



**HAL**  
open science

# Nanostructures de ZnO appliquées à la dépollution de l'eau et à la microfluidique

Nathan Martin

► **To cite this version:**

Nathan Martin. Nanostructures de ZnO appliquées à la dépollution de l'eau et à la microfluidique. Autre [cond-mat.other]. Université Paris-Est, 2020. Français. NNT : 2020PESC2039 . tel-03510268

**HAL Id: tel-03510268**

**<https://theses.hal.science/tel-03510268>**

Submitted on 4 Jan 2022

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

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

Thèse pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université Gustave Eiffel

Spécialité

*Science des matériaux*

Présentée par

Nathan Martin

TITRE

**Nanostructures de ZnO appliquées à la dépollution de l'eau  
et à la microfluidique**

Thèse soutenue le 07/12/2020

---

**Jury**

**M. Yong Chen** (Rapporteur)

Directeur de recherche – CNRS, Département de chimie, ENS

**Mme Valérie Keller** (Rapporteuse)

Directrice de recherche – CNRS, ICPEES, Université de Strasbourg

**M. Tarik Bourouina** (Examinateur) – Président du jury

Professeur – ESYCOM, ESIEE, Université Gustave Eiffel

**Mme Sophie Cassaignon** (Examinatrice)

Professeure – LCMCP, Sorbonne Université

**Mme Cécile Perrault** (Examinatrice)

CSO – Eden Tech

**Mme Yamin Leprince-Wang** (Directrice de thèse)

Professeure – ESYCOM, Université Gustave Eiffel



*« Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté.  
Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un  
technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes  
naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées. »*

Marie Curie



## Remerciements

Les travaux présentés dans ce document ont été effectués au sein de l'équipe Nanomatériaux de la branche Micro Capteurs et Nanomatériaux (MCN) du laboratoire Electronique, Systèmes de Communication et Microsystèmes (ESYCOM – UMR 9007 CNRS). L'auteur du présent mémoire tient à exprimer ses remerciements aux personnes suivantes, sans lesquelles la réalisation de ce manuscrit n'aurait pas été possible :

Tout d'abord à Mme la professeure Yamin Leprince-Wang, ma directrice de thèse, pour avoir accepté de me prendre sous son aile durant ces trois années, pour sa disponibilité à toute heure, ses conseils, ses remarques, ses encouragements et sa confiance tout au long de cette thèse, en bref, pour son encadrement bienveillant, ainsi que pour son aide précieuse et active dans la préparation de l'après-thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour le temps et les efforts qu'elle m'aura consacrés durant ces trois années. J'espère que les travaux présentés lui sembleront à la hauteur de ceux-ci.

A Mme la doctoresse Martine Capocchichi, ingénieure de recherche, pour ses conseils et ses remarques théoriques mais aussi pratiques sur le déroulement des expériences et le fonctionnement des appareils du laboratoire, mais également sur la thèse en général, ainsi que pour les formations dispensées en cours de thèse, dans et hors du laboratoire, et pour son aide à la compréhension du bon fonctionnement du module HPLC/MS.

A M. Jean-Marc Laheurte, directeur du laboratoire ESYCOM, pour m'avoir accepté au sein de ses équipes, pour sa confiance en ma capacité à mener à bien ce travail et pour sa disponibilité lorsque j'ai pu avoir besoin de lui.

Aux membres du jury : les professeurs Yong Chen et Valérie Keller pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, la professeure Sophie Cassaignon, le professeur Tarik Bourouina et la doctoresse Cécile Perrault pour avoir accepté d'en être les examinatrices et examinateurs.

Au personnel de l'entreprise Eden Tech, et en particulier Viven Lacour et Emmanuel Roy, pour leur contribution indispensable aux travaux présentés dans le chapitre III, que ce soit par la fourniture du matériel et des consommables requis, par la transmission de leur savoir-faire, et par leurs remarques et conseils à propos de la microfluidique.

A M. Hubert Suzin et M. Patrice Vallade, tour à tour responsables du pôle de conception mécanique du laboratoire, pour leurs conceptions des différents dispositifs indispensables à la bonne réalisation des expériences menées, leur disponibilité et leur bonne humeur.

Aux membres de la salle blanche de l'ESIEE, et en particulier à M. Bruno Mercier, pour m'avoir permis d'accéder à leurs équipements pour mener à bien mes observations, et pour leur expertise dans l'utilisation de leurs machines.

A M. Steeve Salmier de l'entreprise Agilent, pour sa disponibilité, ses conseils et ses indications sur le bon fonctionnement et la résolution des problèmes lors de l'utilisation de l'HPLC/MS.

Aux autres doctorants et doctorantes ainsi qu'aux stagiaires du laboratoire, pour les discussions à la pause déjeuner, et les conseils sur les expériences menées. Je remercie tout particulièrement Mme Marie Le Pivert pour ses conseils sur Powerpoint et ses encouragements, et M. Mazen Erfan pour ses recommandations sur la croissance *in situ*.

Aux membres de ma famille, pour leur soutien logistique m'ayant permis de me concentrer sur cette thèse, leur soutien moral dans les périodes les plus compliquées, qui m'aura permis de persévérer et leur intérêt sincère pour mon travail, dont j'espère qu'ils pourront être fiers !

Finalement, à mes amis, de Paris, de Toulouse et d'ailleurs, pour leur soutien moral durant ces trois années, pour m'avoir permis de maintenir une vie en-dehors du travail, pour leur présence, leurs conseils et leur oreille attentive les fois où le moral baissait, et pour les cookies de la dernière ligne droite. Je compte bien leur revaloir tout cela un jour.

## Table des matières

Introduction générale.....	1
Partie introductive A. Pollution de l'eau et photocatalyse.....	5
A-1. La pollution de l'eau dans le monde et en France .....	5
A-2. Les sources de la pollution de l'eau .....	6
A-3. Effets sur la santé.....	8
A-4. Effets sur l'environnement.....	10
A-5. Procédés de dépollution classiques .....	12
A-6. Principe de la photocatalyse et application à la dépollution de l'eau .....	14
A-7. Présentation du photocatalyseur étudié : le ZnO .....	18
A-7-1. Structure, nanostructures et propriétés .....	18
A-7-2. Comparaison avec un semi-conducteur largement utilisé : le TiO <sub>2</sub> .....	21
A-7-3. Caractéristiques des nanofils synthétisés au laboratoire.....	21
A-8. Conclusion.....	25
Bibliographie.....	27
Partie introductive B. Protocoles de synthèse .....	33
B-1. Méthodes de synthèse des nanostructures de ZnO .....	33
B-1-1. Synthèse sol-gel.....	33
B-1-2. Synthèse par dépôt physique en phase vapeur (PVD) .....	35
B-1-3. Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	39
B-1-4. Electrodeposition.....	40
B-1-5. Synthèse hydrothermale .....	42
B-2. Méthodes de synthèse hydrothermale utilisée .....	44
B-2-1. Méthode de synthèse classique .....	44
B-2-2. Synthèse hydrothermale à l'autoclave.....	47
Conclusion .....	50
Bibliographie.....	51
Chapitre I. Synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO et étude de l'efficacité photocatalytique des échantillons dopés et non dopés.....	57
I-1 Etat de l'art.....	57
I-1-1 Dopage à l'aide de métaux de transition .....	57
I-1-2 Dopage à l'aide de métaux nobles .....	60
I-1-3 Dopage aux terres rares .....	61
I-1-4 Couplages avec des nanostructures de carbone.....	62
I-2 Photocatalyse statique.....	63
I-3 Optimisation de la synthèse hydrothermale à l'autoclave .....	65
I-3-1 Etude de la morphologie des nanofils en fonction du temps de croissance.....	65

I-3-2	Etude de l'efficacité photocatalytique des échantillons synthétisés à l'autoclave .....	70
I-4	Etude de l'efficacité photocatalytique des échantillons dopés .....	76
I-4-1	Comparaison de l'efficacité de quatre métaux de transition : le fer, l'argent, l'étain et le cobalt ...	76
I-4-2	Etude morphologique.....	81
I-5	Dopage au fer.....	84
I-5-1	Efficacité sur d'autres colorants.....	84
I-5-2	Tests de reproductibilité .....	86
I-5-3	Caractérisation .....	91
I-6	Dopage à l'argent.....	93
I-6-1	Efficacité sur d'autres colorants.....	93
I-6-2	Tests de reproductibilité .....	95
I-6-3	Caractérisation .....	98
I-7	Investigations sur la structure des échantillons dopés .....	100
I-7-1	Echantillons dopés au fer .....	100
I-7-2	Décomposition des spectres PL des échantillons dopés au fer.....	101
I-7-3	Echantillons dopés à l'argent .....	104
I-7-4	Décomposition des spectres PL des échantillons dopés à l'argent.....	104
I-8	Réflexion sur le mécanisme de croissance des échantillons dopés .....	106
I-9	Conclusion et perspectives .....	108
	Bibliographie.....	111
Chapitre II.	Etude de la dégradation des colorants par HPLC-MS.....	119
II-1	Etat de l'art.....	121
II-1-1	Chromatographie liquide .....	121
II-1-2	Spectrométrie de masse.....	121
II-1-3	Applications.....	122
II-1-4	Spectres de masse des composés étudiés .....	122
II-2	Appareils utilisés .....	123
II-3	Etude de la dégradation du bleu de méthylène.....	126
II-4	Etude de la dégradation de l'Acid Red 14 .....	143
II-5	Conclusion.....	154
	Bibliographie.....	156
Chapitre III.	Réacteur microfluidique circulaire à haut-débit .....	159
III-1	Etat de l'art.....	159
III-1-1	Généralités sur les microréacteurs.....	159
III-1-2	Applications des microréacteurs .....	163
III-2	Designs et tests préliminaires sur puce microfluidique rectangulaire.....	164
III-3	Design de réacteur circulaire à haut débit avec entrées et sorties multiples.....	170
III-3-1	Production des puces et conclusion des premiers tests de flux.....	171

III-3-2	Puces plus épaisses pour utilisation sans plot.....	174
III-3-3	Nouveau design de plots .....	176
III-4	Croissance <i>in situ</i> et photocatalyses microfluidiques .....	178
III-4-1	Etude du débit de croissance .....	181
III-4-2	Etude de la durée de croissance.....	185
III-4-3	Etude de la température .....	189
III-4-4	Synthèse optimisée .....	192
III-4-5	Réutilisation des réacteurs.....	195
III-5	Conclusion et perspectives .....	197
	Bibliographie.....	200
	Conclusion générale et perspectives.....	207
	Annexes .....	211



## Introduction générale

Avec les discours et les études toujours plus nombreuses sur le changement climatique, l'humanité prend peu à peu conscience de l'impact de ses activités sur son écosystème, et de l'importance de préserver l'état de la nature autour d'elle. Ainsi, les initiatives pour protéger l'environnement, et diminuer les effets anthropiques (= d'origine humaine) sur celui-ci se développent partout dans le monde, que ce soit pour diminuer la quantité de gaz carbonique rejetée dans l'atmosphère, réduire la consommation de produits dont la production est très polluante ou coûteuse en ressources comme la viande, recycler toujours plus et toujours mieux, mieux encadrer les rejets de produits divers dans la nature...

Dans ce contexte, la problématique de l'eau, ce liquide indispensable à la vie et à de nombreuses activités humaines, apparaît comme un des champs d'étude prioritaires pour améliorer la qualité de vie de l'humanité, ainsi que diminuer son effet sur le monde qui l'entoure.

L'humanité prélève de l'eau dans le milieu naturel non seulement pour sa consommation, mais aussi pour de nombreuses activités industrielles et agricoles. Elle est également utilisée comme liquide principal pour l'évacuation de nombreux déchets, et il est donc nécessaire de la traiter avant de la rejeter dans la nature, afin de limiter la pollution sur les écosystèmes.

La majeure partie des rejets en eaux provient de l'industrie, des villes et de l'exploitation agricole. Si les rejets industriels sont souvent réglementés et soumis à des traitements spécifiques, les rejets urbains et agricoles passent par les stations d'épuration. Ces stations d'épuration sont conçues pour traiter les types de polluants les plus courants (graisses, matières fécales, détergents...). Malheureusement, des études récentes ont montré que ces traitements ne permettent pas d'éliminer efficacement certains polluants, dits « polluants émergents », qui n'ont pas été pris en compte dans la conception des stations d'épuration, car souvent présents à l'état de trace, et difficiles à détecter<sup>1,2,3</sup>.

---

<sup>1</sup> M. Raghav, S. Eden, K. Mitchell and B. White, *Contaminants of emerging concern in water*, The Arroyo, (2013).

<sup>2</sup> K. Petit and R. Teyssere, *Synthèse des connaissances sur la présence de substances médicamenteuses en France et dans quelques pays*, Synthèse technique de l'office international de l'eau, (2013).

<sup>3</sup> P. Verlicchi, M. Al Aukidy and E. Zambello, *Occurrence of pharmaceuticals compounds in urban wastewater : Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – A review*, Science of the total environment, **429**, 123-155, (2012).

L'effet de ces polluants émergents (résidus de médicaments, de colorants, de vaccins, de pesticides...) sur les écosystèmes est encore mal connu, mais il apparaît que certains ont des effets délétères sur plusieurs espèces de poissons, limitant leur faculté de reproduction et provoquant des changements hormonaux dangereux<sup>4,5</sup>. De plus, les stations de potabilisation, qui traitent l'eau prélevée dans la nature pour la rendre consommable par les êtres humains, n'ont pas non plus été conçues pour traiter ces polluants, et ils peuvent ainsi se retrouver dans l'eau bue tous les jours par l'humanité, sans que leurs effets chroniques ne soient documentés.

Dans ce contexte de diminution de la consommation d'énergie et de réduction des impacts humains sur la nature, la dégradation des polluants organiques émergents (issus notamment de l'industrie agro-alimentaire, de l'industrie textile, de l'agriculture et des résidus de médicaments que l'on peut trouver dans les eaux usées urbaines) par des procédés nouveaux, peu gourmands en énergie et dont l'efficacité a été démontrée apparaît comme un problème urgent à résoudre.

C'est ainsi que la photocatalyse, un procédé possédant de nombreux avantages, tels que son faible coût énergétique et son aspect renouvelable, est une piste prometteuse, sur laquelle le laboratoire ESYCOM travaille depuis de nombreuses années, sous la tutelle de Mme Yamin Leprince.

La solution envisagée est l'utilisation de nanofils de ZnO comme photocatalyseur, afin de permettre la dégradation desdits polluants. Ces nanofils peuvent être soit dispersés dans l'eau sous forme de poudre, ce qui améliore leur efficacité, soit fixés sur un support, ce qui permet d'éviter la dispersion des catalyseurs dans l'eau après traitement, et donc, d'éviter la dispersion des nanoparticules dans le milieu naturel, ainsi que de supprimer le besoin d'une étape ultérieure de filtration. Le ZnO, un oxyde métallique semi-conducteur, présente l'avantage d'être un composé non-toxique et non dangereux pour l'environnement. De plus, il est très stable thermiquement et chimiquement, et les matières premières nécessaires à sa fabrication sont abondantes. Un obstacle à surmonter reste sa grande énergie de bande interdite ( $\sim 3,37$  eV), qui l'empêche de pouvoir être efficace dans des longueurs d'onde autres que celles du domaine UV, qui ne représente que 5% de la lumière solaire.

---

<sup>4</sup> OCDE, *Environment at a glance*, OCDE Publishing, Paris, (2020).

<sup>5</sup> C. Abeggeln and S. Hansruedi, *Micropolluants dans les eaux usées urbaines, Etape de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration*, Office fédéral de l'environnement, (2012).

Afin d'améliorer les performances du ZnO en tant que photocatalyseur, il est donc nécessaire de trouver des solutions pour augmenter la quantité de photons qu'il est capable d'absorber, pour lui permettre d'être plus efficace de manière générale, mais également plus efficace en lumière solaire. Pour ce faire, il est possible d'ajouter dans les nanostructures de ZnO des ions métalliques, ce qui permet de diminuer l'énergie de bande interdite, et donc d'élargir la gamme de longueurs d'onde absorbable.

Le présent document détaille les avancées réalisées dans le cadre du sujet « Nanostructures de ZnO appliquées à la dépollution de l'eau et à la microfluidique ». Celui-ci porte principalement sur l'augmentation des performances photocatalytiques des nanofils de ZnO, ainsi que sur l'étude de la qualité de la dégradation obtenue après photocatalyse et du mécanisme de dégradation des polluants étudiés. L'objectif final est la réalisation d'un réacteur microfluidique de dépollution, qui permettra de démontrer l'efficacité de nos nanostructures, ainsi que d'envisager, plus tard, l'industrialisation de notre méthode de dépollution.

Ce mémoire de thèse est ainsi divisé en plusieurs parties : après une introduction générale, la première partie s'attache à dresser un état de l'art de la pollution de l'eau dans le monde, notamment celle due aux polluants émergents, et ses nombreux effets sur la santé et l'environnement. Elle présente également les procédures de traitement classiques effectuées dans les stations d'épuration et leurs limitations dans le traitement de certains types de polluants, puis détaille l'intérêt de la photocatalyse pour la dépollution de l'eau, et introduit les caractéristiques du matériau utilisé : le ZnO, que ce soient ses caractéristiques structurales, ou celles qui en font un matériau d'intérêt pour la photocatalyse.

La deuxième partie porte sur les méthodes de synthèse les plus couramment utilisées pour fabriquer les nanostructures de ZnO et présente leurs principes de fonctionnement, les conditions nécessaires à leur utilisation et les types de nanostructures qu'elles permettent d'obtenir, avant de présenter la méthode hydrothermale, une méthode de chimie douce pouvant être effectuée dans l'eau, à basse température et pression ambiante, ce qui en fait une méthode de choix pour les applications respectueuses de l'environnement et qui se veulent peut gourmandes en énergie. Finalement, cette partie présente le protocole de synthèse utilisé pour synthétiser les nanofils de ZnO qui ont été utilisés dans la suite du manuscrit.

Le premier chapitre détaille l'étude du dopage métallique à l'aide de quatre dopants différents, le fer, l'argent, le chrome et l'étain : son effet sur l'efficacité photocatalytique des nanofils sur trois colorants usuels, provenant de l'industrie textile ou agro-alimentaire et sur la morphologie des nanofils obtenus, ainsi qu'une investigation sur les raisons de cet effet grâce à des études de spectrométrie UV, qui permettent de déterminer les longueurs d'onde absorbées par le matériau, et de photoluminescence, pour en apprendre plus sur les défauts structurels des nanofils pouvant faciliter la photocatalyse.

Le second chapitre s'intéresse à l'étude de la dégradation photocatalytique des colorants, en cherchant à quantifier la quantité de polluants restants dans le milieu réactionnel après la réaction à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement tracée, ainsi qu'à donner des pistes sur le mécanisme réactionnel de dégradation de ces polluants, en étudiant les éléments présents dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de la photocatalyse à l'aide d'un système d'analyse couplé chromatographie liquide/spectrométrie de masse, qui permet de séparer les composants du mélange et de les identifier.

Finalement, le troisième chapitre détaille l'étude de faisabilité d'un réacteur microfluidique à haut-débit fonctionnalisé grâce aux nanofils de ZnO, des recherches préliminaires sur un premier réacteur, au design du réacteur qui sera finalement utilisé et de ses avantages, à son procédé de fabrication, puis l'étude des conditions de croissance *in situ* permettant d'obtenir la meilleure efficacité photocatalytique possible en faisant varier la température, le temps et le débit de croissance et en constatant leurs effets sur la morphologie et la disposition des nanofils au sein des microcanaux du réacteur.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale, qui regroupe les résultats obtenus et leurs interprétations, ainsi que sur les pistes qu'il reste à explorer afin de poursuivre les recherches sur le développement des nanofils de ZnO.

## Partie introductive A. Pollution de l'eau et photocatalyse

### A-1. La pollution de l'eau dans le monde et en France

Bien que présente en grande quantité sur Terre, l'eau, liquide indispensable à la vie et aux multiples usages, est une denrée précieuse. En effet, si l'eau liquide couvre environ 75% de la surface de notre planète, il s'agit à 97,5% d'eau salée (mers, océans et autres sources d'eau salée), pour le moment inutilisable en tant qu'eau potable pour l'Humanité. De plus, la majeure partie des 2,5% d'eau douce restante est composée des eaux souterraines (30%) et d'eau sous forme de glace (69%), ce qui ne laisse qu'environ 1% d'eau sous forme d'eau douce de surface (lacs, rivières...), la plus accessible et la plus directement utilisable<sup>1,2</sup>.

Ainsi, même si l'eau douce est entrée dans nos vies, la majeure partie de celle-ci est peu accessible, et inégalement répartie sur la surface de la Terre, ce qui a des conséquences lourdes sur les populations, et explique la nécessité de préserver les ressources en eau d'une humanité toujours en croissance (il est ainsi projeté que la population humaine atteigne les 9 milliards d'individus d'ici 2050<sup>3</sup>) et dont l'impact sur le climat risque de provoquer des pénuries d'eau dans certains pays déjà en stress hydrique (un pays en stress hydrique étant un pays dont les ressources en eau ne servent pas à combler ses besoins<sup>3</sup>).

L'objectif numéro 6 sur la liste des Objectifs de Développement Durable (ODD) de l'ONU, établie en 2015, est d'ailleurs intitulé : « Garantir l'accès de tous à l'eau et à l'assainissement et assurer une gestion durable des ressources en eau » d'ici à 2030, et la crise de l'eau a été identifiée comme le risque le plus préoccupant de la planète pour les personnes et les économies au cours des dix prochaines années<sup>4</sup>.

La pollution de l'eau est principalement d'origine anthropique, et provient notamment des rejets urbains, des rejets industriels, et des rejets liés à l'agriculture et à l'élevage intensifs<sup>2,5</sup>. L'urbanisation rapide, lorsqu'elle ne s'accompagne pas de politiques de traitement de l'eau, a ainsi un effet délétère sur les ressources en eau des pays concernés<sup>5,6</sup>, notamment à cause du manque d'accès à des systèmes d'évacuation et de traitement des eaux usées.

En 2017, 2,1 milliards de personnes sur Terre n'ont pas accès à des services d'eau potable gérés de manière sûre<sup>7</sup>, ce qui représente près de 30% de la population mondiale. De manière générale, la pénurie actuelle d'eau affecte plus de 4 personnes sur 10, et jusqu'à 80%

des eaux usées retournent dans l'écosystème sans être traitées. Deux personnes sur trois vivent actuellement dans des zones souffrant du manque d'eau au moins une fois par mois, dont à peu près 50% vient en Inde et en Chine, pays les plus peuplés du monde. Il est également estimé que la population vivant à proximité d'une rivière polluée sera de 2,5 milliards de personnes d'ici à 2050, soit 1,4 milliard de plus qu'en 2000<sup>5</sup>.

Les problèmes liés à l'eau n'affectent donc pas de la même façon tous les pays du monde, la différence se faisant principalement entre les pays à revenus élevés et ceux à revenus plus faibles : en Europe et en Amérique du Nord, le niveau d'accès à l'assainissement est d'environ 95%, tandis que seuls 20 à 30% des eaux usées d'Amérique latine sont collectées. La disparité est également très forte entre pays arabes (51% des eaux traités) et pays d'Afrique subsaharienne (32 pays sur 48 ne disposent d'aucune donnée sur la production et le traitement des eaux usées). En moyenne, les pays à revenus élevés traitent environ 70% des eaux usées qu'ils génèrent. Ce chiffre tombe à 38% dans les pays à revenus intermédiaires supérieurs, 28% dans les pays à revenus intermédiaires inférieurs, et jusqu'à 8% dans les pays à revenu faible<sup>8</sup>.

En France, 79% de la population est relié au système d'épuration collectif, soit à une des 19 300 stations d'épurations présentes dans le pays (chiffres de 2011, SIAAP). La quantité d'eaux traitée par ces stations est de 76 millions d'équivalents-habitant, soit environ 9 120 000 mètres cubes d'eaux usées, chaque année. Le pays compte également 5 millions d'ouvrages d'assainissement non-collectif. Au niveau de l'eau potable, les 16 700 stations de production d'eau potable sont régulièrement contrôlées (315 000 prélèvements en 2018), et l'eau distribuée au robinet est globalement de bonne qualité : en 2018, 97,6% de la population a été alimenté par une eau du robinet conforme en permanence aux normes microbiologiques, 90,6% par une eau du robinet conforme en permanence aux limites de qualité pour les pesticides, et 93,3% par une eau conforme en permanence à la limite de 50 mg/L de nitrates<sup>9</sup>.

## A-2. Les sources de la pollution de l'eau

L'eau étant un liquide abondant sur Terre, aux propriétés physico-chimiques variées et largement consommé par les humains, elle a de multiples usages dans notre société, et, par conséquent, il existe de nombreuses sources de pollution. Celles-ci peuvent être regroupées

en trois catégories principales : les sources agricoles, les sources urbaines et les sources industrielles. Le pourcentage d'eau consommé par chacune de ces sources de pollution est présenté dans la Figure A-1.

Environ 70% de la consommation annuelle d'eau est due à l'agriculture et à l'élevage. Des trois sources de pollution citées, il s'agit de la plus gourmande en eau sur tous les continents de la planète, sauf en Europe<sup>2</sup>. En effet, la quantité d'eau nécessaire pour produire assez de nourriture pour une personne pour une journée est estimée entre 2000 et 5000 litres, principalement pour la production de viande. Les rejets de l'agriculture sont principalement composés de polluants organiques, tels que les engrais, les pesticides, les déjections animales<sup>2</sup> et les résidus de vaccins et d'antibiotiques pour le bétail et les fermes d'aquaculture<sup>7</sup>. Ainsi, il est estimé que les deux tiers de l'azote et la moitié du phosphore produits pour l'agriculture se retrouvent dans les cours d'eau et les océans.

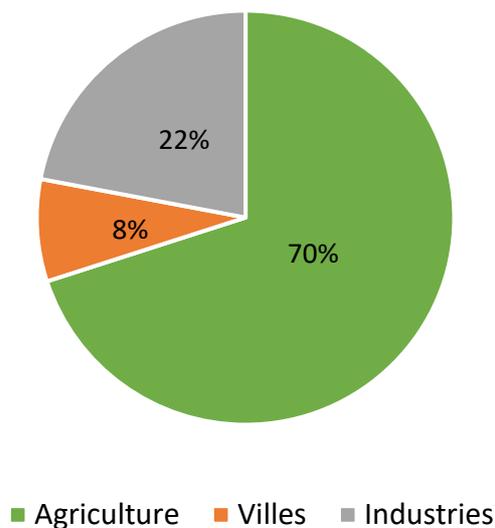


Figure A-1. Consommation annuelle d'eau par source principale de pollution.<sup>2</sup>

La deuxième source de pollution la plus consommatrice d'eau est l'industrie (22% de la consommation d'eau mondiale annuelle). Les secteurs industriels produisant le plus d'effluents dangereux sont le secteur minier, la production de papier, les tanneries, l'industrie sucrière et l'industrie pharmaceutique<sup>2</sup>. Les rejets industriels contiennent notamment des métaux lourds (principalement dans le cas des rejets miniers)<sup>10</sup>, des résidus de composés organiques qui se trouvent dans le bois, des colorants et des sous-produits de l'extraction de

la lignine pour l'industrie papetière<sup>11</sup>, des polluants organiques et des micro-organismes provenant de l'industrie agro-alimentaire, des composés toxiques provenant des eaux de refroidissement ou des eaux de procédés des usines<sup>12</sup>, ainsi que des colorants pour l'industrie textile, ou des résidus de produits chimiques (notamment du phénol ou des composés soufrés) pour les industries pétrochimique et pharmaceutique<sup>13-15</sup>.

Finalement, la dernière source de pollution principale, représentant 8% de la consommation d'eau, est composée des eaux usées urbaines, celles produites par les habitants des villes. Ces eaux usées sont généralement traitées, mais elles sont également composées en parties de composés dont l'élimination par les stations d'épuration est peu efficace, comme des résidus de médicaments ou de produits d'hygiène<sup>16</sup>. Il a ainsi été relevé que les eaux usées urbaines apportent au total une plus grande quantité de résidus de produits médicamenteux que les eaux usées hospitalières, ces dernières se distinguant par leur forte écotoxicité<sup>17</sup> et leur concentration en produit nettement plus élevée<sup>18</sup>.

### A-3. Effets sur la santé

L'eau étant un liquide nécessaire à la vie, elle peut entraîner de nombreux problèmes de santé si elle est de mauvaise qualité : certains micro-organismes peuvent se transmettre par l'eau si elle est mal décontaminée, provoquant des maladies comme le choléra, la fièvre typhoïde, l'hépatite infectieuse et la polyomyélite<sup>19-21</sup>. Ces maladies font, encore aujourd'hui, environ 3 millions de morts par an dans les pays en voie de développement, et provoquent la mort d'un enfant sur deux dans ces mêmes pays<sup>19</sup>. Au total, en 2008, ce sont 1,8 millions d'enfant en dessous de 5 ans qui mourraient chaque année de maladies liées à l'eau<sup>2</sup>. En 2010, il était estimé que la moitié des lits d'hôpitaux occupés l'étaient par des personnes atteintes de maladies liées à l'eau<sup>2</sup>.

De la même manière, la consommation de poissons, de coquillages ou de crustacés infectés par le rejet d'eau polluée ou contaminée peut avoir des effets délétères sur la santé : gastro-entérite dans les cas les plus bénins, troubles neurologiques et respiratoires graves dans les cas les plus graves<sup>22</sup>. Ces effets peuvent être immédiats dans le cas de micro-organismes, ou se déclencher après une consommation chronique, comme dans le cas d'une pollution à divers produits organiques comme les polychlorobiphényles (PCB)<sup>23,24</sup> ou le

Tributylétain (TBT)<sup>25,26</sup>. Ces polluants organiques favorisent également l'apparition de cancers, ou de troubles de la reproduction.

En 2013, la qualité microbiologique des coquillages étudiés par l'Ifremer était en majorité moyenne, ce qui signifie qu'ils nécessitent un traitement de purification avant de pouvoir être consommés<sup>22</sup>. De plus, sur les 248 points étudiés de façon systématique dans le temps, si la majorité (216) présente une évolution non-significative, 26 d'entre eux indiquent une dégradation significative de la qualité microbiologique sur le long terme.

Une mauvaise qualité de l'eau peut aussi entraîner des carences en certains composés indispensables au bon fonctionnement du corps, comme le goitre, dû à une carence en iode, ou au contraire, des maladies comme le saturnisme, due à une trop grande quantité de plomb dans l'organisme<sup>19</sup>. Les déséquilibres en minéraux dans l'eau sont favorisés par la présence de polluants chimiques, qui peuvent provoquer des précipitations ou des complexations avec les minéraux, les faisant ainsi disparaître de l'eau, ou favorisant l'apparition de métaux lourds dans l'eau.

