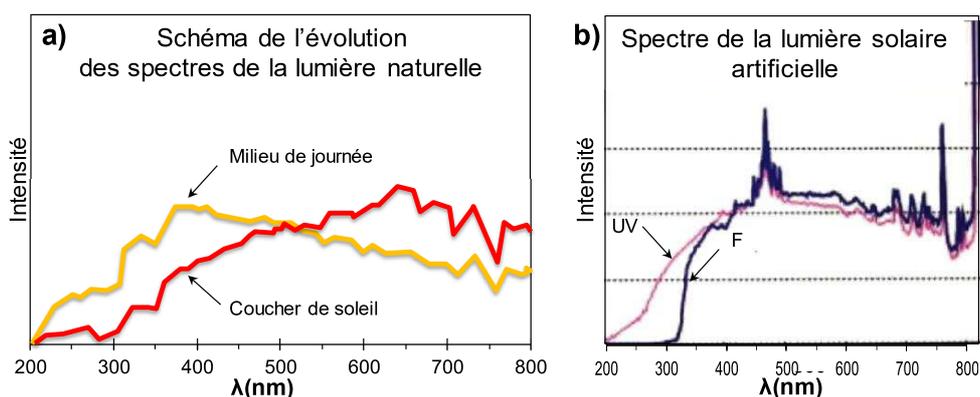


Figure V-15. Schéma de l'évolution des spectres de la lumière naturelle (inspirée de [24]) (a) et spectres lumineux de la lampe solaire fournis par le fabricant (b).

Ces résultats témoignent de l'importance de la source lumineuse utilisée en photocatalyse et de l'importance d'être dans des conditions, qui soient les plus proches possibles de la réalité.

V.3 Photo-corrosion

Comme discuté dans la partie V.2, après plusieurs heures d'utilisation sous une puissante source UV pour la dégradation de MO, des dommages sur les échantillons ont été remarqués (Figure V-16(a) et (b)). A l'œil nu, l'échantillon $ZnO-Fe0,06\%$ semble plus abimé que l'échantillon de ZnO , du moins de façon moins homogène (Figure V-16(b)). L'échantillon $ZnO-Fe0,06\%$ possède des zones où les nanofils semblent avoir disparus alors que l'échantillon de ZnO donne uniquement une impression de transparence accentuée et homogène (Figure V-16(a)). Cette même observation s'est naturellement faite à de faibles zooms lors des analyses MEB des surfaces des échantillons afin de comprendre les mécanismes et les zones touchées par la photo-corrosion (Figure V-17).

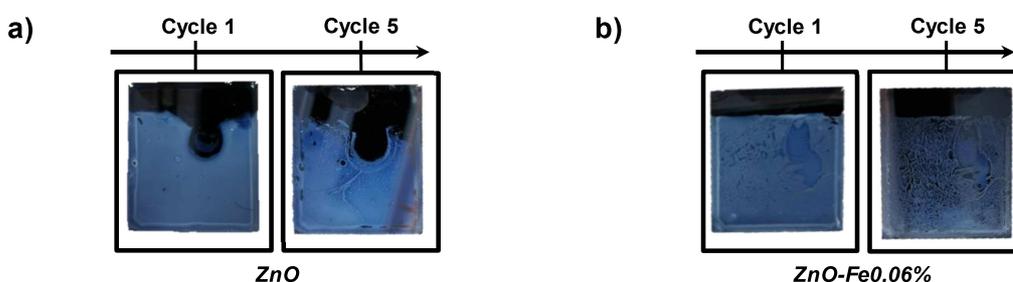


Figure V-16. Photos des échantillons après le cycle 1 et le cycle 5 (18h pour ZnO (a) et 21h pour $ZnO-Fe0,06\%$ (b)).

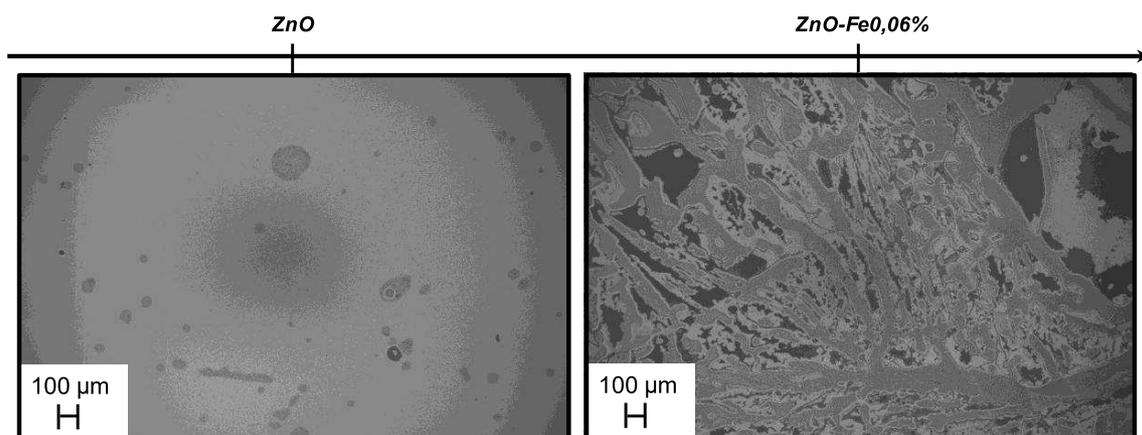


Figure V-17. Images MEB de la surface des échantillons après le cycle 5 d'utilisation (18h pour ZnO et 21h pour ZnO-Fe0,06%).

En analysant de plus près les surfaces au MEB, des points de corrosion sans nanofils et des zones avec des nanofils plus fins et courts sont observés sur l'échantillon ZnO (Figure V-18). La photo-corrosion et la dissolution du ZnO touchant autant les facettes polaires du ZnO que les facettes non polaires [25], il est cohérent d'observer ces zones avec des nanofils plus courts et plus fins correspondant sûrement à l'étape intermédiaire avant leur disparition totale pour former les zones sans nanofils. La photo-corrosion et dissolution du ZnO sont des phénomènes connus, notamment dans l'eau sous lumière UV [25], dont les mécanismes ont déjà été étudiés et sont résumés dans l'Équation V-3 [25-27].

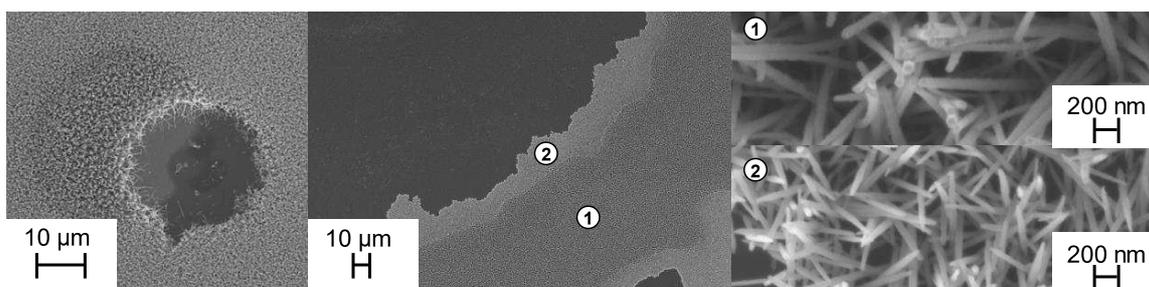
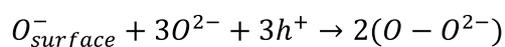
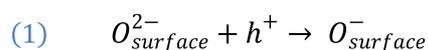
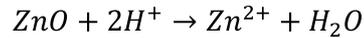
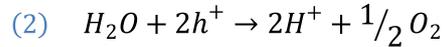
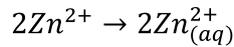
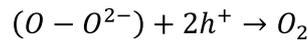


Figure V-18. Images MEB de ZnO après 18h d'utilisation pour la dégradation de MO en solution aqueuse sous lumière UV.

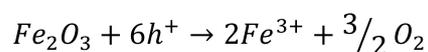
Équation V-3. Mécanismes de photo-corrosion et de dissolution du ZnO.





Tout comme pour le ZnO, les oxydes de fer comme Fe₂O₃ peuvent subir de la photo-corrosion (Équation V-4) [28]. Après observations des échantillons à l'œil nu, nous nous attendions justement à une forte photo-corrosion des oxydes de fer en surface du ZnO, qui pourrait être également responsable de l'accélération de celle du ZnO. Cependant, contre toute attente, en regardant les zones plus denses de ZnO-FeO,06% (Figure V-19(2) et (3)), ces zones semblent recouvertes d'oxyde de fer et protégées de l'oxydation. La présence d'oxyde de fer jouerait donc un rôle protecteur contre la photo-corrosion du ZnO [7]. Le fait que l'oxyde de fer formé puisse en partie recevoir les h⁺ de ZnO [2,3,13,15,29] permettrait donc de diminuer les mécanismes de photo-corrosion, notamment le chemin 1 de l'Équation V-3 mais également le chemin 2 de cette même équation. De plus, en faisant le parallèle avec une étude sur le ZnO/C₆₀ où l'inhibition de la photo-corrosion de ZnO est attribuée à l'encrage de C₆₀ sur les sites vacants de ZnO réduisant ainsi l'activation de l'atome d'oxygène [30], il est possible d'émettre l'hypothèse que l'oxyde de fer choisisse lui aussi préférentiellement ces sites vacants limitant ainsi le chemin 1 de l'Équation V-3 et entraînant localement une inhibition de la photo-corrosion. Toutefois, la présence de zones protégées semble accélérer la photo-corrosion et la dissolution du ZnO non-protégé augmentant d'autant plus cette impression d'échantillon plus fortement usé. Cette accélération peut s'expliquer par une plus grande délocalisation des e⁻ vers l'oxyde de fer plutôt que des h⁺, conduisant ainsi à une augmentation des h⁺ dans le ZnO qui, non suffisamment protégé, va réagir avec l'eau (chemin 2 de l'équation V-3). Ces justifications rendent compréhensibles les observations faites à l'œil nu avec une détérioration homogène de ZnO alors que ZnO-FeO,06% semble détérioré de façon fortement inhomogène malgré un effet supposé protecteur des oxydes de fer.

Équation V-4. Mécanismes de photo-corrosion de Fe₂O₃.



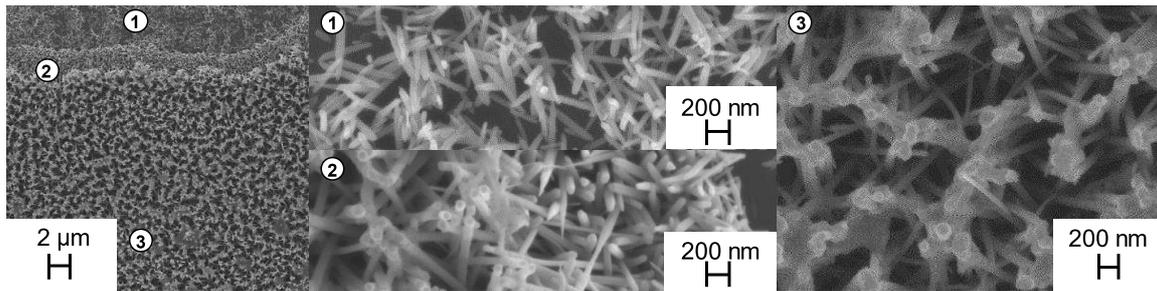


Figure V-19. Images MEB de ZnO-Fe_{0,06%} après 21h d'utilisation pour la dégradation de MO en solution aqueuse sous lumière UV.

Afin de s'assurer que ces dégradations soient bien dues à des phénomènes de photo-corrosion et de dissolution et non aux possibles sous-produits du MO, des expositions de ~ 18h à la lumière UV ont été réalisées à l'air libre puis dans 30 mL d'eau Milli-Q. Les résultats MEB des surfaces ont montré qu'aucune photo-corrosion ne semblait avoir lieu à l'air libre. Des diamètres constants de 66 ± 8 nm et 67 ± 9 nm ont été mesurés avant et après utilisation pour ZnO, et de 69 ± 8 nm et 67 ± 9 nm pour ZnO-Fe_{0,06%} (Figure V-20).

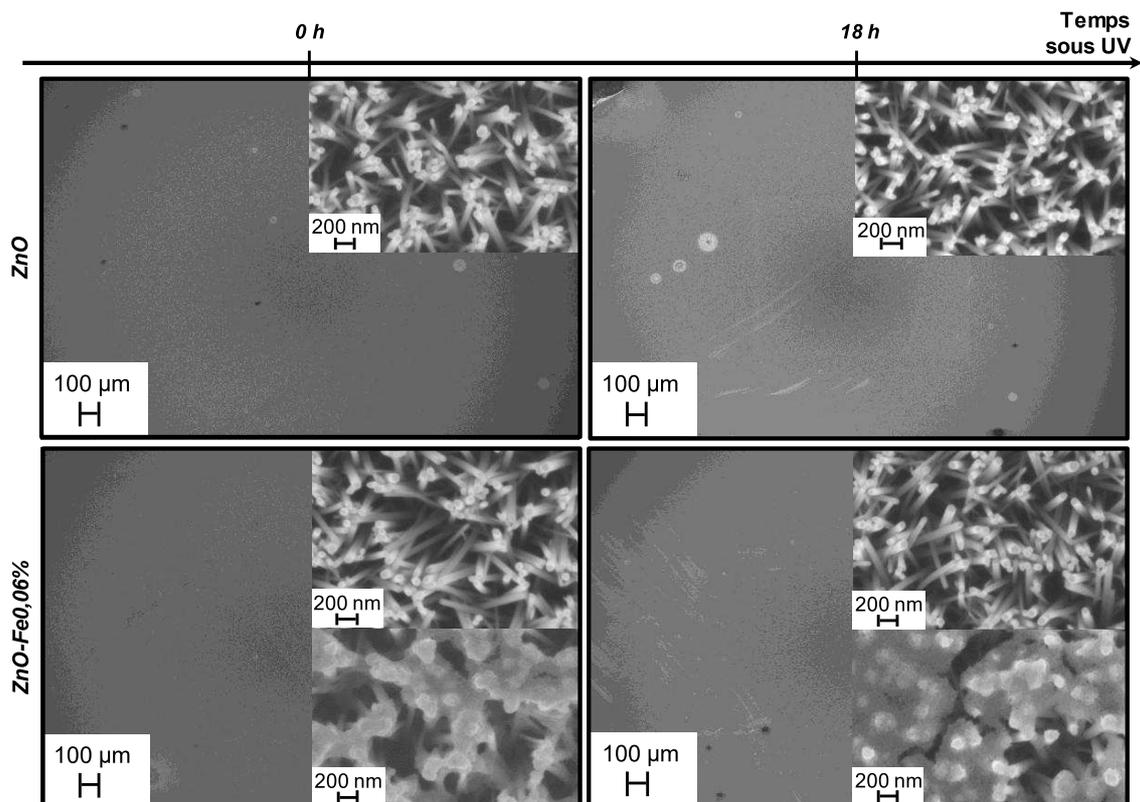


Figure V-20. Images MEB des échantillons ZnO et ZnO-Fe_{0,06%} avant et après 18h sous irradiation UV à l'air libre.

A l'inverse, dans 30 mL d'eau, une forte photo-corrosion a été enregistrée pour ZnO comme $ZnO-FeO,06\%$ (Figure V-21). Il est en effet possible d'attribuer ces mécanismes à de la photo-corrosion suivie de dissolution et non uniquement à de la dissolution dans la mesure où la dissolution de ZnO à pH neutre est négligeable [26]. Il est donc raisonnable de penser que le chemin 2 de l'Équation V-3 soit la principale raison des dommages de surface. En raison des contraintes temporelles dues à la situation actuelle (Covid-19), des analyses MEB des surfaces n'ont pas pu être réalisées afin de vérifier que l'oxyde de fer protégeait bien le ZnO . Cependant au vu de l'ensemble des résultats, la présence d'oxyde de fer semblerait éviter la mise en contact locale de H^+ avec ZnO et donc de protéger localement le ZnO .

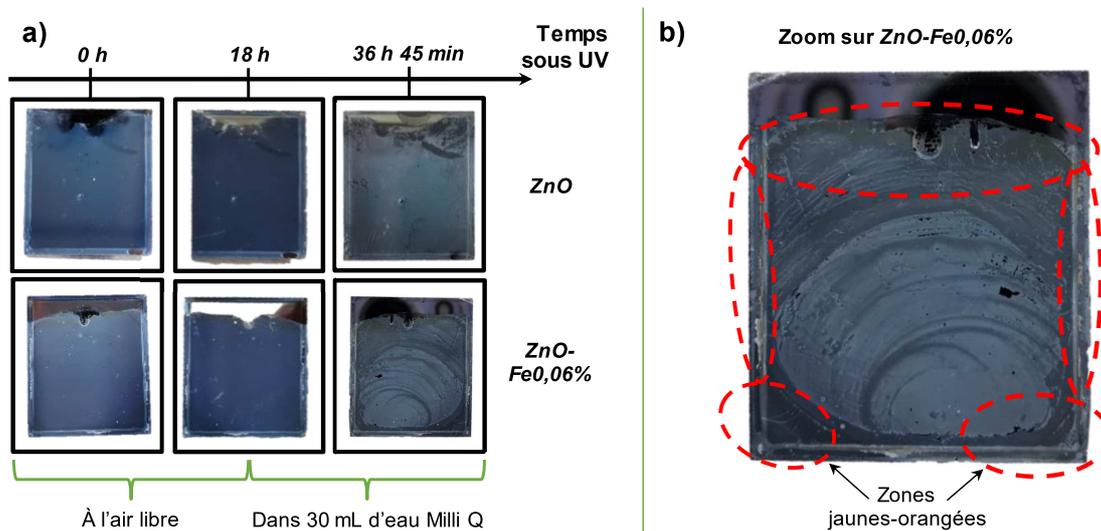


Figure V-21. Photos des échantillons ZnO et $ZnO-FeO,06\%$ après 0h, 18h et ~36h sous irradiation UV dans différents milieux (air de 0h à 18h et eau de 18h à ~36h).

En conclusion, des phénomènes de photo-corrosion et de dissolution du ZnO sous lumière UV ont été fortement observés. A date, ces mécanismes et la participation exacte de l'oxyde de fer sur la photo-corrosion du ZnO ne sont pas entièrement résolus. Néanmoins, sous air, la photo-corrosion faible voire nulle est très prometteuse pour notre application en tant que surface dépolluante à l'air libre. Toutefois, les jours de pluie, bien que permettant de nettoyer la surface, pourront également conduire à un endommagement des nanostructures de ZnO . Cependant, ces phénomènes seront moindres en raison de la faible intensité UV les jours de pluie. De plus, en développant une méthode de dépôt homogène d'une couche d'oxyde de fer sur le ZnO , cette problématique semble pouvoir être réduite voire supprimée.