Enfin, les résidus de médicament, de vaccin et de pesticides liés aux effluents urbains<sup>17</sup> et aux rejets de l'agriculture<sup>5</sup> ont encore un effet méconnu sur le corps humain<sup>6</sup>, mais peuvent agir comme des perturbateurs endocriniens, c'est-à-dire des composés exogènes dont la présence dans l'organisme introduit des troubles du système hormonal, provoquant des troubles de la croissance, des malformations congénitales voire même des cancers<sup>27</sup>.

Ces composés sont souvent présents dans l'environnement dans des quantités faibles par rapport aux quantités dans lesquelles ils sont usuellement prescrits (de l'ordre de quelques ng/L à quelques µg/L)<sup>27,28</sup>, ce qui pourrait laisser supposer que leur présence dans l'eau n'est pas dangereuse pour les humains. Cependant, leur impact sur les personnes fragiles, comme les enfants, les femmes enceintes et les personnes âgées, ainsi que celui dû à une exposition chronique, font débat, et pourraient se révéler dangereux<sup>28</sup>.

On ignore également si le fait d'avoir plusieurs de ces substances différentes en mélange dans le même milieu ne peut pas conduire à des effets indésirables supplémentaires par effet « cocktail ».

## A-4. Effets sur l'environnement

La pression écologique imposée par l'humanité sur l'eau entraîne notamment dix problèmes-clés<sup>29</sup> : l'eutrophisation ; l'apparition d'espèces invasives ; la modification de l'hydrologie ; la destruction de l'habitat naturel ; le changement climatique ; la dispersion dans l'eau de produits chimiques d'utilisation récente, notamment les micropolluants ; la perte de biodiversité ; le captage des ressources en eau ; l'exploitation intensive des ressources liées à l'eau, comme la surpêche ; et finalement, l'impact de l'agriculture.

Si la plupart de ces problèmes sont liés entre eux, quatre sont directement dépendants de la présence d'espèces chimiques dans l'eau : l'eutrophisation ; la dispersion dans l'eau de produits chimiques et notamment de microparticules ; la perte de biodiversité, en partie causée par les hormones répandues dans l'eau et l'agriculture intensive, dont les nombreux rejets de déchets (vaccins, déjections...) et de pesticides sont la cause de certains des problèmes précédents.

L'eutrophisation, est le processus par lequel un milieu devient eutrophe (« bien nourri » en grec), c'est-à-dire un milieu dans lequel les nutriments divers se sont accumulés sous l'action humaine, à tel point que des nuisances ou des dégradations peuvent y être mesurées, telles que la perte de biodiversité, la chute de l'oxygénation et la présence de phytoplanctons toxiques en grande quantité...<sup>30</sup>. L'eutrophisation est donc l'accumulation de nutriments (principalement l'azote et le phosphore) dans un milieu naturel, provoquée par les activités humaines et entraînant le surdéveloppement d'algues et de plantes aquatiques par la perturbation des équilibres chimiques du milieu, dont la consommation en oxygène provoque la mort de l'écosystème dans son ensemble<sup>30</sup>. Ces zones mortes affectaient une zone estimée à plus de 245 000 km<sup>2</sup> d'écosystèmes marins en 2008<sup>2</sup>.

Elle est notamment due à des rejets importants en nitrates dans l'eau, un problème souvent lié à des rejets agricoles trop importants. C'est ce phénomène qui est à l'origine des marées d'algues vertes en Bretagne, par exemple<sup>30</sup>. L'eutrophisation n'est pas un problème récent, et il a été démontré qu'une diminution des apports en azote et en phosphore dans les milieux permet de combattre l'eutrophisation de manière relativement efficace.

La dispersion dans l'eau de produits chimiques est principalement due aux rejets industriels (colorants des industries textiles et agro-alimentaires, résidus de procédés de l'industrie pharmaceutique ou de l'industrie pétrochimique...), mais provient aussi en partie

des effluents urbains, qui répandent des produits organiques, comme des graisses, ainsi que des résidus de détergents, des produits utilisés dans les jardins, des résidus de médicaments...<sup>31</sup> Cette pollution s'accompagne de la pollution aux microplastiques, un type de pollution dont la détection est récente, et dont les effets sur la santé et l'environnement sont encore méconnus, par manque de données fiables<sup>32,33</sup>.

Les composés chimiques pharmaceutiques rejetés par les eaux usées urbaines sont particulièrement surveillés, du fait de leur nature : ce sont des molécules créées pour avoir un effet particulier sur des organismes vivants, et l'impact qu'elles peuvent avoir sur les écosystèmes dans lesquels elles sont rejetées est encore méconnu. Leur effet de perturbateur endocrinien sur certaines espèces de poissons et de reptiles a cependant été démontré<sup>6,27,34</sup>, et ils sont également accusés de provoquer des troubles de la reproduction chez ces mêmes espèces<sup>35</sup>. Les antibiotiques, rejetés par les effluents urbains et hospitaliers, sont soupçonnés de favoriser l'immunoséquence des colonies de bactéries présentes dans l'eau ou dans les sols, bien que cela n'ait pas encore été démontré<sup>28</sup>. Enfin, les médicaments liés aux troubles psychologiques, comme les antidépresseurs, sont eux accusés de modifier le comportement des poissons, les rendant moins capables de réagir correctement en cas de confrontation avec un prédateur<sup>34</sup>.

Verlicchi *et al*<sup>36</sup>, ont ainsi étudié la présence de 118 composés pharmaceutiques différents (antibiotiques, anti-inflammatoires, bêta-bloquants, médicaments psychiatriques...) dans les eaux usées urbaines de 20 pays à travers le monde. Il en ressort que parmi ces 118 composés, 33 sont considérés comme présentant un risque pour les écosystèmes dans lesquels ils sont rejetés, et parmi ces 33 composés, 14 présentent un risque élevé, et 19 un risque moyen.

Enfin, la pollution chimique concerne également la pollution aux métaux lourds. Ainsi, l'Ifremer surveille l'évolution de plusieurs de ces métaux<sup>37</sup> : le cadmium (Cd), principalement issu des traitements de surface, de l'industrie électrique et électroniques et de la production de pigments colorés pour l'industrie plastique ; le mercure (Hg), produit par les procédés industriels basés sur la combustion, comme l'incinération des ordures ménagères, l'industrie pétrochimique et la production d'énergie à base de charbon ; et le plomb (Pb), produit par les procédés de fabrication de batteries accumulatrices et par l'industrie chimique en général, ainsi que rejeté dans l'eau par les vieux systèmes de canalisation.

Se pose également la question de la transmission de bactéries des animaux terrestres aux animaux marins à travers les eaux usées, notamment urbaines<sup>2</sup>. Il est ainsi estimé que certains pathogènes présents dans les déjections des chats peuvent devenir une source de contamination, et restent actifs jusqu'à deux ans dans l'eau, en fonction de la température.

## A-5. Procédés de dépollution classiques

Comme présenté plus haut, les différentes sources de pollution que l'on trouve dans l'eau peuvent avoir des conséquences dramatiques sur la santé humaine et sur l'environnement. Dans la gestion de l'eau classique, les eaux usées passent par une station d'épuration (STEP) avant de retourner au milieu naturel. Les traitements en STEP ont pour but d'éliminer ou de réduire la pollution présente dans l'eau afin qu'elle puisse être rejetée sans danger dans l'environnement. Les eaux qui arrivent en STEP suivent généralement les étapes suivantes (Figure A-2) :

- Un prétraitement, lors duquel le sable, les graisses et les déchets de grande taille sont retirés. Cette étape se fait généralement à l'aide de dégrilleurs et de dessableurs-dégraisseurs (également nommé dessableurs-déshuileurs). Les traitements lors de cette étape se font principalement par action de la gravité, sans ajout de produits.
- Un traitement primaire qui vise à éliminer les matières encore en suspension dans l'eau. Ce traitement s'effectue lui aussi par gravité, et permet de clarifier l'eau, ainsi que de commencer à réduire la charge en matière organique présente dans celle-ci.
- Un traitement secondaire. Celui-ci peut s'effectuer de manière physico-chimique, ou, plus couramment, par voie biologique. Le but du traitement secondaire est d'éliminer les polluants organiques (principalement les polluants carbonés ou azotés) qui restent dans l'eau à ce stade. Le plus courant en France est le traitement par boues activées<sup>38</sup>, dans lequel les produits à dégrader le sont à l'aide de bactéries maintenues en suspension dans l'eau.
- Un traitement tertiaire. Celui-ci n'est pas réalisé dans toutes les STEP, mais on le trouve dans celles qui rejettent leurs effluents dans des milieux particulièrement sensibles. Le but de ce traitement est de diminuer la quantité de micro-organismes

pathogènes, ainsi que celle de l'azote et/ou du phosphore encore présente dans l'eau. De nombreuses méthodes de désinfection existent, et l'abattement du phosphore et/ou de l'azote se fait généralement par voie chimique (floculation).

Certaines eaux usées, principalement celles issues de l'industrie, subissent également un traitement quaternaire, destiné à réduire la quantité de polluants spécifiques (principalement des polluants chimiques). Ce traitement est pour le moment peu présent dans les STEP municipales.

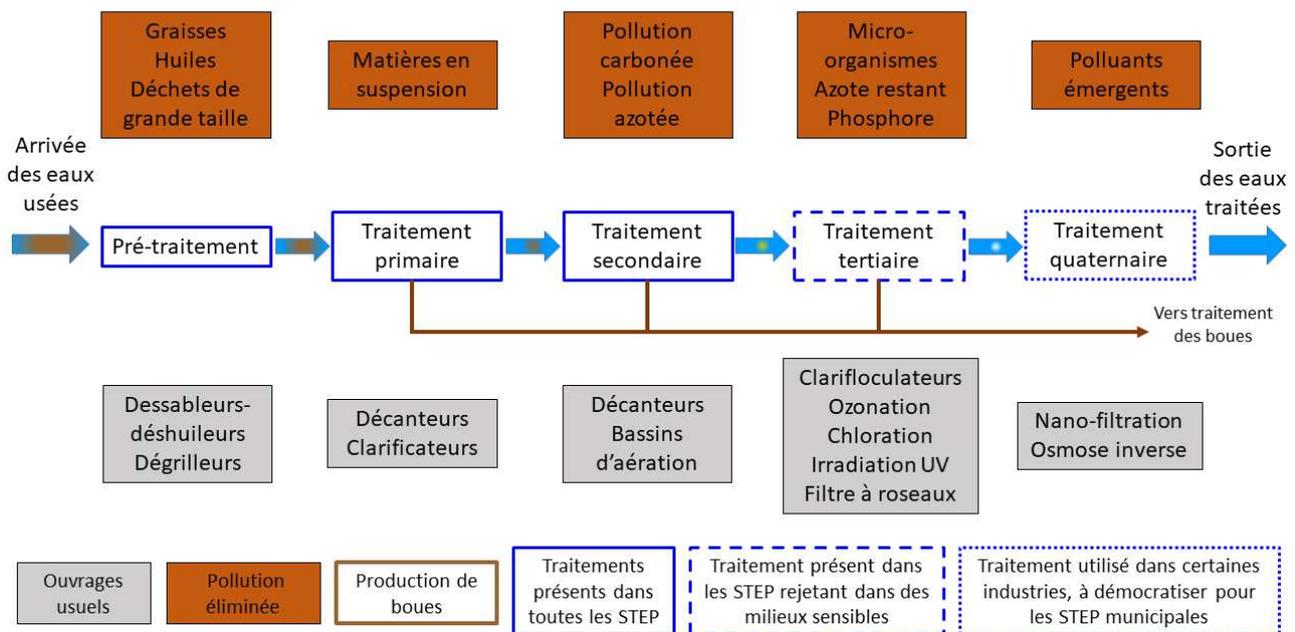


Figure A-2. Récapitulatif des traitements en STEP.

En fonction de la STEP considérée, d'autres traitements peuvent être effectués, comme une désodorisation ou une méthanisation, qui permet de produire de l'énergie depuis les boues de traitement. Ces mêmes boues, parfois riches en azote et en phosphore, peuvent également être utilisées comme engrais en agriculture. Finalement, les eaux directement issues de la STEP, bien qu'impropres à la consommation humaine, peuvent être utilisées par la municipalité pour nettoyer les rues, ou en agriculture pour irriguer les champs.

Malheureusement, les procédés de traitement actuels utilisés dans les STEP ne permettent pas d'agir efficacement sur les résidus chimiques comme les restes de médicaments, les résidus de l'industrie papetière ou les pesticides<sup>6,11,16,18,27,28,36</sup>. Il faut

également prendre en compte le fait que ces produits, s'ils peuvent être en partie éliminés de l'eau par les traitements d'épuration, risquent de se trouver dans les boues de la station, et de se retrouver dans le milieu naturel si celles-ci sont laissées à l'air libre, par exemple si elles sont épandues dans des champs<sup>6,28</sup>, et donc à nouveau contaminer le milieu aquatique...

Si certains des procédés présentés plus haut sont capables de réduire la quantité de certaines espèces chimiques présente dans l'eau, principalement le phosphore et les nitrates, responsables de l'eutrophisation de certains cours d'eau, la détection des polluants émergents dans les eaux usées est un phénomène récent, et leur dégradation n'a pas été prise en compte dans la conception des stations d'épuration et de potabilisation<sup>20,28</sup>. Seules quelques méthodes, telles que l'osmose inverse ou la nanofiltration, permettent de réduire la quantité de polluants émergents<sup>20,39</sup>, mais elles restent peu répandues, car très coûteuses, ainsi que difficiles à mettre en place et complexes à exploiter et entretenir, ce qui limite leurs possibilités de déploiement, notamment dans les pays à faibles revenus, qui souffrent le plus des problèmes liés à l'eau.

C'est dans ce cadre que le développement de procédés de dépollution par photocatalyse, capables de dégrader complètement les molécules organiques telles que celles citées ci-dessus (colorants, pesticides, résidus de médicament...), et qui viendraient se placer après les traitements traditionnels des stations d'épuration, apparaît comme une solution extrêmement intéressante pour limiter les rejets de polluants émergents dans l'environnement.

L'objectif serait donc de développer des procédés utilisant la photocatalyse qui soient efficaces et peu coûteux en énergie, facilement intégrables à la suite de procédés existants, aisés à utiliser et entretenir, et dont la nature permet de limiter au maximum les rejets dans l'environnement.

## A-6. Principe de la photocatalyse et application à la dépollution de l'eau

La photocatalyse, du grec « φωτο » (photo), lumière et « Κατάλυσις » (catalysis), délier, est le phénomène qui a lieu lorsqu'une réaction chimique est accélérée ou activée sous l'action de la lumière. Ce phénomène est la base de nombreuses recherches dans le domaine de la dépollution, notamment celle de l'eau, car il présente un grand nombre de qualités très intéressantes telles que l'absence de sous-produits, un faible coût énergétique, et l'absence

de rejets secondaires<sup>40</sup>. Finalement, il est possible d'envisager d'activer le phénomène en utilisant la lumière solaire, le rendant de fait complètement renouvelable et d'impact écologique faible.

Pour pouvoir activer la photocatalyse, il faut que les espèces réactives soient mises en présence d'un photocatalyseur, une espèce chimique qui permettra d'accélérer la vitesse de la réaction sous l'éclairage approprié, et qui ne sera pas modifiée par la réaction. De manière générale, les composés pouvant servir de photocatalyseur sont des composés semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs sont des composés présentant la particularité d'être isolants dans des conditions usuelles, mais pouvant devenir conducteur lorsqu'ils reçoivent de l'énergie. Cela vient de l'organisation de leurs bandes d'énergie : en effet, dans un matériau conducteur, la bande la plus énergétique possédant des électrons (la bande de valence) et la bande la moins énergétique ne contenant pas d'électrons (la bande de conduction) se chevauchent, ce qui n'est pas le cas dans un matériau semi-conducteur, où elles sont séparées par ce qu'on appelle la bande interdite, mais la différence d'énergie entre les deux est suffisamment faible pour qu'il soit possible, lorsque le matériau reçoit de l'énergie, que les électrons passent de la bande de conduction à la bande de valence, ce qui différencie les semi-conducteurs des matériaux isolants, dans lesquels l'énergie de la bande interdite est tellement élevée que les électrons ne peuvent pas passer d'une bande à l'autre, même lorsqu'on leur fournit de l'énergie (Figure A-3).

L'énergie nécessaire pour que les électrons puissent passer d'une bande à l'autre dépend du semi-conducteur. Elle représente la « taille » de la bande interdite. Dans le cas de la photocatalyse, l'énergie de bande interdite doit être telle que l'énergie fournie par l'absorption d'un photon soit suffisante pour permettre à un électron de sauter la bande interdite.

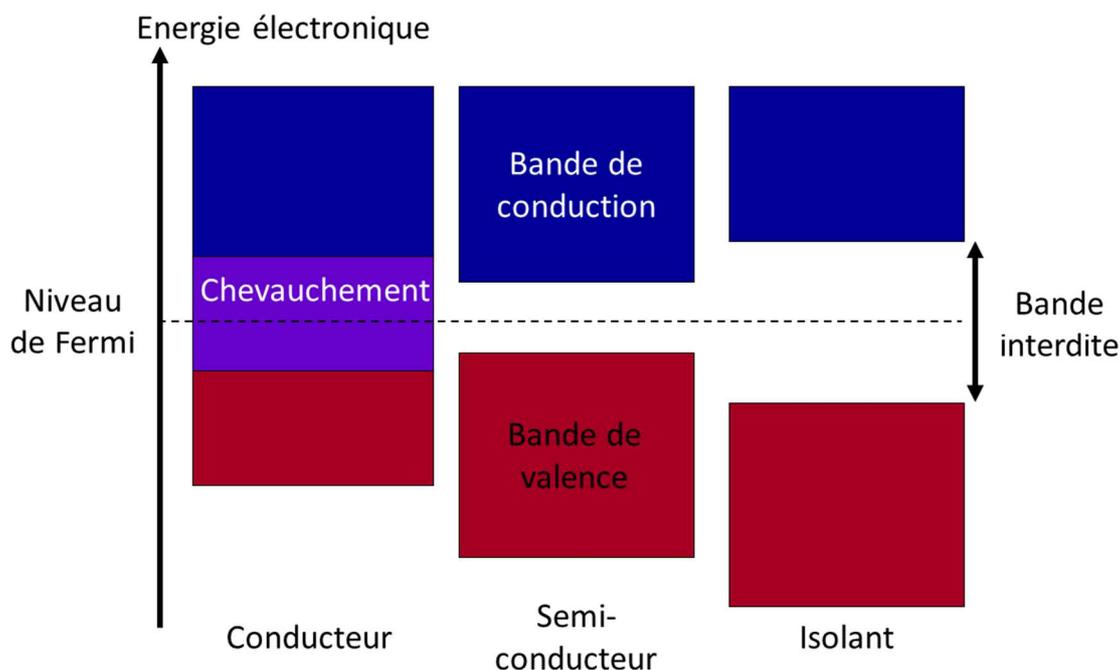


Figure A-3. Schéma des niveaux d'énergie dans les différents types de matériaux.

Lorsque le photocatalyseur reçoit un photon possédant l'énergie nécessaire<sup>40,41</sup>, c'est-à-dire qu'il a une longueur d'onde suffisamment basse pour être absorbé par le matériau, un des électrons de sa bande de valence peut passer dans sa bande de conduction, en sautant la bande interdite, ce qui laisse un trou dans sa bande de valence. Il se crée alors une paire électron-trou ( $e^-/h^+$ ), l'électron étant chargé négativement, et le trou étant chargé positivement. L'électron et le trou peuvent ensuite réagir avec les espèces du milieu pour former des radicaux libres, des espèces chimiques extrêmement réactives, qui vont alors réagir avec les molécules à dégrader, si celles-ci sont adsorbées sur la surface du photocatalyseur (Figure A-4). Cependant, il faut bien noter que les paires électrons-trous introduisent l'apparition de charges électriques dans un milieu auparavant neutre. Elles vont donc avoir tendance à se recombiner, afin de revenir à la neutralité, ce qui empêcherait la photocatalyse. La vitesse de recombinaison des paires électron-trous est donc une propriété fondamentale d'un semi-conducteur : plus elle est faible, plus la réaction de photocatalyse pourra être efficace.

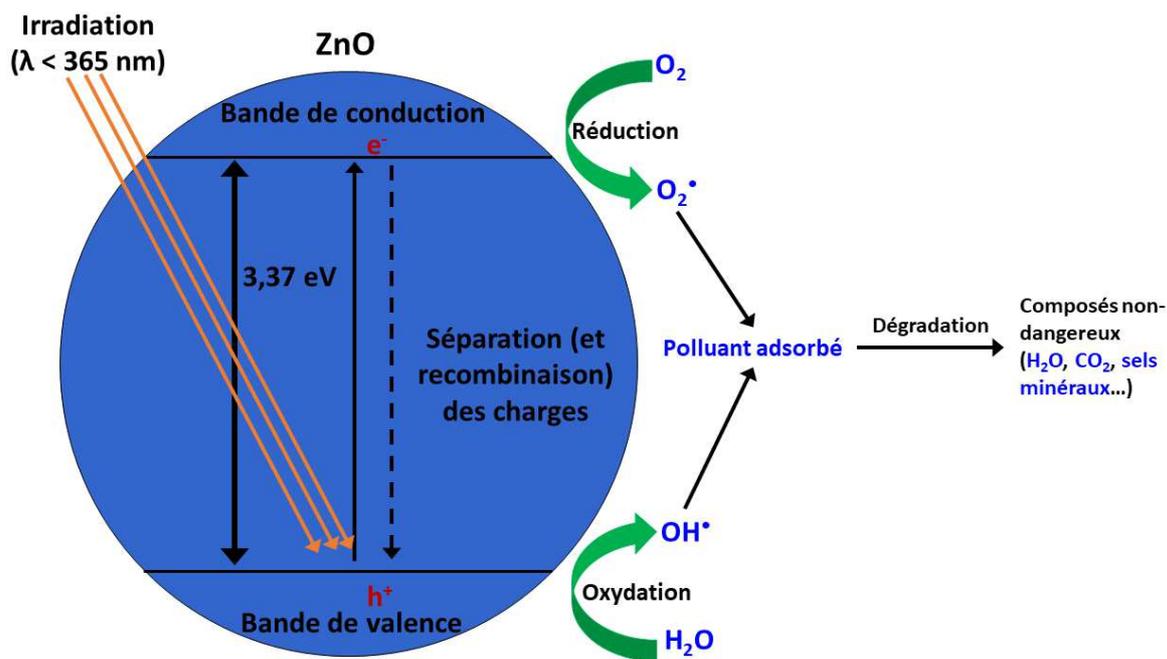
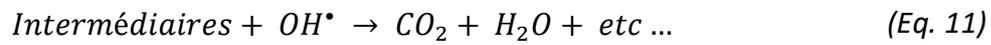
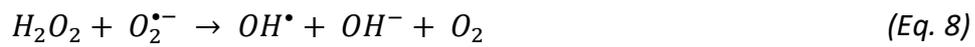
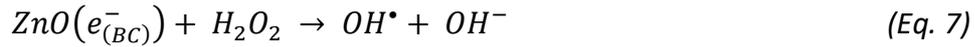
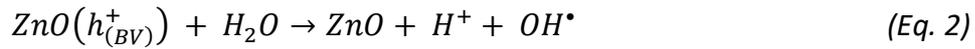


Figure A-4. Schéma de principe de la photocatalyse dans un semi-conducteur.

Dans le cas qui nous intéresse, la photocatalyse a pour but de provoquer l'oxydation de polluants organiques que l'on retrouve dans l'eau (résidus de médicaments, de colorants textiles ou alimentaires...) afin de conduire à leur minéralisation, soit leur transformation en molécules sans danger, telles que  $H_2O$  ou  $CO_2$ , ou encore des sels minéraux...

Le schéma réactionnel de la dégradation des polluants organiques peut être résumé comme suit<sup>42</sup> : le photocatalyseur reçoit un photon de l'énergie appropriée, ce qui provoque la séparation d'une paire électron-trou (Eq. 1). La paire électron-trou peut ensuite migrer à la surface du photocatalyseur, où elle pourra prendre part à des réactions d'oxydo-réduction, le  $h^+$  réagissant avec l'eau ou des ions hydroxydes pour former des radicaux hydroxyles ( $OH^\bullet$ ) ; tandis que l'électron réagit avec l'oxygène pour produire des radicaux superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ), puis du peroxyde d'hydrogène (Eq. 2-6). Celui-ci va ensuite réagir avec les radicaux superoxydes pour finalement former des radicaux hydroxyles (Eq. 7-9), qui vont ensuite attaquer les polluants organiques adsorbés sur la surface du photocatalyseur pour produire des produits intermédiaires (Eq. 10), qui seront alors attaqués à leur tour par les radicaux hydroxyles restants, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'ils soient minéralisés, c'est-à-dire décomposés en petites molécules inoffensives, telles que  $H_2O$ ,  $CO_2$ , etc (Eq. 11).



A noter que si ce schéma réactionnel met l'emphasis sur la production des radicaux hydroxyles, les autres radicaux produits sont également capables de dégrader les polluants organiques. Leur réactivité est cependant plus faible que celle des radicaux hydroxyles, ce qui explique la plus grande importance accordée à ces derniers<sup>43</sup>.

## A-7. Présentation du photocatalyseur étudié : le ZnO

### A-7-1. Structure, nanostructures et propriétés

Le ZnO est un oxyde métallique semi-conducteur formé d'un atome de zinc et d'un atome d'oxygène. Le cristal s'organise préférentiellement selon une structure de type Wurtzite, soit un empilement de forme hexagonale. La maille élémentaire de la structure Wurtzite du ZnO est présentée dans la Figure A-5.

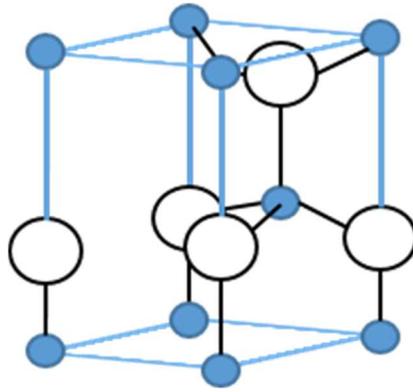
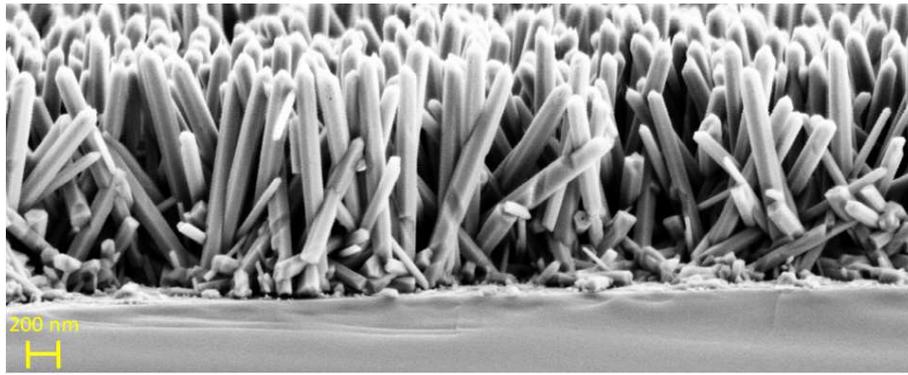


Figure A-5. Schéma d'une maille élémentaire d'un cristal de ZnO.

Ce matériau présente de très bonnes stabilités thermiques et chimiques, est non-toxique et biocompatible<sup>44-47</sup>, et les matières premières nécessaires à sa production sont abondantes dans la nature<sup>44</sup>. Les obstacles principaux pour l'utiliser en photocatalyse sont son taux de recombinaison des paires électron-trou élevé<sup>48,49</sup>, ainsi que sa forte énergie de bande interdite (environ 3,37 eV)<sup>44-47,50</sup> qui oblige à utiliser le rayonnement UV pour activer la photocatalyse, celui-ci ne représentant que 5% de la lumière solaire<sup>45,46</sup>.

Comme évoqué au paragraphe A-6, les molécules à dégrader doivent être adsorbées en surface du photocatalyseur pour que la réaction ait lieu. Il faut donc que la forme sous laquelle se présente le semi-conducteur possède un grand rapport surface/volume afin d'optimiser la vitesse de la réaction. C'est pour cela que les photocatalyseurs sont souvent utilisés sous forme de nanostructures. Ces nanostructures peuvent être de différents types, tels que des nanotubes, des nano-bâtons, des nano-fleurs...

Dans notre cas, nous utilisons des réseaux de nanofils, c'est-à-dire une surface couverte de nanostructures dont la longueur est très supérieure à leur diamètre (voir Figure A-6), qui présentent donc un très bon rapport surface/volume, et peuvent être synthétisés en grande quantité et de manière homogène sur différents types de surface.



*Figure A-6. Exemple de nanofils de ZnO : cross-section au Microscope Electronique à Balayage (MEB) d'un échantillon de ZnO.*

Pour effectuer une photocatalyse, il est possible d'utiliser les nanostructures « en vrac », c'est-à-dire en suspension dans l'eau<sup>51-52</sup>. Cela permet d'assurer un très bon contact entre le photocatalyseur et les molécules à dépolluer, puisque les nanostructures sont répandues dans tout le milieu réactionnel. Cependant, cette méthode pose le problème de la récupération du photocatalyseur une fois la dépollution effectuée : en effet, les nanoparticules étant, par définition, de taille très faible, pour éviter qu'elles ne restent dans les effluents de l'eau traitée et se répandent dans la nature, il faut filtrer la solution avec des filtres extrêmement fins, ce qui limite le débit d'eau qu'il est possible de traiter, et augmente le coût total du procédé.

La solution que nous avons choisie est de synthétiser les nanofils sur un support. Cette méthode est comparativement moins efficace que la méthode « vrac », car les contacts possibles entre le photocatalyseur et les molécules à dégrader sont moins probables, et que la surface spécifique disponible du photocatalyseur est réduite<sup>53</sup>. Cependant, les nanofils supportés sont bien plus simples à récupérer, ce qui facilite leur réutilisation, tout en limitant les risques de rejets de ceux-ci dans l'environnement.

Les solutions les plus utilisées pour la synthèse de nanostructures de ZnO sont : le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD)<sup>54,55</sup> ; la synthèse sol-gel<sup>56,57</sup> ; la coprécipitation<sup>58,59</sup> et la synthèse par voie hydrothermale<sup>60-62</sup>. Certaines de ces méthodes sont présentées dans la Partie introductive B.

### A-7-2. Comparaison avec un semi-conducteur largement utilisé : le TiO<sub>2</sub>

Le ZnO est souvent comparé au TiO<sub>2</sub>, autre oxyde métallique présentant des propriétés similaires dont l'utilisation est traditionnellement plus répandue, mais son innocuité pour les humains a récemment été remise en question<sup>63</sup>. Le dioxyde de titane avait également déjà été classé cancérigène probable pour l'humain par le Centre International de Recherche sur le Cancer<sup>64</sup>.