V.4 Conclusion générale du chapitre

Dans le but de trouver une solution alternative à la méthode de dopage au fer par insertion d'ions ferriques dans la solution de croissance, la méthode de dépôt par « gouttelette » de solution ferrique en surface des nanostructures de ZnO post-croissance a été développée. Cette nouvelle méthode évite ainsi les contacts entre les ions ferriques et le substrat du génie civil, qui se manifestent sous forme de fortes interactions avec des précipités sur les bords du carrelage conduisant à un effet néfaste sur la méthode classique de dopage utilisée au laboratoire. En plus d'éviter ce type de nuisance, ce nouveau procédé a montré son efficacité à étendre la gamme de lumière absorbée et a amélioré l'efficacité photocatalytique sous lumière solaire naturelle. Cependant cette nouvelle proposition, par simple dépôt de solution ferrique suivie d'une phase d'évaporation (30 min, 50°C) et d'une phase de recuit (1h, 350°C), ne semble pas permettre le dopage par diffusion des ions dans la maille de ZnO mais la synthèse d'oxyde de fer en surface de celui-ci. Une forte hypothèse se porte sur la présence conjointe de FeOOH et de Fe₂O₃ avec une teneur en fer optimale de 0,06% pour la dégradation de MO sous lumière solaire naturelle. Toutefois, une amélioration de la méthode afin de rendre le dépôt plus homogène paraît nécessaire au vu des résultats observés en photo-corrosion où la présence non homogène d'oxyde de fer permet une protection localisée semblant entraîner une dégradation plus rapide du ZnO non enrobé d'oxyde de fer. La dégradation des nanostructures de ZnO par phénomènes de photo-corrosion a été validée grâce à une brève étude sur la dissolution du ZnO à pH acide (Annexe D).

Afin d'améliorer le dépôt, il est possible d'imaginer remplacer l'eau Milli-Q par de l'éthanol de manière à réduire le temps d'évaporation et de stagnation de la solution ferrique, ou bien encore d'ajouter un agent dispersant ^[9]. Il pourrait également être intéressant de jouer sur la température de la phase de recuit afin de modifier les phases d'oxyde et peut être améliorer la photocatalyse.

En plus de ces axes d'amélioration, il est possible d'imaginer en perspective l'usage d'une solution ferreuse à la place de la solution ferrique utilisée afin de favoriser le dopage plutôt que la formation d'oxyde de fer. En effet, les ions Fe²⁺ diffusent mieux dans la maille de ZnO que les ions Fe³⁺ ^[2]. Il est aussi raisonnable de penser que d'autres éléments puissent être

utilisés dans ce procédé. Ce fut notamment le cas du sodium (Na) lors d'une rapide étude préliminaire. Malheureusement, l'utilisation de NaOH a conduit à un endommagement et un décollement des nanofils de ZnO possiblement dû à l'attaque des nanofils par les ions OH⁻ et/ou par la diffusion de Na jusqu'au silicium (Figure V-22) [31,32]. L'application de cette méthode avec d'autres éléments pourrait donc également être envisagée comme perspectives de ces travaux.

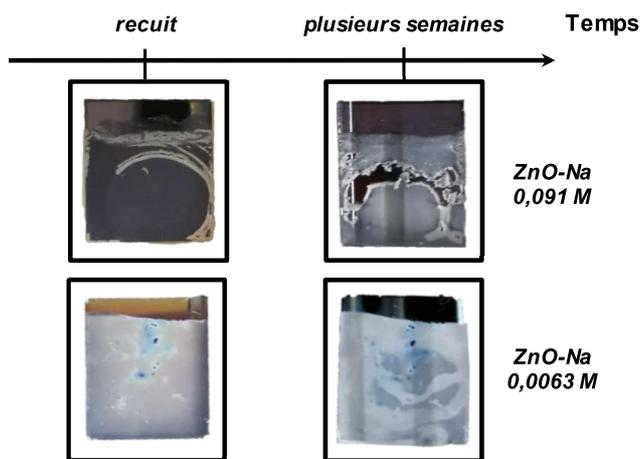


Figure V-22. Photos des échantillons ZnO-Na après recuit et après plusieurs semaines de stockage (ZnO-A-500 avec dépôt de NaOH).

En conclusion, cette nouvelle méthode, bien que ne permettant pas le dopage au fer mais la formation d'oxyde de fer en surface des nanostructures de ZnO, a permis d'améliorer l'efficacité à dégrader du MO sous lumière solaire naturelle. Toutefois, des travaux restent à faire afin de caractériser les oxydes formés, d'homogénéiser leur dépôt et d'étudier leur contribution sous lumière visible (≥ 400 nm). Ces résultats permettent même d'envisager l'utilisation d'autres éléments pour l'amélioration de l'efficacité photocatalytique et la résistance à la photo-corrosion. Ces résultats restent donc très prometteurs pour une application sur des matériaux du génie civil.

V.5 Références

- [1] M. Erfan *et al.*, "Real-time optical monitoring of zinc-oxide nanowires in-situ growth within a microfluidic chamber", *PROCEEDINGS of SPIE BiOS 2020*, **11235** (2020) 112350W.
- [2] R.A. Mirzaie *et al.*, "Effect of α -Fe₂O₃ addition on the morphological, optical and decolorization properties of ZnO nanostructures", *Materials Chemistry and Physics*, **133** (2012) 311-316.
- [3] M.L. Maya-Treviño *et al.*, "Activity of the ZnO-Fe₂O₃ catalyst on the degradation of Dicamba and 2,4-D herbicides using simulated solar light", *Ceramics International*, **40** (2014) 8701-8708.
- [4] X. Li *et al.*, "Fe₂O₃/ZnO/ZnFe₂O₄ composites for the efficient photocatalytic degradation of organic dyes under visible light", *Solid State Sciences*, **80** (2018) 6-14.
- [5] Y. Zhou *et al.*, "Preparation and photo-catalytic activities of FeOOH/ZnO/MMT composite", *Applied Surface Science*, **355** (2015) 861-867.
- [6] L. Yin *et al.*, "Improving sunlight-driven photocatalytic activity of ZnO nanostructures upon decoration with Fe(III) cocatalyst", *Materials Characterization*, **127** (2017) 179-184.
- [7] Z. Li *et al.*, "A three-dimensional interconnected hierarchical FeOOH/TiO₂/ZnO nanostructural photoanode for enhancing the performance of photoelectrochemical water oxidation", *Nanoscale*, **7** (2015) 19178-19183.
- [8] F. Achouri *et al.*, "Aqueous synthesis and enhanced photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ heterostructures", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **75** (2014) 1081-1087.
- [9] W. Shi *et al.*, "Tailoring the surface structures of iron oxide nanorods to support Au nanoparticles for CO oxidation", *Chinese Journal of Catalysis*, **40** (2020) 1884-1894.
- [10] M. Chowdhury *et al.*, "Photocatalytic activities of ultra-small β -FeOOH and TiO₂ heterojunction structure under simulated solar irradiation", *Materials Research Bulletin*, **68** (2015) 133-141.
- [11] A. Hernández *et al.*, "Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxide ZnO-Fe₂O₃", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **42** (2007) 71-78.
- [12] L. Zhang *et al.*, "Promote the electrocatalysis activity of amorphous FeOOH to oxygen evolution reaction by coupling with ZnO nanorod array", *Journal of Solid State Electrochemistry*, **24** (2020) 905-914.
- [13] G.K. Pradhan *et al.*, "Synthesis Of Multifunctional Nanostructured Zinc-Iron Mixed Oxide Photocatalyst by a Simple Solution-Combustion Technique", *Applied Materials & Interfaces*, **4** (2011) 707-713.
- [14] S. Narasimman *et al.*, "Influence of surface functionalization on the gas sensing characteristics of ZnO nanorhombuses", *Journal of Alloys and Compounds*, **706** (2017) 186-197.
- [15] J. Xie *et al.*, " α -Fe₂O₃ modified ZnO flower-like microstructures with enhanced photocatalytic performance for pentachlorophenil degradation", *Ceramics International*, **41** (2015) 9420-9425.
- [16] Q. Yin *et al.*, " α -Fe₂O₃ decorated ZnO nanorod-assembled hollow microspheres: Synthesis and enhanced visible-light photocatalysis", *Materials Letters*, **135** (2014) 135-138.
- [17] Y. Liu *et al.*, "Preparation and photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ nanotube composites", *Materials Science and Engineering B*, **194** (2015) 9-13.
- [18] W. Yan *et al.*, "Ultra-fast synthesis and enhanced photocatalytic properties of alpha-Fe₂O₃/ZnO core-shell structure", *Materials Letters*, **65** (2011) 1595-1597.

- [19] Y. Liu *et al.*, "A magnetically separable photocatalyst based on nest-like γ -Fe₂O₃/ZnO double-shelled hollow structures with enhanced photocatalytic activity", *Nanoscale*, **4** (2012) 183-187.
- [20] A. Benaboud *et al.*, "Fe₂O₄/ZnO-nanowires synthesis by dip-coating for orange II-dye photodegradation", *Optik*, **144** (2017) 397-405.
- [21] H. Xiang *et al.*, "A low-cost solvent-free method to synthesize α -Fe₂O₃ nanoparticles with applications to degrade methyl orange in photo-fenton system", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **200** (2020) 110744.
- [22] P.V. Viet *et al.*, "Visible-light-induced photo-Fenton degradation of rhodamine B over Fe₂O₃-diatomite materials", *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **5** (2020) 308-315.
- [23] Y. Shaogui *et al.*, "Preparation, characterization and photoelectrocatalytic properties of nanocrystalline Fe₂O₃/TiO₂, ZnO/TiO₂, and Fe₂O₃/ZnO/TiO₂ composite film electrodes towards pentachlorophenol degradation", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **6** (2004) 659-664.
- [24] G. Renard *et al.*, "Les dangers de la lumière bleue : la vérité!", *Journal Français d'ophtalmologie*, **39** (2016) 483-488.
- [25] C.F. Liu *et al.*, "Effects of Anions and pH on the Stability of ZnO Nanorods for Photoelectrochemical Water Splitting", *ACS Omega*, **3** (2018) 3429-3439.
- [26] R. Delgado-Balderas *et al.*, "Photocatalytic reduction of Cr(VI) from agricultural soil column leachates using zinc oxide under UV light irradiation", *Environmental Technology*, **33** (2012) 2673-2680.
- [27] C. Han *et al.*, "Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16** (2014) 16891-16903.
- [28] J. Krýsa *et al.*, " α -Fe₂O₃/TiO₂ stratified photoanodes", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **366** (2018) 12-17.
- [29] M.T. Qamar *et al.*, "The assessment of the photocatalytic activity of magnetically retrievable ZnO coated γ -Fe₂O₃ in sunlight exposure", *Chemical Engineering Journal*, **283** (2016) 656-667.
- [30] H. Fu *et al.*, "Photocorrosion Inhibition and Enhancement of Photocatalytic Activity for ZnO via Hybridization with C₆₀", *Environmental Science & Technology*, **42** (2008) 8064-8069.
- [31] J. Zhou *et al.*, "Dissolving Behavior and Stability of ZnO Wires in Biofluids: A Study on Biodegradability and Biocompatibility of ZnO Nanostructures", *Advanced Materials*, **18** (2006) 2432-2435.
- [32] P.T. Neuvonen *et al.*, "Defect evolution and impurity migration in Na-implanted ZnO", *Physical Review B*, **84** (2011) 2052020.

Chapitre VI. Surface dépolluante du génie civil : étude dans la chambre climatique de Sense-City

Les chapitres précédents ont prouvé l'efficacité de la synthèse hydrothermale pour générer des nanostructures de ZnO sur des surfaces du génie civil afin de développer des infrastructures routières pour la dépollution de l'air et de l'eau par photocatalyse. La pertinence de notre solution pour la dépollution de l'eau a été largement prouvée, cependant, pour l'air, seule une tendance a pu être observée dans la cellule FT-IR due à des problèmes de dimensions, d'adsorption des parois, d'impossibilité de quantification, etc. La principale difficulté pour évaluer nos infrastructures routières de future génération est donc de trouver des conditions expérimentales qui permettent de s'affranchir de ces problèmes. Il est également important de trouver des conditions expérimentales aussi proches que possible de la réalité. En effet, la photocatalyse étant sensible à de nombreux paramètres comme la source lumineuse (gamme spectrale, intensité), l'agitation causée par le vent et la circulation, l'humidité, la température, le type et la concentration des polluants..., il n'est pas évident de transposer les résultats obtenus en laboratoire aux conditions réelles^[1-3]. Il est donc essentiel de pouvoir également tester l'impact de différents facteurs environnementaux lors des essais. Cela implique d'avoir à disposition un grand espace clos où ces différents facteurs pourraient être contrôlés et où une source réelle de polluant pourrait être introduite.

C'est pourquoi, dans le cadre du projet « I-Street », des campagnes d'essai de dépollution de l'air à « grande échelle » ont été menées dans la chambre climatique Sense-City (UGE) de 400 m² (volume 3200 m³) afin de vérifier l'efficacité photocatalytique de nos infrastructures à dépolluer des gaz d'un pot d'échappement de véhicule^[4]. Grâce aux équipements de mesure présents dans Sense-City et à l'équipe responsable de leur étalonnage et de leur bon fonctionnement, les polluants suivants ont pu être mesurés au court du temps : l'ozone (O₃), le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO₂), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂) et les composés organiques volatiles (COVs). Les COVs ont également pu être suivis grâce à un FT-IR Neospectra (compact et portable), dont l'efficacité à suivre ces polluants a déjà été prouvée^[5,6].

Dans ce chapitre, seront d'abord présentés les résultats de caractérisation des carrelages et des granulats décorés de nanostructures de ZnO ainsi que leur intégration sous forme d'infrastructures routières :

1. des panneaux de carrelage recouverts de ZnO simulant des murs anti-bruit ou des routes à base de pavés ($3 \times 0,63 \text{ m}^2$) ;
2. des bouts de route bitumineuse réalisés en collaboration avec Eiffage intégrant des granulats recouverts de ZnO ($2 \times 1 \text{ m}^2$).

Ensuite les résultats de différents essais dans Sense-City seront également exposés. Les objectifs de ces essais étaient en premier lieu d'évaluer l'efficacité photocatalytique des surfaces dépolluantes, puis dans un second temps d'observer l'influence de certains paramètres expérimentaux, comme par exemple le pourcentage d'humidité, la température et le placement des surfaces (au sol ou en muret) et des analyseurs. L'emplacement de la surface photocatalytique est en effet un paramètre important ^[7].

VI.1 Caractérisation et réalisation des infrastructures

Avant l'intensification de la synthèse hydrothermale nécessaire afin de produire suffisamment de surface dépolluante pour les essais dans Sense-city, une rapide étude préliminaire a été indispensable afin de vérifier la capacité de notre méthode de synthèse à générer des nanostructures de ZnO sur différents types de granulat (diamètre : $\sim 4-6 \text{ mm}$) fournis par EIFFAGE. Le même protocole que celui utilisé dans le chapitre IV sur les substrats de béton et de carrelage a été employé avec un temps de croissance de 4h dans une solution de croissance à 0,025 M en HMTA et en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Par synthèse, environ 30 g de granulats ont été introduits dans la solution de synthèse à l'aide d'un petit panier en inox. Ainsi, des quartzites (surfaces chargées positivement) et des basaltes (surfaces chargées négativement) ont pu servir comme substrats avec succès pour la croissance de nanofils dont les valeurs de gap sont similaires à ceux sur silicium et sur carrelage (Figure VI-1). Cette étude préliminaire a ainsi permis de sélectionner arbitrairement les quartzites pour l'intensification de la fabrication et la poursuite des essais.

Les carrelages utilisés dans cette étude ont quant à eux été achetés chez le revendeur pour particulier Leroy Merlin aux dimensions de 14,5 x 14,7 x 0,6 cm en veillant à se rapprocher au maximum de l'état de surface de ceux étudiés préalablement dans le chapitre IV.

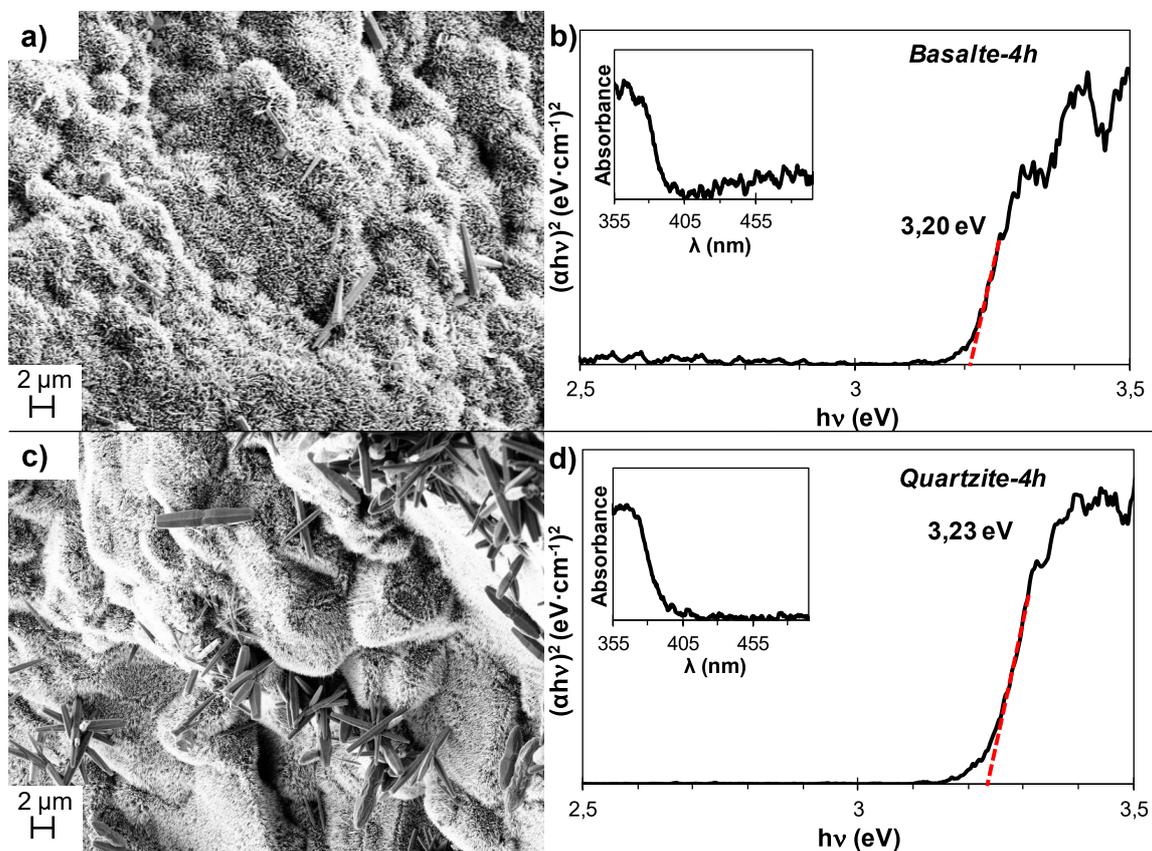


Figure VI-1. Images MEB et spectres d'absorbance UV-Visible transformés par le modèle de Tauc-Lorentz sur les basaltes (a,b) et sur les quartzites (c,d)(0,025 M de nitrate de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 350°C).

Comme expliqué dans le chapitre IV, pour l'intensification de la production outre le changement de réacteur, $Zn(NO_3)_2$ a été remplacé par $Zn(Ac)_2$ et la durée de synthèse réduite à 2h. L'intensification de la production a également conduit à modifier le rapport surface d'échantillon/volume de solution de croissance à cause des contraintes de dimensions (Figure VI-2). L'objectif a donc été de vérifier la qualité des nanostructures de ZnO synthétisées à cette nouvelle échelle avant de les transformer en infrastructures routières photocatalytiques.

Pour ce faire, des mesures de gap sur 6 granulats choisis au hasard (par synthèse) et sur tous les échantillons de carrelage ont été enregistrées, soit environ 150 mesures sur granulats et 165 sur carrelages. Ensuite, quelques granulats pris aléatoirement sont observés au MEB. En

sacrifiant trois carrelages, correspondant au trois niveaux utilisés lors de la synthèse (Figure VI-2), des analyses en vue de dessus et vue transversale ont également pu être réalisées.

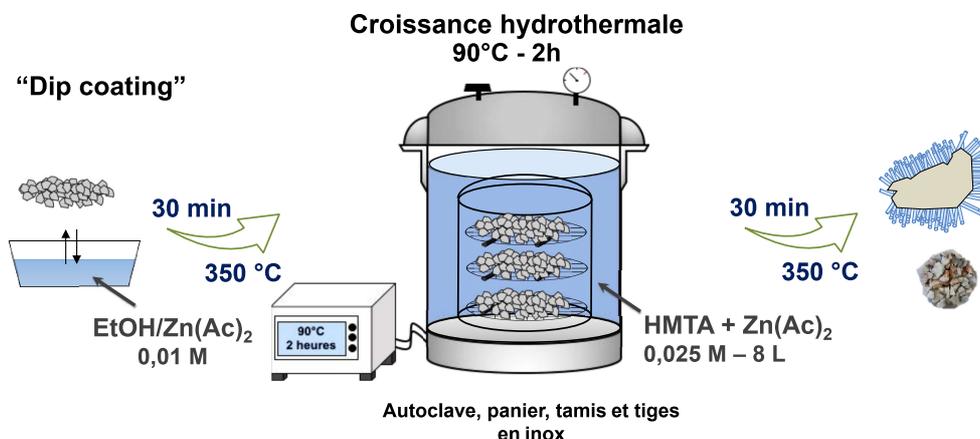


Figure VI-2. Schéma récapitulant les étapes et paramètres de synthèse intensifiée.

Des gaps de $3,23 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$ et $3,22 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$ avec une excellente reproductibilité ont été mesurés respectivement sur les carrelages et sur les granulats de quartzite (Figure VI-3).

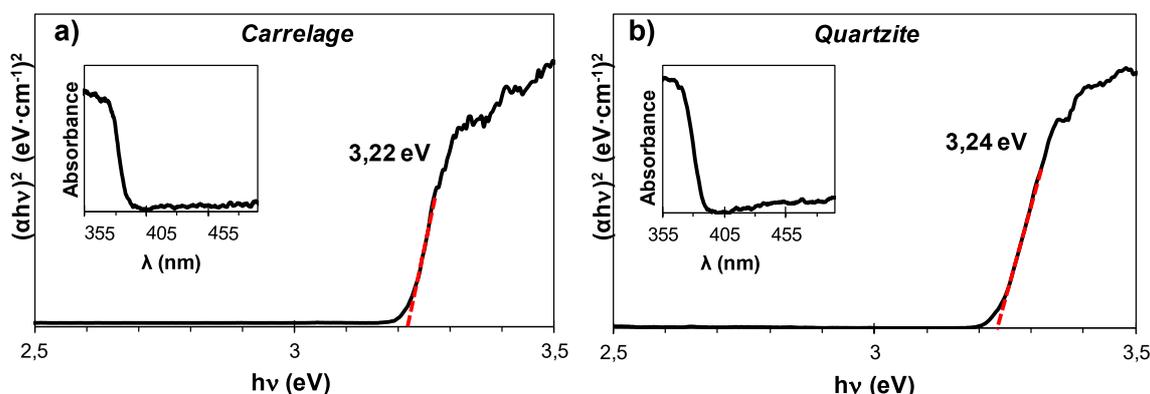


Figure VI-3. Spectres d'absorbance UV-Visible transformés par le modèle de Tauc-Lorentz sur les carrelages (a) et sur les granulats quartzites (b) (0,025 M d'acétate de zinc et de HMTA à 90°C pendant 2h et post recuit 30 min à 350°C).

Malgré une méthode de clivage violente (casser à l'aide d'un marteau et d'un tournevis), les nanofils de ZnO observés sur les carrelages ne semblent pas être pas endommagés et sont toujours bien alignés (Figure VI-4(a)). Ces résultats suggèrent une bonne efficacité de la synthèse hydrothermale à fixer fortement les nanostructures de ZnO sur la surface des matériaux de génie civil. Quel que soit le placement des échantillons pendant la synthèse, un

diamètre moyen de $54 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$ et une longueur moyenne de $1,7 \text{ }\mu\text{m} \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$ ont été mesurés. Majoritairement, des diamètres moyens proches de ceux des nanofils synthétisés sur les carrelages sont observés sur les granulats (Figure VI-4(b)). Néanmoins, en raison de la surface non plane et très chaotique des granulats, la gêne stérique et les turbulences possibles conduisent à une obtention ponctuelle de nanofils plus ou moins gros et à un diamètre moyen légèrement plus élevé de $73 \text{ nm} \pm 9 \text{ nm}$. Toutefois, les surfaces sont relativement homogènes et il est possible d'estimer que la longueur des nanofils de ZnO sur les granulats soit également majoritairement proche de celle sur les carrelages. La bonne homogénéité des nanostructures de ZnO sur les granulats, qui ont été manipulés sans grande précaution et entrechoqués, témoigne là encore de l'excellente efficacité de la synthèse hydrothermale à fixer fortement les nanostructures de ZnO sur la surface des matériaux de génie civil.

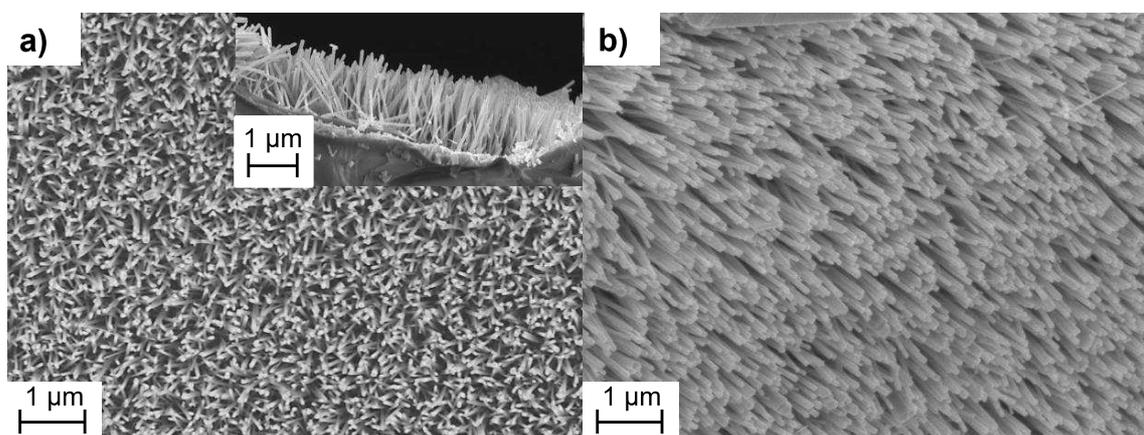


Figure VI-4. Images MEB des nanofils de ZnO sur les carrelages (a) et sur les granulats quartzites (b) ; Image MEB en vue transversale des nanofils de ZnO sur les carrelages (a) (0,025 M d'acétate de zinc et de HMTA à 90°C pendant 2h et post recuit 30 min à 350°C).

Grâce à l'intensification de la production, suffisamment de carrelages fonctionnalisés ont pu être intégrés sur des planches de bois de dimensions $0,63 \text{ m}^2$ grâce à une colle à carrelage (Leroy Merlin) afin de créer des murets ou des bouts de routes à base de pavés (Figure VI-5). Les granulats fonctionnalisés ont quant à eux été intégrés dans des bouts de route bitumineuse de 1 m^2 par enrobage à froid en collaboration avec EIFFAGE (Figure VI-5). Cette méthode à température ambiante consiste à intégrer des granulats en monocouche à la surface d'une émulsion de bitumine (à base de tensio-actifs dont la formulation et les informations sont brevetés par EIFFAGE). Communément employée afin de renouveler la couche de roulement d'une route, cette méthode va donc permettre de développer des

routes photocatalytiques et ainsi d'avoir les surfaces dépolluantes au plus proche de la source de pollution, c'est-à-dire les véhicules. De plus, l'application sous forme de monocouche des granulats fonctionnalisés grâce à ce procédé va permettre de limiter la perte de surface utile pour la dépollution par rapport à la quantité synthétisée et intégrée de nanostructures photocatalytiques. En effet, l'intégration de granulats par méthode d'enrobage à froid conduirait à avoir environ une demi-face éclairée et une demi-face intégrée dans le bitume (ratio pouvant légèrement varier). Cette intégration s'est faite en respectant les normes de quantité de granulats par rapport à la quantité de bitume et de surface, données par EIFFAGE, qui ne seront pas présentées ici par souci de secret industriel.

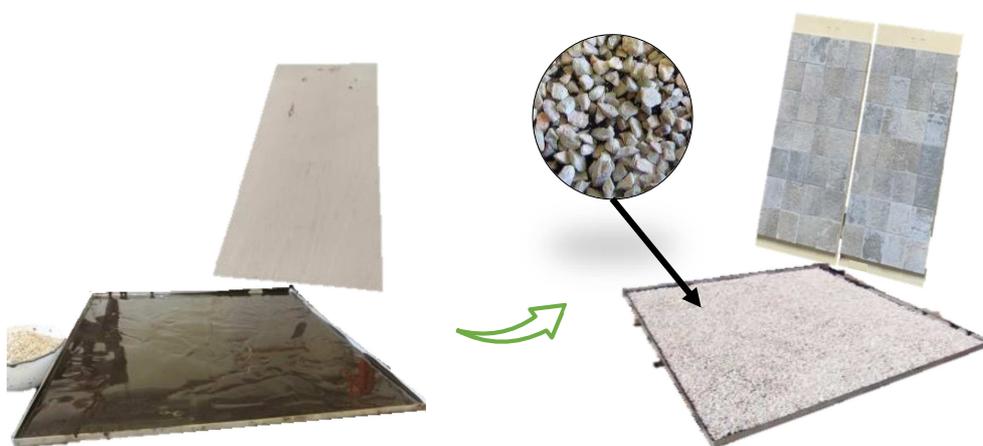


Figure VI-5. Schéma de l'intégration des granulats et des carrelages fonctionnalisés afin de réaliser les infrastructures routières dépolluantes.

VI.2 Expérience dans Sense-City

Deux campagnes de mesures dans Sense-City ont été menées en juillet 2019 et 2020. Lors de ces campagnes, les tests respectent un protocole précis comportant une phase de génération de pollution, de stabilisation, d'adsorption et de photocatalyse (Chapitre II). Des résultats bruts ont pu ainsi être obtenus (Figure VI-6(a)).

Dans nos conditions, C_0 ne semble pas être un facteur majeur influençant l'efficacité photocatalytique. Ainsi, les résultats bruts ont pu être transformés en % de variation afin de comparer les tests entre eux indépendamment de C_0 .

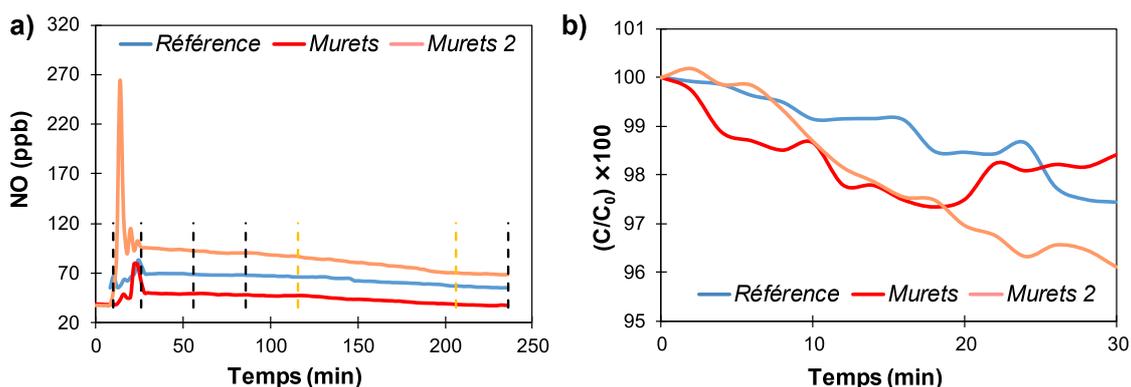


Figure VI-6. Exemple de mesures données par l'analyseur (a) et de taux d'adsorption sur ZnO (b) pour le cas du NO (2019).

En étudiant la phase d'adsorption, aucun effet adsorbant fort n'a été observé certainement à cause de la faible quantité de surface dépolluante vs la quantité de polluants (Figure VI-6(b)). Ces résultats ne seront donc pas présentés et discutés par la suite. Les résultats de NO₂ ne seront pas non plus discutés en raison de sa trop faible concentration (< 10 ppb hors phase de pollution), qui a rendu difficile l'étude de ce polluant et n'a pu aboutir sur aucune conclusion. Cependant, il est possible de dire que la conversion de NO en NO₂ est censée augmenter la concentration de ce polluant et que sa dégradation photocatalytique en NO₃⁻ ou HNO₃ la diminue [2,8-12].

Ainsi dans cette partie seront uniquement discutés les résultats de la phase de photocatalyse pour O₃, CO, NO, CO₂ et COV_s. Bien que Sense-City possède une large proposition de capteurs avec différentes localisations, seules les mesures de la baie d'analyse seront présentées en raison de la plus grande précision des analyseurs. La quantité de surface dépolluante mise en place dans Sense-City ayant variée entre les campagnes, les résultats seront présentés par date d'essai : campagne de juillet 2019 et campagne de juillet 2020.

VI.2.1 Campagne de Juillet 2019

Cette campagne avait pour objectif de vérifier l'efficacité de nos surfaces photocatalytiques du génie civil et de servir d'étude préliminaire avant la campagne de juillet 2020. Lors de cette étude, seuls deux panneaux de carrelage et un bout de route ont été utilisés et régénérés par UV entre les essais : passage bref de lampe torche UV sur la surface du ZnO.

VI.2.1.1 Mesure de l'activité photocatalytique des surfaces dépolluantes

Tout d'abord, une acquisition sans ZnO à $T \sim 30 \pm 2^\circ\text{C}$ et $H\% \sim 45 \pm 2\%$ a été menée afin de servir de référence. Puis, deux essais en présence de ZnO ont été conduits le même jour en configuration dite *Murets* (Figure VI-7), correspondant au placement de la route au sol et des panneaux de carrelage en murets « anti-bruit », dans les mêmes conditions que la référence.



Figure VI-7. Photo de l'agencement, nommé Murets, des surfaces dépolluantes lors de la campagne de juillet 2019 dans Sense-City.

L'acquisition de la référence sans ZnO a permis d'observer l'évolution naturelle des polluants dans la chambre climatique afin d'avoir une base de référence pour comparer et expliquer les mécaniques réactionnelles en présence de ZnO (Figure VI-8).

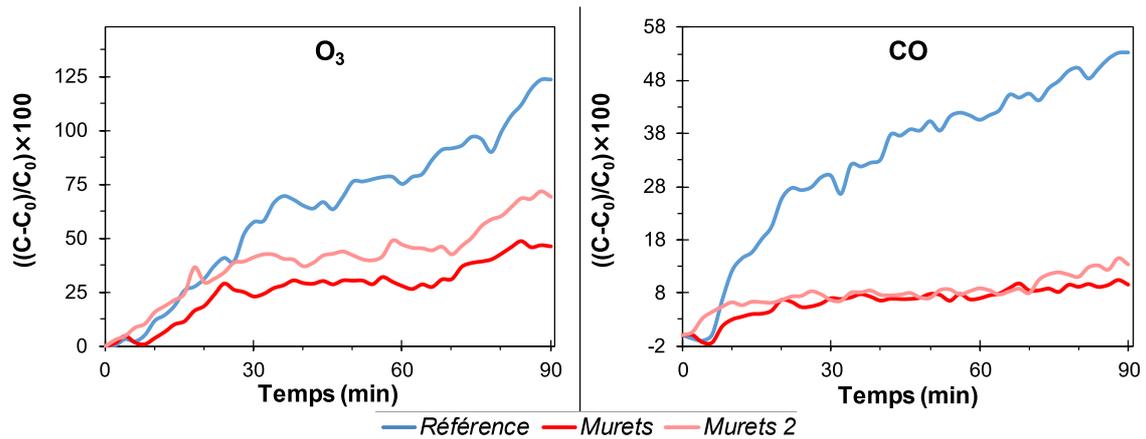


Figure VI-8. Pourcentage de formation de l’ozone et du monoxyde de carbone sous lumière solaire dans Sense-City en présence ou non de ZnO dans la configuration Murets ($T \sim 30 \pm 2^\circ\text{C}$ et $H\% \sim 45 \pm 2\%$).

Sous illumination solaire, une augmentation naturelle de la teneur en O_3 est notée (Figure VI-8). Cette augmentation naturelle se justifie par la modification du cycle de Chapman en présence de COVs émis par le véhicule lors de la phase de pollution (Figure VI-9). Dans ce cycle, les COVs oxydants vont venir réduire le NO à la place de l’ O_3 et donc conduire à son augmentation dans le milieu. La dégradation des COVs par photocatalyse en présence de ZnO va donc permettre de limiter la modification de ce cycle, et donc conduire à une réduction de l’accumulation de l’ O_3 dans l’air comme le montre la Figure VI-8 .

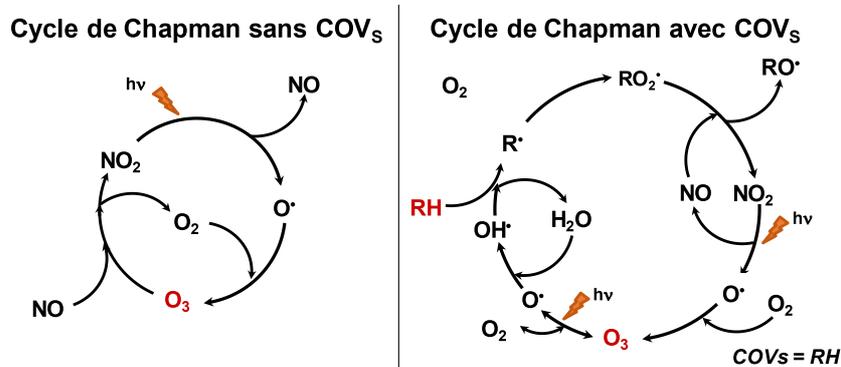
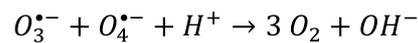
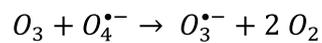
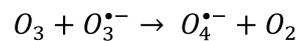
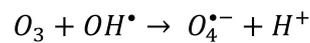
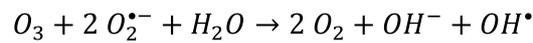
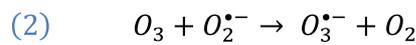
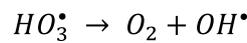
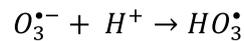
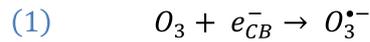


Figure VI-9. Schémas explicatifs du cycle de Chapman avec ou sans la présence de COVs.