En France, depuis le 1<sup>er</sup> Janvier 2020, la vente de produits contenant le TiO<sub>2</sub> en tant qu'additif alimentaire (numéro E171) a été suspendue pour 1 an, suite à ces inquiétudes<sup>65</sup>. Cette interdiction a été prolongée le 21 décembre 2020 pour l'année 2021.

En termes de dangerosité pour l'humain, le ZnO est reconnu comme non-toxique, et est classifié dans la liste des substance Généralement Reconnue Sans Danger (Generally Recognized As Safe) de la FDA (Food and Drug Administration). De plus, le ZnO est soluble dans l'eau, et finit par donner du zinc métallique dans l'environnement, ce qui le rend moins dangereux pour les écosystèmes en cas de dispersion accidentelle<sup>66</sup>. L'Ifremer considère le zinc comme « peu toxique pour l'homme » et le surveille pour son effet sur les larves d'huître<sup>37</sup>.

Pour ce qui est des propriétés photocatalytiques, il a été déterminé que les nanoparticules de ZnO sont au moins aussi efficaces que celles de TiO<sub>2</sub> pour la dégradation de différents colorants organiques (Acide Brown 14<sup>67</sup>, Cybacron Yellow FN-2R<sup>68</sup>, Cristal Violet<sup>69</sup>, Bleu de méthylène<sup>69</sup> ou Orangé de méthyle<sup>69</sup>) sous lumière UV ou solaire.

### A-7-3. Caractéristiques des nanofils synthétisés au laboratoire

Les échantillons de nanofils de ZnO présentés dans ce document sont synthétisés selon une méthode développée au laboratoire depuis plus d'une décennie, et ont déjà été étudiés dans plusieurs thèses précédentes. Les substrats utilisés sont des wafers de silicium monocristallin (orientation (100)) qui ont été utilisés précédemment par Chevalier-César<sup>70</sup> et Habba<sup>71</sup>. Chevalier-César a également utilisé une lame de verre recouverte d'oxyde métallique, ce qui en fait un substrat plus rugueux que les substrats en silicium, et n'a pas reporté d'effet sur la morphologie des nanofils<sup>70</sup>. De la même manière, Le Pivert *et al.*<sup>72</sup> ont utilisé la même méthode hydrothermale que celle présentée dans la suite de ce document sur divers substrats tels que des dalles de carrelage, et a ainsi montré que lorsque le substrat est

inerte, il n'a pas d'impact sur la morphologie ou l'orientation des nanofils, même s'il n'est pas parfaitement plat.

Les travaux préliminaires de Chevalier-César<sup>70</sup> ont permis d'étudier l'influence de divers paramètres et leur influence sur la morphologie des nanofils : le pH de la solution de croissance, la température de croissance et le temps de croissance.

La gamme de pH étudiée va de 6,4 à 7,4. Quel que soit le pH, les nanofils possèdent la même orientation (selon l'axe *c*). La meilleure cristallinité est obtenue pour un pH de 7,0 ; et la meilleure homogénéité est obtenue pour les pH compris entre 7,0 et 7,4, ce qui signifie que pour obtenir les meilleurs résultats possibles, le pH le plus intéressant est le pH quasi neutre. Les résultats de l'étude DRX effectuée sur les échantillons en fonction du pH de la solution de synthèse sont présentés en Figure A-7 :

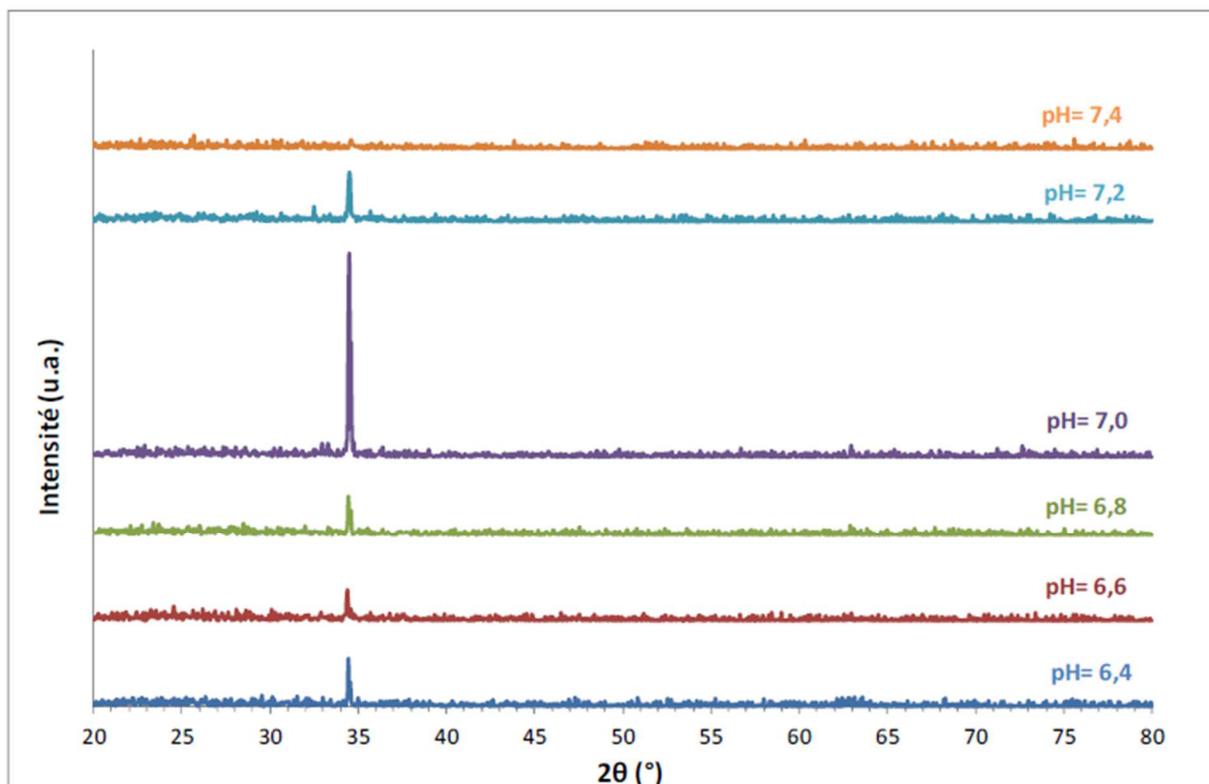


Figure A-7. Résultats de DRX des échantillons de nanofils de ZnO synthétisés par la méthode hydrothermale, en fonction du pH de la solution de croissance, d'après Chevalier-César<sup>70</sup>.

La température a été étudiée entre 60°C et 90°C. La température de 60°C est la température minimale pour obtenir des nanofils, les températures inférieures ayant plutôt tendance à donner des échantillons avec des films minces<sup>70</sup>. La température a également un

effet important sur la morphologie des nanofils : la longueur de ceux-ci augmente avec la température de croissance, tandis que leur diamètre augmente également, mais cette évolution est plus faible, et fini par atteindre un palier à 80°C. La température favorise également la croissance selon l'axe *c*. La température de 90°C est ainsi considérée comme optimisée pour la croissance des nanofils.

Enfin, l'effet du temps de croissance, entre 30 minutes et 6h a également été mesuré : la longueur des nanofils augmente avec le temps de croissance<sup>70</sup>. Deux régimes de croissance sont ainsi observés : un premier régime (jusqu'à 1h de croissance) lors duquel elle s'effectue à une vitesse d'environ 10 nm/min, et un second régime, où la vitesse diminue à 3 nm/min pour le reste de la croissance. Le diamètre moyen ne semble cependant pas affecté par la modification de temps de croissance, mais il semble que l'augmentation du temps de croissance favorise la fusion de nanofils pour former de plus gros nanofils, ainsi que la formation de petits nanofils à la base des autres nanofils plus grands. Les résultats de la DRX de l'échantillon de nanofils synthétisés avec un temps de croissance de 3h sont présentés en Figure A-8.

Ainsi, les conditions de croissance optimisées, à une température de 90°C et un pH de 7,0, permettent d'obtenir des nanofils monocristallins avec une orientation préférentielle selon l'axe *c*. Ce sont ces conditions qui serviront de base à la méthode de croissance qui sera utilisée dans la suite de ce mémoire.

La méthode de croissance optimisée proposée par Chevalier-César<sup>70</sup> a été reprise et développée par Habba<sup>71</sup>. Celle-ci utilise ainsi la synthèse hydrothermale à 90°C, et a pu observer le même effet du temps de croissance sur la taille et la longueur des nanofils, ce qui l'a amenée à fixer le temps de croissance à 4h, afin d'obtenir la meilleure surface spécifique possible.

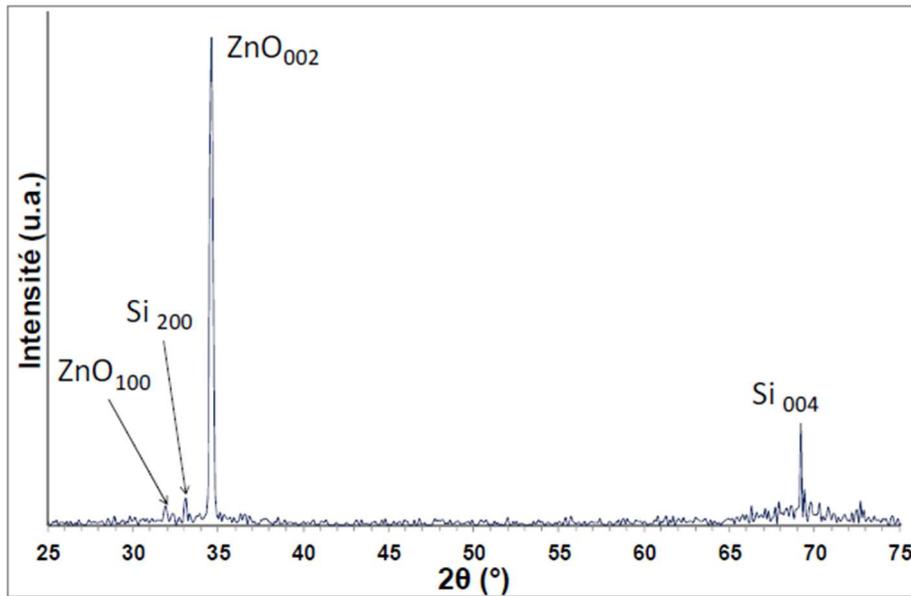


Figure A-8. Résultats de DRX des échantillons de nanofils de ZnO synthétisés par la méthode hydrothermale, avec un temps de croissance de 3h, d'après Chevalier-César<sup>70</sup>.

Elle a également étudié l'effet du pH, et elle a pu démontrer qu'un milieu trop acide endommage la couche tampon, mais a observé une bonne homogénéité pour les échantillons synthétisés avec une solution possédant un pH compris entre 7,0 et 7,4, ce qui est cohérent avec les observations de Chevalier-César citées plus haut<sup>70</sup>.

Finalement, l'étude des nanofils synthétisés avec cette méthode a été effectuée par DRX et HRTEM, et a montré que les nanofils possèdent une très bonne monocristallinité, ainsi qu'une orientation préférentielle selon l'axe *c*, confirmant encore une fois les résultats obtenus par Chevalier-César. Les résultats de DRX et de HRTEM obtenus par Habba sont présentés en Figure A-9. Les étoiles présentes sur le diffractogramme identifient les pics liés à la présence de différents hydroxydes de zinc<sup>71</sup>.

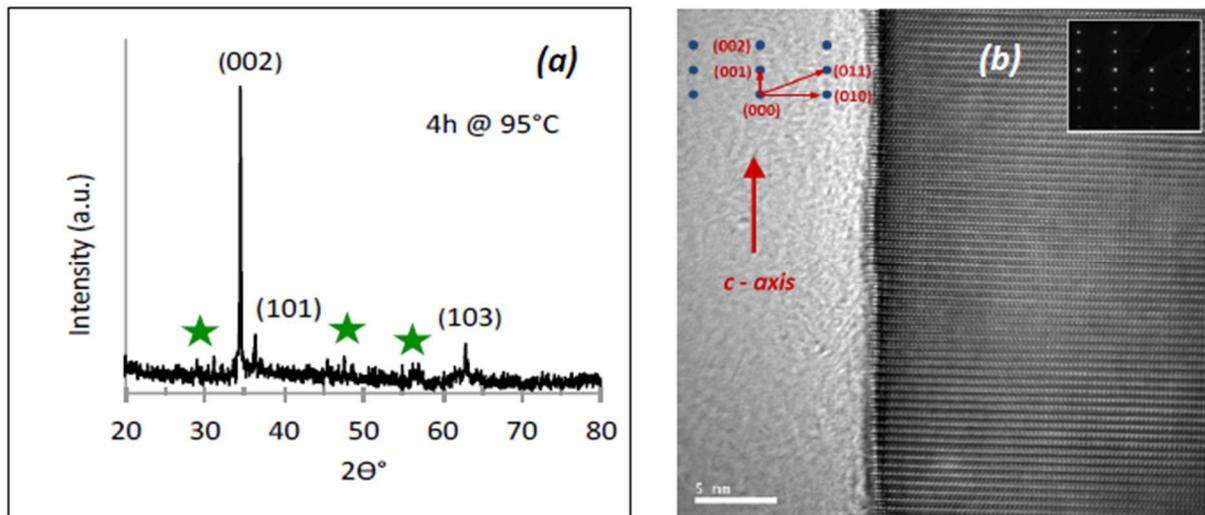


Figure A-9. Diffractogramme aux rayons X d'un réseau de nanofils de ZnO (a) et image HRTEM d'un nanofil de ZnO (b) synthétisés par la méthode hydrothermale, d'après Habba<sup>71</sup>.

La méthode de synthèse qui sera utilisée pour synthétiser les échantillons de nanofils de ZnO en bonbonne dans la suite de ce document est la même que celle utilisée par Habba<sup>71</sup>. Ainsi, les caractéristiques morphologiques et cristallines des nanofils obtenus devraient être les mêmes que celles des nanofils précédemment synthétisés au laboratoire.

## A-8. Conclusion

La pollution de l'eau est un problème concernant une vaste proportion de l'humanité, et dont les conséquences vont en s'aggravant avec l'augmentation de la population humaine et avec le changement climatique. La pollution provient principalement de l'agriculture, de l'industrie et des villes, et consiste en différents types de polluants en fonction de sa provenance : résidus de médicaments, pesticides, colorants, produits d'hygiène corporelle, cellulose, produits sulfurés, micro-organismes...

Si l'on connaît les effets délétères sur la santé de certains de ces polluants, les conséquences de la consommation chronique des polluants dit « émergents » sur la santé humaine mais également sur l'environnement sont encore mal connues, faute d'études. Malheureusement, les procédés de traitement des STEP actuelles ne permettent pas d'éliminer ces polluants de manière satisfaisante, ce qui signifie qu'il est nécessaire de

développer de nouveaux procédés de dépollution, afin d'éliminer ces produits de l'environnement et de la consommation humaine.

La photocatalyse est une méthode peu coûteuse et efficace pour minéraliser des polluants organiques émergents ne pouvant pas être éliminé par les méthodes de traitement actuelles. Le photocatalyseur choisi, le ZnO, possède de nombreuses qualités, malgré sa large énergie de bande interdite. De plus, il a déjà été largement étudié au laboratoire, ce qui nous permet d'utiliser une méthode de synthèse optimisée et donnant des nanofils aux caractéristiques connues.

Il existe différentes façons d'augmenter l'efficacité photocatalytique du ZnO pour obtenir des résultats satisfaisants même en lumière solaire, le dopage des nanostructures étant une méthode relativement simple à mettre en place, et pouvant être réalisée avec de nombreux éléments différents : métaux de transition, terres rares, métaux nobles, nanostructures de carbone...

Ainsi, la suite de ce document présentera les recherches menées sur le développement de solutions photocatalytiques au problème des polluants émergents basées sur les nanostructures de ZnO, dopées ou non.

## Bibliographie

1. *Water in crisis: A guide to the world's fresh water resources*, Ouvrage collectif édité par P.H. Gleick, Chapter 2: World fresh water resources, (1993).
2. E. Corcoran, C. Nellesmann, E. Baker, R. Bos, D. Osborn and H. Savelli, *Sick Water? The central role of wastewater management in sustained development*, United Nation Environmental Program, UN-HABITAT, GRID-Arendal, (2010).
3. Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, Agences de l'eau, *Fiche pédagogique 4 – L'eau dans le monde*, (2012).
4. Forum Economique Mondial, *The Global Risks Report 11<sup>th</sup> edition*, WEF, (2016).
5. Y. Wen, G. Schoups and N. van de Giesen, *Organic pollution of rivers: combined threats of urbanization, livestock farming and global climate change*, Sci. Rep. **7**, 43289, (2017).
6. E. Ngaha, D. Dilek and B. C. Benea, *New challenges of water pollution in Europe and their socio-economical impact*, The annals of the university of Oradea: Economic Sciences Tom XXV, **2**, 67-74, (2016).
7. Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2017, *Les Eaux usées, Une ressource inexploitée*, UNESCO - ONU-Eau, (2017).
8. T. Sato, M. Qadir, S. Yamamoto, T. Endo and A. Zahoor, *Global, regional and country level need for data on wastewater generation, treatment and use*, Agric. Water Manage., **130**, 1-13, (2013).
9. Ministère des solidarités et de la santé, Agence Régionale de Santé, *La qualité de l'eau du robinet Synthèse 2018*, (2019).
10. Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques, *Le secteur minier au Québec – Enjeux environnementaux et cadre normatif pour les rejets liquides*, (2016).
11. D. Pokhrel and T. Viragavan, *Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review*, Sci. Total Environ. **333**, 37-58, (2004).
12. M. Luan, G. Jing, Y. Piao, D. Liu and L. Jin, *Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation*, Arabian J. Chem. **10**, S769-S776, (2017).
13. D. Rajkumar and K. Palanivelu, *Electrochemical treatment of industrial wastewater*, J. Hazard. Mater. **B113**, 123-129, (2004).

14. J.F. Pérez, J. Llanos, C. Saez, C. Lopez, P. Cañizares and M.A. Rodrigo, *Treatment of real effluents from the pharmaceutical industry: A comparison between Fenton oxidation and conductive-diamond electro-oxidation*, J. Environ. Manage. **195**, 216-223, (2017).
15. Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques, *Les raffineries de pétrole au Québec – Enjeux environnementaux et réglementation relatifs aux rejets liquides*, (2014).
16. G. Cerreta, M.A. Roccamante, P. Plaza-Bolaños, I. Oller, A. Aguera, S. Malato and L. Rizzo, *Advanced treatment of urban wastewater by UV-C/free chlorine process: micro-pollutants removal and effect of UV-C radiation on trihalomethanes formation*, Water Res. **169**, 115220, (2020).
17. Groupe de Recherche Rhône-Alpes sur les Infrastructures et l'Eau, *Synthèse des résultats 2011-2015*, Sipibel, (2016).
18. Q-T. Dinh, E. Moreau-Guigon, P. Labadie, F. Alliot, M-J. Teil, M. Blanchard, J. Eurin and M. Chevreuil, *Fate of antibiotics from hospital and domestic sources in a sewage network*, Sci. Total Environ. **575**, 758-766, (2017).
19. Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, Agences de l'eau, *Fiche pédagogique 6 – L'eau et la santé*, (2012).
20. S. Sharma, P. Sachdeva and J.S. Viridi, *Emerging water-borne pathogens*, Appl. Microbiol. Biotechnol. **61**, 424-428, (2003).
21. N. Hofstra, C. Kroeze, M. Flörke and M.T.H. van Vliet, *Editorial overview: Water quality: A new challenge for global scale model development and application*, Curr. Opin. Environ. Sustainability **36**, A1-A5, (2019).
22. C. Lupo et al, *Bilan 2015 du dispositif national de surveillance de la santé des mollusques marins*, Ifremer, (2015).
23. H. Tryphonas, M.I. Luster, G. Schiffman, L-L. Dawson, M. Hodgen, D. Germolec, S. Hayward, F. Bryce, J.C.K. Loo, F. Mandy and D.L. Arnold, *Effect of chronic exposure of PCB (Aroclor 1254) on specific and nonspecific immune parameters in the rhesus (Macaca mulatta) monkey*, Fundam. App. Toxicol. **16**, 773-786, (1991).
24. D.O. Carpenter, *Polychlorinated biphenyls (PCBs): routes of exposure and effects on human health*, Rev. Environ. Health **21**, 1-23, (2006).
25. L.W. Hall Jr, S.J. Bushong, W.S. Hall and W.E. Johnson, *Acute and chronic effects of tributyltin on a Chesapeake Bay copepod*, Environ. Toxicol. Chem. **7**, 41-46, (1988).

26. J. Sekizawa, G. Sutter II and L. Birnbaum, *Integrated human and ecological risk assessment: a case study of tributyltin and triphenyltin compounds*, Hum. Ecol. Risk Assess. **9**, 325-342, (2003).
27. M. Raghav, S. Eden, K. Mitchell and B. White, *Contaminants of emerging concern in water*, The Arroyo, (2013).
28. K. Petit and R. Teysseire, *Synthèse des connaissances sur la présence de substances médicamenteuses dans les milieux aquatiques en France et dans quelques pays*, Synthèse technique de l'office international de l'eau, (2013).
29. S. Teurlinx, J.J. Kuiper, E.C.M. Hoevanaar, M. Lurling, R. J. Brederverld, A. J. Veraart, A. B.G. Janssen, W.M. Mooij and L.S. de Senerpont Domis, *Towards restoring urban waters: understanding the main pressures*, Curr. Opin. Environ. Sustainability **36**, 49-58, (2019).
30. A. Aminot et al, *L'eutrophisation des eaux marines et saumâtres en Europe, et en particulier en France*, Ifremer, (2001).
31. Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, Agences de l'eau, *Fiche pédagogique 14 – La qualité de l'eau*, (2012).
32. L.M. Hernandez, E.G. Xu, H.C.E. Larsson, R. Tahara, V.B. Maisuria and N. Tufenkji, *Plastic teabags release billion of microparticles into tea*, Environ. Sci. Tech. **53**, 12300-12310, (2019).
33. M. Renzi, E. Grazioli, E. Bertacchini and A. Blaskovic, *Microparticles in table salt: levels and chemical composition of the smallest dimensional fraction*, J. Mar. Sci. Eng. **7**, 310, (2019).
34. OCDE, *Environment at a glance 2020*, OCDE Publishing, Paris, (2020).
35. C. Abeggeln and S. Hansruedi, *Micropolluants dans les eaux usées urbaines, Etape de traitement supplémentaire dans les stations d'épuration*, Office fédéral de l'environnement, (2012).
36. P. Verlicchi, M. Al Aukidy and E. Zambello, *Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – A review*, Sci. Total Environ. **429**, 123-155, (2012).
37. Ifremer, *Qualité du milieu marin littoral synthèse nationale de la surveillance 2013*, (2015).
38. ONEMA, *Ouvrages de traitement par boues activées – Guide d'exploitation*, (2015).
39. A. Bodalo-Santoyo, J.L. Gomez-Carrasco, E. Gomez-Gomez, F. Maximo-Martin, A.M. Hidalgo-Montesinos, *Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater*, Desalination, **155**, 101-108, (2003).

40. A. Laplanche, *La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence*, Revue trimestrielle du réseau Ecrin, **60**, 20-26, (mai 2005).
41. C. Byrne, G. Subramanian and S.C. Pillai, *Recent advances in photocatalysis for environmental applications*, J. Environ. Chem. Eng. **6**, 3531-3555, (2018).
42. C.B. Ong, L.Y. Ng and A.W. Mohammad, *A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications*, Renewable Sustainable Energy Rev. **81**, 536-551, (2017).
43. S. Krishnan, H. Rawindran, C.M. Sinnathambi and J.W. Lim, *Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants*, IOP Conference Series: Materials science and engineering, **206**, (2017).
44. K.M. Lee, C.W. Lai and K.S. Ngai, *Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review*, Water Res. **88**, 428-448, (2016).
45. W. Yu, J. Zhang and T. Peng, *New insight into the enhanced photocatalytic activity of N-, C- and S-doped ZnO photocatalysts*, Appl. Catal. B **181**, 220-227, (2016).
46. S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt and N.D. Gohar, *Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active*, J. Hazard. Mater. **170**, 560-569, (2009).
47. M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade and A.Z. Moshfegh, *Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible light photocatalysis*, Thin Solid Films **605**, 2-19, (2016).
48. Z. Han, L. Ren, Z. Cui, C. Chen, H. Pan and J. Chen, *Ag/ZnO flower heterostructures as a visible light driven photocatalyst via surface plasmon resonance*, Appl. Catal. B **126**, 298-305, (2012).
49. F. Sun, X. Qiao, F. Tau, W. Wang and X. Qiu, *One-step microwave synthesis of Ag/ZnO nanocomposites with enhanced photocatalytic performance*, J. Mater. Sci. **47**, 7262-7268, (2012).
50. A.B. Djurisic, X. Chen, Y.H. Leung, and A.M.C. Ng, *ZnO nanostructures: growth, properties and applications*, J. Mater. Chem. **22**, 6526-6535, (2012).
51. Y. Chen, H. Zhao, B. Liu and H. Yang, *Charge separation between wurtzite ZnO polar {0 0 1} surfaces and their enhanced photocatalytic activity*, Appl. Catal. B **163**, 189-197, (2015).

52. K.M. Lee, S.B.A. Hamid and C.W. Lai, *Multivariate analysis of photocatalytic mineralization of Eriochrome Black T dye using ZnO catalyst and UV irradiation*, Mater. Sci. Semicond. Process. **39**, 40-48, (2015).
53. G. Mascolo, R. Comparelli, M.L. Curri, G. Lovecchio, A. Lopez and A. Agostino, *Photocatalytic degradation of methyl red by TiO<sub>2</sub>: comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst*, J. Hazard. Mater. **142**, 130-137, (2007).
54. P-C. Chang, Z. Fan, D. Wang, W-Y. Tseng, W-A. Chiou, J. Hong and J.G. Lu, *ZnO nanowires synthesized by vapor trapping CVD method*, Chem. Mater. **16**, 5133-5137, (2004).
55. B. Xiang, P. Wang, X. Zhang, S.A. Dayeh, D.P.R. Aplin, C. Soci, D. Yu and D. Wang, *Rational synthesis of p-type zinc oxide nanowire arrays using simple chemical vapor deposition*, Nano Lett. **7**, 323-328, (2007).
56. A. Azam, F. Ahmed, N. Arshi, M. Chaman and A.H. Naqvi, *Formation of ZnO nanopowder synthesized by sol-gel method*, J. Alloys Compd. **496**, 399-402, (2010).
57. S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia and R.M. Mehra, *Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **92**, 1639-1645, (2008).
58. S. Fabbiyola, L.J. Kennedy, U. Aruldoss, M. Bououdina, A.A. Dakhel and J. JudithVijaya, *Synthesis of Co-doped ZnO nanoparticles via co-precipitation: Structural, optical and magnetic properties*, Powder Technol. **286**, 757-765, (2015).
59. S. Akir, A. Barras, Y. Coffinier, M. Bououdina, R. Boukherroub and A.D. Omrani, *Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B*, Ceram. Int. **42**, 10259-10265, (2016).
60. S. Baruahand and J. Dutta, *Hydrothermal growth of ZnO nanostructures*, Sci. Technol. Adv. Mater. **10**, 013001, (2009).
61. N.J. Nicholas, G.V. Franks and W.A. Ducker, *The mechanism for hydrothermal growth of zinc oxide*, CrystEngComm **14**, 1232-1240, (2012).
62. Y.G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe and Y. Leprince-Wang, *Enhanced photocatalytic activity of Iron-doped ZnO nanowires for water purification*, Appl. Sci. **7**, 1185, (2017).
63. S. Bettini, E. Boutet-Robinet, C. Cartier, C. Coméra, E. Gaultier, J. Dupuy, N. Naud, S. Taché, P. Grysan, S. Reguer, N. Thieriet, M. Réfrégiers, D. Thiaudière, J-P. Cravedi, M. Carrière, J-

- N. Audinot, F.H. Pierre, L. Guylack-Piriou and E. Houdeau, *Food-grade TiO<sub>2</sub> impairs intestinal and systemic homeostasis, initiates preneoplastic lesions and promotes aberrant crypt development in the rat colon*, *Sci. Rep.* **7**, 40377, (2017).
64. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Volume **93**, 2010.
65. Arrêté du 17 avril 2019 portant sur la suspension de la mise sur le marché des denrées contenant l'additif E 171 (dioxyde de titane – TiO<sub>2</sub>).
66. S. Baruah, S.K. Pal and J. Dutta, *Nanostructured zinc oxide for water treatment*, *Nanosci. Nanotech. Asia* **2**, 90-102, (2012).
67. S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy and V. Murugesan, *Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **77**, 65-82 (2003).
68. F.A. Cataño, S.H. Valencia, E.A. Hincapié, G.M. Restrepo and J.M. Marin, *A comparative study between TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysis: photocatalytic degradation of Cibacron Yellow FN-2R dye*, *Lat. Am. Appl. Res.* **42**, 33-38, (2012).
69. Y. Li, W. Xie, X. Hu, G. Shen, X. Zhou, Y. Xiang, X. Zhao and P. Fang, *Comparison of dye photodegradation and its coupling with light-to-electricity conversion over TiO<sub>2</sub> and ZnO*, *Langmuir*, **26**, 591-597, (2010).
70. C. Chevalier-César, *Elaboration et caractérisation d'un réseau de nanofils de ZnO par méthode hydrothermale et son application à la détection de gaz*, Thèse de doctorat de l'université Paris-Est, soutenue en 2013.
71. Y.G Habba, *Etude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau*, Thèse de doctorat de l'université Paris-Est, soutenue en 2017.
72. M. Le Pivert, B. Zerelli, N. Martin, M. Capo-Chichi-Gnambodoe and Y. Leprince-Wang, *Smart ZnO decorated optimized engineering materials for water purification under natural sunlight*, *Constr. Build. Mater.* **257**, 119592, (2020).

## Partie introductive B. Protocoles de synthèse

Cette partie est consacrée à différentes méthodes utilisées pour synthétiser le ZnO, ainsi qu'aux protocoles utilisés pour la synthèse des échantillons qui serviront lors des expériences décrites aux chapitres I, II et III.

Les critères de choix de la méthode de synthèse finale sont les suivants : la méthode de synthèse doit être simple à effectuer, facilement industrialisable, la plus inoffensive pour l'environnement possible, doit permettre de doper les nanofils et d'effectuer les synthèses sur un substrat.

Cette partie contient donc un état de l'art sur la synthèse du ZnO en général, et celle des nanofils en particulier, puis présente la méthode hydrothermale qui est à la base de toutes les synthèses de nanofils que nous avons effectuées dans ce document. Il est également précisé si les méthodes présentées permettent ou non d'obtenir des nanostructures dopées.