Il est également possible que l’ O_3 soit directement dégradé par photocatalyse (Équation VI-1 (1) à (3)) [13,14]. En effet, dans certains procédés, l’ O_3 est même utilisé afin d’améliorer l’efficacité de la photocatalyse car O_3 a une plus forte affinité avec l’électron de la BC que O_2 , ce qui va permettre de former plus de radicaux hydroxyles (OH^\bullet) dans le milieu (Équation VI-1

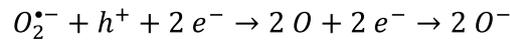
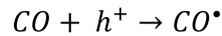
(1) ^[13,15]. Par conséquent, la dégradation photocatalytique directe de l'O₃ pourrait aider la dégradation photocatalytique des COVs et celle des COVs pourrait réduire la formation d'O₃ sous lumière solaire.

Équation VI-1. Mécanismes réactionnels entre l'ozone et l'électron de la bande de conduction pouvant conduire à la formation de radicaux hydroxyles (1) ; entre l'ozone et O₂^{•-} (2) ; entre l'ozone et OH[•] (3).



Sous illumination solaire, une augmentation naturelle de la teneur en CO est également notée et peut quant à elle être due à l'oxydation du bitume de la route de Sense-City et à celle des hydrocarbures oxydés par la lumière solaire et/ou par réaction avec l'O₃ (Figure VI-8). Ainsi, la diminution de l'O₃ en présence du ZnO, discutée précédemment, pourrait justifier de l'abaissement de la formation de CO par rapport à la référence sans ZnO. Cette diminution en présence de ZnO peut également être la résultante d'une dégradation des hydrocarbures et du CO par photocatalyse (Équation VI-2) ^[14,16]. Il est également possible que la diminution de la teneur des autres polluants, comme l'O₃, puissent permettre une meilleure adsorption. En effet, la dégradation et la minéralisation de certains polluants vont permettre la libération de sites actifs à la dépollution, qui pourront par la suite réagir avec d'autres polluants.

Équation VI-2. Mécanisme de dégradation photocatalytique du monoxyde de carbone.



Cette dernière hypothèse pourrait expliquer la plus forte diminution du CO₂ en présence de ZnO sous lumière solaire (Figure VI-10). Il est en effet connu que le ZnO adsorbe facilement les produits comme l'eau et le dioxyde de carbone [17]. La diminution naturelle du CO₂ et celle du NO de la référence peuvent quant à elles s'expliquer par une dilution progressive dans la chambre climatique (brassage de l'air forcé, diverses adsorptions par les parois et les infrastructures de la chambre). Ainsi, la dilution du CO₂ couplée à la capacité d'adsorption du ZnO permettrait de diminuer la concentration du CO₂ malgré sa possible production en tant que produit de minéralisation. De plus, le CO₂ peut également être converti en CO₃²⁻ par photocatalyse [18].

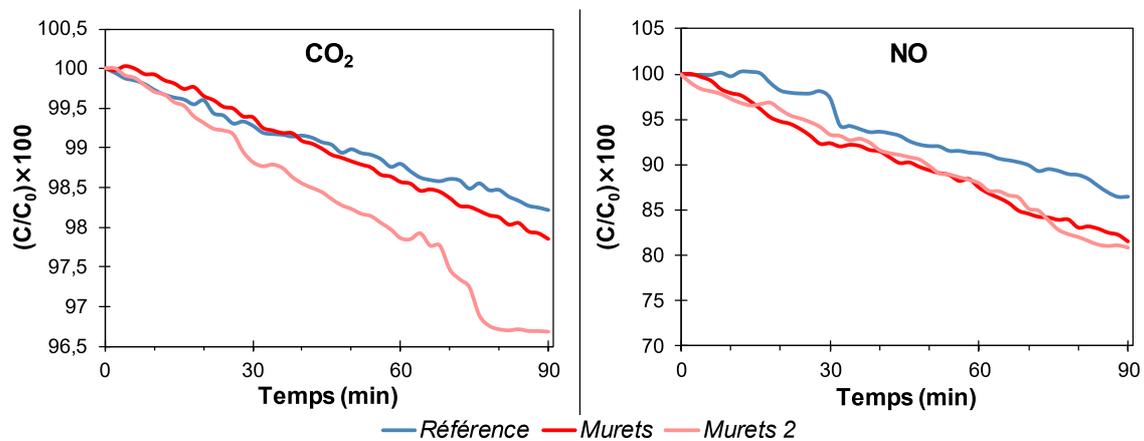
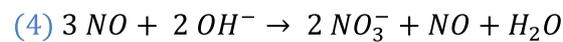
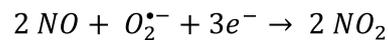
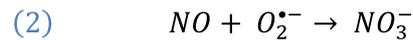
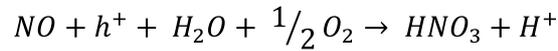
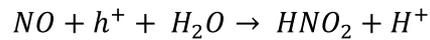
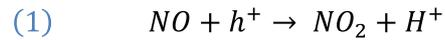


Figure VI-10. Pourcentage de dégradation de dioxyde de carbone et du monoxyde d'azote sous lumière solaire dans Sense-City en présence ou non de ZnO dans la configuration Murets ($T \sim 30 \pm 2^\circ\text{C}$ et $H\% \sim 45 \pm 2\%$).

La plus forte diminution de NO en présence du ZnO sous lumière solaire peut quant à elle se justifier par des mécanismes de dégradation photocatalytique directs et indirects avec les trous, les ions hydroxyles et superoxydes, ainsi que des espèces issues de dégradations photocatalytiques (Équation VI-3 chemin 1 à 4) [2,8-12,14,18].

Équation VI-3. Mécanismes réactionnels de dégradation photocatalytique du monoxyde d'azote.



Aucune variation de la température et de l'humidité due à la présence de ZnO ne semble observable à l'échelle de la chambre climatique. Toutefois, une augmentation de l'humidité locale au-dessus de la route a pu être mesurée grâce au spectromètre FT-IR Neospectra, ce qui semble témoigner de la minéralisation de certains polluants organiques (Figure VI-11).

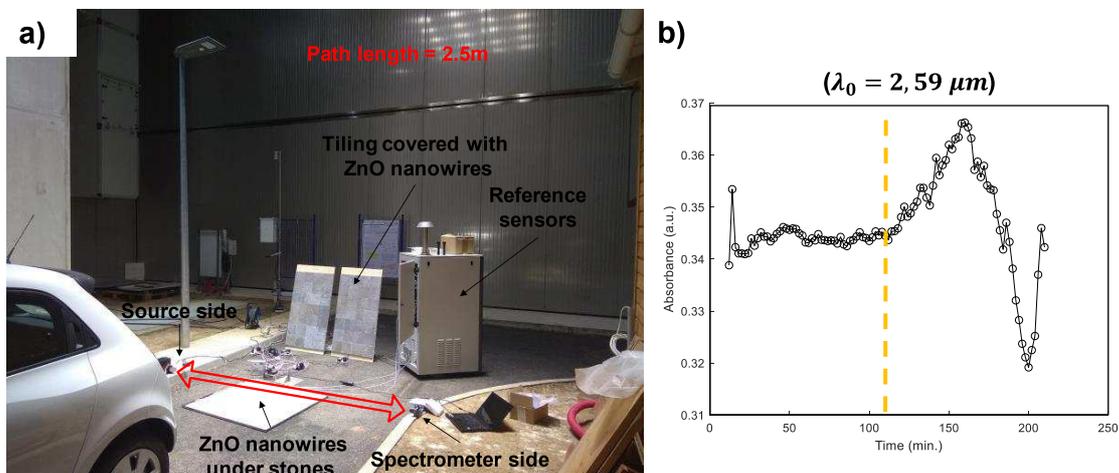


Figure VI-11. Photo du placement du FT-IR Neospectra (a), et courbe de suivi de l'eau avec le FT-IR Neospectra (b) (Source des images : Alaa FATHY).

Pour conclure, en comparant les résultats avec et sans ZnO (Tableau VI-1, Figure VI-8 et Figure VI-10), les différences obtenues semblent témoigner d'un effet photocatalytique dépolluant des deux murets et du bout de route, et ce, pour tous les polluants où une réduction de leur

teneur a été observée (taux de dépollution de 0,58 à 42%/h en fonction du polluant équivalent à - 0,58 et - 42 ppb/h si $C_0 = 100$ ppb). En comparant les résultats de *Murets* et *Murets 2*, il est possible d'observer une faible différence de tendance et de valeurs. Cette faible différence peut être due à de légères variations des concentrations initiales, des températures et de l'humidité. Ces résultats sont donc très prometteurs, dans la mesure où ils permettent de valider l'effet dépolluant du ZnO par photocatalyse mais également de montrer que le ZnO en tant que photocatalyseur ne perd pas son efficacité après une simple régénération, de moins d'une minute, par une torche UV. Plus tard, à la suite d'un oubli de régénération, les résultats ont également montré qu'aucune perte significative n'était enregistrée sans passage de la lampe torche UV sur les nanostructures de ZnO. Ces résultats sont donc d'autant plus prometteurs avec l'idée d'une application en extérieur sans régénération.

Tableau VI-1. Tableau résumé des concentrations des différents polluants mesurés dans Sense-City en fonction du temps lors des essais référence, Murets et Murets 2.

Essai	Polluants	Début de la PC (t = 0)	Fin de l'essai (t = 90 min)
Référence	O ₃ (ppb)	2,56	5,72
	NO (ppb)	66,62	57,57
	CO (ppm)	0,48	0,73
	CO ₂ (ppm)	875,90	860,26
Murets	O ₃ (ppb)	4,34	6,35
	NO (ppb)	47,50	38,72
	CO (ppm)	1,08	1,19
	CO ₂ (ppm)	974,15	953,26
Murets 2	O ₃ (ppb)	6,20	10,50
	NO (ppb)	86,63	70,07
	CO (ppm)	1,19	1,21
	CO ₂ (ppm)	1100,38	1074,47

VI.2.1.2 Influence de la position au sol vs murets

L'étude de l'influence du placement des panneaux de carrelage sur l'efficacité photocatalytique, *Sols* ou *Murets* en fonction de la configuration des panneaux de carrelage lors des mesures, a été investiguée. Pour ce faire, la moyenne des essais *Murets* et *Murets 2* sera comparée avec les résultats d'un essai en configuration *Sols* dans les mêmes conditions que précédemment ($T \sim 30 \pm 2^\circ\text{C}$ et $H\% \sim 45 \pm 2\%$). Pour ce faire, les panneaux de carrelage ont été déplacés et positionnés au sol, proche de la route comme le montre la Figure VI-12.

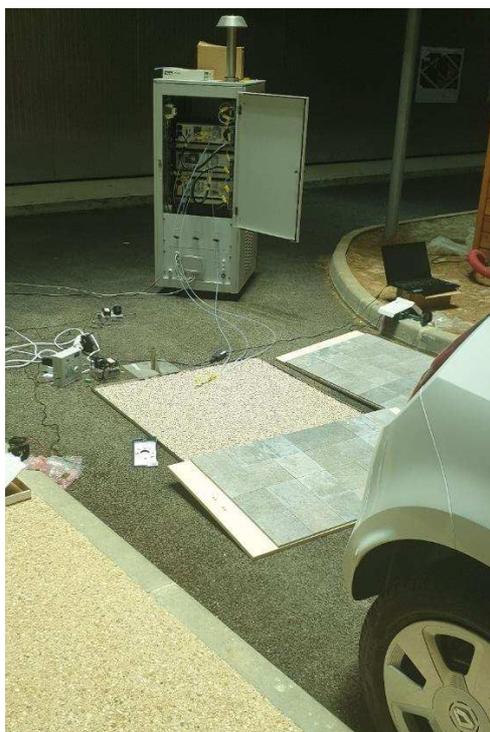


Figure VI-12. Photo de l'agencement, nommé Sols, des surfaces dépolluantes lors de la campagne de juillet 2019 dans Sense-City.

A la suite d'une panne de la chambre climatique, l'essai *Sols* a dû être arrêté avant la fin des 1 h 30 min de photocatalyse. Cet essai n'a pas pu être conduit une seconde fois en raison des contraintes de temps (réservation de la chambre climatique). Cependant, les résultats ont tout de même pu être comparés et ont permis une première discussion sur les différences observées (Figure VI-13).

Ainsi, en analysant ces nouveaux résultats Figure VI-13, il est possible de dire que l'évolution de l' O_3 ne semble pas être impactée par le placement au sol, au contraire du CO_2 qui apparaît

comme le plus impacté par ce changement et conduit à un plus grand taux de formation en configuration *Sols*. Une plausible hypothèse expliquant ce résultat est une plus grande minéralisation des polluants organiques grâce à l'illumination directe des surfaces au sol conduisant à une plus grande quantité de faisceaux lumineux absorbés. En effet, comme discuté dans l'état de l'art, l'intensité lumineuse est un paramètre essentiel à la photocatalyse et à son efficacité. De plus, les entrées des analyseurs étant au sol, il est possible que les analyseurs captent mieux les variations des panneaux de carrelage au sol grâce à leur nouveau placement au plus proche.

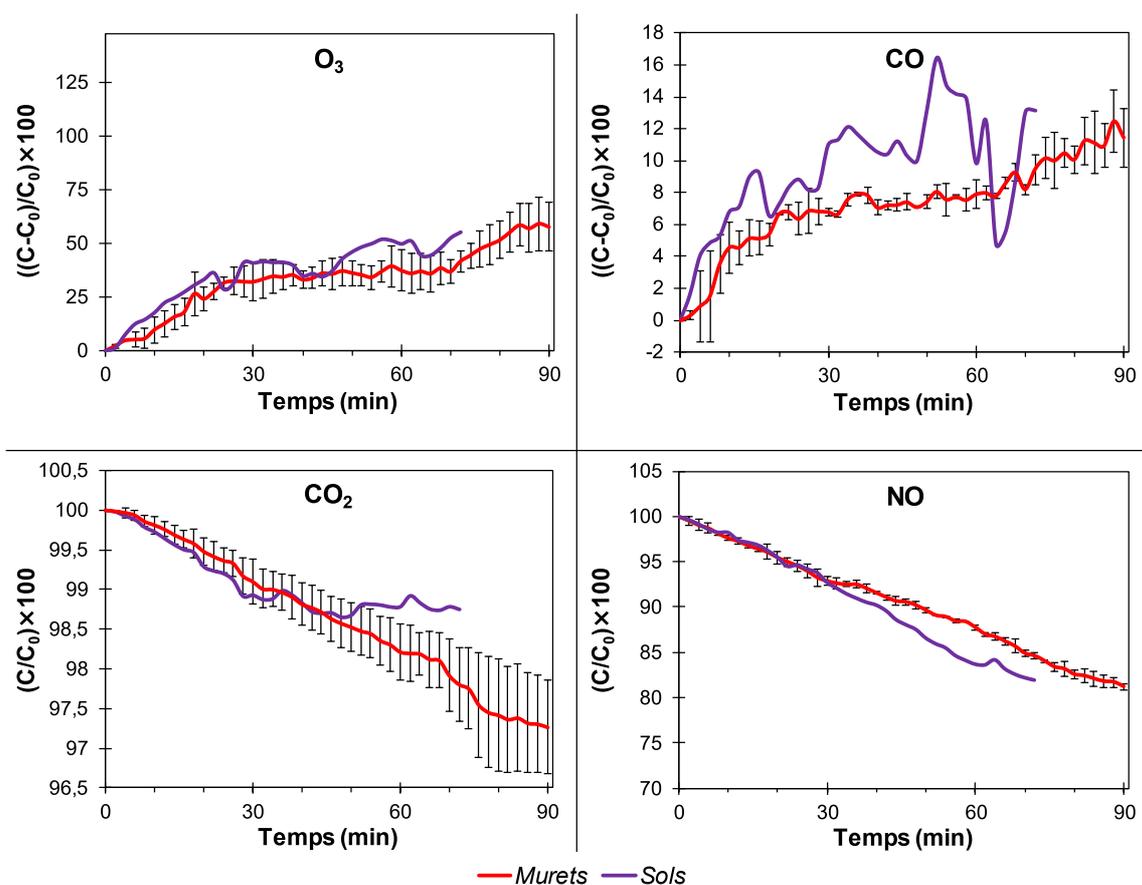


Figure VI-13. Pourcentage de formation et de dégradation des polluants suivis dans Sense-City en fonction du placement des panneaux de carrelage lors de la photocatalyse ($T \sim 30 \pm 2^\circ\text{C}$ et $H\% \sim 45 \pm 2\%$).

Ces observations sont cohérentes avec l'évolution du CO, qui est un sous-produit d'oxydation partielle, et dont le placement au sol augmente également son taux de formation.

Au contraire du CO₂ et du CO, le NO₂ est quant à lui mieux dépollué grâce au placement au sol. Ce résultat est cohérent avec les hypothèses précédentes, qui consistent à dire que l'éventuelle plus grande quantité de faisceaux lumineux directs conduit à une meilleure dépollution par photocatalyse et que la localisation des analyseurs, plus proche des surfaces, peut favoriser la mesure de l'efficacité des panneaux.

Tableau VI-2. Tableau résumé des concentrations des différents polluants mesurés dans Sense-City en fonction du temps lors de l'essai Murets et Sols.

Essai	Polluants	Début de la PC (t = 0)	Fin de l'essai Sols (t = 72 min)	Fin de l'essai Murets (t = 90 min)
Murets	O ₃ (ppb)	4,34	5,94	6,35
	NO (ppb)	47,50	40,02	38,73
	CO (ppm)	1,08	1,17	1,19
	CO ₂ (ppm)	974,15	957,31	953,26
Sols	O ₃ (ppb)	5,13	7,97	/
	NO (ppb)	65,21	53,47	/
	CO (ppm)	0,43	0,49	/
	CO ₂ (ppm)	1203,96	1188,88	/

En conclusion, une bonne efficacité des deux configurations a été observée avec un abaissement à 72 min de 7,48 ppb et de 11,74 ppb de la concentration de NO pour les configurations *Murets* et *Sols* respectivement (Tableau VI-2). Une baisse de 16,84 ppm et de 15,08 ppm de la concentration de CO₂ pour les configurations *Murets* et *Sols* respectivement (Tableau VI-2) a également été enregistrée. Devant les faibles différences dues aux placements dans ces conditions, il est difficile de conclure de façon certaine sur son influence. De plus, il est impossible de négliger l'impact du changement de configuration entre *Murets* et *Sols*, modifiant la distance entre les surfaces dépolluantes et la baie d'analyse, sur nos résultats.