On pourra remarquer que de nombreuses méthodes présentées ici sont des méthodes de dépôt, ce qui est logique puisque nous cherchons à synthétiser des nanofils sur un substrat.

Enfin, la dernière partie présente non seulement le protocole de synthèse de base de nos échantillons, mais également les expériences qui ont été menées pour développer la synthèse dans un autoclave conçu au laboratoire. D'autres expériences d'optimisation de cette seconde méthode de synthèse ont été menées et sont décrites dans le chapitre I.

### B-1. Méthodes de synthèse des nanostructures de ZnO

#### B-1-1. Synthèse sol-gel

La synthèse sol-gel est basée sur le procédé sol-gel, qui permet d'obtenir des verres, des céramiques et des composés hybrides organo-métalliques. Dans le cadre de ce document, le procédé sol-gel est utilisé pour synthétiser des films minces contenant les nanoparticules de ZnO sur des substrats, qui pourront ensuite être soit utilisés directement pour obtenir des nanostructures<sup>1,2</sup>, soit servir de base à une autre méthode de synthèse pour obtenir les nanostructures finales<sup>3,4</sup>. On peut également retrouver des exemples de synthèse de nanofils utilisant directement la méthode sol-gel, par exemple à l'aide d'un moule<sup>5,6</sup>, ou en utilisant un film mince déposé par PLD<sup>7</sup>, une autre méthode de dépôt et de synthèse, présentée plus bas.

Un exemple de procédé sol-gel appliqué à la synthèse de nanofils de ZnO est donné en Figure B-1. L'exemple utilise la méthode « template », dans laquelle le sol est formé dans un moule avant la gélification. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite la dissolution du matériau utilisé pour le « template », du moins partiellement, pour pouvoir utiliser les nanofils. Sans « template », la méthode sol-gel obtient généralement des nanostructures en « vrac », ou des films minces.

Le nom du procédé est une contraction des mots « solution » et « gélification ». Au début de la synthèse, les molécules qui serviront de précurseurs à la réaction sont dispersées en solution sous la forme d'une dispersion colloïdale. Il s'agit du « sol ». Le sol est constitué de monomères organiques, ainsi que de sels métalliques, ou d'alcoxydes métalliques, en fonction de la voie de synthèse qui sera choisie.

Le milieu réactionnel est alors soumis à une série d'hydrolyses et de condensations, afin de déclencher la polymérisation des monomères, qui vont former petit à petit un réseau d'oxydes dans la solution, le « gel ». Le temps nécessaire à la production du gel est un paramètre important de la synthèse, et est adéquatement nommé « temps de gel ». Les caractéristiques du gel obtenu dépendent en grande partie des nombreux paramètres de la synthèse, comme le pH de la solution, la température de la solution et la quantité de réactifs utilisés.

La méthode sol-gel présente l'avantage de pouvoir être effectuée en utilisant des extraits de plantes, comme montré par plusieurs publications<sup>8,9</sup>, remplaçant ainsi les polymères issus du pétrole par des ressources renouvelables. Cette méthode permet également d'obtenir des nanoparticules dopées<sup>10</sup>.

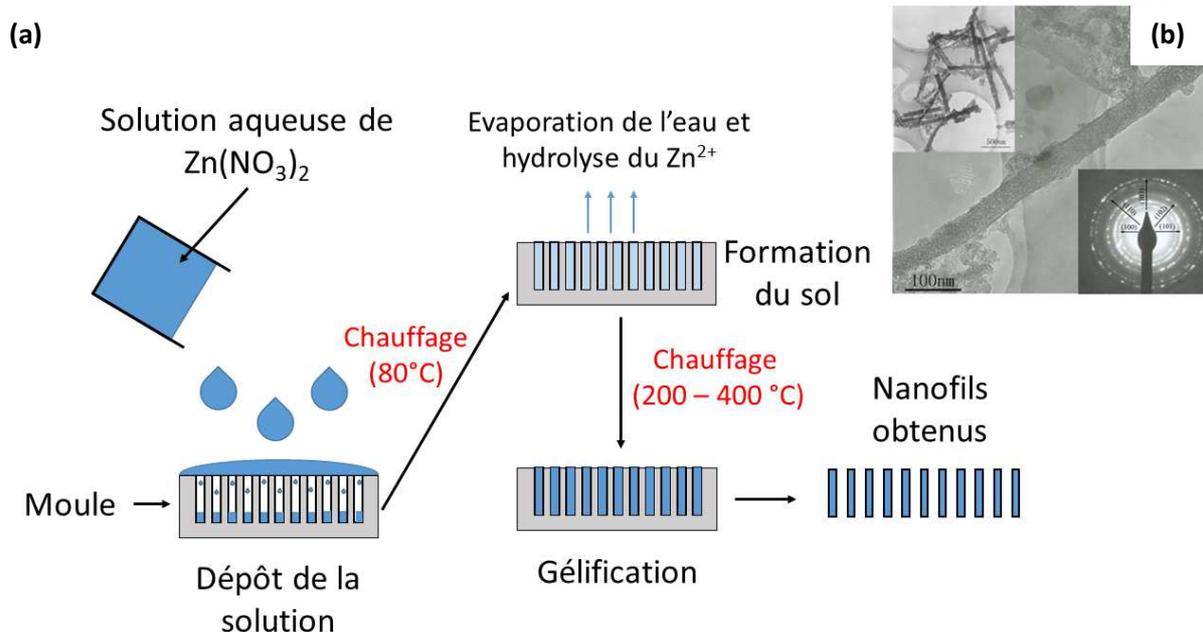


Figure B-1. Application du procédé sol-gel à la synthèse de nanofils de ZnO avec la méthode « Template » (a), et image TEM de nanofils obtenus par cette méthode (b), d'après Zhang et al<sup>5</sup>.

### B-1-2. Synthèse par dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur (physical vapor deposition – PVD) est un ensemble de techniques utilisant divers moyens physiques pour déposer un film mince sur un substrat. Le dépôt se fait toujours sous vide.

La méthode de PVD la plus intuitive et la plus simple est simplement basée sur l'évaporation sous vide d'un matériau (Figure B-2) : le matériau constitué des atomes ou des molécules que l'on souhaite déposer et le substrat sur lequel on souhaite les déposer sont placés dans une chambre à vide, puis le matériau est soumis à une température élevée (généralement entre 450°C et 900°C)<sup>11,12</sup>, un flux électronique (e-beam) ou un courant électrique d'intensité suffisante pour le faire s'évaporer. Les atomes ou les molécules du matériau se condensent ensuite sur les parois de la chambre, et sur le substrat. Il est possible d'utiliser cette méthode comme base pour déposer un film mince de ZnO sur lequel des nanofils seront ensuite créés par une autre méthode<sup>13</sup> ou bien pour obtenir directement des nanofils<sup>14,15</sup>.

Cette méthode a l'avantage d'être rapide et simple à mettre en œuvre, mais ne permet pas de créer des dépôts sur des pièces à géométrie complexe. Elle est par exemple utilisée pour la fabrication de CDs et de DVDs.

Il est également possible d'utiliser un bombardement ionique sur le substrat pour augmenter l'énergie des atomes ou des molécules déposées sur le substrat, et conférer une meilleure adhérence au dépôt ainsi qu'une meilleure qualité de dépôt.

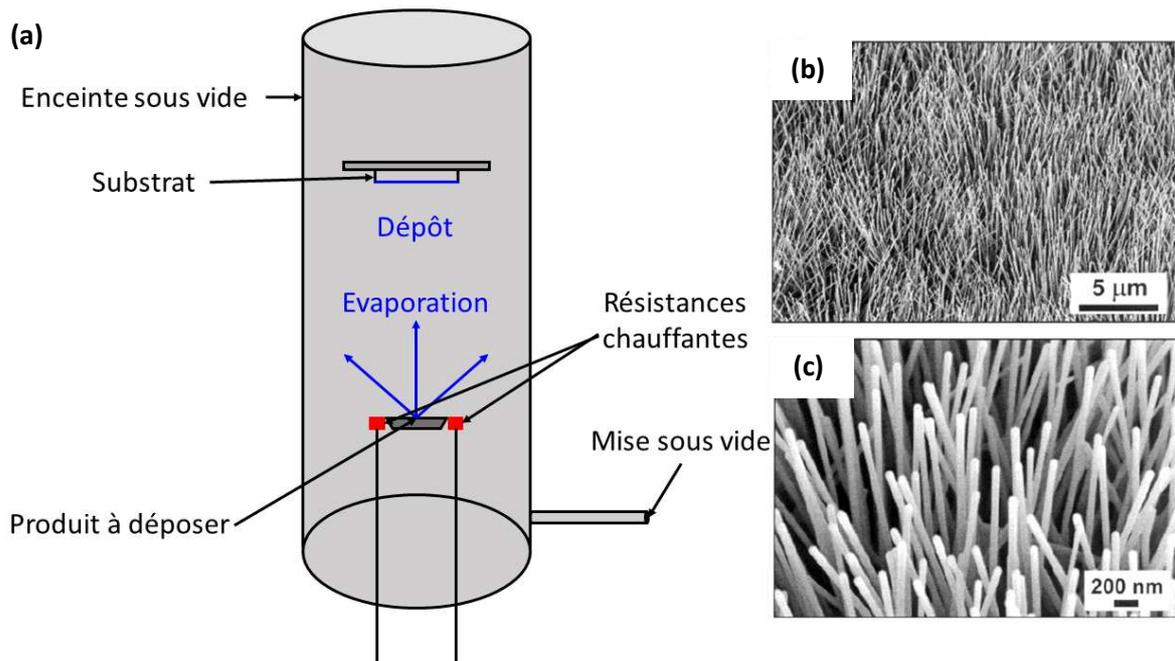


Figure B-2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) par évaporation sous vide (a) et images MEB de nanofils obtenus par cette méthode (b) et (c), d'après Lyu et al<sup>11</sup>.

La PVD par ablation laser pulsé (PLD), est une technique se basant sur l'utilisation d'un laser impulsionnel. Le laser est utilisé sur une cible contenant les atomes ou les molécules que l'on souhaite déposer, ce qui a pour effet de dégrader la surface de la cible, créant un nuage de particules qui peut s'ioniser autour de celle-ci. Au fur et à mesure des pulsations laser, le nuage va grandir et passer à l'état de plasma (gaz ionisé), ce qui conduira au dépôt des atomes ou des molécules sur le substrat que l'on souhaite recouvrir, placé en vis-à-vis de la cible (Figure B-3)<sup>16,17</sup>. Les propriétés du dépôt obtenu dépendent de nombreux paramètres, comme la fréquence d'impulsion ou l'intensité du laser, la température à laquelle le nuage de particules se trouve après l'impulsion laser, l'orientation du substrat... Cette méthode permet ainsi de créer des matériaux complexes, comme des supraconducteurs ou des matériaux

ferroélectriques. Grâce à la grande quantité d'énergie apportée par le faisceau laser, les nanostructures obtenues par cette méthode possèdent souvent une excellente cristallinité. Cependant, elle est limitée par la taille du faisceau laser, ce qui signifie qu'elle ne peut permettre de synthétiser que des échantillons de petite taille ; de plus, le coût de synthèse est relativement élevé à cause du faible rendement énergétique du laser et du prix des équipements nécessaires pour la réaliser.

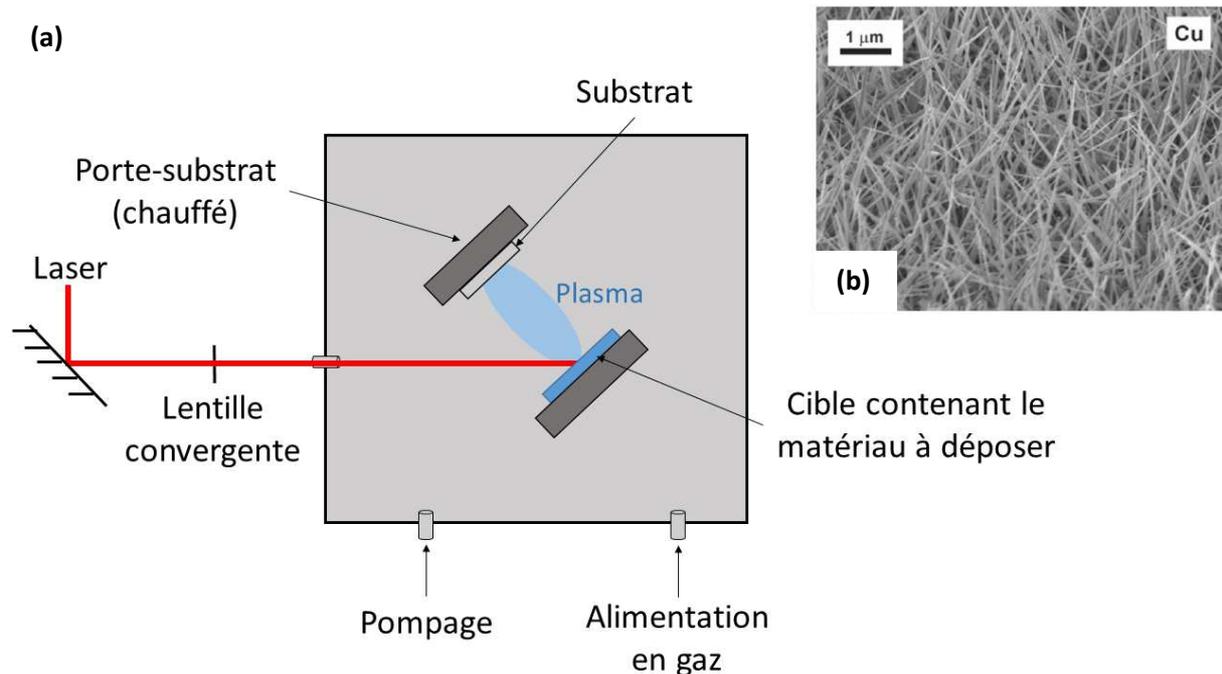


Figure B-3. Schéma de principe de l'ablation laser pulsé (PLD) (a) et image MEB de nanofils obtenus par cette méthode avec un catalyseur au cuivre (b) d'après Bruncko et al<sup>17</sup>.

La PVD par pulvérisation cathodique, aussi appelée « sputtering », se base également sur la formation d'un plasma : un matériau cible est placé dans un réacteur, auquel on applique un champ électrique. Sous l'effet de la différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur, il se forme un plasma froid, dont les molécules sont attirées par la cathode du système. Les molécules qui entrent en contact avec celle-ci sont alors pulvérisées sur le substrat, sous forme d'atomes neutres (Figure B-4). Cette méthode présente l'avantage de déposer un film dont la composition est la même que le matériau utilisé comme cible, et d'être une méthode de dépôt rapide comparée à d'autres méthodes de dépôt par pulvérisation. Elle sert ainsi parfois de base pour une croissance par d'autres méthodes<sup>18,19</sup>, mais il est également possible de l'utiliser pour effectuer de la croissance directe de nanofils, notamment avec l'aide

d'un moule<sup>20</sup> ou pour doper des nanostructures déjà synthétisées<sup>21</sup>. Cependant, il arrive parfois que le gaz réactif s'accumule en surface du substrat, ce qui crée une couche isolante, et provoque l'accumulation de charges, dont l'élimination peut endommager la qualité du revêtement final obtenu.

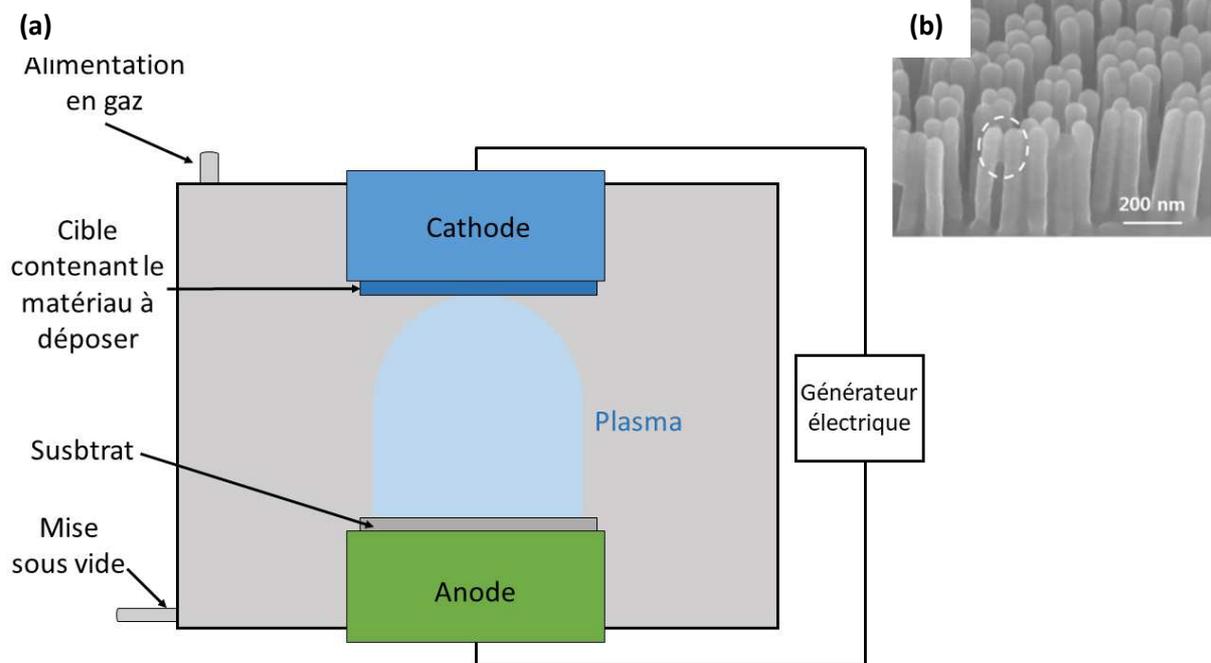


Figure B-4. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique (a) et image MEB de nanofils obtenus par cette méthode (b) d'après Yao et al<sup>20</sup>.

Finalement, l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), est une méthode de dépôt pouvant être classée dans les dépôts physiques en phase vapeur. Elle consiste à envoyer directement des jets moléculaires sur un substrat, afin de provoquer une croissance épitaxiale (c'est-à-dire qu'il est possible de choisir l'orientation de la croissance des particules) de nanoparticules sur le substrat. La MBE permet de contrôler de manière très fine la croissance des nanoparticules. C'est aussi une méthode qui permet de pratiquer des analyses sur les nanoparticules lors de la croissance<sup>22</sup>. On l'utilise notamment pour produire des cellules photovoltaïques. Malheureusement, si la faible vitesse de croissance permet de la contrôler de manière très précise, elle augmente également les chances que des impuretés s'intègrent dans les nanostructures, ce qui fait qu'elle nécessite une atmosphère très pure, imposant d'utiliser un vide très poussé, limitant les possibilités d'industrialisation. Les équipements nécessaires pour effectuer une épitaxie par jet moléculaire sont également très coûteux.

Cette méthode a été plusieurs fois employées pour produire du ZnO, notamment sous forme de nanobâtons<sup>23,24</sup> ou de nanofils<sup>25</sup>. Elle peut également être utilisée pour obtenir des nanostructures dopées<sup>26</sup>.

### B-1-3. Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition - CVD), est une méthode de dépôt reposant sur la mise en contact du substrat sur lequel on souhaite déposer la couche mince avec des précurseurs en phase gazeuse. Les précurseurs vont alors réagir entre eux ou se décomposer au contact du substrat, provoquant le dépôt des molécules cibles. Les sous-produits indésirables sont évacués par le flux de gaz qui parcourt en permanence le réacteur (Figure B-5).

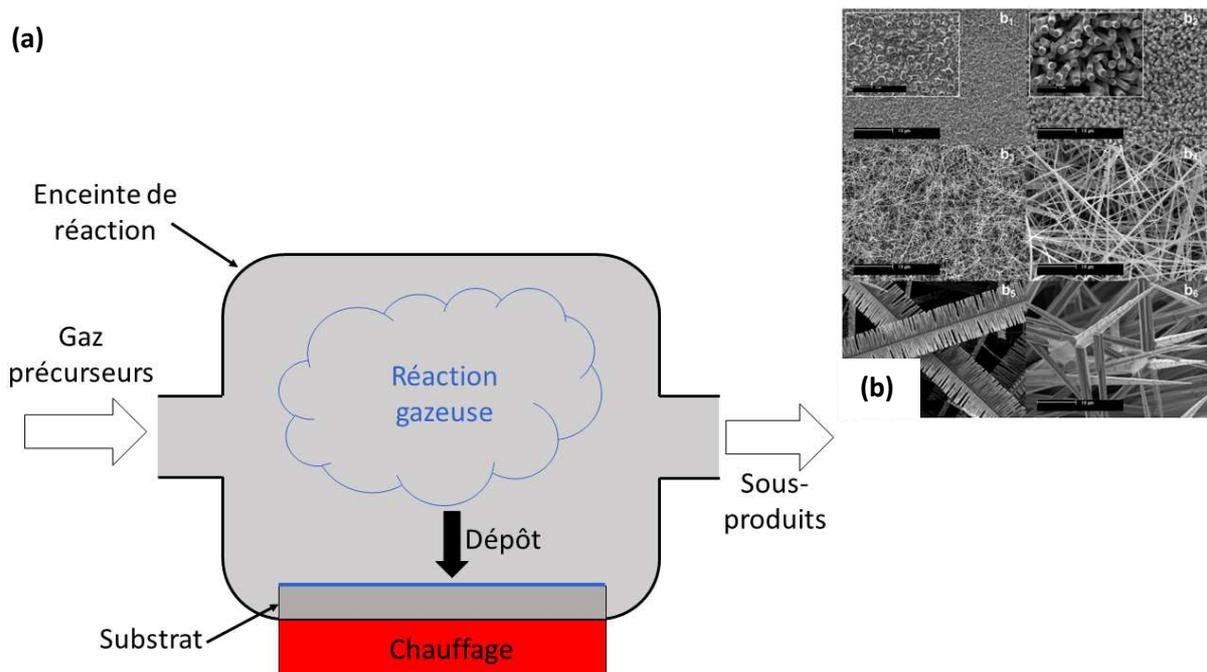


Figure B-5. Schéma de principe du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) (a) et images MEB de diverses morphologies de ZnO obtenus par cette méthode, d'après Chang et al<sup>27</sup>.

En fonction de la pression à laquelle le dépôt est réalisé, des précurseurs utilisés, de la présence ou non de plasma lors de la réaction, la CVD connaît de nombreuses variantes, comme l'APCVD (Atmospheric pressure CVD) réalisée à pression atmosphérique, la PECVD (Plasma-enhanced CVD), dans laquelle les réactions des précurseurs sont favorisées par la

présence d'un plasma et qui permet des dépôts à température ambiante ou la MOCVD (Metalorganic CVD) dans laquelle les précurseurs sont des composés organo-métalliques.

Cette méthode peut permettre d'obtenir des morphologies de nanofils de ZnO très variées, parfois sur le même échantillon<sup>27</sup>. Kuo *et al.* ont aussi montré qu'elle permettait d'obtenir des nanofils de ZnO à la morphologie homogène<sup>28</sup>. Enfin, la CVD peut également être utilisée pour obtenir des échantillons dopés, comme démontré par Xiang *et al* et Xu *et al*, qui ont pu synthétiser des nanofils dopés respectivement au phosphore<sup>29</sup> et au gallium<sup>30</sup>.

De manière générale, les méthodes CVD possèdent de nombreux avantages : leur capacité à synthétiser des échantillons ayant une géométrie complexe, leur grande vitesse de croissance, et leur capacité à être utilisées sur tout type de substrat pouvant être placé dans l'enceinte de réaction. Ses inconvénients sont principalement liés à sa température de fonctionnement et aux gaz, souvent toxiques, employés par le procédé.

#### B-1-4. Electrodeposition

L'électrodeposition est une technique de synthèse basée sur l'électrochimie : le substrat que l'on souhaite recouvrir est placé dans une solution contenant le produit que l'on souhaite déposer. L'application d'un courant électrique à travers le substrat, qui est utilisé comme une électrode de travail, et une contre-électrode, provoque la migration des molécules à déposer vers le substrat et leur dépôt sur celui-ci. Dans le cas du dépôt d'ions métalliques, il est possible de contrôler l'oxyde qui sera déposé en fixant le pH de la solution<sup>31</sup>.

Les montages utilisés nécessitent deux électrodes : l'électrode de travail, qui est en fait le substrat sur lequel on souhaite effectuer le dépôt, et une contre-électrode, qui va permettre d'éviter que les réactions qui ont lieu à la surface de l'électrode de travail ne provoquent un changement de potentiel de celle-ci. On utilise également souvent une électrode de référence, qui permet de contrôler le potentiel appliqué à la solution. Le montage expérimental à trois électrodes déjà utilisé dans le cadre des travaux de synthèse du laboratoire<sup>31</sup> est illustré dans la Figure B-6.

Cette méthode permet de déposer des couches minces de manière très homogène, et sur des substrats à la géométrie complexe, ce qui en fait une méthode appréciée pour le dépôt industriel de peintures. Elle est également utilisée pour déposer des couches d'oxyde métallique inertes sur des substrats afin de les protéger contre la corrosion, par galvanostégie.

Elle présente les avantages de se pratiquer dans des conditions moins extrêmes que la PVD et la CVD (haute température, vide...), ce qui la rend moins coûteuse, et fait qu'elle nécessite des appareils moins complexes.

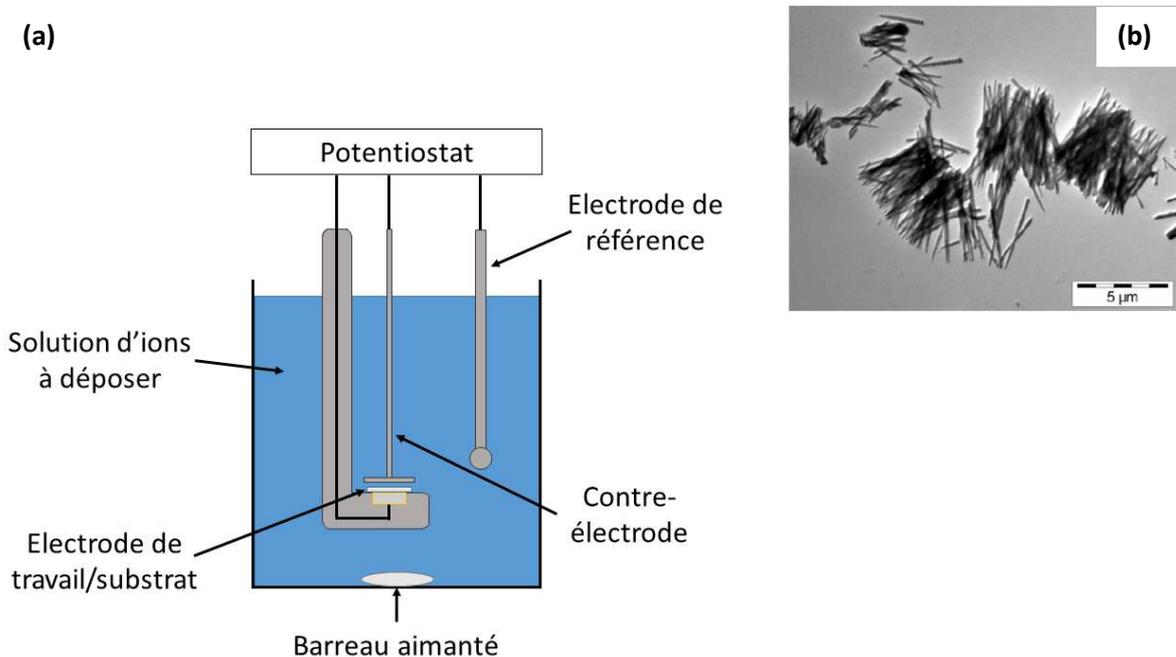


Figure B-6. Schéma de principe de l'électrodépôt utilisant un montage à trois électrodes (a) et image MEB de nanofils obtenus par cette méthode (b), d'après Brouri<sup>31</sup>.

Dans le cadre de la synthèse de nanofils de ZnO, il est possible de l'utiliser pour la synthèse de nanofils sur substrat ou pour la synthèse « en vrac ». Dans le premier cas, la méthode peut être utilisée pour déposer une couche tampon sur le substrat, qui servira ensuite de base pour la croissance des nanofils, permettant ainsi d'utiliser le même montage expérimental pour les deux étapes de la synthèse<sup>31</sup>. Il est également possible d'utiliser un moule, qui permet de contrôler les paramètres morphologiques des nanofils obtenus, que ce soit dans le cadre de la synthèse de nanofils « en vrac »<sup>32</sup>, sous forme de couche mince<sup>33</sup>, ou pour obtenir des réseaux supportés de nanofils ordonnés<sup>31</sup>. Cette méthode permet également de synthétiser des nanofils dopés, comme l'ont fait Lupan *et al.* et Wang *et al.*<sup>34,35</sup> en synthétisant respectivement des nanofils dopés à l'euprimum et au soufre.

### B-1-5. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale est une méthode de synthèse cristalline pratiquée en solution aqueuse<sup>36-38</sup>. Il est également possible de pratiquer des synthèses similaires dans des solvants organiques, on pourra alors parler de synthèse solvothermale<sup>39,40</sup>.

Les réactifs se trouvent en solution dans le solvant, à l'intérieur d'un réacteur sous pression. Le réacteur est ensuite chauffé pendant plusieurs heures, pour laisser le temps aux nanoparticules de croître.

Pour faciliter la synthèse hydrothermale, des germes de croissance sont parfois utilisés. Il est ainsi possible de synthétiser des molécules de façon dispersée si le solvant est en état de sursaturation, ou bien de déposer les germes de croissance sur un substrat, ce qui entraînera la croissance des nanoparticules uniquement sur ce substrat.

Déposer les germes de croissance sur un substrat suppose l'utilisation d'une méthode de dépôt. Il est possible d'utiliser une des méthodes de dépôts présentées aux paragraphes précédents, mais elles peuvent parfois entrer en conflit avec les côtés « bon pour l'environnement » et « faible coût » de la croissance hydrothermale (notamment par rapport aux méthodes PVD ou CVD, qui nécessitent des machines coûteuses, ainsi que des conditions de fonctionnement nécessitant des coûts en énergie élevés). On préférera souvent utiliser une autre méthode, telle que le spin-coating<sup>41-43</sup> ou le dip-coating<sup>44,45</sup>.

Le spin-coating (enduction centrifuge, ou dépôt à la tournette) est une méthode de dépôt permettant de former une couche mince sur un substrat. La solution utilisée pour former la couche mince est déposée sur le substrat, qui est ensuite soumis à une rotation rapide par force centrifuge, ce qui permet d'étaler la solution sur le substrat, et donc de répandre les molécules désirées sur toute sa surface (voir Figure B-7). On utilise généralement un solvant volatil, afin qu'il s'évapore, au moins partiellement, durant la centrifugation. Cette méthode est souvent suivie d'un recuit pour finir d'éliminer le solvant et conserver uniquement les molécules souhaitées à la surface du substrat. La viscosité du solvant utilisé, et donc la température à laquelle la méthode est pratiquée, sont des paramètres primordiaux à prendre en compte pour que la couche mince se forme de manière uniforme, tout comme la quantité de solution utilisée et la vitesse de rotation du substrat.