VI.2.1.3 Influence des conditions expérimentales : la température et l'humidité

Arbitrairement dans la suite de l'étude, nous avons décidé de poursuivre les essais avec une configuration *Murets* afin de considérer les deux possibles applications de nos infrastructures : muret anti-bruit et route. Dans le but d'évaluer l'influence des conditions météorologiques sur l'efficacité photocatalytique, différentes conditions de température et d'humidité ont été programmées et imposées à nos matériaux dépolluants. Malheureusement, en raison de soucis techniques de la chambre climatique, la température et l'humidité n'ont pas pu être étudiées séparément lors de cette campagne de 2019. En théorie, l'augmentation de température dans une gamme de 0 à 80°C permet un léger gain d'efficacité [19,20]. L'humidité quant à elle, peut avoir un effet variable en fonction du polluant via les compétitions d'adsorption entre le polluant et les vapeurs d'eau et les radicaux nécessaires à la dégradation [21]. C'est donc cette influence qui sera majoritairement discutée ici.

Pour réaliser cette étude, des conditions de température de $\sim 20 \pm 2^\circ\text{C}$ et d'humidité $\sim 55 \pm 2\%$ ont été programmées et comparées à la moyenne de la configuration *Murets*. Afin de simplifier la lecture des courbes, la moyenne *Murets* sera dans cette partie renommée $T = 30^\circ\text{C}$ et $H\% = 45\%$ et le nouveau scénario sera nommé $T = 20^\circ\text{C}$ et $H\% = 55\%$ (Figure VI-14).

Dans le cas de l' O_3 , du CO_2 et du CO , l'abaissement de la température et l'augmentation de l'humidité semblent permettre d'avoir une meilleure efficacité photocatalytique du ZnO (Figure VI-14). L'augmentation de la vapeur d'eau pourrait conduire à plus de radicaux hydroxyles et ainsi favoriser la dégradation photocatalytique de ces polluants. Des expériences pratiques prouvent déjà qu'en jouant avec le taux d'humidité, il est possible d'améliorer la dégradation photocatalytique des COVs [14,22].

Comme pour ces trois polluants, les nouvelles conditions de température et d'humidité impactent la dégradation du NO . Cependant, contrairement aux polluants précédents, ces conditions ne sont pas favorables à la dégradation par photocatalyse du NO . Ceci pourrait être dû à la baisse de température mais aussi et surtout à l'augmentation de l'humidité. En effet, dans la littérature, il a déjà été prouvé qu'une augmentation de l'humidité pouvait conduire à une diminution de la dégradation photocatalytique de NO [2,7,18,23].

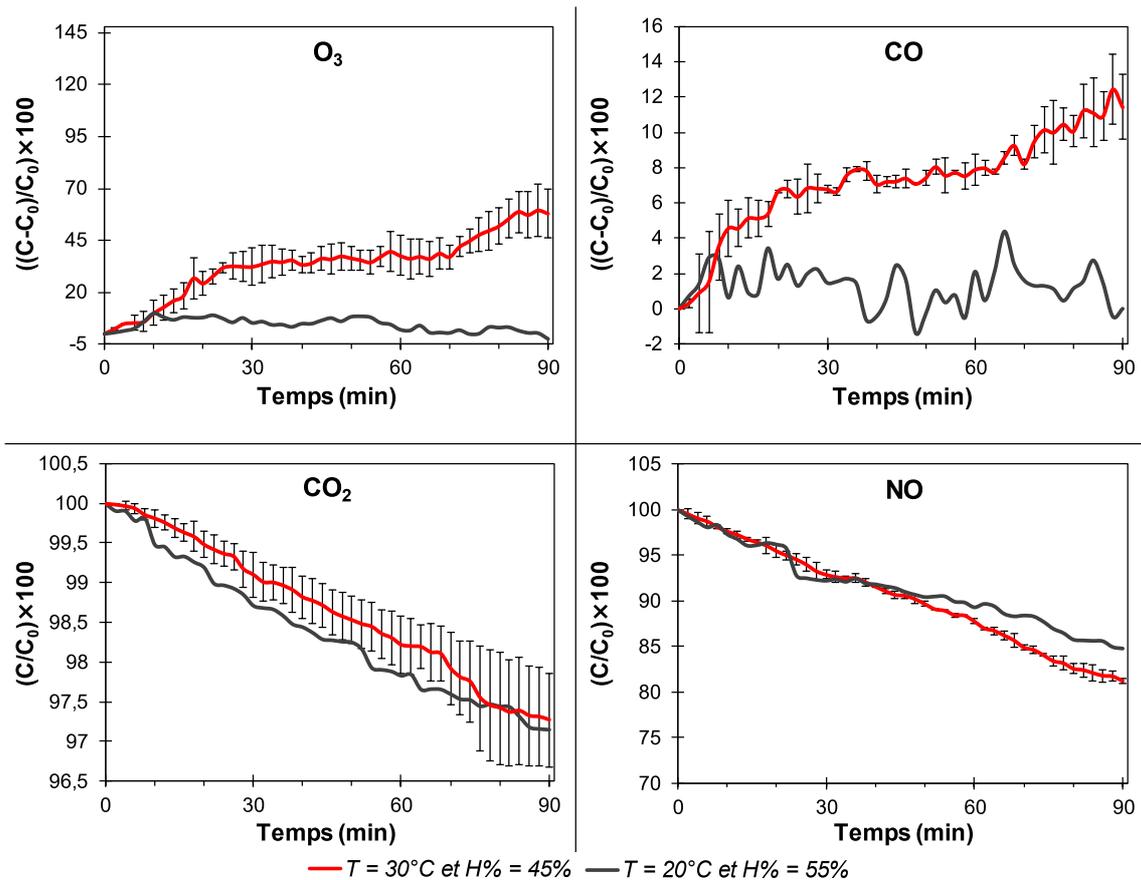
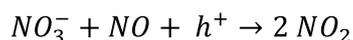


Figure VI-14. Pourcentage de formation et de dégradation des polluants suivis dans Sense-City en fonction des conditions météorologiques lors de la photocatalyse (Configuration Murets).

L'augmentation de la vapeur d'eau va permettre d'augmenter la production de radicaux hydroxyles nécessaires à la photocatalyse, mais dans un même temps cela va également augmenter les compétitions d'adsorption entre les polluants et les vapeurs d'eau, ainsi que les phénomènes de saturation de surface [2]. Cette même observation a déjà été faite sur d'autres polluants comme le toluène par exemple [24,25]. De plus, He *et al.*, en étudiant du TiO₂ dopé au carbone, ont émis l'hypothèse que NO réagirait avec O₂^{•-} et h⁺ selon les mécanismes de l'Équation VI-4 [11]. Ainsi, l'apport d'eau ne serait pas forcément bénéfique dans la mesure où le radical hydroxyle issu de la photo-oxydation de l'eau ne serait pas nécessaire aux mécanismes de dégradation de NO.

Équation VI-4. Mécanismes réactionnels de dégradation photocatalytique du monoxyde d'azote.





L'impact des conditions étant dépendant du polluant, il est possible d'attribuer ces variations aux changements de température et d'humidité, et ce, malgré le manque d'information quant à l'impact du nouveau brassage de l'air sur ces résultats. L'efficacité de nos infrastructures photocatalytiques, en plus d'être dépendante de l'urbanisme ^[24], variera donc en fonction du polluant et de la période de l'année ^[20].

VI.2.1.4 Modification du protocole de 2019

Dans le but de préparer la campagne de 2020 et de réaliser une plus longue période de photocatalyse, le protocole initialement utilisé en 2019 a été modifié afin de réduire les temps de stabilisation et d'adsorption à 15 min chacun au lieu de 30 min. La phase de photocatalyse a, quant à elle, été rallongée à 2h30 au lieu de 1h30.

Des courbes similaires sont observées pour chaque polluant entre le cycle modifié et le cycle de référence (*Murets*) (Figure VI-15). Il est donc possible de conclure que les phases de stabilisation et d'adsorption sont stables à partir de 15 min et qu'elles pourront être réduites à 15 min par la suite sans cela que n'impacte les résultats de photocatalyse. La concordance de la moyenne *Murets* et du *cycle modifié* permet également de valider les résultats obtenus en présence de ZnO. Malgré la faible surface ZnO présente par rapport au volume de la chambre Sense-City (rappel : 3200 m³), une valeur ajoutée semble donc mesurable à la surface des matériaux dépolluants. Ces essais ayant été réalisés à la fin de la campagne de mesure, les surfaces dépolluantes ne semblent pas montrer de désactivation ou de saturation. Aucun phénomène de saturation ne semble non plus apparaître sur une longue durée de photocatalyse où les concentrations suivent la tendance annoncée sur les 90 minutes initiales.

En conclusion, les résultats obtenus en 2019 sont très prometteurs et ont permis de montrer que nos surfaces fonctionnalisées par les nanostructures de ZnO étaient capables de dépolluer l'air par photocatalyse sous lumière solaire. Les surfaces semblent permettre de réaliser plusieurs photocatalyses sans perte d'efficacité, et ce, même sur des temps longs et sans régénération.

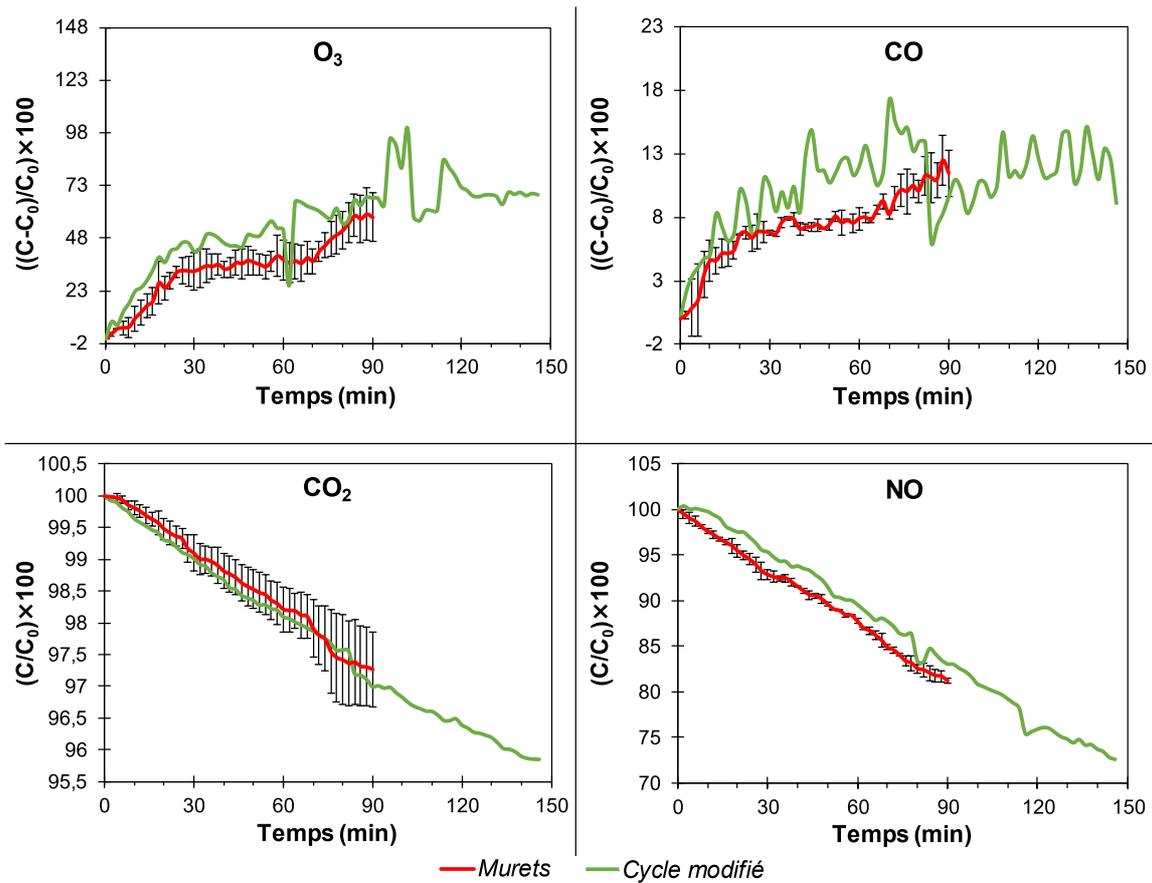


Figure VI-15. Pourcentage de formation et de dégradation des polluants suivis dans Sense-City lors de la photocatalyse (Configuration Murets).

VI.2.2 Campagne de Juillet 2020

Afin de répondre à quelques interrogations de la campagne de 2019 et afin d'aller plus loin dans l'étude, une seconde campagne de mesure dans Sense-City a été menée en juillet 2020. Lors de cette étude, trois panneaux de carrelage et deux bouts de route ont été utilisés et régénérés par des brefs passages de la torche UV entre les essais. Comme lors de la campagne de 2019, plusieurs configurations avec ces infrastructures et l'influence de l'humidité ont été testées (Figure VI-16). Ces différents agencements ont également permis de tester l'efficacité d'une route à base de pavés et de tester l'effet photocatalytique loin des surfaces de ZnO. Dans cette partie, ne seront présentés que les résultats de O₃, NO et des COVs. Il est important de noter que le capteur COVs a une précision moindre, comparé à la baie d'analyse qui contient des analyseurs à haute sensibilité, avec une prise de point toutes les 5 minutes et un pas de 10 ppb.

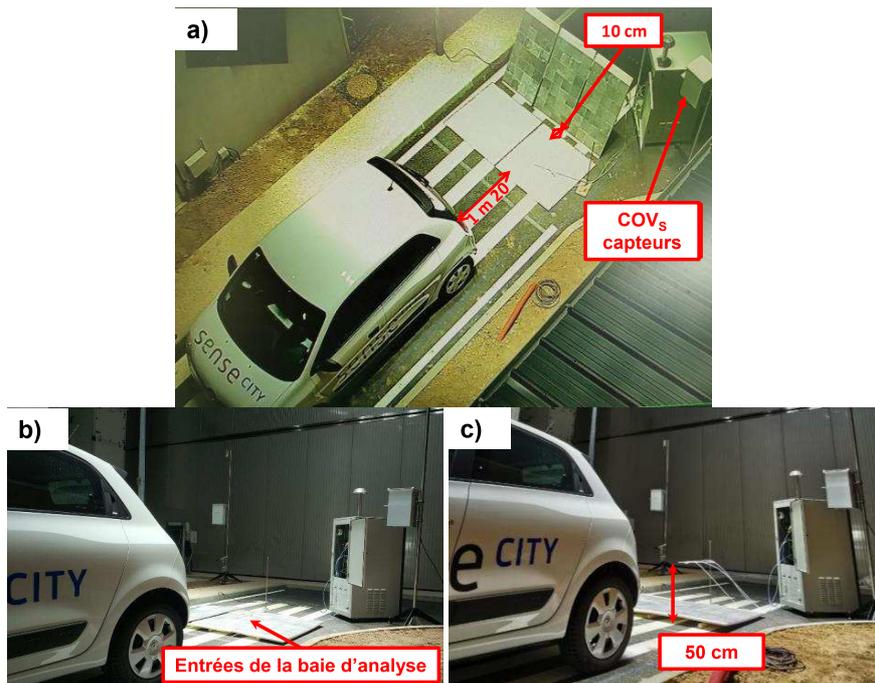


Figure VI-16. Photo de différents agencements lors de la campagne de juillet 2020 dans Sense-City.

Contrairement à la campagne de 2019 où la ventilation avait été maintenue lors des essais, la climatisation a été coupée 5 minutes avant le début des tests de dépollution. Ce choix s'est rapidement imposé après la réalisation des premiers essais, en raison d'un brassage d'air plus intense en 2020 conduisant à un déplacement et une accumulation de la pollution derrière la cabane qui se situe derrière le capteur de COVs plutôt qu'au-dessus de nos surfaces. Une intensité lumineuse légèrement plus faible, due à l'arrêt de 3 lampes du plafond solaire, a été appliquée en 2020. Les résultats de 2020 ne peuvent donc pas être directement comparés à ceux de 2019, mais peuvent servir comme compléments d'information.

VI.2.2.1 Influence de l'humidité

Bien que la ventilation soit coupée lors des tests de dépollution et que le brassage d'air ne puisse influencer nos résultats, des références ont été réalisées afin d'être comparées au test avec ZnO dans la configuration (a) de la Figure VI-16. Il est intéressant de noter que la formation d'O₃ est plus forte en présence des nanostructures de ZnO, et ce, qu'importe si valeur de l'humidité est de 50% ou 35% (Figure VI-17). Cette inversion de tendance entre ZnO et sa référence ne coïncide pas avec les résultats de 2019, mais semble explicable.

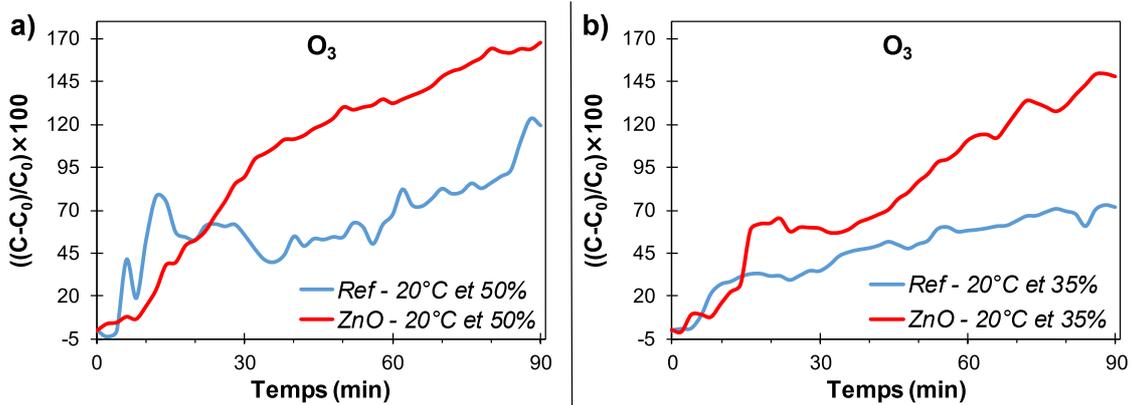


Figure VI-17. Pourcentage de formation de l'ozone sous lumière solaire dans Sense-City en présence ou non de ZnO dans la configuration à : 20°C et 50% (a) et 20°C et 35% (b).

En effet, l'arrêt de la ventilation lors des essais limite le brassage de l'air de la chambre climatique et diminue le phénomène de dilution des polluants. Il est à souligner que, dans ce cas et comme observé, la présence de bitume dans notre route dépolluante n'est plus négligeable. Le bitume sous lumière solaire, via l'émission de COVs et son oxydation [26], modifie le cycle de Chapman et induit donc une augmentation de l'O₃. Une rapide étude de l'influence d'une dalle de bitume a permis de vérifier l'augmentation de la teneur en O₃ sous lumière solaire (Figure VI-18). Une augmentation de 9,48 ppb, soit une augmentation de 74%, est mesurée en 10 min en présence de la dalle de bitume. Ce pourcentage diminue à 46% à 15 minutes. Il n'est pas possible de savoir si ce point témoigne réellement d'une baisse de la teneur ou bien résulte de l'incertitude de mesure. Toutefois, cela correspond à l'ordre de valeur observé entre le ZnO et la référence : 49% à 20°C et 50% contre 70% à 20°C et 35%. En comparant ces écarts, il est possible de voir qu'une plus grande humidité permet de limiter l'émission d'O₃. Cette tendance confirme les résultats de 2019 et leur interprétation.

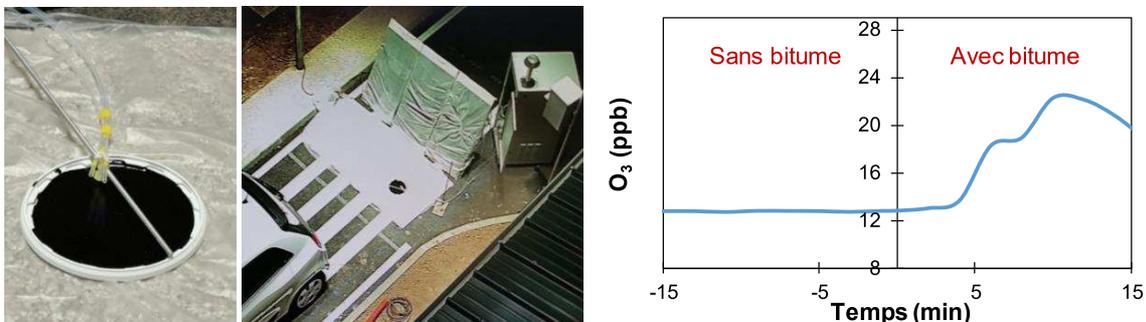


Figure VI-18. Photos de l'essai avec la dalle de bitume et évolution de la concentration de l'ozone en fonction de la présence ou non de la dalle de bitume (26°C et 35%).

Les résultats obtenus sur les COVs permettent également de confirmer les interprétations de 2019 sur l'influence de l'humidité et la corrélation possible entre COVs et O₃ (Figure VI-19(a) et (b)). Une diminution est en effet observée à 50% d'humidité alors qu'elle ne l'est pas à 35%. Il est important de garder à l'esprit, que la valeur du pas du capteur COVs puisse masquer de plus subtiles variations de concentration des COVs.

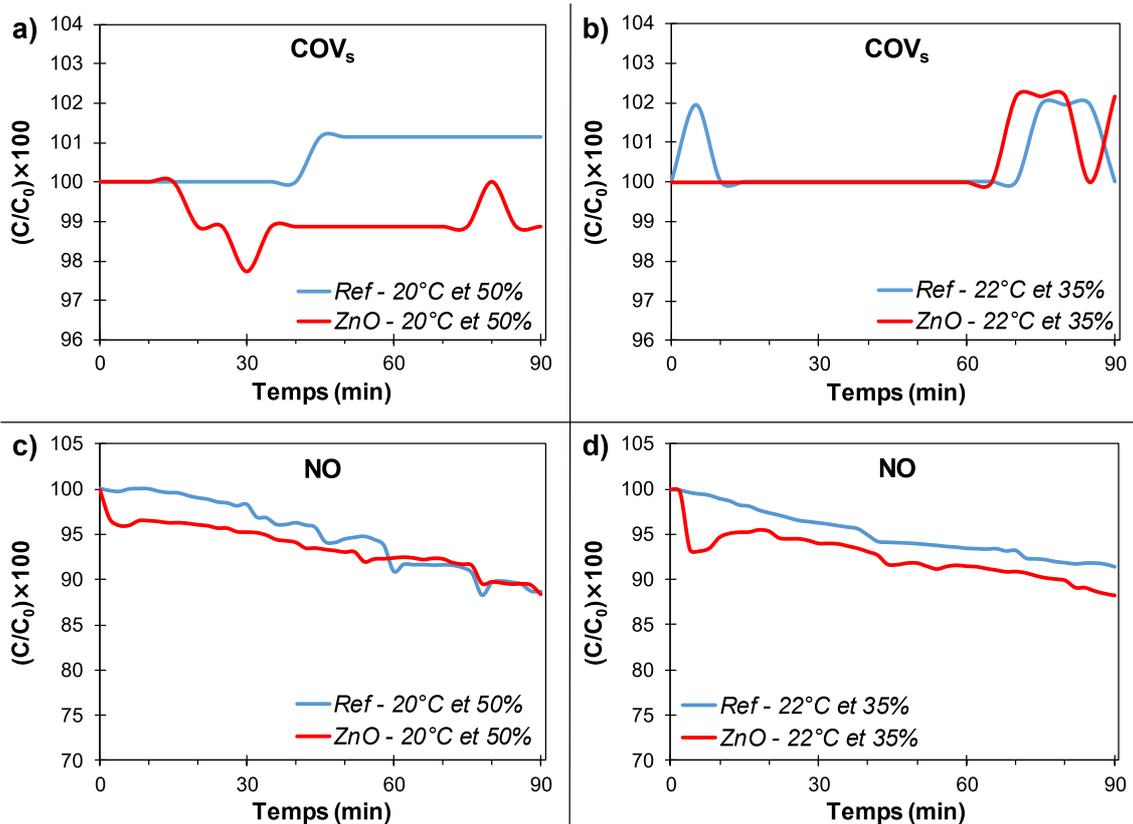


Figure VI-19. Pourcentage de dégradation des COVs (a,b) et du monoxyde d'azote (c,d) sous lumière solaire dans Sense-City en présence ou non de ZnO dans la configuration à 20°C et 50% (a,c) et 20°C et 35% (b,d).

Comme pour la campagne de 2019, une tendance inverse en fonction de l'humidité est observée pour NO, qui se voit moins bien dégradé à cause d'un problème de compétition d'adsorption entre la vapeur d'eau et le NO, sans que cela ne soit bénéfique au mécanisme de dégradation (Figure VI-19(c) et (d)). En conclusion, les résultats de 2020, en plus de valider les interprétations faites en 2019, permettent de valider que l'influence des conditions météorologiques relevée en 2019 est majoritairement due à l'humidité.

VI.2.2.2 Mesure de l'activité de la route pavée à la surface et à 50 cm des nanostructures de ZnO

A l'aide des configurations (b) et (c) de la Figure VI-16 à 30°C et 30% d'humidité, l'efficacité de la route pavée a été évaluée à sa surface et à 50 cm au-dessus de celle-ci. On observe cette fois que les carrelages fonctionnalisés offrent des résultats proches de la campagne de 2019 (Figure VI-20). Le placement à 50 cm au-dessus des structures de ZnO n'a pas permis d'enregistrer une différence d'activité photocatalytique entre de la route pavée et la référence. Dans ces conditions sans ventilation, l'activité photocatalytique ne peut donc pas être mesurée loin des surfaces dépolluantes. Ainsi, il est légitime de penser que les résultats précédents (cf. VI.2.2.1) témoignent de l'activité de la route bitumineuse. En s'éloignant de la surface de la route bitumée de Sense-City, une baisse de la formation de l'O₃ a été enregistrée. Ce nouveau résultat est en adéquation avec les résultats sur l'étude de la dalle de bitume. Ces résultats semblent également témoigner qu'une agitation de l'air ambiant pourrait être bénéfique.

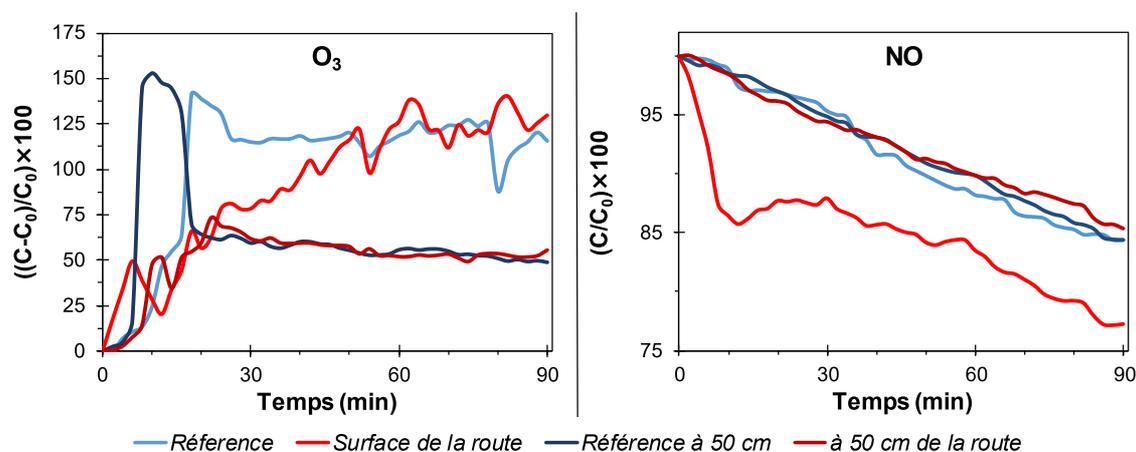


Figure VI-20. Pourcentage de formation de l'ozone et de dégradation du monoxyde d'azote suivi dans Sense-City lors de la photocatalyse (Configuration (b) et (c) à 30°C et 30%).

VI.3 Conclusion et perspectives du chapitre

Grâce aux études présentées dans les chapitres précédents, une mise à l'échelle de la synthèse hydrothermale des nanostructures de ZnO sur les matériaux de construction, comme les carrelages et les granulats, a permis de produire 2 m² de route bitumée fonctionnalisée et 3

panneaux de carrelage fonctionnalisés de 0,63 m² chacun. La caractérisation de ces surfaces a révélé une excellente homogénéité et une bonne résistance des nanostructures de ZnO, ainsi que des valeurs de gap cohérentes avec les études précédentes. Le déploiement de ces infrastructures à grande échelle dans la chambre climatique Sense-City a permis de démontrer leur excellente activité photocatalytique pour la purification d'air pollué par les gaz d'échappement d'un véhicule à essence. Tous les polluants étudiés (O₃, NO_x, CO_x et COV_s) ont en effet montré une tendance à la baisse en présence des surfaces de ZnO. Les surfaces photocatalytiques confirment donc leurs performances très compétitives pour éliminer simultanément des polluants, notamment ceux issus de gaz d'échappement, sans perte d'efficacité pendant toutes les campagnes d'expérimentation, même après un an de stockage des surfaces dépolluantes. Différentes influences des conditions météorologiques ont été enregistrées en fonction du polluant étudié. Ces différences sont majoritairement attribuées aux variations d'humidité relative. Ainsi, il est possible de conclure qu'une augmentation de l'humidité relative proche de 50% conduira à une meilleure dépollution de l'ozone, tandis qu'elle nuira à la dépollution de NO. A cette échelle et sans ventilation (brassage d'air forcé), aucune activité photocatalytique n'a été détectée loin des surfaces malgré un effet dépolluant prouvé à la surface. L'application en route bitumée fonctionnalisée, en plus de permettre une application simple et rapide sans perte massive de matière première de ZnO, pourrait également permettre de limiter la pollution générée par la route elle-même sous illumination solaire. En conclusion, cette campagne de mesure à grande échelle dans Sense-City avec une source de pollution complexe, qui se veut représentative d'une application réelle de la route dépolluante du futur, a permis d'obtenir des résultats très prometteurs.

Développer une plus grande quantité de surface dépolluante dans Sense-City et utiliser une agitation de l'air pourrait permettre d'améliorer l'efficacité et la distance à laquelle celle-ci est enregistrée. Toutefois, l'agitation appliquée devra être modérée afin de ne pas nuire à la photocatalyse en laissant un temps de contact suffisant entre le polluant et le ZnO [2,27].

VI.4 Références

- [1] T. Maggos *et al.*, "Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study", *Journal of Hazardous Materials*, **146** (2007) 668-673.
- [2] J.V. Staub de Melo *et al.*, "Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO_x)", *Building and Environment*, **49** (2012) 117-123.
- [3] C. Bernagaud, *et al.*, Le traitement de l'air des tunnels routiers : État des connaissances sur les études et les réalisations. Document d'information, Centre d'Études des Tunnels, Ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer. Rapport (2016).
- [4] Sense-City IFSTTAR, consulté le 28 08, 2020 sur <https://sense-city.ifsttar.fr/>.
- [5] A. Fathy *et al.*, "Mems Meets Zinc-Oxide Nanowires for Real-Time Monitoring of Air Purification: Case Of Tobacco Smoke", *20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems & Eurosensors XXXIII (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXXIII)*, **W3P.042** (2019) 1385-1388.
- [6] A. Fathy *et al.*, "Continuous Monitoring of Air Purification: A study on Volatile Organic Compounds in a Gas Cell", *Sensors*, **20** (2020) 934.
- [7] G. Hüsken *et al.*, "Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification", *Building and Environment*, **44** (2009) 1463-2474.
- [8] Y. Yuan *et al.*, "Simultaneous removal of SO₂, NO and mercury using TiO₂-aluminum silicate fiber by photocatalysis", *Chemical Engineering Journal*, **192** (2012) 21-28.
- [9] E. Kowsari *et al.*, "Synthesis of rose-like ZnO hierarchical nanostructures in the presence of ionic liquid/Mg²⁺ for air purification and their shape-dependent photodegradation of SO₂, NO_x, and CO", *Applied Catalysis A: General*, **475** (2014) 325-334.
- [10] N. Todorova *et al.*, "Photocatalytic NO_x oxidation over modified ZnO/TiO₂ thin films", *Catalysis Today*, **275** (2015) 41-46.
- [11] D. He *et al.*, "Carbon wrapped and doped TiO₂ mesoporous nanostructure with efficient visible-light photocatalysis for NO removal", *Applied Surface Science*, **391** (2017) 318-325.
- [12] J.G. Mahy *et al.*, "Durable photocatalytic thin coating for road applications", *Construction and Building Materials*, **215** (2019) 422-434.
- [13] B.M. da Costa Filho *et al.*, "Ozonation and ozone-enhanced photocatalysis for VOC removal from air streams: Process optimization, synergy and mechanism assessment", *Science of Total Environment*, **687** (2019) 1357-1368.
- [14] Y. Boyjoo *et al.*, "A review on photocatalysis for air treatment: from catalyst development to reactor design", *Chemical Engineering Journal*, **310** (2017) 537-559.
- [15] A.J. Jafari *et al.*, "Ozone-assisted photocatalytic degradation of gaseous toluene from waste air stream using silica-functionalized graphene oxide/ZnO coated on fiberglass: performance, intermediates, and mechanistic pathways", *Air Quality, Atmosphere & Health*, **12** (2019) 1181-1188.
- [16] A. Nishimura *et al.*, "Using TiO₂ photocatalyst with adsorbent to oxidize carbon monoxide in rich hydrogen", *Catalysis Today*, **158** (2010) 296-304.
- [17] L. Jing *et al.*, "Deactivation and regeneration of ZnO and TiO₂ nanoparticles in the gas phase photocatalytic oxidation of n-C₇H₁₆ or SO₂", *Applied Catalysis A: General*, **275** (2004) 49-54.
- [18] S. Cui *et al.*, "Automobile exhaust purification over g-C₃N₄ catalyst material. Materials Chemistry and Physics", **247** (2020) 122867.

- [19] J.M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today*, **53** (1999) 115-129.
- [20] M. Chen *et al.*, "NO_x photocatalytic degradation on active concrete road surface – from experiment to real-scale application", *Journal of Cleaner Production*, **19** (2011) 1266-1272.
- [21] R.K. Nath *et al.*, "An environment-friendly solution for indoor air purification by using renewable photocatalyst in concrete: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **62** (2016) 1184-1194.
- [22] M.Z. Guo *et al.*, "Photocatalytic NO_x degradation of concrete surface layers intermixed and spray-coated with nano-TiO₂: Influence of experimental factors", *Cement and Concrete Composites*, **83** (2017) 279-289.
- [23] D. Wang *et al.*, "Durability of epoxy-bonded TiO₂ modified aggregate as a photocatalytic coating layer for asphalt pavement under vehicle tire polishing", *Wear*, **382-383** (2017) 1-7.
- [24] K. Demeestere *et al.*, "Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂", *Building and Environment*, **43** (2008) 406-414.
- [25] M. Tasbihi *et al.*, "Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on titania/ mesoporous silica powders in a fluidized-bed reactor", *Catalysis Today*, **161** (2011) 181-188.
- [26] P. Khare *et al.*, "Asphalt-related emissions are a major missing nontraditional source of secondary organic aerosol precursors", *Science Advances*, **6** (2020) 1-14.
- [27] M. Sleiman *et al.*, "Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization", *Applied Catalysis B Environmental*, **86** (2009) 159-165.

Conclusion générale et perspectives

Afin de répondre au problème de pollution générée par le trafic routier, la solution proposée dans ce mémoire est le développement d'un revêtement de chaussée et/ou de mur anti-bruit à base de nanostructures de ZnO pour dépolluer l'air et l'eau par photocatalyse. Le choix d'appliquer cette solution en revêtement de surface et non en masse dans le matériau se justifie par un souci de ne pas vouloir intégrer du ZnO dans le volume du matériau, inutile au processus de dépollution par photocatalyse. Pour ce faire, la croissance hydrothermale a été sélectionnée comme méthode de synthèse sur les matériaux du génie civil.

Il a donc fallu, dans un premier temps, adapter la synthèse hydrothermale aux surfaces des matériaux de construction, tels que des bétons, des carrelages et des granulats. L'universalité de la synthèse proposée (brevetée) a permis la bonne obtention de nanostructures de ZnO avec des valeurs de bande interdite et des spectres DRX proches de ceux sur substrats types au laboratoire, tels que le silicium et le verre. De ce fait, l'efficacité photocatalytique sous lumière UV de ces matériaux innovants a pu être testée à l'échelle du laboratoire sur des eaux polluées par des colorants organiques et sur un air pollué par un gaz toxique. Une fois l'efficacité de synthèse prouvée, des essais d'optimisation sur la durée de synthèse et sur la durée de vie de la solution ont été menés. A l'heure actuelle, la réutilisation de la solution de croissance ne semble pas optimale et doit encore être étudiée. La durée de la synthèse, quant à elle, a pu être réduite (de 4h à 2h) et pourra permettre plus facilement une future industrialisation. Les échantillons optimaux ont ensuite pu montrer une bonne activité photocatalytique pour la dépollution de l'eau sous lumière solaire naturelle, et ce, même par temps nuageux.

Ensuite, un agrandissement du réacteur de synthèse a également eu lieu afin de passer de quelques centaines de millilitres à plusieurs litres (volume de la solution de croissance). En intensifiant la production et en collaborant avec EIFFAGE, deux types de revêtement (carrelages fonctionnalisés - 1,89 m² et route bitumée en enrobage à froid avec des granulats fonctionnalisés - 2 m²) ont ainsi pu être réalisés et ont pu montrer leur efficacité à purifier des polluants réels issus d'un pot d'échappement d'un véhicule dans la chambre climatique Sense-

City (chambre hermétique de 400 m² au sol et de 3200 m³ de volume). Tous les polluants étudiés (O₃, NO_x, CO_x et COV_s) ont en effet montré une tendance à la baisse en présence des surfaces de ZnO. Dans cette chambre Sense-City où nous pouvons contrôler la température et l'humidité, différentes conditions ont pu être testées. Différentes influences des conditions météorologiques ont été enregistrées en fonction du polluant étudié. Ces différences sont majoritairement attribuées aux variations d'humidité relative. A cette échelle et sans ventilation (brassage d'air forcé), aucune activité photocatalytique n'a été détectée loin des surfaces malgré un effet dépolluant prouvé localement à la surface des infrastructures. L'application en route bitumée fonctionnalisée, en plus de permettre une application simple et rapide sans perte massive de matière première de ZnO, pourrait également permettre de limiter la pollution générée par la route elle-même sous illumination solaire. Une élévation de la teneur en ozone a en effet été mise en évidence dans cette étude avec l'utilisation de bitume.