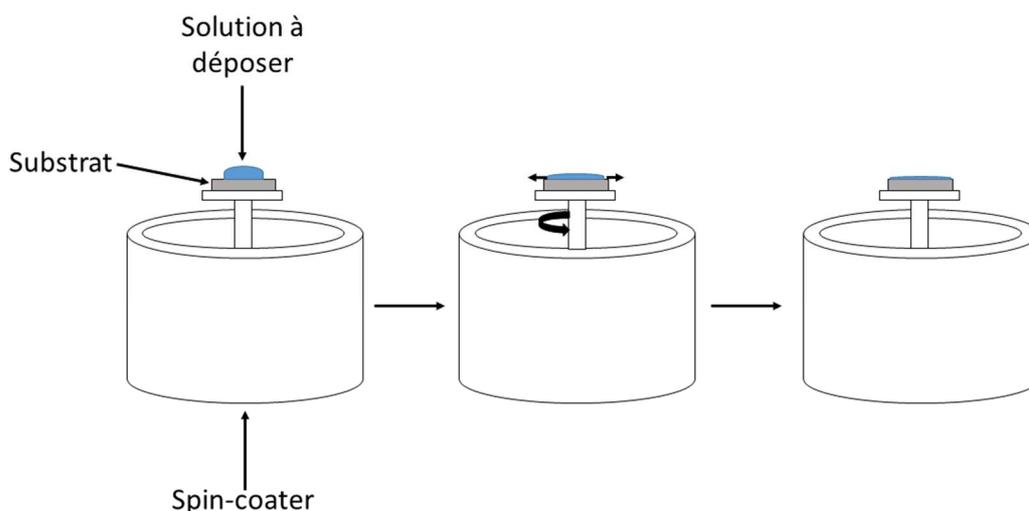


Figure B-7. Schéma de principe du spin-coating.

Le dip-coating (enduction par trempage ou enduction par immersion) est une méthode qui consiste simplement à plonger le substrat dans une solution contenant le produit que l'on veut déposer, afin que celui-ci soit naturellement recouvert d'une couche de la solution, comme montré en Figure B-8. Cette méthode nécessite de bien maîtriser la température de la solution, la température et l'humidité de la pièce où elle est pratiquée, la vitesse d'immersion du substrat, celle de la sortie du substrat, et la durée d'immersion de celui-ci.

La méthode de dip-coating présente l'avantage de la simplicité, et des conditions potentiellement douces. Elle est utilisée pour déposer des germes de croissance ou des films minces sur des substrats classiques, comme les substrats plats à base de Silicium (Si), mais peut aussi être appliquée à des substrats plus exotiques : c'est ainsi la méthode utilisée par Le Pivert *et al* pour préparer les substrats utilisés pour créer des routes dépolluantes<sup>44</sup>, et par Baruah *et al* pour obtenir des nanofils sur des fibres de polyéthylène<sup>45</sup>.

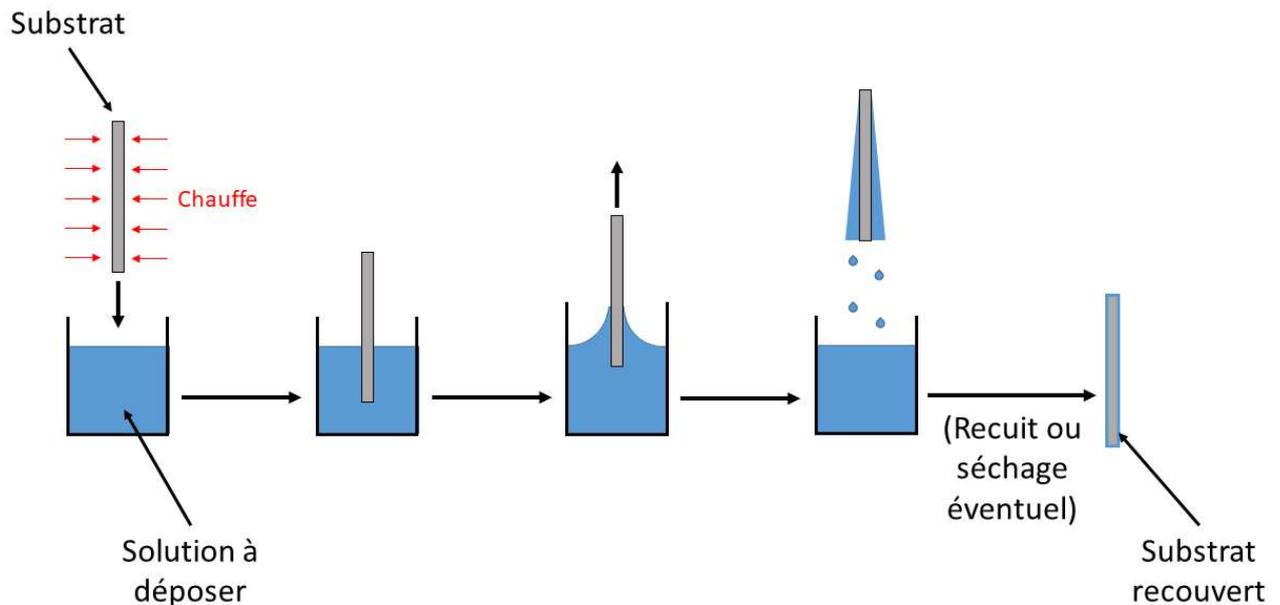


Figure B-8. Schéma de principe du dip-coating.

Il est également possible d'utiliser la méthode sol-gel (voir paragraphe B-1-1) afin de déposer des germes de croissances sur un substrat, avant de lui appliquer la méthode de synthèse hydrothermale pour obtenir des nanofils, comme l'ont fait Bai *et al*<sup>A6</sup> ou des nanobâtons, comme Cittadini *et al*<sup>A7</sup>. Cette méthode pourrait se révéler intéressante dans une optique de synthèse aussi écologique que possible, puisqu'elle permettrait de combiner une méthode de dépôt utilisant des produits renouvelables (car extraits de plantes), avec une méthode de synthèse utilisant des conditions douces.

## B-2. Méthodes de synthèse hydrothermale utilisée

### B-2-1. Méthode de synthèse classique

Parmi toutes les méthodes de synthèse permettant d'obtenir des nanofils de ZnO présentées ci-dessus, la méthode que nous avons retenue est la synthèse hydrothermale, c'est-à-dire que la croissance s'effectue dans un liquide (principalement en solution aqueuse ou en solvant organique) maintenu à température constante, dans une enceinte fermée. Différents paramètres peuvent avoir une influence sur les caractéristiques des nanofils qui sont obtenus après la synthèse, comme la température ou la concentration des solutions

utilisées<sup>42,48</sup>, ce qui implique qu'il est important de pouvoir contrôler les paramètres de manière fine.

Les principaux intérêts de la méthode hydrothermale sont ses conditions douces<sup>49</sup> (notamment par rapport au dépôt en phase vapeur<sup>50</sup>) qui permettent de maintenir le coût d'investissement pour la déployer assez bas par rapport aux autres méthodes, et donc d'envisager facilement une industrialisation de la méthode, ainsi que le fait qu'il s'agisse d'une méthode facile à contrôler<sup>51</sup>.

La méthode de synthèse est en grande partie reprise des travaux précédents effectués au laboratoire<sup>52</sup>. Il s'agit d'une méthode de synthèse ayant déjà fait ses preuves pour la synthèse de nanofils de ZnO présentant une bonne homogénéité, une surface spécifique importante et une bonne densité<sup>48,50,53</sup>. Comme discuté précédemment, il est rappelé que les nanofils de ZnO sont synthétisés sur un substrat. Les substrats (Si), découpés de wafer de Si, sont de taille 1,5 cm x 1,5 cm ou 1,5 cm x 1,2 cm.

Le protocole de base est le suivant :

- Les substrats sont d'abord placés dans un bain d'eau savonneuse chaude au bain à ultrasons pendant 20 minutes.
- Ils sont ensuite rincés plusieurs fois à l'eau chaude, puis séchés sous courant d'air chaud et au four à 200°C pendant 20 minutes, avant d'être nettoyés au plasma (Plasma-cleaner, Harrick, modèle PDC-002) pendant 10 minutes à puissance High.
- Une fois nettoyés, les substrats sont spin-coatés à l'aide d'une solution de PVA et d'acétate de zinc.
- Ils sont ensuite calcinés à 500°C pendant 3h. Cela permet d'obtenir une surface contenant les nanocristaux de ZnO qui servent de germes de croissance pour les nanofils.
- Après être revenus à température ambiante, les substrats sont fixés sur un support en téflon puis introduits dans des bonbonnes de 45 mL contenant la solution de croissance, et qui serviront d'enceinte de réaction. La solution de croissance est une solution équimolaire, composée de 22,5 mL de solution d'Hexaméthylènetetramine (HMTA) à 50 mM et de 22,5 mL de solution de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 50 mM. Le tout est maintenu au four à 95°C pendant 4h.
- Une fois la croissance terminée, les échantillons sont sortis des bonbonnes, rincés à l'eau distillée et séchés sous courant d'air chaud, avant d'être recuits à 350°C pendant 30 minutes pour favoriser la formation des nanofils.

A noter que dans le cas de nos synthèses, les solutions de croissance utilisées ont une concentration de  $Zn(NO_3)_2$  deux fois plus élevée que celle de HMTA, ce qui donne des concentrations de 75 mM pour la solution de  $Zn(NO_3)_2$ , et de 37,5 mM pour la solution de HMTA. Ce choix est fait afin de se mettre dans des conditions de concentration similaires à celles déjà utilisées pour effectuer le dopage<sup>52</sup>, et de favoriser la substitution des ions oxygène, apportés par l'HMTA, par les ions des dopants.

Afin d'obtenir des échantillons dopés, on remplit la bonbonne de 15 mL de chacune des solutions de croissance. A cette base est ajoutée une solution contenant le produit dopant à une concentration de 7,5 mM dans un volume correspondant au taux de dopage prévu (respectivement 1,5 ; 3,0 et 4,5 mL pour des dopages à 1%, 2% et 3% molaire). La solution est enfin complétée par de l'eau Milli-Q pour obtenir un volume total de 45 mL, soit le volume d'une bonbonne. Durant les expériences de dopage, des échantillons non dopés sont parfois synthétisés. Dans ce cas, la solution de croissance est simplement composée de 22,5 mL de  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM et de 22,5 mL de HMTA à 37,5 mM.

Les dopants testés sont le fer, l'argent, le cobalt et l'étain, métaux dont l'étude bibliographique indique qu'ils augmentent l'efficacité photocatalytique des nanostructures (Voir l'état de l'art du Chapitre I). Les solutions contenant les produits dopants sont des solutions des composés suivants :  $FeCl_3$ ,  $AgNO_3$ ,  $Co(NO_3)_2$  et  $SnCl_2$ . Les compositions des différents milieux réactionnels sont récapitulées dans le Tableau B-1.

Composants	Volume dans le milieu de croissance (mL)	
	ZnO non dopé	ZnO dopé
<b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [75 mM]</b>	22,5	15
<b>HMTA [37,5 mM]</b>	22,5	15
<b>Dopant (FeCl<sub>3</sub>/AgNO<sub>3</sub>/Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou SnCl<sub>2</sub>) [7,5 mM]</b>	0	1,5 (dopage à 1%) 3,0 (dopage à 2%) 4,5 (dopage à 3%)
<b>Eau Milli-Q</b>	0	13,5 (dopage à 1%) 12,0 (dopage à 2%) 10,5 (dopage à 3%)

Tableau B-1. Composition des milieux de croissance hydrothermale pour le ZnO dopé et non dopé en fonction du pourcentage de dopage.

Enfin, la croissance des nanofils n'est plus effectuée à 95°C, température jugée trop élevée pour assurer que le milieu réactionnel ne se mette pas à bouillir dans les bonbonnes, ce qui risquerait d'endommager les nanostructures, mais à 90°C, qui est une température suffisante pour assurer une croissance rapide des nanofils, tout en limitant les risques que le milieu réactionnel se mette à trop chauffer.

### B-2-2. Synthèse hydrothermale à l'autoclave

Afin de mieux contrôler la température dans le milieu de croissance, et de s'assurer que les conditions sont bien les mêmes pour tous les échantillons, il est envisagé de développer une méthode de synthèse dans laquelle les bonbonnes sont remplacées par un autoclave, l'autoclave étant un appareil cité à plusieurs reprises dans la littérature<sup>51,54,55</sup> lorsqu'il est question de synthèse hydrothermale, puisque c'est un appareil permettant le maintien d'un liquide à une température et à une pression données pendant des plages de temps étendues.

Avec l'aide des techniciens de l'atelier mécanique du laboratoire, nous avons conçu l'autoclave présenté en Figure B-9. Il est composé de téflon pour la partie intérieure, et d'acier pour la partie extérieure. Le support utilisé pour soutenir les substrats dans l'autoclave a été conçu pour être capable de recevoir trois substrats à la fois.

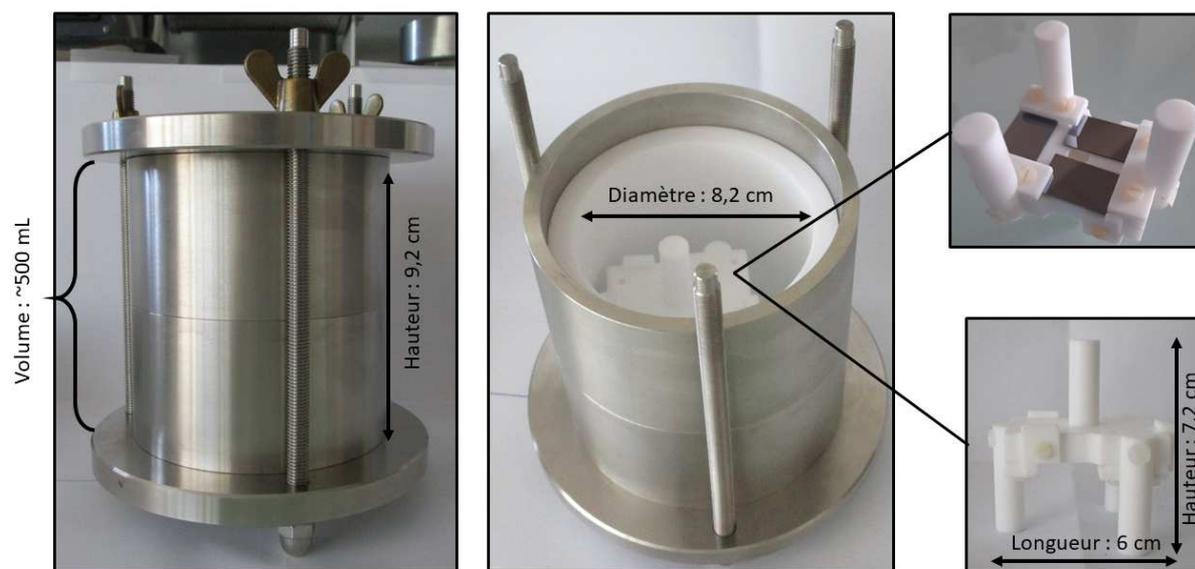
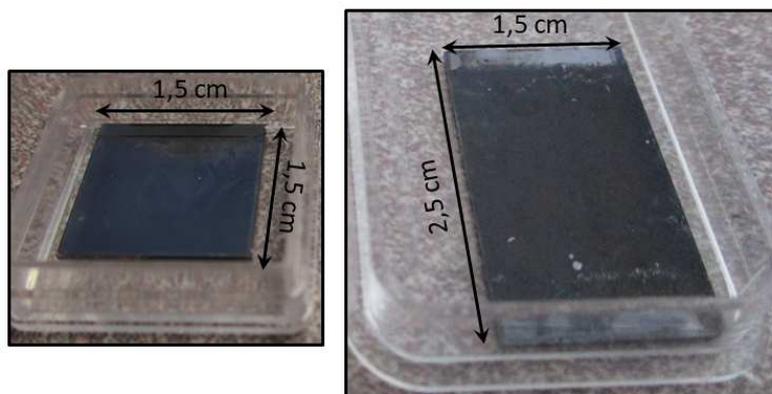


Figure B-9. Réacteur et support pour le nouveau protocole de synthèse : autoclave et support triple en téflon, avec et sans substrats.

A noter également que les substrats utilisés sont différents des substrats Si décrits précédemment : au lieu de mesurer 1,5 x 1,5 cm, ils mesurent 1,5 x 2,5 cm. La Figure B-10 illustrant les deux types de substrats utilisés est fournie ci-dessous :



*Figure B-10. Comparaison des tailles des échantillons : échantillon utilisé en synthèse classique (gauche), échantillon utilisé en synthèse avec autoclave (droite).*

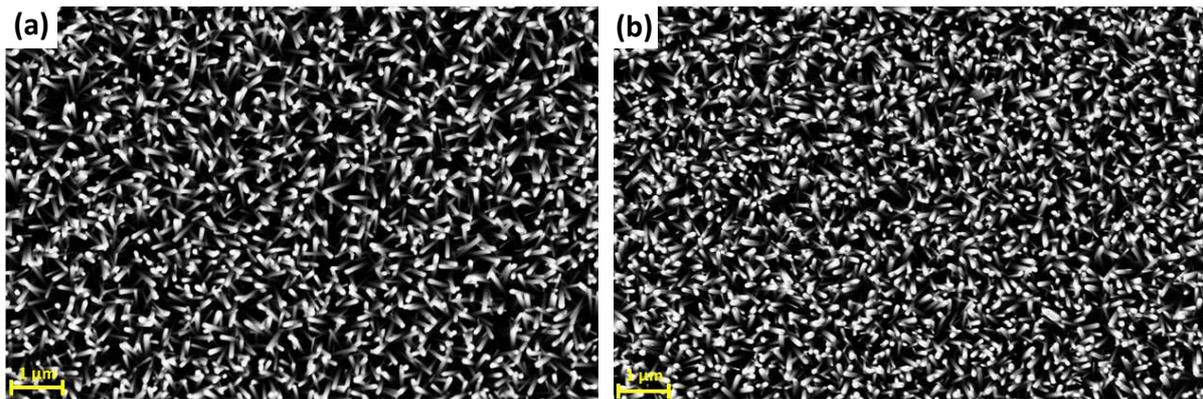
Afin de s'assurer que les échantillons seront bien immergés dans le milieu de croissance, de la même façon que lors de la croissance classique en bonbonne, l'autoclave est toujours rempli avec 250 mL de solution. La composition du milieu de croissance est la suivante : 125 mL de HMTA à 37,5 mM et 125 mL de  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, afin d'être identique en proportions à celle du milieu de croissance dans les bonbonnes.

Une fois que l'autoclave est scellé, il est impossible de l'ouvrir pour mesurer la température à l'intérieur. Les expériences préliminaires portent donc sur le temps nécessaire pour amener le liquide à l'intérieur de l'autoclave à la bonne température pour effectuer la croissance (soit entre 90 et 95°C) et la température nécessaire pour que celle-ci se maintienne durant toute la durée de l'expérience.

Les premiers tests effectués démontrent que laisser l'autoclave à une température supérieure à 100°C lors de la phase de croissance entraîne des décollements des nanofils de ZnO du substrat lors du rinçage à l'issue de la croissance. L'hypothèse principale est que cela est dû à une augmentation trop forte de la température et donc de la pression dans l'autoclave lors de la croissance, ce qui dégrade l'adhérence entre les nanofils et le substrat. Par la suite, nous avons mené une série de tests sur le contrôle de la température afin de déterminer le

protocole qui donne les meilleurs résultats en termes d'homogénéité et d'adhésion des nanofils de ZnO obtenus.

Finalement, un protocole de chauffe permettant d'obtenir des nanofils homogènes avec une excellente adhésion et similaires à ceux obtenus par la méthode classique (voir photos en Figure B-11) est établi.



*Figure B-11. Comparaison de morphologie des nanofils de ZnO obtenus par synthèse classique (a) et synthèse autoclave (b).*

Le protocole total de croissance à l'autoclave est donc le suivant :

- L'autoclave est rempli avec la solution de croissance : 125 mL de  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM et 125 mL de HMTA à 37,5 mM.
- Il est ensuite placé dans l'étuve maintenue à 100°C pendant environ 100 min, sans être scellé totalement, pour obtenir une température du milieu de croissance proche de 90°C.
- Le support et les échantillons sont alors placés à l'intérieur, l'autoclave est scellé, et la température de l'étuve est diminuée à 92°C durant les 4 heures de croissance.
- Après la croissance, l'autoclave est sorti de l'étuve, et laissé à refroidir pendant 1h30 à température ambiante.
- Le refroidissement terminé, l'autoclave est descellé et les échantillons sont retirés du support avant d'être rincés à l'eau Milli-Q, et placés au four pour un recuit à 350°C pendant 30 minutes.

Ce protocole permet de chauffer doucement le milieu réactionnel, tout en évitant que l'autoclave n'emmagazine trop de chaleur, ce qui pourrait entraîner un réchauffement trop

fort du milieu pendant la croissance, par inertie thermique et par augmentation trop forte de la pression.

## Conclusion

Cette partie sert à présenter différentes méthodes de synthèse utilisées pour obtenir des nanostructures de ZnO, et en particulier des nanofils. La plupart des méthodes de synthèse sont également des méthodes de dépôt, comme la méthode sol-gel et les méthodes PVD et CVD, dans l'optique d'obtenir ensuite des nanostructures sur un substrat par une autre méthode de croissance.

Elle a également été l'occasion de présenter les recherches menées dans le but d'élargir les possibilités de synthèse, en passant notamment de l'échelle bonbonne à l'échelle autoclave, permettant de synthétiser trois échantillons dans un seul réacteur. L'observation au MEB des nanofils obtenus a montré qu'ils étaient très similaires à ceux obtenus en synthèse classique, ce qui signifie que le protocole à l'autoclave est bien une alternative valable à notre procédé classique. Les résultats d'efficacité des nanofils de ZnO obtenus en photocatalyse seront présentés dans le chapitre I.

De toutes les méthodes étudiées, nous avons retenu la méthode hydrothermale, qui nous semble satisfaire nos critères de simplicité, d'écologie et de possibilité de changement d'échelle. Le protocole expérimental des synthèses utilisées dans les chapitres I et II, et qui serviront de base aux synthèses *in situ* du chapitre III a été présenté. Les protocoles expérimentaux propres à chaque chapitre (comme le protocole de photocatalyse ou le protocole de croissance *in situ*) sont détaillés dans les chapitres concernés. Le chapitre I contient également des études d'optimisation de la synthèse à l'autoclave présentée ci-dessus.

## Bibliographie

1. N. Singh, P. Pandey and F. Z. Haque, *Effect of heat and time-period on the growth of ZnO nanorods by sol-gel technique*, *Optik*, **123**, 1340-1342, (2012).
2. S. E. Ahn, J. S. Lee, H. Kim, S. Kim, B. H. Kang, S. H. Kim and G. T. Kim, *Photoresponse of sol-gel-synthesized ZnO nanorods*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5022-5024, (2004).
3. C. D. Bojorge, V. R. Kent, E. Teliz, H. R. Canepa, R. Henriquez, H. Gomez, R. E. Marotti and E. A. Dalchiele, *Zinc-oxide nanowires electrochemically grown onto sol-gel spin-coated seed layers*, *Phys. Status Solidi A* **208**, 1662-1669, (2011).
4. R. Ghosh and D. Basak, *Electrical and ultraviolet photoresponse properties of quasialigned ZnO nanowires/p-Si heterojunction*, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 243106, (2007).
5. H. Zhang, X. Ma, J. Xu, J. Niu and D. Yang, *Arrays of ZnO nanowires fabricated by a simple chemical solution route*, *Nanotechnol.* **14**, 423-426, (2003).
6. G. S. Wu, T. Xie, X. Y. Yuan, Y. Li, L. Yang, Y. H. Xiao and L. D. Zhang, *Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol-gel template process*, *Solid State Commun.* **134**, 485-489, (2005).
7. C. H. Bae, S. M. Park, S-E. Ahn, D-J. Oh, G. T. Kim and J. S. Ha, *Sol-gel synthesis of sub-50 nm ZnO nanowires on pulse laser deposited ZnO thin films*, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 1758-1761, (2006).
8. N. A. Samat and R. M. Nor, *Sol-gel synthesis of zinc oxide nanoparticles using citrus aurantifolia extracts*, *Ceram. Int.* **39**, S545-S548, (2013).
9. M. Darroudi, Z. Sabouri, R. K. Oskuee, A. K. Zak, H. Kargar and M. H. N. A. Hamid, *Sol-gel synthesis, characterization and neurotoxicity effect of zinc oxide nanoparticles using gum tracanth*, *Ceram. Int.* **39**, 9195-9199, (2013).
10. M. Hjiri, R. Dhahri, L. El Mir, A. Bonavita, N. Donato, S.G. Leonardi and G. Neri, *CO sensing properties of Ga-doped ZnO prepared by sol-gel route*, *J. Alloys Compd.* **634**, 187-192, (2015).
11. S. C. Lyu, Y. Zhang and C. J. Lee, *Low-temperature growth of ZnO nanowire array by a simple physical vapour-deposition method*, *Chem. Mater.* **15**, 3294-3299, (2003).
12. Q. Wan, C. L. Lin, X. B. Yu and T. H. Wang, *Room-temperature hydrogen storage characteristics of ZnO nanowires*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 124-126, (2004).

13. M. R. Khanlary, V. Vahedi and A. Reyhani, *Synthesis and characterization of ZnO nanowires by thermal oxidation of ZnO thin films at various temperatures*, *Molecules*, **17**, 5021-5029, (2012).
14. R. Yousefi, M. R. Muhamad and A. K. Zak, *The effect of source temperature on morphological and optical properties of ZnO nanowires grown using a modified thermal evaporation set-up*, *Curr. Appl. Phys.* **11**, 767-770, (2011).
15. P. Liu, Y. Li, Y. Guo and Z. Zhang, *Growth of catalyst-free high-quality ZnO nanowires by thermal evaporation under air ambient*, *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 220, (2012).
16. E. S. Kumar, M. Chandran, F. Bellarmine, R. Mannam, D. Nakamura, M. Higashihata, T. Okada and M. S. R. Rao, *Formation of one-dimensional ZnO nanowires from screw-dislocation-driven two-dimensional hexagonal stacking on diamond substrate using nanoparticle-assisted pulsed laser deposition*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 034016, (2014).
17. J. Bruncko, M. Michalka, J. Kovac Jr. and A. Vincze, *A low-temperature limit for growth of ZnO nanowires by using of laser ablation processes*, *Appl. Phys. A* **126**, 305, (2020).
18. W-Y. Wu, C-C. Yeh and J-M Ting, *Effects of seed layer characteristics on the synthesis of ZnO nanowires*, *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 2718-2723, (2009).
19. M. Laurenti, V. Cauda, R. Gazia, M. Fontana, V. F. Rivera, S. Bianco, and G. Canavese, *Wettability control on ZnO nanowires driven by seed layer properties*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2520-2527, (2013).
20. Z. Yao, C. Wang, Y. Li and N-Y. Kim, *AAo-assisted synthesis of highly ordered, large-scale TiO<sub>2</sub> nanowire arrays via sputtering and atomic layer deposition*, *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 166, (2015).
21. C-L. Hsu, L-F. Chang and T-J. Hsueh, *A dual-band photodetector based on ZnO nanowires decorated with Au nanoparticles synthesized on a glass substrate*, *RSC Adv.* **6**, 74201, (2016).
22. M. Tchernycheva, C. Sartel, G. Cirlin, L. Travers, G. Patriarche, J-C. Harmand, L.S. Dang, J. Renard, B. Gayral, L. Nevou and F. Julien, *Growth of GaN free-standing nanowires by plasma-assisted molecular beam epitaxy: structural and optical characterization*, *Nanotechnol.* **18**, 385306, (2007).
23. W.I. Park, D.H. Kim, S.W. Jung and G-C. Yi, *Metalorganic vapour-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods*, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4232-4234, (2002).

24. Y.W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, D.P. Norton, F. Ren and P.H. Fleming, *Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven molecular-beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **81**, 3046-3048, (2002).
25. Y.W. Heo, B.S. Kang, L.C. Tien, D.P. Norton, F. Ren, J.R. La Roche and S.J. Pearton, *UV photoresponse of single ZnO nanowires*, Appl. Phys. A **80**, 497-499, (2005).
26. Y.W. Heo, M. Kaufman, K. Pruessner, D.P. Norton, F. Ren, M.F. Chisholm and P.H. Fleming, *Optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O nanorods using catalysis-driven molecular beam epitaxy*, Solid State Electron. **47**, 2269-2273, (2003).
27. P-C. Chang, Z. Fan, D. Wang, W-Y. Tseng, W-A. Chiou, J. Hong and Jia G. Lu, *ZnO nanowires Synthesized by vapor trapping CVD method*, Chem. Mater. **16**, 5133-5137, (2004).
28. T-J Kuo, C-N Lin, C-L Kuo and M. H. Huang, *Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vapor Transport and their use as recyclable photocatalysts*, Chem. Mater. **19**, 5143-5147, (2007).
29. B. Xiang, P. Wang, X. Zhang, S. A. Dayeh, D. P. R. Apli, C. Soci, D. Yu and D. Wang, *Rational synthesis of p-type zinc oxide nanowire arrays using simple chemical vapor deposition*, Nano Lett. **7**, 323-328, (2007).
30. C. Xu, M. Kim, J. Chun and D. Kim, *Growth of Ga-doped ZnO nanowires by two-step vapor phase method*, Appl. Phys. Lett. **86**, 133107, (2005).
31. T. Brouri, *Elaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO*, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est, soutenue en 2011.
32. X. H. Wang, S. Liu, P. Chang and Y. Tang, *Influence of S incorporation on the luminescence property of ZnO nanowires by electrochemical deposition*, Phys. Lett. A **372**, 2900-2903, (2008).
33. Y. Leprince-Wang, G. Y. Wang, X. Z. Zhang and D. P. Yu, *Study on the microstructure and growth mechanism of electrochemical deposited ZnO nanowires*, J. Cryst. Growth **287**, 89-93, (2006).
34. O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug, M. Ahmadi, B. Roldan Cuenya, Y. Rudzevich, Y. Lin and L. Chow, *Eu-doped ZnO nanowires arrays grown by electrodeposition*, Appl. Surf. Sci. **282**, 782-788, (2013).
35. X. H. Wang, S. Liu, P. Chang and Y. Tang, *Synthesis of sulfur-doped ZnO nanowires by electrochemical deposition*, Mat. Sci. Semicon. Proc. **10**, 241-245, (2007).