En parallèle, des essais d'amélioration des échantillons, visant à réduire la bande interdite et donc à élargir le spectre d'absorption de la lumière solaire utile en photocatalyse, ont été réalisés sur des substrats idéaux (substrat de référence) et sur nos matériaux du génie civil. Les résultats ont montré que l'introduction classique de dopant (fer et carbone) dans la solution de croissance, bien qu'efficace et prometteuse sur les matériaux idéaux, ne pouvait fonctionner sur nos matériaux de la vie quotidienne. C'est pourquoi nous avons développé une nouvelle méthode de dopage au fer post-croissance qui a permis d'obtenir des résultats très prometteurs pour la dépollution sous lumière solaire naturelle. De plus, cette nouvelle méthode est facilement transposable à plus grande échelle.

En perspective, pour la suite du développement des routes dépolluantes, plusieurs axes de recherche sont possibles et pourraient être regroupés sous deux grands thèmes. Le premier concerne les propriétés photocatalytiques : (1) afin d'améliorer l'efficacité des infrastructures sous lumière solaire, la poursuite des essais sur le dopage et la sélection d'autres éléments dopants pourront être envisagés ; (2) des essais sur la durée de vie des surfaces dépolluantes seront également nécessaires de manière à étudier la pertinence de la solution proposée ; (3) toujours dans l'optique d'étudier la pertinence de la solution proposée, d'autres campagnes de mesures dans Sense-City en utilisant la Mini-Ville 2 et d'autres paramètres pourraient être

pertinents afin de mieux comprendre et évaluer l'évolution des polluants, notamment celle des COVS ; (4) dans le contexte actuel, il sera également intéressant d'étudier la réponse que nos matériaux peuvent apporter pour la remédiation des bactéries et des virus. Le second thème concerne quant à lui les propriétés mécaniques : (1) avant un déploiement à grande échelle, il sera essentiel d'évaluer l'impact de la croissance hydrothermale sur les matériaux de construction, ainsi que sur leur vieillissement ; (2) pour une application en revêtement de chaussée, il sera également essentiel d'étudier la résistance au polissage des nanostructures de ZnO en réalisant par exemple des essais de "Wehner et Schulze" et des essais avec le « FABAC » de l'UGE¹ ; (3) dans le cas d'une application en enrobé bitumineux, il sera essentiel de réaliser des tests d'adhésivité passive. Ces tests renseignent sur le désenrobage des granulats via l'action de l'humidité et de la pluie. Des essais préliminaires d'adhésivité passive, réalisés en 2019 à EIFFAGE, ont révélé une accélération du désenrobage en présence de ZnO (Figure VII-1). Toutefois, ce résultat n'est pas décourageant dans la mesure où il pourrait être modifié en jouant sur la teneur en bitume et la nature chimique du tensioactif de l'émulsion à froid utilisée. Les tests, afin de répondre à ces questions, devaient être réalisés lors de la dernière année de doctorat et n'ont pu l'être en raison de la COVID-19. La poursuite et l'investigation de ces essais pourraient donc être un axe important de perspectives.



Figure VII-1. Photos du test d'adhésivité passive mené en 2019 à EIFFAGE.

¹ <https://www.lames.ifsttar.fr/linstitut/mast2/laboratoires/lames-ifsttar/equipements/les-machines-fabac/>

Annexes

A. Estimation de la quantité de ZnO sur les substrats de silicium

En premier lieu, la quantité de ZnO ainsi que l'aire utile à la dépollution et le volume des nanofils de ZnO synthétisés sur les substrats de silicium ont été estimés grâce aux mesures MEB. Afin de pouvoir réaliser ces estimations, plusieurs hypothèses ont dû être faites :

- 1) Les nanofils sont des cylindres dont les dimensions sont données par les analyses MEB.
- 2) La densité des nanofils sur l'échantillon est estimée grâce aux analyses MEB.
- 3) L'aire utile à la dépollution correspond à l'aire latérale et l'aire d'une base du cylindre.
- 4) La surface d'échantillon recouverte par du ZnO est estimée à environ 1,55 cm².
- 5) La densité apparente du ZnO est de 5,6 g/cm³.
- 6) La masse molaire du ZnO est de 81 g/mol.

Ainsi, à l'aide des formules d'aire et de volume d'un cylindre et grâce aux grandeurs des nanofils présentées dans le chapitre II, l'aire utile à la dépollution et le volume de ZnO-A et ZnO-N ont pu être calculés pour un nanofil (Tableau A-1).

Tableau A-1. Résumé des caractérisations MEB, de l'aire utile à la dépollution (Aire PC), du volume des nanofils de ZnO.

	ZnO-N	ZnO-A
d (nm)	50 ± 7	65 ± 8
L (µm)	1,79 ± 0,11	2,67 ± 0,10
Aire PC (cm ²)	2,83 × 10 ⁻⁹	4,49 × 10 ⁻⁹
Volume (cm ³)	3,52 × 10 ⁻¹⁵	8,86 × 10 ⁻¹⁵
D (NFs/cm ²)	3 × 10 ⁹	2 × 10 ⁹
Aire totale (cm ²)	13,17	17,00
Volume total (cm ³)	1,63 × 10 ⁻⁵	2,75 × 10 ⁻⁵
Nombre de mole de Zinc (nZinc)	1,13 × 10 ⁻⁶ mol	1,90 × 10 ⁻⁶ mol

Ensuite, en estimant qu'environ 1,55 cm² du substrat Si est recouvert de ZnO et en connaissant la densité des nanofils par cm², l'aire totale utile à la dépollution et le volume total des nanofils ont pu être calculés (Tableau A-1). Enfin, en se basant sur les valeurs de densité apparente et de masse molaire du ZnO, la quantité totale de ZnO et donc la quantité totale de zinc ont pu être estimées à 1,1 × 10⁻⁶ mol pour ZnO-N (1 NF ~ 2,43 × 10⁻¹⁶ mol) et 1,9 × 10⁻⁶ mol pour ZnO-A (1 NF ~ 6,13 × 10⁻¹⁶ mol). L'ensemble des étapes qui ont permis de calculer l'aire utile à la dépollution, le volume et la quantité de ZnO est résumé Figure A-1.

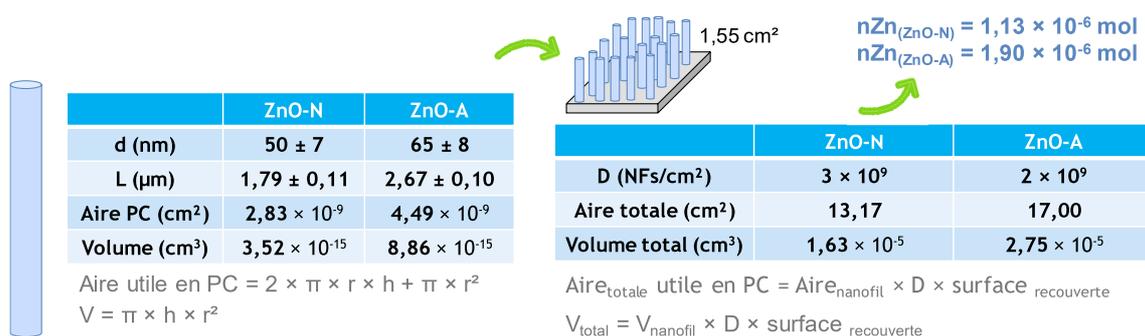


Figure A-1. Schéma des étapes de calcul de l'aire totale utile en photocatalyse, du volume total des nanofils et de la quantité de ZnO sur un substrat de silicium.

Dans un second temps, afin de valider ces résultats, la quantité de zinc a été déterminée grâce à des mesures de caractérisation par ICP-MS présentées dans le chapitre V. Pour rappel, ces valeurs sont calculées en estimant que les échantillons sont parfaitement coupés en deux morceaux égaux. Par cette seconde méthode, des quantités de 5,7 × 10⁻⁶ mol pour ZnO-N et de 9,9 × 10⁻⁶ mol pour ZnO-A ont été estimées.

En comparant les résultats des deux méthodes d'estimation, on observe que ceux obtenus par caractérisations ICP-MS conduisent à de plus grandes valeurs. Cela peut être expliqué par le fait qu'il existe en surface du silicium des nanofils de ZnO, de plus petites dimensions, non pris en compte dans l'estimation MEB car ils sont cachés par ceux de plus grandes dimensions. Il est tout de même possible de borner entre 10⁻⁶ et 10⁻⁵ mol la quantité de ZnO synthétisé.

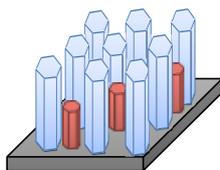


Figure A-2. Schéma de la surface de l'échantillon.

B. Etude cinétique de la dégradation du méthylorange

Afin d'aller plus loin dans l'étude de la dégradation du méthylorange avec les échantillons des séries ZnO-N et ZnO-A, les constantes cinétiques K (min⁻¹) ont été estimées en utilisant les relations d'ordre cinétique 1 (Equation B-1). Les relations cinétiques d'ordre 1 sont couramment utilisées pour décrire les réactions de dégradation photocatalytique dont l'étape limitante n'est pas l'adsorption à la surface du semi-conducteur.

Equation B-1. Relation cinétique d'ordre 1.

$$v = K[C]^1 = -\frac{d[C]}{dt} \quad \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K \times t$$

Grâce à la relation cinétique d'ordre 1 reliant la constante cinétique K (min⁻¹) et le temps t (min) au logarithme népérien du rapport concentration initiale sur concentration en fonction du temps (Ln(C₀/C)) (Equation B-1), les constantes cinétiques de dégradation ont pu être déterminées graphiquement sur les 45 premières minutes de réaction en calculant la pente de la droite Ln(C₀/C) = f(t). La Figure B-1 révèle l'obtention de courbes avec de mauvais R² de 0,975 à 0,985. De meilleurs R² auraient pu être obtenus en étudiant la cinétique sur une durée inférieure à 45 minutes en rapprochant la prise de mesure afin d'obtenir un minimum de 4 points pour tracer les droites Ln(C₀/C) = f(t).

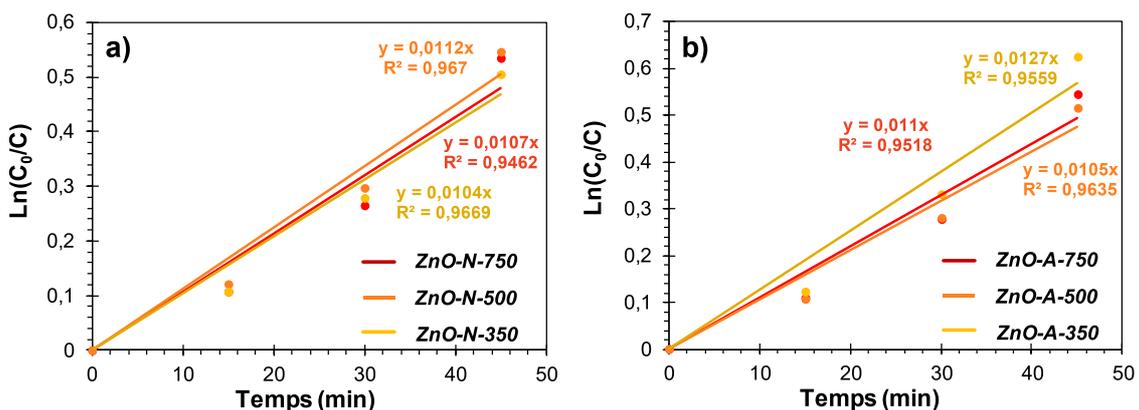


Figure B-1. Fonction Ln(C₀/C) en fonction du temps issue des résultats de dégradation du méthylorange par photocatalyse sous lumière UV avec les nanofils de ZnO synthétisés avec du nitrate de zinc (a) et de l'acétate de zinc (b) et post recuits à différentes températures (0,025 M de sels de zinc et de HMTA à 90°C pendant 4h et post recuit 30 min à 350, 500 et 750°C ; [polluant] = 10 µM, V = 30 mL agité, λ ~ 365 nm).

Par manque de temps, cette étude n'a pas été conduite et malgré de mauvais R^2 , les valeurs de K sont estimées à 0,0104, 0,0112 et 0,0107 min^{-1} pour *ZnO-N-350*, *ZnO-N-500* et *ZnO-N-750*. Des valeurs de K de 0,0127, 0,0105 et 0,011 min^{-1} ont été déterminées pour *ZnO-A-350*, *ZnO-A-500* et *ZnO-A-750*. Ces valeurs peuvent ensuite être ramenées en fonction de la surface active utilisée en divisant K par la surface utile de ZnO estimée grâce aux images MEB. Des nouvelles valeurs de K en $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}/\text{cm}^2$ ont été estimées à 0,79, 0,85 et 0,81 pour *ZnO-N-350*, *ZnO-N-500* et *ZnO-N-750*. Des valeurs de 0,75, 0,62 et 0,65 en $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}/\text{cm}^2$ ont été calculées.

Naturellement, l'ordre dans une même série n'est pas impacté par cette expression, à l'inverse de l'ordre entre les séries où le nouveau classement suivant est obtenu : *ZnO-A-500* > *ZnO-A-750* > *ZnO-A-350* > *ZnO-N-350* > *ZnO-N-750* > *ZnO-N-500*. Ce nouveau classement définit donc que la série *ZnO-N* a des meilleures K que *ZnO-A* par rapport à la quantité de ZnO utilisé. Toutefois, grâce aux résultats du chapitre IV, nous savons que l'ensemble de l'air estimé sur les échantillons n'est pas utile à la photocatalyse à cause de problème de diffusion et d'écrantage de lumière (Figure IV-13 et Figure A-2). Cette hypothèse est en théorie plus forte pour les échantillons de la série *ZnO-A* en raison de leurs plus grandes dimensions sur la longueur comme sur la largeur. Il est donc en réalité difficile d'estimer la surface réelle utile à la photocatalyse pour ces séries. Il est donc raisonnable de douter de la fiabilité de l'ordre obtenu.

C'est pourquoi, bien que l'impact de la différence de morphologie entre *ZnO-N* et *ZnO-A* ne soit pas négligeable, seul les K en min^{-1} ont été discutés. Il est essentiel de garder à l'esprit que ces valeurs de K calculées pourraient être optimisées en étudiant la cinétique sur une durée inférieure à 45 minutes en rapprochant la prise de mesure afin d'obtenir un minimum de 4 points pour tracer les droites $\ln(C_0/C) = f(t)$. En effet, de mauvais R^2 ont été obtenus avec une faible adéquation des points brutes et les courbes linéaires.

C. Insertion dans la maille de ZnO des espèces carbonées

Cette annexe fait suite au chapitre III où l'adsorption, la chimisorption et l'insertion par traitement thermique du formaldéhyde et de l'acétate de zinc dans la maille de ZnO (Figure C-1) sont étudiées. Dans cette annexe se trouvent quelques propositions d'insertions possibles faisant suite à un travail bibliographique et à l'analyse des divers résultats de caractérisation.

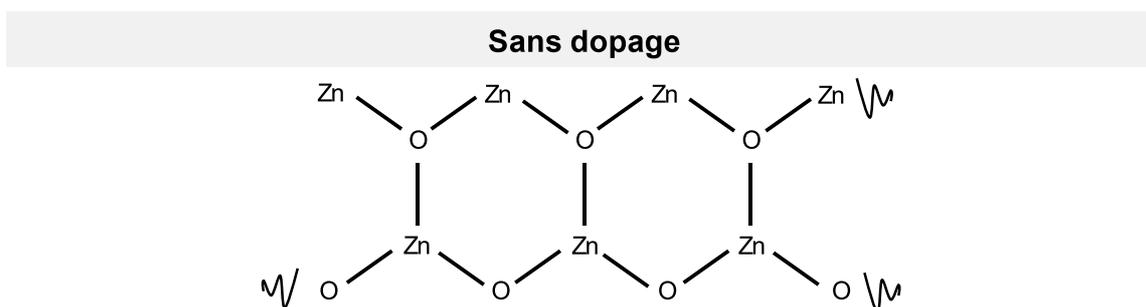
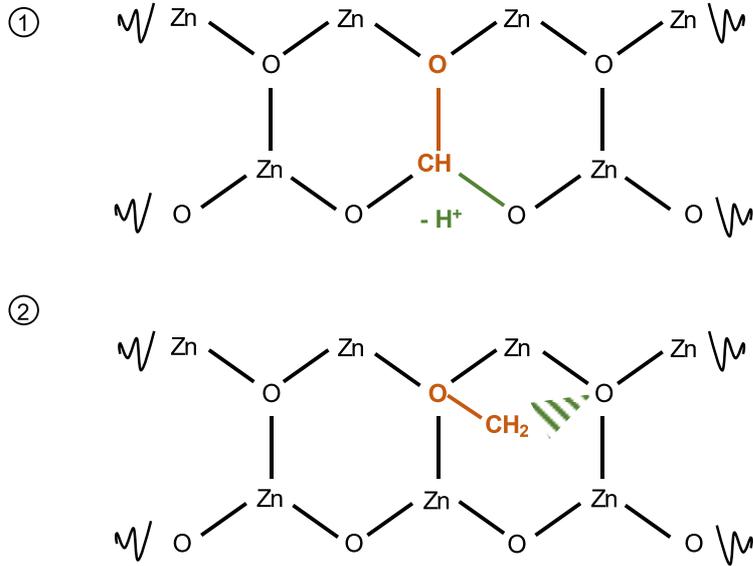


Figure C-1. Schéma simplifié de la maille de ZnO sans impureté et sans espèce carbonée.

Ainsi le formaldéhyde et l'acétate de zinc viendraient interagir avec la maille de ZnO via les oxygènes en créant des liaisons monodentes et/ou bidentes avec les atomes Zn (Figure C-2). Il est également possible que le carbone réagisse avec les atomes d'oxygène de la maille de ZnO. Ces deux voies d'insertion ne conduiraient pas à la formation de liaisons Zn-C et de liaisons carbures, ce qui est en adéquation avec les résultats de caractérisation chimique du chapitre III, comme la XPS.

Le dopage au carbone par cette simple méthode semble en réalité complexe et conduire à l'ancrage des espèces carbonées dans le ZnO via des liaisons entre le carbone et l'oxygène du ZnO ou via des liaisons entre l'oxygène de l'espèce carbonée et le zinc du ZnO. Ainsi, un système hybride semble être synthétisé avec des liaisons complexes entre le zinc et les espèces carbonées (Figure C-2).

Synthèse en présence de formaldéhyde et post recuit



Synthèse en présence d'acétate et post recuit

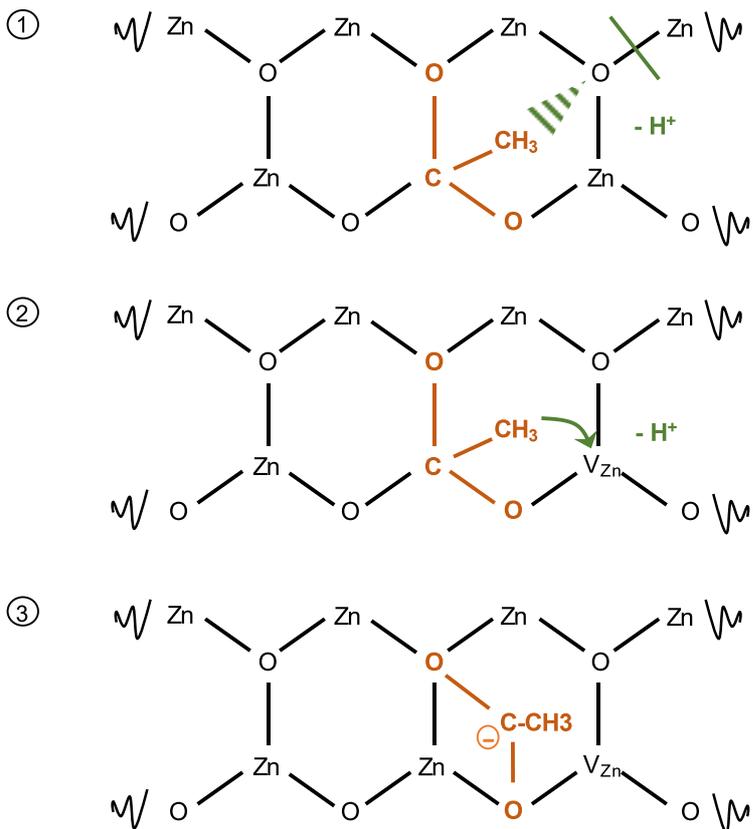
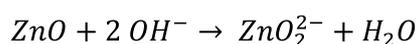
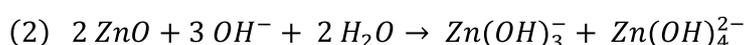
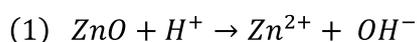


Figure C-2. Schéma simplifié de l'insertion du formaldéhyde et de l'acétate dans la maille de ZnO.

D. Etude de la corrosion et de la dissolution du ZnO à pH acide

Il est reconnu dans la littérature que le ZnO est considéré comme stable entre les pH 4/5 et 9/10. A des pH trop acides (< 4) et trop basiques (> 10/11), des phénomènes de dissolution, dont les équations sont présentées ci-dessous, peuvent avoir lieu. Dans la littérature, il est également reconnu que le ZnO est, de façon générale, plus sensible au pH acide qu'au pH basique.

Équation D-1. Mécanisme de dissolution à pH acide (1) et pH basique (2).



Or dans notre étude, la résistance du ZnO au pH acide est un point essentiel. En effet, les nanostructures de ZnO des routes dépolluantes photocatalytiques seront amenées à être en contact avec certains polluants ou sous-produits acides, des émulsions de bitume acides et de l'eau de pluie légèrement acide. C'est pourquoi, une rapide étude préliminaire a été conduite afin de suivre l'évolution du ZnO à pH 2 et 3 sur une période de 20 minutes.

Comme observé en comparant les images MEB des échantillons ZnO-A-350 non trempés (Figures V-3 et V-20) et trempés dans les solutions acides (Figure D-1), une trempe dans une solution d'HCl à pH 2 pendant 20 min conduit à un fort endommagement de l'échantillon et une forte dissolution des nanofils de ZnO. Cette dissolution est déjà notable à 10 min de trempe. Une trempe dans une solution d'HCl à pH 3 pendant 20 min ne semble pas nuire aux nanofils. Seule une très faible dissolution du ZnO pourrait avoir lieu.

Afin de quantifier et mieux étudier cette dissolution, des mesures par ICP-MS seraient nécessaires. Cependant, ces résultats sont prometteurs quant à la faible, voire nulle, dissolution du ZnO et pollution par lixiviation du Zn^{2+} les jours de pluie. Ces résultats sont également très prometteurs pour une application avec les émulsions de bitume.

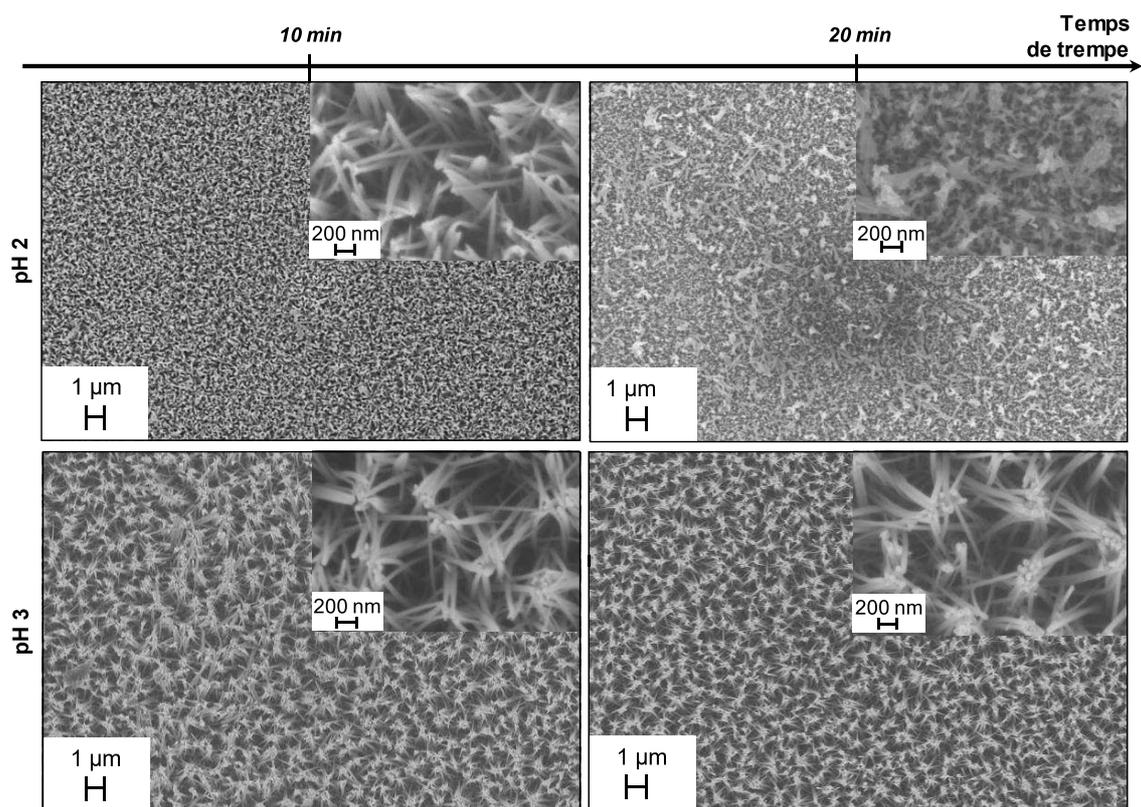


Figure D-1. Images MEB des nanofils de ZnO-A-350 trempés 10 et 20 minutes dans des solutions aqueuses d'HCl à pH 2 et 3.

Liste de publications

○ Publications majeures de niveau international avec comité de lecture

- M. Le Pivert, B. Zerelli, N. Martin, M. Capochichi-Gnambodoe, Y. Leprince-Wang, "Smart ZnO decorated optimized engineering materials for water purification under natural sunlight", *Construction & Building Materials*, **257** (2020) 119592 (DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119592).
- Y. Leprince-Wang, N. Martin, Y.G. Habba, M. Le Pivert, M. Capochichi-Gnambodoe, "ZnO Nanostructure Based Photocatalysis for Water Purification", *Nanoworld Journal*, **6** (2020) 1-6 (DOI: 10.17756/nwj.2020-074).
- A. Fathy, M. Le Pivert, Y.J. Kim, M. O. Ba, M. Erfan, Y.M. Sabry, D. Khalil, Y. Leprince-Wang, T. Bourouina, M. Capochichi-Gnambodoe, "Continuous Monitoring of Air Purification: A study on Volatile Organic Compounds in a Gas Cell", *Sensors*, **20** (2020) 934 (DOI: 10.3390/s20030934).
- M. Le Pivert, R. Poupart, M. Capochichi-Gnambodoe, N. Martin, Y. Leprince-Wang, "Direct Growth of ZnO Nanowires on Civil Engineering Materials: Smart Materials for Supported Photodegradation", *Microsystems and Nanoengineering*, **5** (2019) 57 (DOI: 10.1038/s41378-019-0102-1).
- N. Martin, M. Capochichi-Gnambodoe, M. Le Pivert, Y. Leprince-Wang, "A comparative study on the photocatalytic efficiency of ZnO nanowires doped by different transition metals", *Acta Physica Polonica A*, **135** (2019) 471-474 (DOI: 10.12693/APhysPolA.135.471).

○ IEEE Proceeding avec examen par les pairs

- M. Erfan, L. Gao, M. Le Pivert, M. Gnambodoe-Capochihi, Y.M. Sabry, D. Khalil, T. Bourouina, Y. Leprince-Wang, "Real-time optical monitoring of zinc-oxide nanowires in-situ growth within a microfluidic chamber", *Proc. SPIE 11235, Microfluidics, BioMEMS, and Medical Microsystems XVIII*, **11235** (2020) 112350W (DOI: 10.1117/12.2545131).
- A. Fathy, M. Le Pivert, Y.J. Kim, M. Erfan, Y.M. Sabry, Y. Leprince-Wang, T. Bourouina, M. Capochichi-Gnambodoe, "Mems meets zinc-oxide nanowires for real-time monitoring of

- air purification: case of tobacco smoke”, *20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems & Eurosensors XXXIII (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXXIII)*, **W3P.042** (2019) 1385-1388 (DOI: 10.1109/TRANSDUCERS.2019.8808242).
- M. Erfan, M. Capochichi-Gnambodoe, M. Le Pivert, F. Marty, Y.M. Sabry, Y. Leprince-Wang, T. Bourouina, “Zinc-Oxide Nanowires Growth in-situ in Microfluidic Chamber”, *Proc. SPIE 10875, Microfluidics, BioMEMS, and Medical Microsystems XVII*, **10875** (2019) 1087500 (DOI: 10.1117/12.2507877).
 - M. Erfan, M. Capochichi-Gnambodoe, M. Le Pivert, F. Marty, Y.M. Sabry, Y. Leprince-Wang, T. Bourouina, “Zinc-oxide nanowires characterization using optical reflectance”. *SPIE 10919, Oxide-based Materials and Devices X*, **1091922** (2019) 1091922 (DOI: 10.1117/12.2507935).
 - M. Capochichi-Gnambodoe, A. Fathy, Y.J. Kim, M. Erfan, M. Le Pivert, Y.M. Sabry, Y. Leprince-Wang, T. Bourouina, “Monitoring the Purification of Tobacco Smoke in Air Assisted by ZnO Nanowires and Using MEMS-FTIR spectrometer for online continuous analysis of volatile organic compounds (VOCs)”, *Proc. SPIE 10914, Optical Components and Materials XVI*, **10914** (2019) 109141N (DOI: 10.1117/12.2507983).
- **Communications à des conférences : Posters**
- M. Le Pivert*, F. Geisler, S. Pouget, N. Hautière, Y. Leprince-Wang, “Développement de surfaces dépolluantes à base de nanostructures de ZnO pour la purification de l’air par effet photo-catalytique sous lumière UV et Visible”, Journées Techniques des Routes 2020, Concours « meilleurs posters de doctorants », 5-6 Février 2020, Nantes, France – 3^{ème} prix du jury.
 - M. Le Pivert*, B. Zerelli, M. Capochichi-Gnambodoe, N. Martin, M. Erfan, Y. Leprince-Wang, “Natural Sunlight Photocatalysis Efficiency of ZnO Nanowires grown onto Civil Engineering Materials for Water Purification”, NanoMaterials for Energy and Environment International Conference & Exhibition, 26-28 juin 2019, Paris, France.
 - M. Capochichi-Gnambodoe*, M. Le Pivert, Y.J. Kim, N. Martin, M. Erfan, T. Bourouina, Y. Leprince-Wang, “Photocatalytic Efficiency of ZnO Nanowires for Air Purification: Effect on

acetone C=O band around 1730 cm^{-1} ”, NanoMaterials for Energy and Environment International Conference & Exhibition, 26-28 juin 2019, Paris, France.

- M. Capochichi-Gnambodoe*, M. Le Pivert, Y.J. Kim, A. Fathy, T. Bourouina, Y. Leprince-Wang, “Monitoring the purification of tobacco smoke in air assisted by ZnO nanowires and using Capturing Phenomenon and Photocatalytic Activity of ZnO Nanowires for Air Purification: Effect on tobacco smoke VOCs Degradation”, IWZnO2018, 11 – 14 septembre 2018, Varsovie, Pologne.
- R. Poupart, M. Le Pivert, N. Martin, M. Capochichi-Gnambodoe, Y. Leprince-Wang*, “ZnO nanowires Growth onto Civil Engineering Materials: applications for New depolluting roads”, IWZnO2018, 11 – 14 septembre 2018, Varsovie, Pologne.
- M. Le Pivert, M. Capochichi-Gnambodoe*, N. Martin, P. Dubot, Y. Leprince-Wang, “Study of the Carbon Doped ZnO Nanowires for Gas Sensing”, IWZnO2018, 11 – 14 septembre 2018, Varsovie, Pologne.
- M. Capochichi-Gnambodoe, M. Le Pivert, M. Erfan, A. Fathy, I. Azzouz, Y.G. Habba, Y.M. Sabry, F. Marty*, T. Bourouina, Y. Leprince-Wang, “ZnO Nanostructures in Microsystem for Volatile Organic Compounds (VOCs) Sensing”, Asia – Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology 2018, 24 – 27 juin 2018, Hong Kong, Chine.

Résumé

Selon l'OMS, la pollution de l'air serait responsable de 7 millions de morts par an dans le monde. Elle est également responsable de l'effet de serre mais aussi de la pollution de l'eau, des sols et de la végétation via les eaux de ruissellement et les dépôts atmosphériques. Il est donc primordial de limiter l'émission de cette pollution, mais aussi de la traiter directement au niveau de ses sources d'émission. Une source importante d'émission de polluants, tels que les composés organiques volatiles (COVs) ou les oxydes d'azote (NOx), est le transport, notamment le trafic routier. C'est pourquoi développer et concevoir des matériaux de génie civil pour la dépollution de l'environnement est devenu un enjeu majeur. Le processus oxydatif appelé photocatalyse, qui utilise uniquement un photocatalyseur et une source lumineuse pour la dégradation et la minéralisation des contaminants organiques, a déjà largement prouvé son efficacité pour l'assainissement de l'environnement. Ainsi, depuis quelques années, les pavés photocatalytiques se sont rapidement développés pour répondre aux problèmes de pollution de l'air et de l'eau. À notre connaissance, ces infrastructures photocatalytiques utilisent principalement les photocatalyseurs sous forme de nanoparticules libres en les mélangeant au béton, au ciment et à la peinture. Cependant, cela entraîne un gaspillage d'une grande partie des photocatalyseurs en raison de leur localisation dans le volume. Afin de répondre aux problèmes de pollution générés par le trafic routier tout en limitant l'utilisation de matière première non-utile à la photocatalyse, nous avons développé une nouvelle méthode innovante basée sur la synthèse hydrothermale, à basse température et à faible coût, capable de faire croître des nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) directement sur la surface plus ou moins chaotique des matériaux de construction tels que les carrelages, le béton, et les granulats. Les caractérisations microstructurales (MEB, DRX) et les mesures spectroscopiques UV-visible ont montré des nanostructures de ZnO ayant une morphologie homogène, une bonne cristallinité et des valeurs de gap de $3,22 \pm 0,02$ eV. Leur efficacité photocatalytique a été démontrée par des études de dépollution de l'eau et de l'air (élimination des colorants organiques dans l'eau et de l'acétone dans l'air). Une excellente efficacité pour la dépollution de l'environnement par photocatalyse a même été enregistrée après de nombreux cycles de fonctionnement et sous la lumière naturelle du soleil. Grâce à des travaux d'optimisation et de mise à l'échelle du procédé, des infrastructures routières innovantes ont été produites à « moyenne échelle » : 2 m² de route bitumée contenant une monocouche d'agrégats fonctionnalisés avec des nanostructures de ZnO et 1,89 m² de mur composé des carrelages recouverts de nanostructures de ZnO. Ces infrastructures routières photocatalytiques ont ensuite pu démontrer leur bonne efficacité en purifiant, sous lumière solaire artificielle et à grande échelle, l'air d'une chambre climatique hermétique préalablement polluée par les gaz d'échappement d'une voiture (Sense-City, UGE, Marne-la-Vallée, 400 m², 3200 m³). En parallèle, des études sur le dopage du ZnO ont également été menées afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique de nos matériaux sous lumière solaire naturelle.

Mots clés : Route dépolluante ; Nanostructures de ZnO ; Photocatalyse ; Synthèse hydrothermale.

Summary

The World Health Organization (WHO) estimated that air pollution kills around seven million people worldwide every year. It is also responsible for greenhouse effect, and water and soil pollution via water runoff and atmospheric deposition. Thus, reducing and treating polluting emissions directly at their source becomes essential. A significant source of pollutants, such as Volatile Organic Compounds (VOCs) and Nitrogen Oxides (NOx), is transportation, in particular, road traffic. Therefore, developing and designing smart civil engineering materials for daily life environmental depollution is a major issue. The oxidative process called photocatalysis, which only uses a photocatalyst and light for the degradation and mineralization of organic contaminant into harmless compounds, has largely proven its efficiency for environment remediation. Thus, photocatalytic paving blocks were rapidly developed in order to deal with both air and water pollution. To the best of our knowledge, photocatalytic infrastructures mainly use free photocatalyst nanoparticles incorporated into concrete, cement and/or painting. However, this leads to a waste of a significant part of the integrated photocatalysts due to their location in the volume. In order to limit road traffic pollution and waste of raw photocatalytic materials, we developed an innovative simple low-temperature and low-cost hydrothermal synthesis for the direct growth of zinc oxide (ZnO) nanowires on tiling, concrete and rock aggregates surfaces. Microstructural characterizations (MEB, DRX) and UV-Visible spectrometric measurements showed the obtaining of ZnO nanowires with good homogenous morphologies, good crystallinities and a gap value of 3.22 ± 0.02 eV. Their photocatalytic efficiency was demonstrated by water and air depollution studies (organic dyes elimination from water and acetone removal from air). Their excellent photocatalytic activity was also recorded after many operating cycles and under natural sunlight. By optimizing the synthesis process and scaling-up operations, road infrastructures were produced at "the middle scale": 2 m² of bitumen road with a single layer of aggregates functionalized by ZnO and 1.89 m² of tiling wall functionalized by ZnO. Then, these road infrastructures demonstrated a good photocatalytic efficiency for real exhaust car gas remediation under artificial sunlight and at a large scale in a climatic chamber (Sense-City, UGE, Marne-la-Vallée, 400 m², 3200 m³). Other studies on ZnO doping were also conducted in order to improve photocatalytic efficiency under natural sunlight.

Key words: Depolluting road; ZnO Nanostructures; Photocatalysis; Hydrothermale synthesis.