36. A. Wei, X. W. Sun, C. X. Xu, Z. L. Dong, Y. Yang, S. T. Tan and W. Huang, *Growth mechanism of tubular ZnO formed in aqueous solution*, *Nanotechnol.* **17**, 1740-1744, (2006).
37. J-H. Tian, J. Hu, S-S. Li, F. Zhang, J. Liu, J. Shi, X. Li, Z-Q. Tian and Y. Chen, *Improved seedless hydrothermal synthesis of dense and ultralong ZnO nanowires*, *Nanotechnol.* **22**, 245601, (2011).
38. Y. Miao, H. Zhang, S. Yuan, Z. Jiao and X. Zhu, *Preparation of flower-like ZnO architectures assembled with nanosheets for enhanced photocatalytic activity*, *Journal of colloid and interface science*, **462**, 9-18, (2016).
39. S. Cimitan, S. Albonetti, L. Forni, F. Peri and D. Lazzari, *Solvothermal synthesis and properties control of doped ZnO nanoparticles*, *J. Colloid Interface Sci.* **329**, 73-80, (2008).
40. Y. Zhang, Q. Wang, J. Xu and S. Ma, *Synthesis of PD/ZnO nanocomposites with high photocatalytic performance by a solvothermal method*, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 10104-10109, (2012).
41. L.E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J.C. Johnson, Y. Zhang, R.J. Saykally and P. Yang, *Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3031-3034, (2003).
42. M. Guo, P. Diao and S. Cai, *Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions*, *J. Solid State Chem.* **178**, 1864-1873, (2005).
43. J.T. Chen, J. Wang, R.F. Zhuo, D. Yan, J.J. Feng, F. Zhang and P.X. Yan, *The effect of Al doping on the morphology and optical property of ZnO nanostructures prepared by hydrothermal process*, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 3959-3964, (2009).
44. M. Le Pivert, R. Poupart, M. Capochichi-Gnambodoe, N. Martin and Y. Leprince-Wang, *Direct growth of ZnO nanowires on civil engineering materials: smart materials for supported photodegradation*, *Mycrosyst. Nanoeng.* **5**, 57, (2019).
45. S. Baruah, C. Thanachayanont and J. Dutta, *Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 025009, (2008).
46. S-N. Bai and S-C. Wu, *Synthesis of ZnO nanowires by the hydrothermal method using sol-gel prepared ZnO seed films*, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **22**, 339-344, (2011).

47. M. Cittadini, M. Sturaro, M. Guglielmi, A. Resmini, I.G. Tredici, U. Anselmi-Tamburini, P. Koshy, C.C. Sorrell and A. Martucci, *ZnO nanorods grown on ZnO sol-gel seed films: characteristics and optical gas-sensing properties*, *Sens. Actuators B* **213**, 493-500, (2015).
48. C. Chevalier-César, M. Capochichi-Gnambodoe and Y. Leprince-Wang, *Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method*, *Appl. Phys. A* **115**, 953-960, (2014).
49. S. Baruah, S. K. Pal and J. Dutta, *Nanostructured zinc oxide for water treatment*, *Nanosci. Nanotechnol. Asia* **2**, 90-102, (2012).
50. L. V. Podrezova, S. Porro, V. Cauda, M. Fontana and G. Cicero, *Comparison between ZnO nanowires grown by chemical vapor deposition and hydrothermal synthesis*, *Appl. Phys. A* **113**, 623-632, (2013).
51. J. H. Yang, J. H. Zheng, H. J. Zhai, L. L. Yang, Y. J. Zhang, J. H. Lang and M. Gao, *Growth mechanism and optical properties of ZnO nanotube by the hydrothermal method on Si substrates*, *J. Alloys Compd.* **475**, 741-744, (2009).
52. Yamina-Ghozlane Habba, *Etude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau*, Thèse de doctorat à l'Université Paris-Est, (2017).
53. Y. G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, L. Serairi and Y. Leprince-Wang, *Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanostructure for water purification*, *Phys. Status Solidi B* **253**, 1480-1484, (2016).
54. X. Jiaqiang, C. Yuping, C. Daoyong and S. Jianian, *Hydrothermal synthesis and gas sensing characters of ZnO nanorods*, *Sens. Actuators B* **113**, 526-531, (2006).
55. H. Wei, Y. Wu, N. Lun and C. Hu, *Hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods*, *Mater. Sci. Eng. A* **393**, 80-82, (2005).



# Chapitre I. Synthèse hydrothermale des nanofils de ZnO et étude de l'efficacité photocatalytique des échantillons dopés et non dopés

## I-1 Etat de l'art

La première partie de ce manuscrit (Partie introductive A) présentait un photocatalyseur d'intérêt pour la dépollution de l'eau : le ZnO sous forme de nanofils, dont l'efficacité en photocatalyse a déjà été démontrée dans une thèse précédente effectuée au sein de l'équipe de recherche. Afin d'affiner ces travaux, nous nous sommes posé la question de l'augmentation de l'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO.

Pour augmenter cette efficacité, il est possible de doper nos nanofils, en introduisant des impuretés (soit des atomes ou des ions autres que des ions ou des atomes d'oxygène ou de zinc) dans la structure cristalline du ZnO. L'introduction de ces atomes/ions peut avoir différents effets bénéfiques sur les propriétés photocatalytiques des nanofils, en fonction de la nature des ions dopants. Il faut toutefois faire attention à ne pas dénaturer la microstructure de ZnO, au risque de voir le dopage avoir l'effet inverse, et diminuer l'efficacité photocatalytique des nanostructures de ZnO.

Le dopage peut être réalisé à l'aide de différents types d'éléments, métalliques (Fe, Cu, Mn, Ce...) ou non-métalliques (N, S, C...). En fonction du rayon atomique des espèces dopantes, leur intégration dans la microstructure se fera plus ou moins simplement, ce qui peut conduire à l'apparition de phases secondaires. L'effet de l'utilisation de différents éléments dopants est étudié ci-dessous.

### I-1-1 Dopage à l'aide de métaux de transition

Le dopage à l'aide d'ions métalliques permet de créer des niveaux d'énergie intermédiaires dans ceux du ZnO, et donc de diminuer la taille de la bande interdite, ce qui conduit à augmenter la gamme de longueurs d'ondes pouvant être absorbée par les nanostructures<sup>1</sup>. L'augmentation de la quantité de photons absorbés permet d'augmenter la quantité de radicaux libres produits lors de la photocatalyse, et donc d'améliorer l'efficacité photocatalytique des nanostructures. Cela permet également d'introduire des lacunes dans les nanostructures, lacunes qui agissent comme des pièges à électrons, diminuant la vitesse

de recombinaison, et donc, améliorant l'efficacité photocatalytique des échantillons. Le principe du dopage métallique est récapitulé en Figure I-1.

Il faut cependant noter qu'il arrive parfois que l'effet positif du dopage sur l'énergie de bande interdite et la quantité de lacunes en oxygène soit contrebalancé par le fait que les nouveaux niveaux d'énergie peuvent également servir de sites de recombinaison des paires électron-trou, augmentant ainsi la vitesse de recombinaison. De plus, il arrive également, en fonction de la méthode de synthèse et du pourcentage de dopage, qu'une phase secondaire apparaisse dans la structure cristalline, ce qui peut avoir un effet négatif sur la photocatalyse. Le contrôle de la quantité de dopant introduite est un paramètre important, ainsi que la méthode de dopage utilisée.

De nombreux métaux de transition sont présentés comme des dopants possibles dans le but d'augmenter l'efficacité photocatalytique<sup>2</sup> : le cuivre, le fer, le manganèse, le nickel, l'argent...

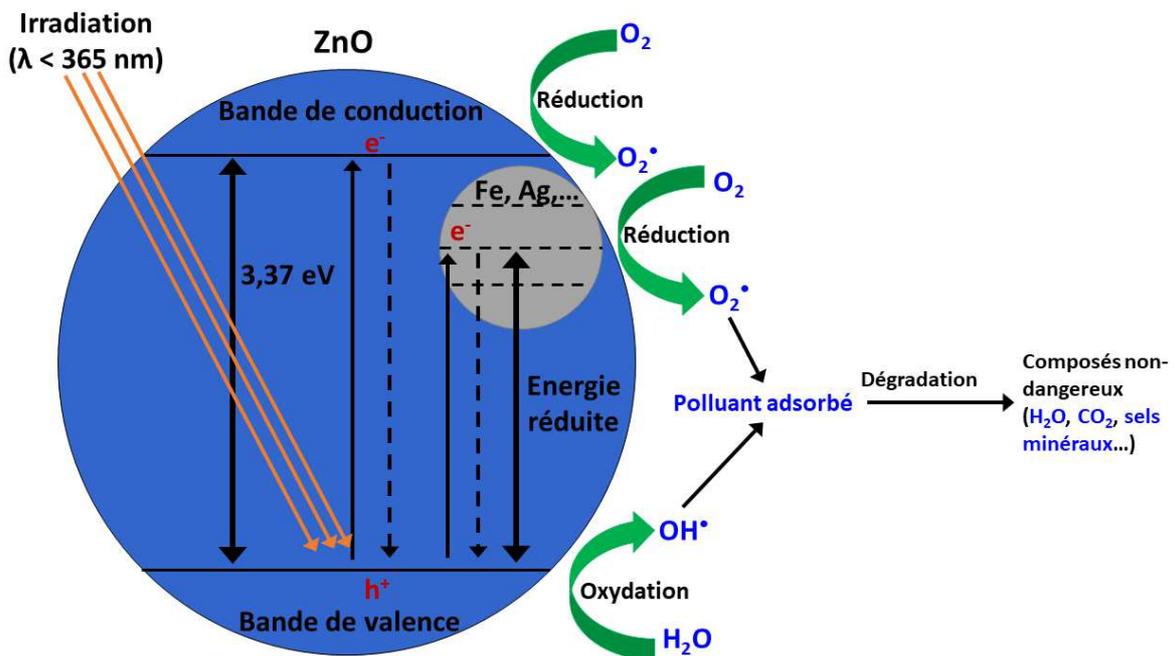


Figure I-1. Schéma de la réaction de photocatalyse dans un semi-conducteur dopé avec un métal de transition.

L'efficacité photocatalytique des nanostructures de ZnO dopées a déjà été démontrée pour le fer (Fe). Elle est attribuée notamment à la diminution de l'énergie de bande interdite,

qui permet d'augmenter la quantité de photons absorbés par le photocatalyseur<sup>3,4</sup> ainsi qu'au piégeage des électrons par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et les lacunes en oxygène présentes dans les nanostructures<sup>2,5</sup>.

De manière générale, augmenter la quantité de dopant présente dans les nanostructures permet d'augmenter l'efficacité photocatalytique des échantillons<sup>6</sup>.

Il faut cependant noter le fait que le dopage au fer au-delà d'une certaine concentration a un effet négatif sur l'efficacité photocatalytique des nanostructures<sup>4</sup>, indiquant qu'il existe une concentration optimale de dopant pour avoir la meilleure efficacité possible. Cela est attribué à la diminution de la distance entre les sites de recombinaison avec l'augmentation de la quantité de dopant, ce qui conduit à une accélération de la recombinaison des paires électron-trous. De plus, une trop grande quantité de dopant risque de créer une phase secondaire dans les nanostructures, et de les dénaturer<sup>7</sup>.

Dans le cas de l'argent (Ag), le même effet de diminution de l'énergie de bande interdite que pour le fer est observé<sup>8</sup>, l'argent permettant également de stocker les électrons, diminuant de fait la vitesse de recombinaison des paires électron-trous<sup>9</sup>. Finalement la quantité de lumière absorbée par le photocatalyseur est augmentée grâce à l'effet de la résonance des plasmons de surface<sup>10</sup>. La quantité d'élément dopant semble plus cruciale pour l'argent que pour le fer, étant donné que plusieurs publications<sup>11,12</sup>, s'accordent sur le fait qu'il existe une concentration optimale de dopage pour l'argent.

Ce métal possédant une efficacité antibactérienne connue, et, le ZnO étant également parfois utilisé comme agent antibactérien, il est possible d'envisager que les nanofils dopés à l'argent soient également efficace pour diminuer la quantité de micro-organismes présents dans l'eau traitée<sup>12</sup>.

Le dopage au cobalt (Co) est également envisagé pour augmenter l'efficacité photocatalytique du ZnO, du fait que c'est un métal de transition dont le rayon atomique est proche de celui du Zn. Son effet sur la photocatalyse est cependant discuté, car, si, comme l'argent, il a un impact positif sur les propriétés antibactériennes<sup>13</sup> du ZnO, certaines études montrent une baisse de l'efficacité photocatalytique des échantillons dopés<sup>14</sup>, tandis que d'autres au contraire montrent que les échantillons dopés sont plus efficaces que le matériau pur<sup>13</sup>. Il apparaît cependant encore une fois que la concentration en dopant est une donnée

importante, et qu'il existe une concentration optimale en dopant pour obtenir la meilleure efficacité photocatalytique<sup>14</sup>.

Pour l'étain (Sn), l'augmentation de l'efficacité du ZnO sous la forme de nanobâtons est également démontrée, et attribuée à l'augmentation des lacunes en oxygène, agissant comme des pièges à électrons<sup>15</sup>. Des nanoparticules dopées présentent également une bonne efficacité photocatalytique, qui viendrait d'une meilleure absorption de la lumière et d'une meilleure adsorption des colorants à dégrader au niveau de la jonction entre le ZnO et le Sn<sup>16</sup>. Finalement, l'efficacité des échantillons dopés comme détecteurs de gaz est également meilleure que celle des échantillons de ZnO pur<sup>17</sup>. Il semble aussi que plus la quantité de dopant introduite dans les échantillons est grande, meilleure sont les propriétés photocatalytiques<sup>15,17</sup>.

### I-1-2 Dopage à l'aide de métaux nobles

Les métaux de transition ne sont pas les seuls éléments dopants qu'il est possible d'utiliser pour augmenter l'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO : des métaux nobles (Cu, Au, Pt...) ont déjà démontré leur capacité à doper efficacement les nanostructures de ZnO<sup>10,18</sup>. Cette augmentation est attribuée principalement aux mêmes phénomènes de captation des électrons par les ions des espèces dopantes et les défauts dans la microstructure des nanofils<sup>18</sup> et d'élargissement de la gamme de longueurs d'onde pouvant être absorbées que pour les métaux de transition<sup>10</sup>. De plus, comme dans le cas de l'argent, ce dopage a tendance à augmenter la quantité de lumière absorbée par les nanostructures, grâce notamment à la résonance des plasmons de surface<sup>10</sup>.

En particulier, l'or (Au) permet de diminuer l'énergie de bande interdite du ZnO<sup>18</sup>. L'augmentation de la quantité d'or dans les nanostructures est proportionnelle à l'augmentation de l'efficacité photocatalytique par rapport aux échantillons non-dopés<sup>19</sup>. Enfin, l'effet des lacunes en oxygène et de l'absorbance des plasmons de surface est considéré comme crucial pour l'augmentation de l'efficacité des échantillons dopés en photocatalyse<sup>20</sup>.

Le dopage au cuivre (Cu) permet d'espérer l'absorption d'un spectre lumineux plus large, notamment dans le visible<sup>21</sup>. L'augmentation des propriétés photocatalytiques des échantillons dopés est attribuée au plus faible taux de recombinaison. De plus, les échantillons démontrent une très bonne photostabilité, ainsi qu'une bonne réutilisabilité<sup>22</sup>. Les

échantillons dopés au Cu présentent également une augmentation de la quantité de photons absorbés, ainsi que plus de défauts structuraux. De plus, ils permettent d'espérer obtenir des nanostructures capables d'éliminer certains micro-organismes<sup>23</sup>.

Des microréacteurs basés sur des nanostructures de ZnO dopées au platine (Pt) ont également été développés<sup>24</sup>, et ont démontré leur efficacité, notamment sur le long terme, en utilisation continue. Cette augmentation d'efficacité est attribuée au caractère de piège à électrons des particules de platine en surface des nanostructures. Des nanostructures de ZnO ayant été synthétisées sur des germes composés de platines ont également démontré leur efficacité<sup>25</sup>, attribuée aux échanges d'électrons à l'interface entre le platine et le ZnO.

Finalement, le dopage au palladium (Pd) permet également d'augmenter l'efficacité photocatalytique des nanostructures de ZnO, notamment en améliorant l'efficacité de la séparation des charges<sup>26,27</sup> et le transfert des électrons aux atomes d'oxygène pour la création des radicaux permettant la photocatalyse<sup>26</sup>, ainsi que la capacité d'absorption de la lumière des nanostructures<sup>27</sup>. A noter cependant qu'il semble exister une quantité optimale en dopant à ne pas dépasser pour avoir la meilleure efficacité photocatalytique possible<sup>26</sup>.

### I-1-3 Dopage aux terres rares

Une autre façon d'augmenter les performances du ZnO en tant que photocatalyseur est l'utilisation de terres rares comme éléments dopants. En effet, cela permet d'élargir la gamme spectrale d'absorption du ZnO, toujours grâce à la création de niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite et au piégeage des électrons par les éléments dopants<sup>28</sup>.

Plus particulièrement, le dopage au Cérium (Ce) cause une diminution de la taille des nanoparticules de ZnO<sup>29-31</sup>, ce qui augmente leur aire volumique, et donc, leur efficacité photocatalytique. De plus, les ions Ce<sup>4+</sup> réagissent avec les électrons générés par l'absorption de la lumière, et aident à la création de radicaux OH<sup>\*</sup>, diminuant la vitesse de recombinaison<sup>29-31</sup>, et augmentant la quantité de radicaux libres, ces deux effets étant bénéfiques pour la photocatalyse. Plusieurs études montrent également le fait qu'il existe une quantité optimale en cérium pour avoir la meilleure efficacité photocatalytique possible<sup>29-31</sup>.

Le dopage à l'Europium (Eu) a un effet discuté sur l'énergie de bande interdite, mais permet de diminuer la vitesse de recombinaison des paires électron-trous. Si cet effet a

d'abord été remarqué lorsqu'il est utilisé à de très faibles concentrations (0,1 ; 0,2 ou 0,5% molaires)<sup>28,32</sup>, l'utilisation de l'Europium entre 1% et 3% molaire permet également d'obtenir des performances photocatalytiques supérieures à celles des échantillons non dopés, attribuées à une meilleure durée de vie des paires électron-trous<sup>33</sup>. Il semble cependant que cet effet soit à nuancer pour des concentrations molaires en dopant au-delà de 1%<sup>34</sup>.

Utiliser du Lanthane (La) comme dopant a tendance à élargir la bande interdite<sup>28,35,36</sup>, mais permet de diminuer la taille des nanoparticules, augmentant leur aire volumique, et ainsi la quantité de sites actifs disponibles. Le Lanthane permet également d'introduire de nombreuses lacunes en oxygène dans les nanostructures<sup>35,37</sup>, qui agissent comme des pièges à électron, et favorisent la création des radicaux OH<sup>•</sup> en adsorbant les ions OH<sup>-</sup>. Comme pour les deux éléments précédents, il semble qu'il existe une concentration optimale en Lanthane<sup>35-37</sup>, au-delà de laquelle la formation d'une phase secondaire de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entraîne une diminution de l'activité photocatalytique<sup>35</sup>, à moins qu'elle ne soit due à une diminution de la quantité de lacunes en oxygène<sup>37</sup>.

Enfin, on mentionnera l'utilisation de Dysprosium (Dy), qui permet également de réduire la vitesse de recombinaison des paires électron-trous, grâce à la corrélation des états d'oxydation Dy<sup>4+</sup> et Dy<sup>3+</sup> du dopant<sup>38-40</sup>. Entre 1% et 4% de dopant, l'efficacité photocatalytique des échantillons augmente avec la quantité de dopant<sup>38-40</sup>. Cependant, au-delà de 4% de dopant, il semble que la plus grande présence de sites actifs en surface des nanostructures favorise au contraire la recombinaison des paires électron-trous, ce qui diminue l'efficacité photocatalytique des échantillons<sup>39,40</sup>.

#### I-1-4 Couplages avec des nanostructures de carbone

Finalement, il est possible d'améliorer l'efficacité photocatalytique des nanostructures de ZnO en les couplant avec des structures spécifiques du carbone (C), comme le fullerène (principalement sous sa forme C<sub>60</sub>), les nanotubes, le Graphene ou la cystéine. En effet, ces structures particulières agissent comme des réservoirs pour les électrons générés par la photocatalyse, et/ou comme des sensibilisateurs, améliorant l'absorption de la lumière par le photocatalyseur<sup>10,41</sup>.

Plus particulièrement, le fullerène permet d'augmenter l'efficacité de séparation des paires électron-trous dans le ZnO, et augmente sa résistance à la photocorrosion<sup>41</sup>. Enfin,

grâce au passage facilité des électrons à la jonction fullerène-ZnO, la gamme d'absorption spectrale est augmentée, ce qui permet aux catalyseurs hybrides d'absorber la lumière dans le visible. Comme pour un certain nombre d'autres dopants, il existe un dopage optimal en fullerène dans le ZnO. Celui-ci est de 1,5% atomique<sup>41</sup>.

L'augmentation de l'efficacité photocatalytique des nanostructures hybrides ZnO/Nanotubes de carbone est principalement attribuée à deux effets : le blocage de la recombinaison des paires électron-trous dû à la forme des orbitales des nanotubes<sup>42</sup>, ainsi que la dispersion des photocatalyseurs sur la surface, ce qui permet d'augmenter la quantité de sites actifs disponibles<sup>43</sup>.

Enfin, l'utilisation de Graphène permet d'augmenter l'efficacité de la photocatalyse par la combinaison de quatre phénomènes différents<sup>10</sup> : l'augmentation de la vitesse de séparation des paires électron-trous, et la limitation de leur vitesse de recombinaison ; l'augmentation de la aire volumique ; la meilleure adsorption des molécules polluantes, ainsi que l'amélioration de la capacité des nanostructures à utiliser la lumière absorbée<sup>44</sup>.

## I-2 Photocatalyse statique

L'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO a déjà été étudiée au laboratoire, sur les nanofils de ZnO synthétisés par la méthode de synthèse hydrothermale qui sert de base à la méthode de synthèse présentée dans ce document (voir la Partie Introductive B)<sup>45</sup>.

Les photocatalyses effectuées l'ont été en mode statique, c'est-à-dire sans agitation. Les échantillons de ZnO étaient placés au fond d'un bécher contenant 50 mL d'une solution de colorant à 10  $\mu\text{M}$ . L'éclairage UV était assuré par une lampe UV (Hamamatsu-LC8) de longueur d'onde dominante 365 nm et d'intensité 4500  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , et la distance entre la lampe et l'échantillon était maintenue à 10 cm, ce qui correspond à une intensité de 35  $\text{mW}/\text{cm}^2$  reçue en surface d'échantillon. La durée totale d'illumination était de 3 heures, et la dégradation était suivie par spectroscopie UV-Visible, une mesure étant prise toutes les 15 minutes. Le montage expérimental de photocatalyse est indiqué en Figure I-2. On note que lors des mesures, la lampe UV est éteinte, arrêtant ainsi la réaction photocatalytique.

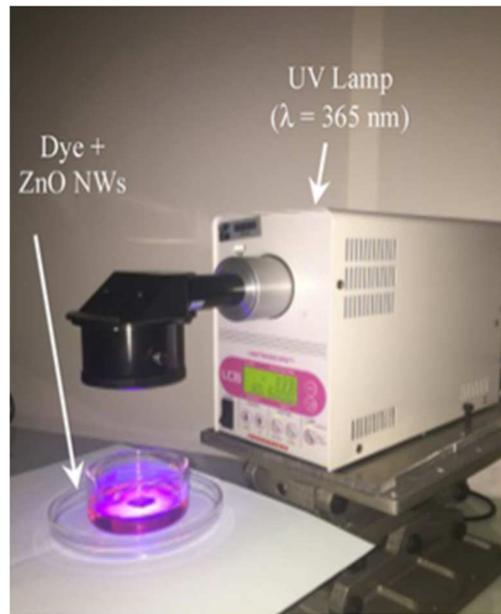


Figure I-2. Montage expérimental de photocatalyse en mode statique, d'après Habba<sup>45</sup>.

Les résultats de dégradation de différents colorants avec et sans nanofils sont récapitulés dans le Tableau I-1.

Colorant	Taux de dégradation sans nanofils	Taux de dégradation avec nanofils
<b>Orangé de méthyle (MO)</b>	4,5%	49%
<b>Bleu de méthylène (MB)</b>	42%	86%
<b>Acid Red 14 (AR 14)</b>	12,6%	93%

Tableau I-1. Taux de dégradation de différents colorants avec et sans nanofils synthétisés par la méthode hydrothermale, après trois heures d'illumination sous lampe UV en photocatalyse statique, d'après Habba<sup>45</sup>.

Ces résultats illustrent bien le fait que la présence de nanofils de ZnO améliore le taux de dégradation final des différents colorants utilisés. De plus, ils illustrent l'efficacité de la photolyse des différents colorants. Le BM est ainsi nettement plus sensible à la lumière que

l'OM ou l'AR 14. C'est cependant ce dernier qui semble présenter la dégradation la plus efficace lorsque les nanofils de ZnO sont utilisés.

Les taux de dégradation des différents colorants sont très bons, mais malheureusement pas encore suffisants pour le but final du laboratoire, qui est de développer un réacteur de dépollution de l'eau utilisant les nanofils de ZnO. La suite de ce chapitre s'intéresse donc à une nouvelle technique de synthèse, qui pourrait permettre d'obtenir des échantillons plus efficaces et produits plus rapidement, ainsi qu'au dopage métallique du ZnO, afin d'augmenter son efficacité photocatalytique.

### I-3 Optimisation de la synthèse hydrothermale à l'autoclave

#### I-3-1 Etude de la morphologie des nanofils en fonction du temps de croissance

La méthode de synthèse hydrothermale utilisée passe par des bonbonnes hermétiques pour assurer les bonnes conditions de croissance des nanofils (température et pression). Le temps de croissance (4h) a été optimisé pour avoir des nanofils d'une certaine longueur<sup>45</sup>. Cette méthode de croissance implique donc que les nanofils de ZnO seront produits par petits échantillons, et nécessite un temps de croissance relativement long.

Dans le but de pouvoir synthétiser des nanofils en plus grande quantité et de façon plus rapide, dans des conditions de croissance mieux contrôlées, nous avons développé, avec l'aide de l'atelier de mécanique du laboratoire, un autoclave, c'est-à-dire un récipient hermétique sous pression. Afin de déterminer la validité de cette méthode, nous avons étudié la morphologie et l'efficacité photocatalytique des échantillons obtenus, pour pouvoir les comparer à celles des échantillons produits en bonbonne. De plus, nous avons pu étudier l'impact du temps de croissance sur l'efficacité photocatalytique, dans le but de déterminer si une réduction du temps de croissance avait un effet négatif sur la photocatalyse, ou s'il était possible d'envisager des croissances plus rapides.

Le protocole expérimental est identique à celui pour les nanofils de ZnO synthétisés en bonbonne, à l'exception du temps de croissance, qui varie de 30 minutes à 4h, l'augmentation se faisant de 30 minutes en 30 minutes à chaque fois.

L'influence du temps de croissance sur la morphologie des nanofils obtenus a été suivie par l'observation au MEB. La Figure I-3 présente les vues de dessus des huit échantillons dont les temps de croissances correspondent respectivement à 30 min, 1h, 1h30, 2h, 2h30, 3h, 3h30 et 4h.

La Figure I-4 récapitule l'évolution de la taille des nanofils en fonction du temps de croissance, obtenue grâce à des images MEB de cross-section. La taille des échantillons ayant un temps de croissance de 30 minutes n'a cependant pas pu être observée.

Finalement, les caractéristiques morphologiques des nanofils en fonction de leur temps de croissance sont récapitulées dans le Tableau I-2.

Il est possible d'interpréter plusieurs choses à partir de ces observations. Tout d'abord, on constate que la taille des nanofils augmente avec le temps de croissance, jusqu'à atteindre une sorte de palier à 2h30 de croissance, temps de croissance à partir duquel la taille des nanofils n'augmente que très peu.

L'évolution de la taille des nanofils (Figure I-4) ou des nanobâtons de ZnO a déjà été étudiée dans la littérature<sup>46,47</sup>. A chaque fois, il semble que la croissance commence à suivre un premier régime de croissance rapide jusqu'à environ 1h de croissance, l'évolution devenant ensuite moins rapide. Les deux régimes sont également proches d'une évolution linéaire en fonction du temps de croissance.

Dans notre cas, le premier régime n'est pas observé, puisque nous n'avons pas pu déterminer la taille des nanostructures de ZnO avec un temps de croissance inférieur à 1h. On remarque cependant que le régime de croissance observé semble lui aussi quasi-linéaire jusqu'à 2h30, où la croissance atteint un palier.

Ce palier, lorsqu'il est observé dans la littérature, est attribué à la disparition du précurseur  $Zn^{2+}$  dans la solution, ce qui conduirait à un équilibre entre la réaction de formation des nanofils de ZnO et la réaction de dissolution de ceux-ci<sup>48,49</sup>. La disparition de ce précurseur est due à la fois à la croissance des nanofils de ZnO, mais également à la création de nanoparticules de ZnO en suspension<sup>48,50</sup>, qui rivalise avec la création des nanofils de ZnO.

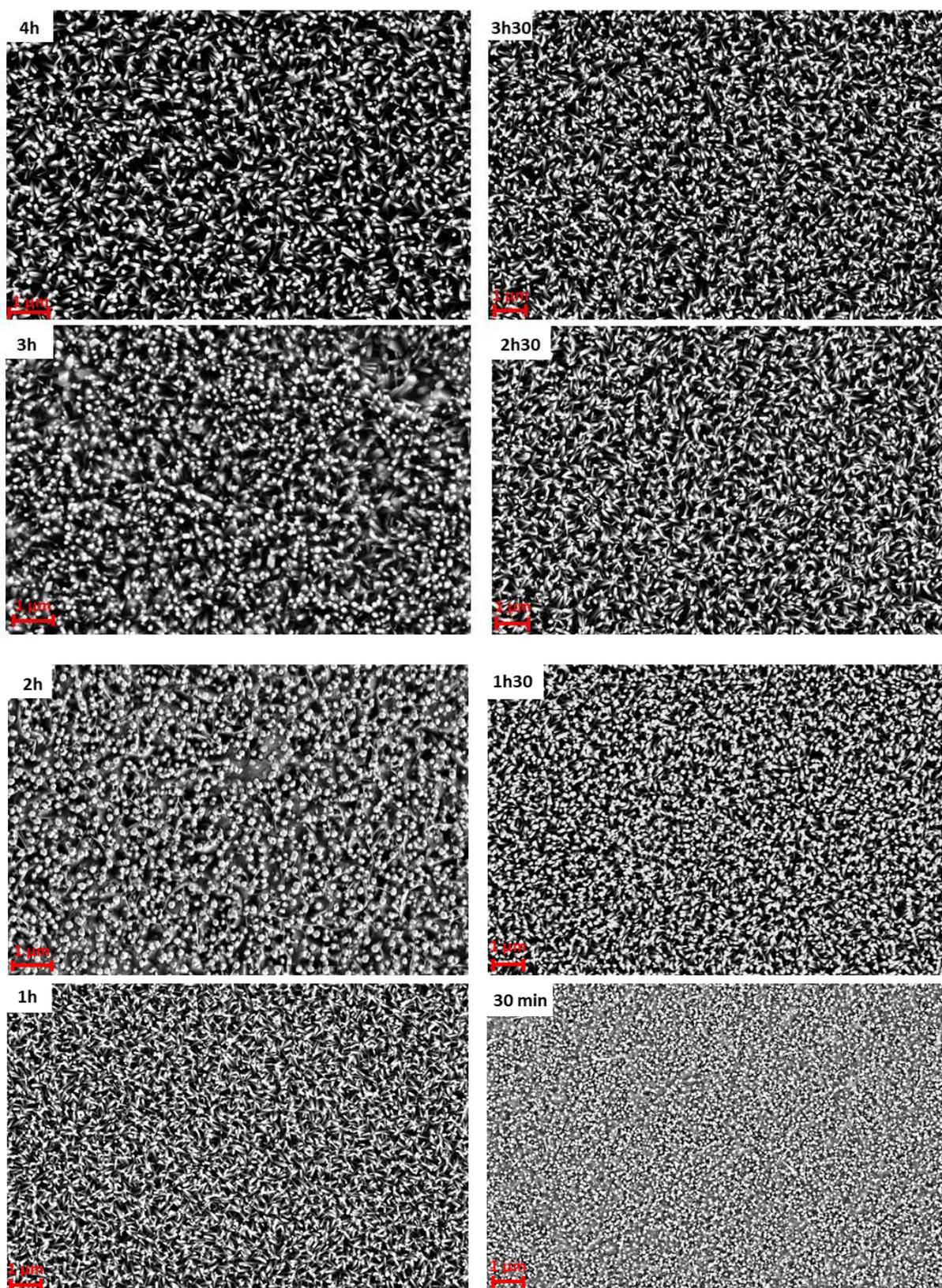


Figure I-3. Evolution de l'apparence des nanofils synthétisés dans l'autoclave (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C) en fonction de la durée de croissance.

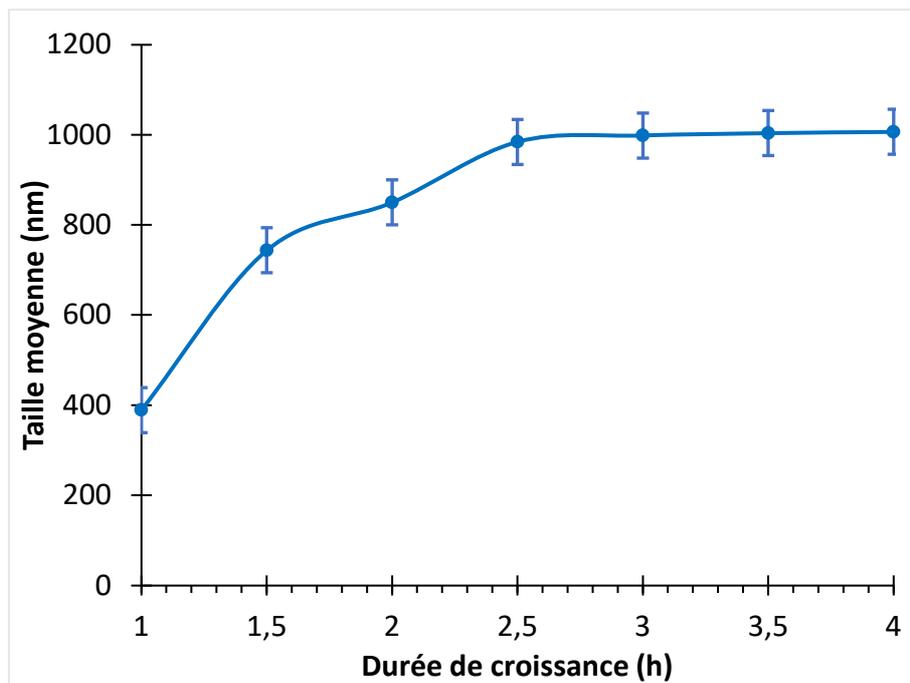


Figure I-4. Cinétique de croissance des échantillons synthétisés à l'autoclave (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 90°C, post-recuit 30 minutes, 350°C).

Durée de croissance des nanofils	Taille moyenne (nm)	Diamètre moyen (nm)	Aire volumique estimée ( $nm^{-1}$ )	Densité moyenne (nanofils/ $\mu m^2$ )
<b>1h</b>	389 ± 50	64 ± 5	0,0676	36 ± 5
<b>1h30</b>	744 ± 50	71 ± 5	0,0590	38 ± 5
<b>2h</b>	850 ± 50	105 ± 5	0,0404	32 ± 5
<b>2h30</b>	985 ± 50	72 ± 5	0,0575	33 ± 5
<b>3h</b>	999 ± 50	103 ± 5	0,0410	32 ± 5
<b>3h30</b>	1004 ± 50	89 ± 5	0,0469	32 ± 5
<b>4h</b>	1007 ± 50	80 ± 5	0,0520	48 ± 5

Tableau I-2. Evolution de la morphologie des nanofils synthétisés à l'autoclave (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 90°C, post-recuit 30 minutes, 350°C) en fonction de leur temps de croissance.

Le Tableau I-2 indique des résultats qui peuvent sembler étonnant. En effet, on voit que le diamètre moyen des nanofils augmente avec le temps de croissance, puis finit par redescendre pour les échantillons ayant un temps de croissance de 4h, mais également que

les échantillons ayant des temps de croissance de 2h et 3h ont un diamètre particulièrement élevé par rapport aux diamètres des nanofils ayant des temps de croissance inférieurs ou supérieurs.

Dans la littérature, le diamètre des nanofils de ZnO augmente avec le temps de croissance, parfois jusqu'à atteindre un palier<sup>46,48</sup>.

On trouve cependant des exemples d'évolution similaire à la nôtre : Baxter *et al*<sup>50</sup> ont ainsi obtenu des nanofils de ZnO de diamètres égaux à environ 50 nm après 2h et 4h de croissance, tandis que le diamètre des nanofils de ZnO de leurs échantillons possédant un temps de croissance de 3h était plus proche des 80 nm. De même, Holi *et al*<sup>51</sup> obtiennent des nanobâtons de ZnO de diamètres compris entre 54 et 65 nm pour la plupart leurs échantillons ayant des temps de croissance entre 1h et 5h, tandis que les échantillons ayant un temps de croissance de 2h ont un diamètre de 82 nm.

Il semble ainsi que les variations de diamètre que nous obtenons soient déjà documentées. L'augmentation du diamètre avec le temps de croissance va avec le déroulement normal des réactions de croissance des nanofils de ZnO. La diminution de diamètre moyen que l'on observe pour les nanofils de ZnO ayant un temps de croissance de 4h est due à l'apparition de nanofils de diamètre plus faible entre les nanofils de ZnO déjà formés. Les variations de diamètre des échantillons de temps de croissance égaux à 2h et 3h sont dues à l'apparition de très gros nanofils sur les échantillons de temps de croissance 3h, probablement suite à la fusion de nanofils plus petits. Pour les échantillons de temps de croissance 2h, on remarque l'apparition de nanofeuillets entre les nanofils (Figure I-3), dont la réaction de formation pourrait avoir empêché des nanofils de plus petite taille de se former, et aurait donc conduit à l'augmentation du diamètre moyen de ces nanofils.

Finalement, les variations de densité en fonction du temps de croissance sont faibles. On remarque toutefois que les échantillons ayant eu le temps de croissance le plus long présentent une densité plus élevée que tous les autres échantillons. Comme évoqué plus haut, l'apparition de plus petits nanofils de ZnO, nécessitant moins de précurseur pour leur formation, entre les nanofils déjà formés permet d'expliquer cette différence.

Les caractéristiques morphologiques mesurées plus haut des échantillons nous permettent d'estimer la masse de nanofils présente sur chacun des échantillons, selon la méthode présentée à l'Annexe 1. Cela nous permet de comparer la concentration massique

équivalente de nos échantillons par rapport aux quantités de catalyseurs utilisées sous forme de poudre, et de vérifier ainsi si elles sont comparables. Les calculs indiquent que les masses totales de nanofils varient entre 0,085 mg (pour les échantillons avec un temps de croissance de 1h) et 0,503 mg (pour les échantillons ayant un temps de croissance de 3h). Ces poids ayant été utilisés pour dégrader des solutions de volume 30 mL, cela correspond à des concentrations massiques comprises entre 2,83 et 16,76 mg/L.

### I-3-2 Etude de l'efficacité photocatalytique des échantillons synthétisés à l'autoclave

Après croissance, les échantillons sont testés en photocatalyse sur une solution d'AR 14, de concentration 10  $\mu$ M. Les échantillons ayant un temps de croissance de 30 minutes ne semblent pas présenter une aire volumique suffisamment grande pour posséder une efficacité photocatalytique comparable aux autres échantillons, ils n'ont donc pas été testés en photocatalyse

Le protocole de photocatalyse est repris des travaux précédents<sup>45</sup> (Voir paragraphe I-2). La différence principale est que la photocatalyse s'effectue dans le cadre de cette thèse en mode dynamique, ce qui signifie que la solution à dépolluer est placée sous agitation durant toute la durée de la photocatalyse. On note également que le volume de solution à dépolluer est de 30 mL, et plus 50 mL. La distance entre la lampe et la surface de l'échantillon est toujours maintenue à 10 cm pour toutes les mesures. La lampe UV est toujours arrêtée lors des prélèvements pour les mesures d'absorbance. Le montage expérimental est présenté sur la Figure I-5. On note que celui-ci est légèrement différent du montage présenté en Figure I-2 : en effet, pour assurer l'agitation de la solution à dégrader, il a fallu ajouter un agitateur magnétique et un barreau aimanté.

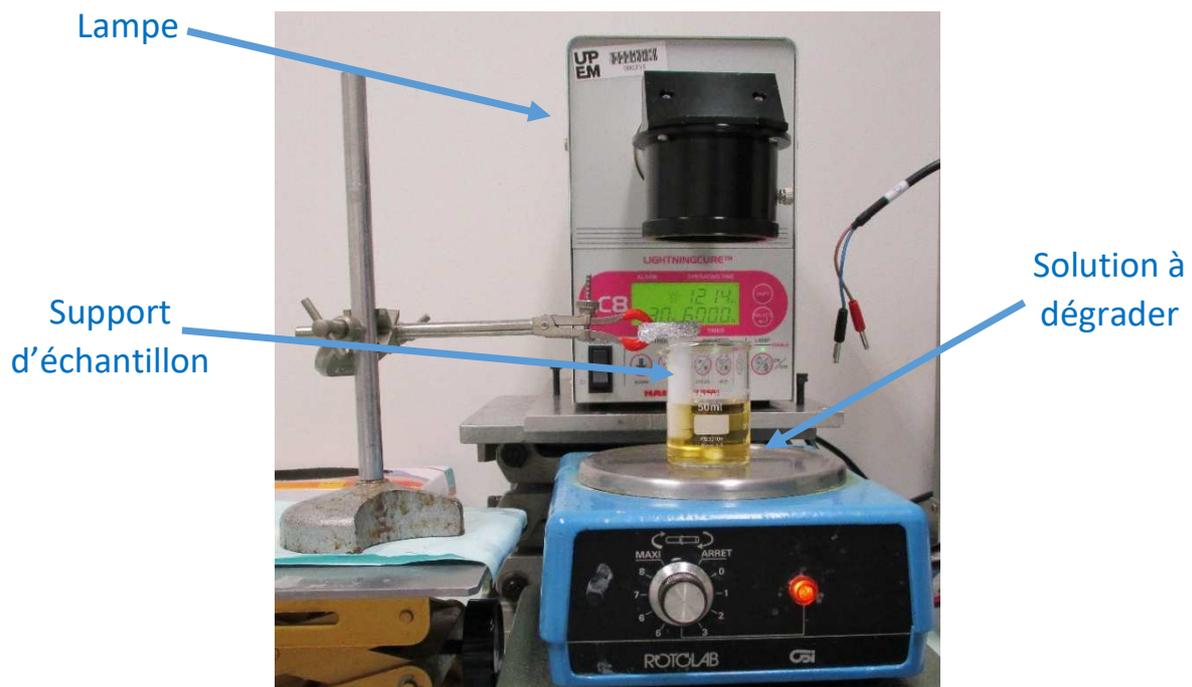


Figure I-5. Montage expérimental de photocatalyse en mode dynamique.

Les résultats de dégradation de l'AR14 obtenus avec nos échantillons synthétisés à l'autoclave sont présentés dans la Figure I-6.

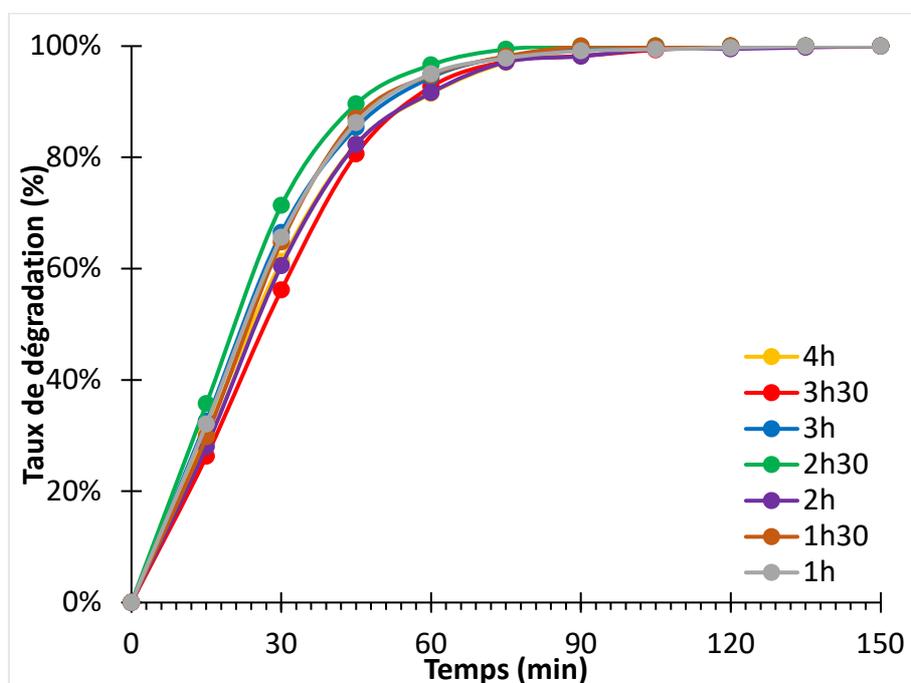


Figure I-6. Photodégradation de l'AR 14 par les échantillons synthétisés à l'autoclave (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C) avec différents temps de croissance.

La Figure I-6 montre que, si toutes les durées de croissance permettent d'obtenir 100% de dégradation en environ 2h, la cinétique de dégradation dépend du temps de croissance des échantillons. Il se dégage ainsi trois tendances principales : les échantillons ayant les temps de synthèse les plus longs (3h30 et 4h) et les échantillons ayant un temps de synthèse de 2h sont ceux qui mènent à la dégradation la plus lente, tandis que les échantillons menant à la dégradation la plus rapide sont les échantillons possédant le temps de croissance de 2h30. Les autres échantillons présentent quant à eux une cinétique de dégradation intermédiaire entre les deux.

Le calcul des constantes cinétiques, présenté à l'Annexe 2, confirme cette intuition, avec des constantes cinétiques quasi identiques pour les échantillons ayant un temps de croissance de 4h, 3h30 et 2h, des constantes cinétiques très proches (entre 0,0442 et 0,0455 min<sup>-1</sup>) pour les échantillons ayant des temps de croissance de 3h, 1h30 et 1h, et la constante cinétique la plus élevée pour les échantillons ayant un temps de croissance de 2h30, indiquant bien l'existence de trois groupes d'échantillons du point de vue de la vitesse de la réaction. Les valeurs des constantes cinétiques sont résumées dans le Tableau I-3.

Durée de croissance des nanofils	Constante de vitesse (min <sup>-1</sup> )
<b>1h</b>	0,0455
<b>1h30</b>	0,0453
<b>2h</b>	0,0385
<b>2h30</b>	0,0519
<b>3h</b>	0,0442
<b>3h30</b>	0,0386
<b>4h</b>	0,0386

*Tableau I-3. Constantes cinétiques de dégradation photocatalytique de l'AR 14 (10 μmol/L) par les échantillons de ZnO synthétisés à l'autoclave (Synthèse hydrothermale, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 90°C, post-recuit 30 minutes, 350°C).*

Cela est probablement dû à plusieurs facteurs. La densité semble être un facteur d'efficacité important, puisque les échantillons avec la plus haute densité (48 nanofils/μm<sup>2</sup>), ceux ayant un temps de croissance de 4h, sont également parmi les moins efficaces. On

remarque également que les échantillons avec des temps de croissance de 1h et 1h30 sont moins efficaces que les échantillons ayant un temps de croissance de 2h30, malgré de plus grandes aires volumiques ( $0,0676 \text{ nm}^{-1}$  et  $0,0590 \text{ nm}^{-1}$  pour 1h et 1h30 contre  $0,0575 \text{ nm}^{-1}$  pour 2h30), qui est un paramètre primordial pour la photocatalyse. Ces deux échantillons ont en commun d'avoir une densité plus élevée ( $36 \text{ nanofils}/\mu\text{m}^2$  et  $38 \text{ nanofils}/\mu\text{m}^2$  pour 1h et 1h30) que les échantillons 2h30 ( $32 \text{ nanofils}/\mu\text{m}^2$ ). La densité d'un échantillon peut limiter l'accès des molécules de colorant aux nanofils, et éventuellement limiter la quantité de photons absorbés par les nanofils qui pourraient se retrouver dans l'ombre d'autres nanofils, ce qui diminue l'efficacité photocatalytique.

Les échantillons 2h30 sont ensuite plus efficaces que tous les autres échantillons possédant une aire volumique inférieure, le groupe le moins efficace regroupant les échantillons avec les plus faibles surfaces spécifiques, à l'exception notable des échantillons 3h, qui sont mesurés comme plus efficaces que les échantillons 3h30 et 4h, qui possèdent pourtant une aire volumique plus grande. Il est possible que le temps de croissance plus long ait un autre effet sur les nanofils, notamment sur leur cristallinité, qui pourrait diminuer leur efficacité.

Dans tous les cas, le calcul de masse de nanofils présenté au paragraphe précédent (I-3-1) indique nous permet de comparer l'efficacité de la dégradation de nos échantillons à celle d'échantillons non supportés dans la littérature. Ainsi, Daneshvar *et al*<sup>52</sup> ont mesuré le taux de dégradation de l'AR 14 au bout d'une heure de photocatalyse avec différents taux de nanoparticules de ZnO. L'efficacité photocatalytique augmente avec la quantité de nanoparticules jusqu'à un maximum pour une concentration en nanoparticules de 160 ppm, ce qui correspond à environ 160 mg/L. Pour des concentrations en nanoparticules comparables à celles de nos expériences, soit 20 ppm, le taux de dégradation au bout d'une heure est d'environ 15%, soit dans leurs conditions expérimentales, une quantité d'AR 14 dégradée d'environ 3  $\mu\text{mol}$ , ce qui est nettement inférieur au taux le plus faible obtenu avec nos échantillons, qui est de 95%, ou environ 9,5  $\mu\text{mol}$  d'AR 14 dégradée, dans nos conditions expérimentales. Cela démontre que nos échantillons, bien que supportés, présentent une excellente activité photocatalytique.

Afin de vérifier que la diminution de l'absorbance du milieu réactionnel n'est pas simplement due à l'absorption de l'AR 14 par les nanofils, et de vérifier les effets de la

morphologie des nanofils, des tests d'absorption dans le noir avec différents échantillons synthétisés à l'autoclave ont été réalisés. Le protocole d'absorption est similaire à celui de la photocatalyse dynamique, à la différence que la lampe UV n'est pas allumée durant l'expérience, et que les prélèvements sont effectués toutes les 30 minutes.

Les résultats obtenus, présentés en Figure I-7, montrent que l'absorption dans le noir a un effet extrêmement faible sur le taux de dégradation mesuré de l'AR 14 par rapport à l'effet de la dégradation photocatalytique, et ce, quel que soit l'échantillon considéré.

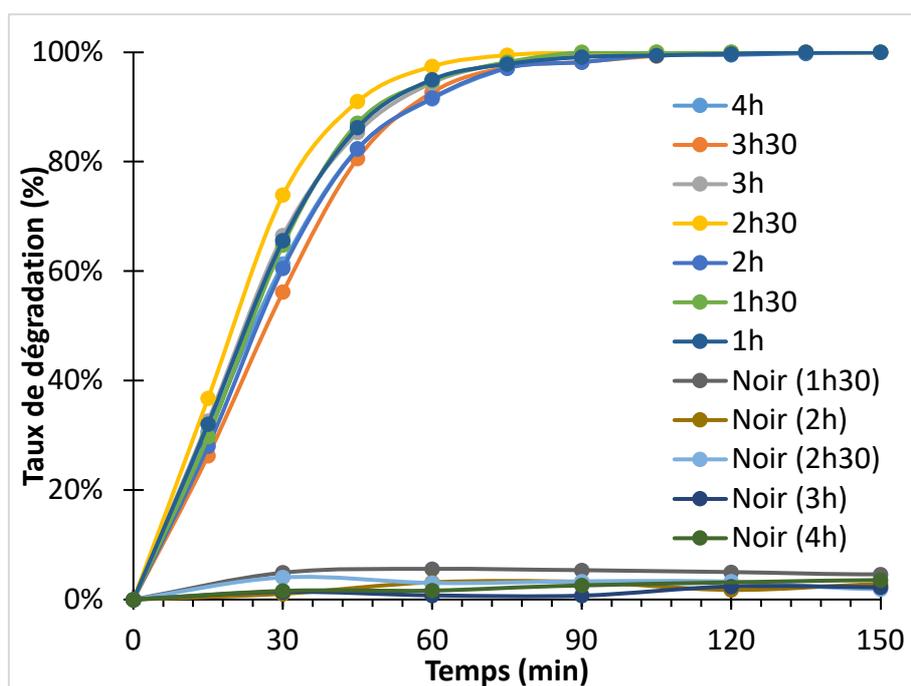


Figure I-7. Comparaison des résultats de photodégradation de l'AR 14 par les échantillons synthétisés à l'autoclave (Synthèse hydrothermale  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C) à différents temps de croissance avec les résultats d'absorption dans le noir des mêmes échantillons.

Enfin, il peut être intéressant de comparer l'efficacité des échantillons obtenus à l'autoclave avec l'efficacité d'un échantillon synthétisé en bonbonne pendant 4h. Cette comparaison est présentée dans la Figure I-8.

La Figure I-8 montre que l'efficacité obtenue avec les échantillons synthétisés à l'autoclave est comparable à celle obtenue avec des échantillons synthétisés en bonbonne. Les échantillons ayant des temps de croissance de 3h30 et de 2h présentent une efficacité légèrement inférieure à celle des échantillons synthétisés en bonbonne, ceux ayant des temps

de croissance de 3h, 1h30 et 1h ont des efficacités quasiment similaires à celle des échantillons synthétisés en bonbonne, tandis que l'efficacité des échantillons synthétisés à l'autoclave avec un temps de croissance de 2h30 reste la meilleure efficacité obtenue.

La constante cinétique de dégradation de l'AR 14 par le ZnO synthétisé en bonbonne a été calculée à une valeur de  $0,0417 \text{ min}^{-1}$ , ce qui signifie qu'elle est légèrement inférieure à celle des échantillons ayant un temps de croissance de 3h, et supérieure à celle des échantillons ayant un temps de croissance de 2h, 3h30 ou 4h, ce qui confirme que l'efficacité des échantillons obtenus à l'autoclave est similaire, voire meilleure, que celle des échantillons synthétisés en bonbonne.

Ainsi, la synthèse à l'autoclave a prouvé qu'elle permettait de synthétiser des échantillons dont l'efficacité est comparable à celle des échantillons synthétisés en 4h en bonbonne, voire même supérieure, avec des temps de croissance inférieurs. Cela montre qu'il est possible de synthétiser à l'autoclave des échantillons aussi efficaces que ceux obtenus en bonbonne, en diminuant le temps de croissance nécessaire pour la synthèse. Ces résultats sont prometteurs dans le cadre d'une intensification de la synthèse.

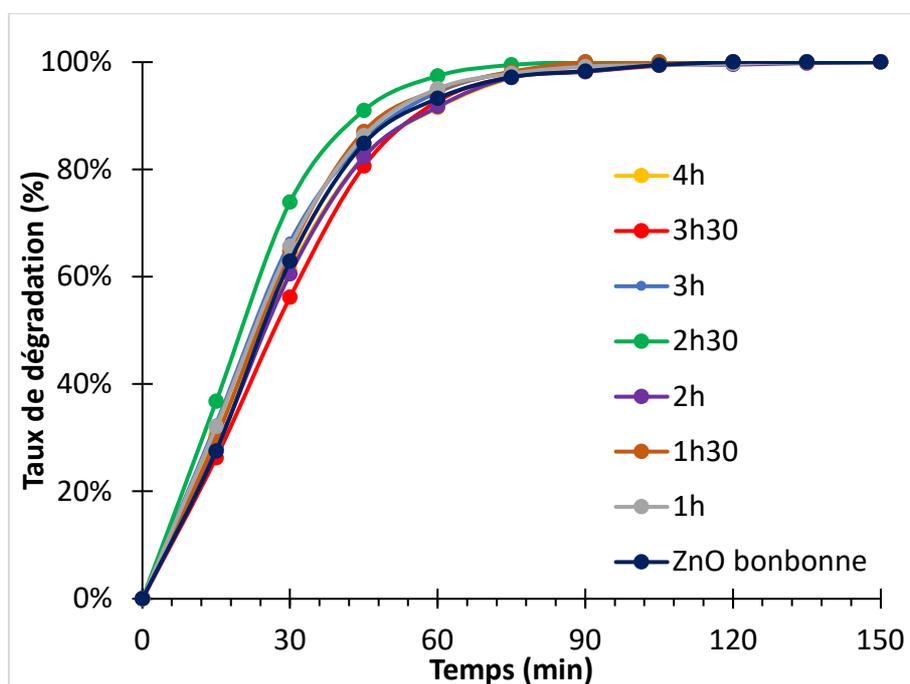


Figure I-8. Comparaison des résultats de photodégradation de l'AR 14 par les échantillons synthétisés à l'autoclave (Synthèse hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $90^\circ\text{C}$ , post-recuit 30 min,  $350^\circ\text{C}$ ) à différents temps de croissance avec les résultats obtenus par le ZnO synthétisé en bonbonne (Synthèse hydrothermale  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h,  $90^\circ\text{C}$ , post-recuit 30 min,  $350^\circ\text{C}$ ).

## I-4 Etude de l'efficacité photocatalytique des échantillons dopés

Après avoir présenté les résultats de photocatalyse en mode statique, ainsi que l'étude de l'efficacité photocatalytique des échantillons synthétisés grâce à notre nouvelle méthode de synthèse, nous présentons maintenant les résultats de photocatalyse des échantillons dopés. La méthode de synthèse est la méthode de synthèse hydrothermale détaillée dans la partie Protocoles. Le protocole de photocatalyse est le même que celui utilisé pour obtenir les résultats de photodégradation des échantillons de nanofils de ZnO synthétisés à l'autoclave (voir paragraphe I-3-2).

### I-4-1 Comparaison de l'efficacité de quatre métaux de transition : le fer, l'argent, l'étain et le cobalt

Parmi les différentes techniques de dopage présentées au paragraphe I-1, celle qui semble la moins dangereuse pour l'environnement est la méthode utilisant des métaux de transition. Ainsi, nous avons décidé de tester l'effet sur leur efficacité photocatalytique du dopage des nanofils de ZnO avec quatre métaux de transition différents : le fer, l'argent, l'étain et le cobalt.

Les résultats obtenus lors des expériences de photocatalyse sont présentés dans les Figure I-9 à Figure I-11. A chaque fois, l'expérience de photodégradation est menée sur les différents dopants à 1, 2 et 3% molaire, afin de pouvoir déterminer quel pourcentage de dopage est le plus efficace pour chaque dopant. Le pourcentage de dopage est volontairement maintenu à de faibles valeurs, afin de limiter les risques que les nanostructures soient dénaturées par l'apparition d'une phase secondaire qui n'aurait pas la même structure ou la même composition.

D'après les résultats de photodégradation présentés au Tableau I-1, le composé le plus difficile à dégrader est l'OM. Cela serait dû au fait que le mécanisme de dégradation commencerait par l'ouverture de la liaison N=N, dont l'énergie de liaison est très élevée, expliquant la faible efficacité de dégradation<sup>45</sup>. Les études de dégradation seront ainsi principalement effectuées sur l'OM, celles effectuées sur le BM et l'AR 14 serviront pour

confirmer que l'efficacité de dégradation des échantillons dopés suit celle déjà observée pour les échantillons non-dopés.

Lors des tests de reproductibilité et entre chaque photocatalyse utilisant le même échantillon, sauf mention contraire, les échantillons sont rincés à l'eau et recuits 30 minutes à 350°C.

Les courbes présentées pour le fer, l'argent et le cobalt sont des courbes moyennes sur des séries de trois expériences menées avec le même échantillon, afin de tester la reproductibilité de ces échantillons. Les courbes obtenus avec l'étain n'ont pas été reproduites, la raison est discutée plus tard dans ce chapitre.

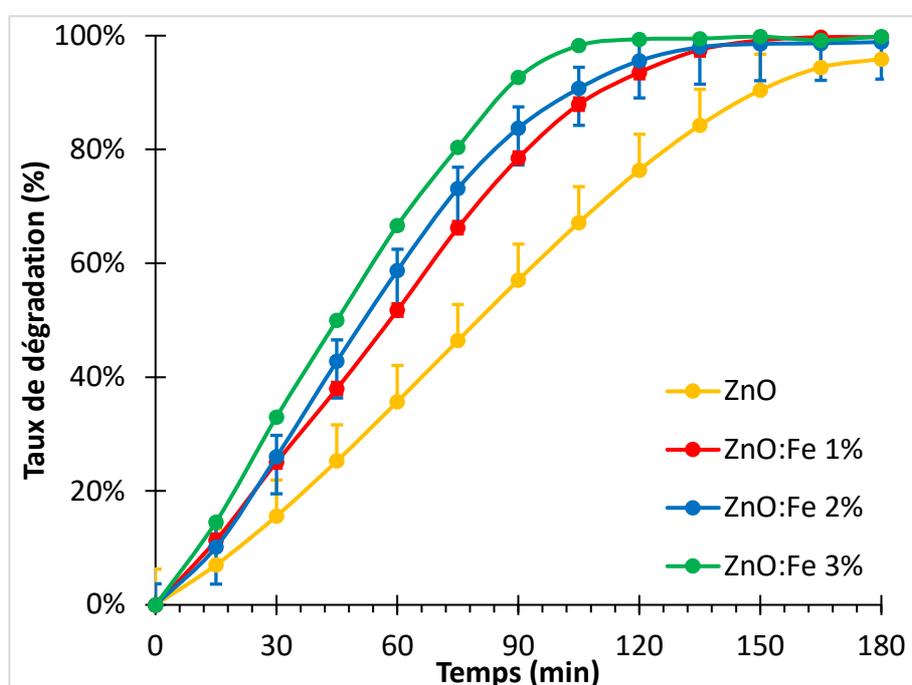


Figure I-9. Test d'efficacité : photodégradation de l'OM (10 µM, 30 mL) par le ZnO dopé au fer. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

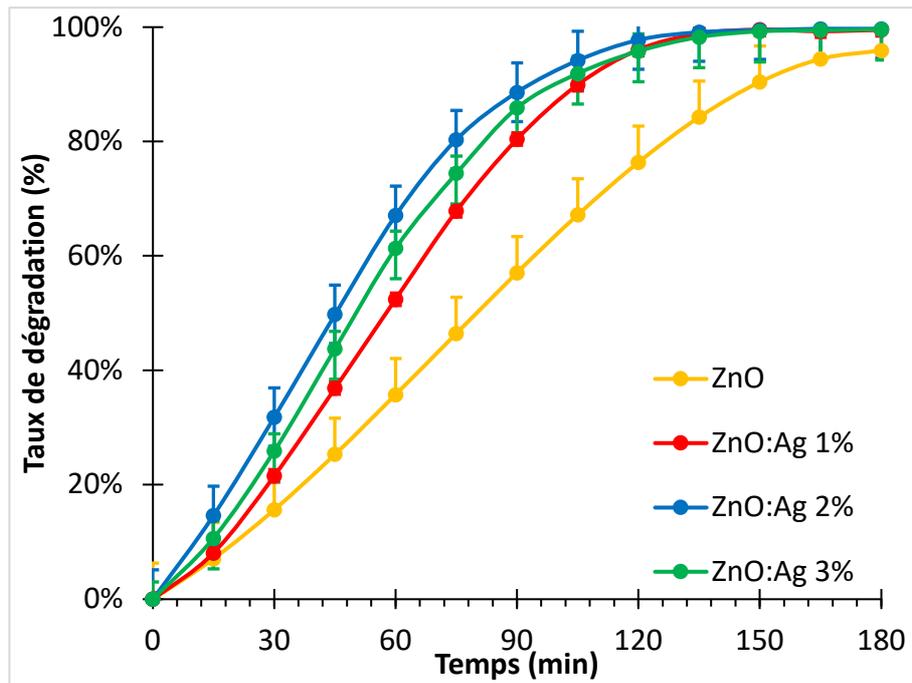


Figure I-10. Test d'efficacité : photodégradation de l'OM ( $10 \mu\text{M}$ ,  $30 \text{ mL}$ ) par le ZnO dopé à l'argent. (Synthèse hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à  $75 \text{ mM}$ , HMTA à  $37,5 \text{ mM}$ ,  $\text{AgNO}_3$  à  $7,5 \text{ mM}$ ,  $4 \text{ h}$ ,  $90^\circ\text{C}$ , post-recuit  $30 \text{ min}$ ,  $350^\circ\text{C}$ )

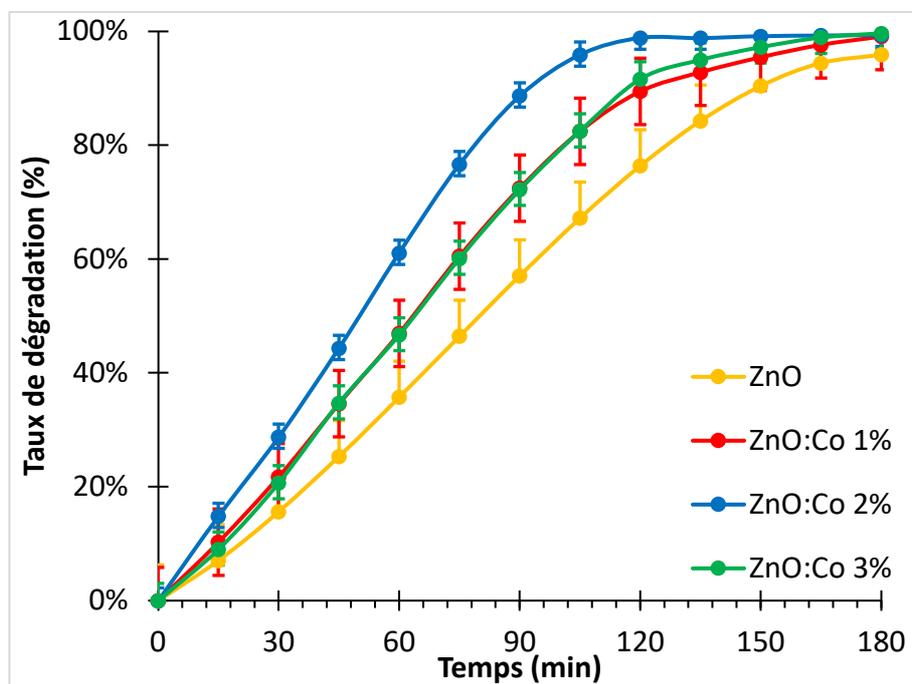


Figure I-11. Test d'efficacité : photodégradation de l'OM ( $10 \mu\text{M}$ ,  $30 \text{ mL}$ ) par le ZnO dopé au cobalt. (Synthèse hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à  $75 \text{ mM}$ , HMTA à  $37,5 \text{ mM}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $4 \text{ h}$ ,  $90^\circ\text{C}$ , post-recuit  $30 \text{ min}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ).

Il ressort que l'argent, le fer et le cobalt améliorent sensiblement le taux de dégradation de l'orangé de méthyle : la dégradation est quasi complète au bout de 2h pour le meilleur échantillon dopé. Les nanofils de ZnO dopés ont été observés au MEB, et les images obtenues sont données dans la Figure I-12.

Malheureusement, une grande partie des nanofils obtenus lors de la synthèse d'échantillons dopés à l'étain est détruite lors du rinçage suivant la croissance et précédant le recuit (Figure I-13). Cela nous empêche de pouvoir réellement comparer l'efficacité des échantillons dopés à l'étain avec les autres échantillons dopés.

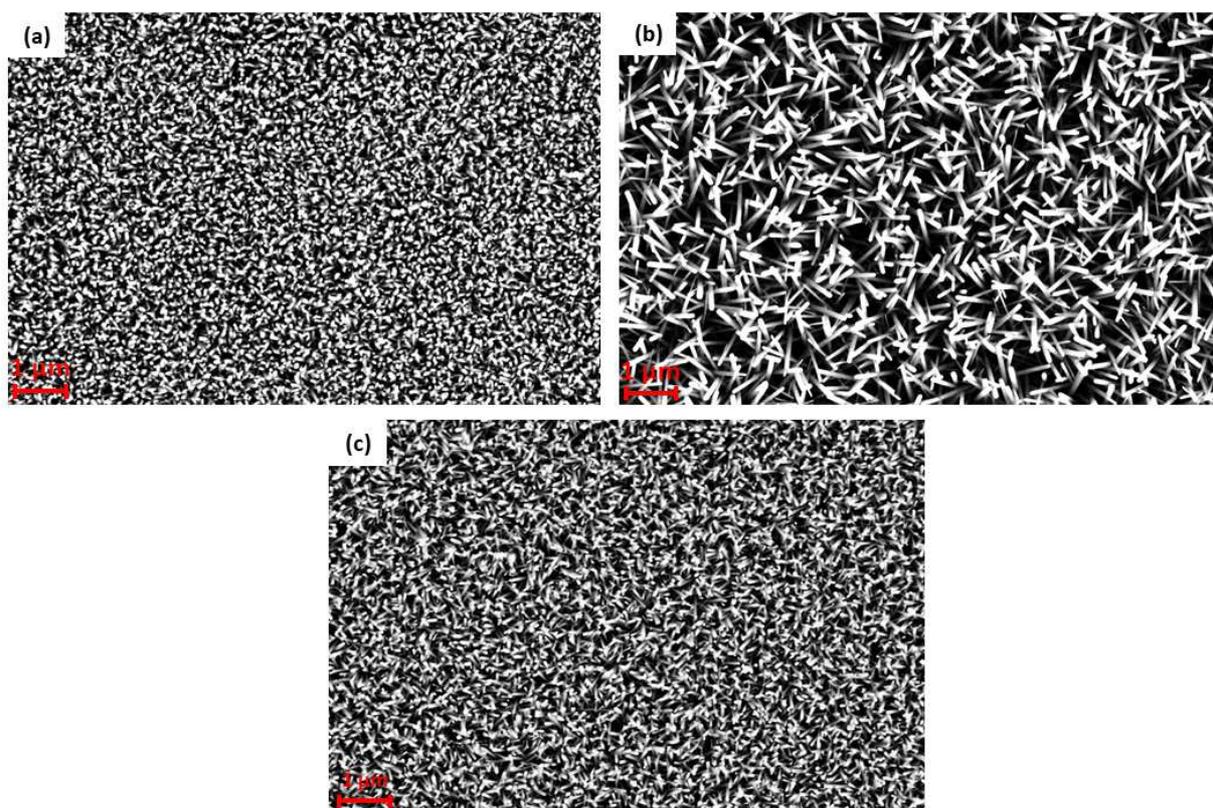
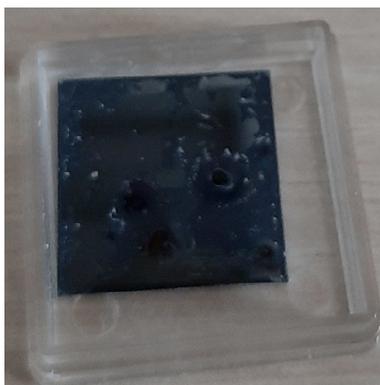


Figure I-12. Comparaison des images MEB des échantillons de ZnO dopés à 1%. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3/AgNO_3/Co(NO_3)_2$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).



*Figure I-13. Photo d'un échantillon dopé à l'étain (2%) après la synthèse. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $SnCl_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit de 30 min, 350°C). Les nanofils de ZnO ont été détruits lors du rinçage avant le recuit.*

D'après la littérature, l'amélioration des résultats de photocatalyse est principalement due à l'augmentation du nombre de lacunes en oxygène dans les mailles des nanofils, lacunes qui servent de piège à électron, diminuant la vitesse de recombinaison des paires électron-trous, et favorisant donc la photocatalyse. Les atomes dopants en surface des nanofils peuvent également servir de piège à électron, et permettent de faciliter le passage des photons dans la bande interdite en créant des niveaux d'énergie intermédiaires dans celle-ci, ce qui permet de réduire l'énergie de bande interdite, comme discuté au paragraphe I-1.

La littérature montre que ces hypothèses sont valables pour le fer<sup>4-6</sup>, l'argent<sup>8,12</sup>, l'étain<sup>15,16</sup> et le cobalt<sup>14,53,54</sup>. Des tests de spectroscopie UV-Visible, ainsi que des mesures de photoluminescence ont été menés afin d'étudier l'effet du dopage sur les défauts et l'énergie de bande interdite des nanofils de ZnO.

Afin de mieux départager l'efficacité des différents dopants entre eux, les constantes cinétiques de la dégradation de l'OM par chacun des dopants ont été calculées, et sont présentées dans le Tableau I-4. Le détail de la méthode utilisée est présenté à l'Annexe 2. Il est possible de remarquer que les échantillons dopés avec 3% de fer et 2% d'argent donnent les constantes cinétiques les plus élevées ( $0,0165 \text{ min}^{-1}$ ), tandis que les dopages au cobalt 1% et 3% donnent les constantes les plus faibles ( $0,0097$  et  $0,0098 \text{ min}^{-1}$ ).

Type de dopage	Constante de vitesse (min <sup>-1</sup> )
ZnO non dopé	0,0068
Fer 1%	0,0112
Fer 2%	0,0132
Fer 3%	0,0165
Argent 1%	0,0109
Argent 2%	0,0165
Argent 3%	0,0139
Cobalt 1%	0,0098
Cobalt 2%	0,0141
Cobalt 3%	0,0097

Tableau I-4. Constantes de vitesse de la photodégradation de l'OM (10 µmol/L) par les échantillons de ZnO dopés au fer, à l'argent et au cobalt. (Synthèse hydrothermale, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, FeCl<sub>3</sub>/AgNO<sub>3</sub>/Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C)

Ces résultats sont cohérents avec les résultats de dégradation présentés plus haut, et confirment que les échantillons les plus efficaces sont les échantillons avec les dopages fer 3%, argent 2% et cobalt 2%. Ils indiquent également que l'efficacité des échantillons ayant un dopage de 2% au fer et de 3% à l'argent est très similaire, et que les échantillons dopés au cobalt possèdent les constantes de dégradation les moins élevées. Les études présentées dans les paragraphes suivants nous permettront de proposer des hypothèses sur les différences de constante cinétique dues aux dopages.

#### I-4-2 Etude morphologique

Les effets des différents dopages sur la taille, le diamètre et la forme des nanofils ont été étudiés, afin de vérifier que ceux-ci n'ont pas été dénaturés par les éléments dopants, et que leur aire volumique est toujours optimale pour la photocatalyse. Les études morphologiques se basent sur les images MEB obtenues, traitées à l'aide du logiciel ImageJ. Les résultats sont présentés dans le Tableau I-5.

Elément dopant	Pourcentage de dopant	Taille des nanofils (nm)	Diamètre des nanofils (nm)	Densité des nanofils (nanofils/ $\mu\text{m}^2$ )
<b>Sans</b>	n/a	1100 $\pm$ 50	85 $\pm$ 5	23 $\pm$ 5
<b>Ag</b>	1%	820 $\pm$ 40	100 $\pm$ 5	24 $\pm$ 5
	2%	740 $\pm$ 40	90 $\pm$ 5	25 $\pm$ 5
	3%	705 $\pm$ 40	100 $\pm$ 5	23 $\pm$ 5
<b>Fe</b>	1%	1010 $\pm$ 50	80 $\pm$ 5	29 $\pm$ 5
	2%	1050 $\pm$ 50	80 $\pm$ 5	29 $\pm$ 5
	3%	1100 $\pm$ 50	80 $\pm$ 5	27 $\pm$ 5
<b>Co</b>	1%	1000 $\pm$ 50	80 $\pm$ 5	41 $\pm$ 5
	2%	1000 $\pm$ 50	80 $\pm$ 5	37 $\pm$ 5
	3%	1050 $\pm$ 50	80 $\pm$ 5	41 $\pm$ 5

Tableau I-5. Morphologie des nanofils dopés au fer, à l'argent et au cobalt. (Synthèse hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $\text{FeCl}_3/\text{AgNO}_3/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

Il est possible de constater deux tendances principales : les dopages au fer et au cobalt ne modifient pas sensiblement la morphologie des nanofils ; tandis que le dopage à l'argent a tendance à donner des nanofils plus gros et moins longs que ceux non dopés. Cela peut être attribué à une différence de rayon atomique : en effet, les rayons atomiques du fer (0,140 nm) et du cobalt (0,135 nm) sont assez proches de celui du zinc (0,135 nm), tandis que celui de l'argent est nettement plus important (0,160 nm). Cela conduit naturellement à une augmentation du diamètre des nanofils dopés à l'argent, ainsi qu'à un ralentissement de leur croissance, et donc, à des nanofils plus petits.

De la même manière que pour les échantillons dopés à l'autoclave, les caractéristiques morphologiques des différents échantillons dopés nous permettent d'estimer les masses de nanofils de ZnO présentes sur les différents échantillons, selon la méthode indiquée à l'Annexe 1. Les résultats obtenus et la concentration équivalente en mg/L sont présentés dans le Tableau I-6.

Élément dopant	Pourcentage de dopant	Masse de nanofils estimée (mg)	Concentration équivalente (mg/L)
<b>Sans</b>	n/a	0,130	4,34
<b>Ag</b>	1%	0,140	4,67
	2%	0,107	3,56
	3%	0,116	3,85
<b>Fe</b>	1%	0,134	4,45
	2%	0,139	4,63
	3%	0,135	4,51
<b>Co</b>	1%	0,187	6,23
	2%	0,169	5,62
	3%	0,196	6,54

Tableau I-6. Estimation de la masse de nanofils présente sur les échantillons dopés (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3/AgNO_3/Co(NO_3)_2$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

Les estimations de la masse de nanofils contenue dans nos échantillons nous permettent de comparer leur efficacité photocatalytique à celle d'échantillons non supportés. Les concentrations massiques de photocatalyseur non supporté sont souvent plus de l'ordre de la centaine de mg ou du gramme que du  $mg^{55-58}$ , ce qui signifie que nos échantillons présentent des masses de photocatalyseur très inférieures à celles que l'on peut trouver dans la littérature, ce qui rend la comparaison difficile. Cependant, Kaur *et al.*<sup>59</sup> ont estimé les constantes de vitesse de dégradation de l'OM à différentes concentrations de ZnO, ce qui peut nous permettre de comparer de manière qualitative l'efficacité de leurs échantillons et celle des nôtres. Ainsi, pour une concentration en photocatalyseur de 250 mg/L, la plus faible qu'ils aient utilisée, la constante de dégradation trouvée par Kaur *et al.*<sup>59</sup> est de  $0,022 \text{ min}^{-1}$ , ce qui est environ 30% plus élevé que la plus haute constante cinétique obtenue avec nos échantillons ( $0,0165 \text{ min}^{-1}$ , voir Tableau I-4). Cela signifie que pour une concentration de photocatalyseur d'un ordre de grandeur 50 fois supérieur à celui obtenu pour nos échantillons, l'augmentation de la constante cinétique est seulement de 30%, prouvant que nos échantillons possèdent une très bonne efficacité photocatalytique, même par rapport à des échantillons non supportés.

A la suite des résultats de photodégradation obtenus précédemment, il est choisi de concentrer les efforts sur le fer et l'argent, qui sont deux des métaux ayant permis d'obtenir les meilleurs résultats, mais également les moins dangereux pour l'environnement par rapport au cobalt, qui est reconnu comme dangereux pour les humains et l'environnement<sup>60</sup>. Le dopage à l'argent permet en outre d'espérer obtenir des nanofils capables d'éliminer les micro-organismes dans l'eau<sup>61</sup>, ce qui serait un plus non négligeable dans le cadre de la dépollution. Cela permet également d'éliminer la problématique de la destruction des nanofils dopés à l'étain.

## I-5 Dopage au fer

### I-5-1 Efficacité sur d'autres colorants

Pour confirmer l'intuition selon laquelle l'OM est le colorant le plus difficile à dégrader à l'aide de nos échantillons, et prouver leur efficacité sur d'autres colorants, des tests sur l'AR 14 et le BM ont également été effectués. Ces tests sont effectués dans les mêmes conditions que ceux avec l'OM, et sont présentés dans les Figure I-14 à Figure I-16.

L'hypothèse selon laquelle l'OM est le composé le plus compliqué à dégrader est bien confirmée pour les trois concentrations en fer testées. Il est cependant possible de voir que les résultats obtenus pour le BM sont assez proches de ceux obtenus avec l'OM. De plus, les différences de cinétique de dégradation entre les colorants semblent diminuer lorsque le taux de dopage augmente.

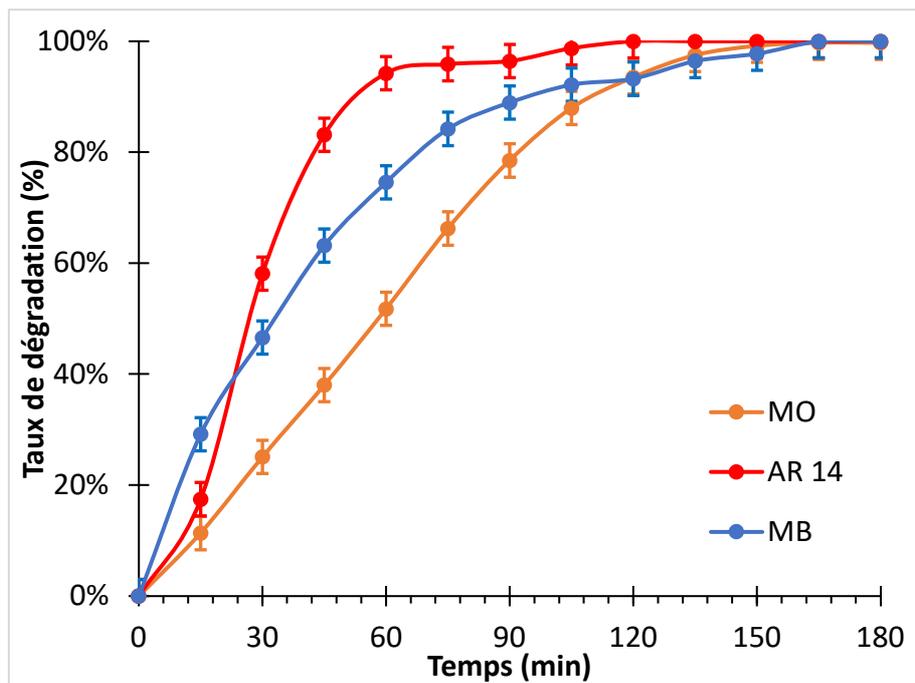


Figure I-14. Photodégradation de trois colorants différents ( $10 \mu\text{M}$ ,  $30 \text{ mL}$ ) par le ZnO dopé au fer (1%). (Synthèse hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à  $75 \text{ mM}$ , HMTA à  $37,5 \text{ mM}$ ,  $\text{FeCl}_3$  à  $7,5 \text{ mM}$ ,  $4 \text{ h}$ ,  $90^\circ\text{C}$ , post-recuit  $30 \text{ min}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ).

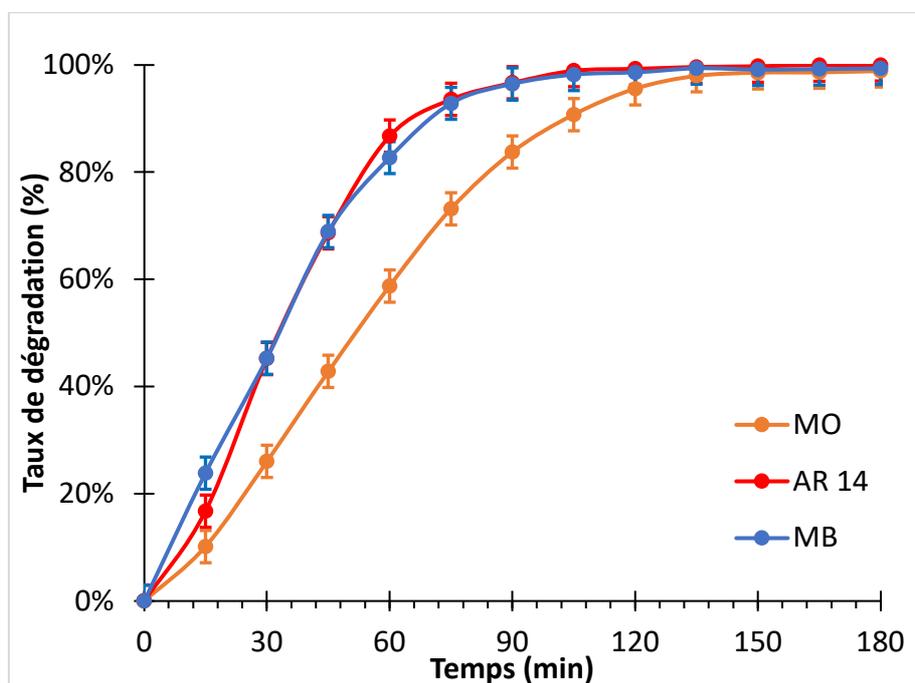


Figure I-15. Photodégradation de trois colorants différents ( $10 \mu\text{M}$ ,  $30 \text{ mL}$ ) par le ZnO dopé au fer (2%). (Synthèse hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à  $75 \text{ mM}$ , HMTA à  $37,5 \text{ mM}$ ,  $\text{FeCl}_3$  à  $7,5 \text{ mM}$ ,  $4 \text{ h}$ ,  $90^\circ\text{C}$ , post-recuit  $30 \text{ min}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ).

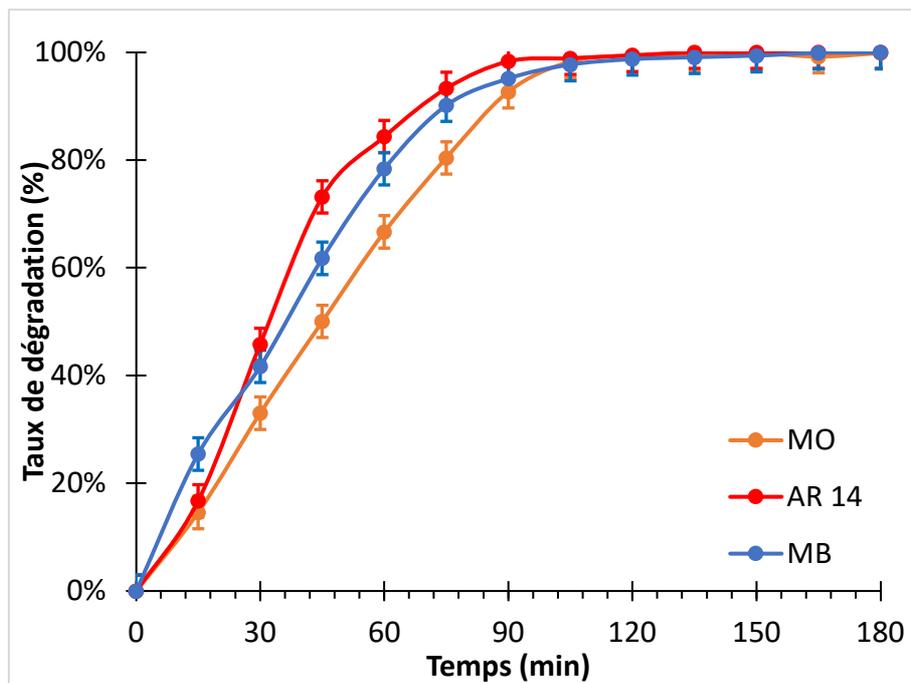


Figure I-16. Photodégradation de trois colorants différents ( $10 \mu\text{M}$ ,  $30 \text{ mL}$ ) par le ZnO dopé au fer (3%). (Synthèse hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à  $75 \text{ mM}$ , HMTA à  $37,5 \text{ mM}$ ,  $\text{FeCl}_3$  à  $7,5 \text{ mM}$ ,  $4 \text{ h}$ ,  $90^\circ\text{C}$ , post-recuit  $30 \text{ min}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ).

Ce rapprochement des cinétique de dégradation des différents colorants peut être dû au fait que les colorants déjà dégradés rapidement par les échantillons non dopés sont finalement peu affectés par l'amélioration de l'efficacité photocatalytique liée au dopage, puisque leur cinétique de dégradation est déjà élevée, tandis que les colorants plus difficiles à dégrader seront plus affectés, puisque leur cinétique de dégradation peut encore être beaucoup améliorée par rapport à leur vitesse de dégradation de base.

Il est également possible que la vitesse de dégradation des colorants dégradés les plus rapidement ne soit plus limitée par la production de paires électron-trous, avec l'augmentation de celles-ci due au dopage, mais finisse par se retrouver limitée par le transfert de masse, ce qui fait que les vitesses de dégradation des différents colorants se rapprochent les unes des autres.

#### I-5-2 Tests de reproductibilité

Une donnée importante pour envisager l'utilisation de nos échantillons pour les applications industrielles est leur faculté à rester efficaces après nombreuses utilisations, que

ce soit avec ou sans traitement intermédiaire. Les échantillons dopés au fer ont donc été testés lors de photocatalyses successives avec et sans recuit intermédiaire, pour déterminer si leur efficacité se maintenait : les échantillons ont d'abord été testés en photocatalyse après leur synthèse (courbe Référence), puis ont juste été rincés avant d'être réutilisés (courbe « 1<sup>er</sup> test sans recuit »), avant d'être réutilisés après un recuit de 30 minutes à 350°C (courbe « 1<sup>er</sup> test avec recuit »), puis à nouveau testés sans recuit (courbe « 2<sup>ème</sup> test sans recuit ») et finalement recuits à nouveau, toujours 30 minutes à 350°C (courbe « 2<sup>ème</sup> test avec recuit »). Les résultats sont regroupés dans les Figure I-17 à Figure I-19 ci-dessous :

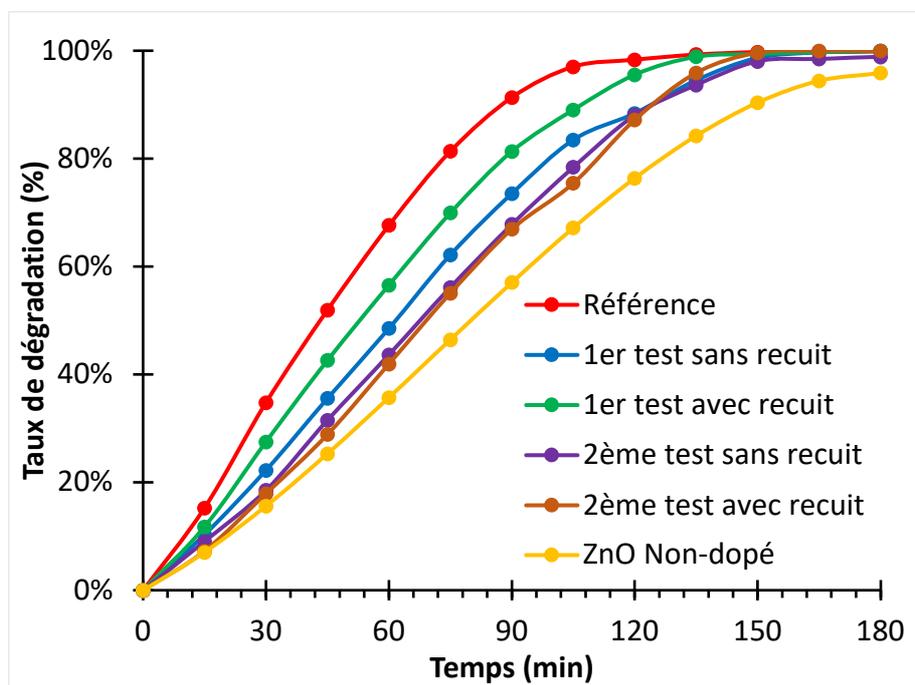


Figure I-17. Test de reproductibilité : ZnO dopé au fer (1%) avec et sans recuit. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

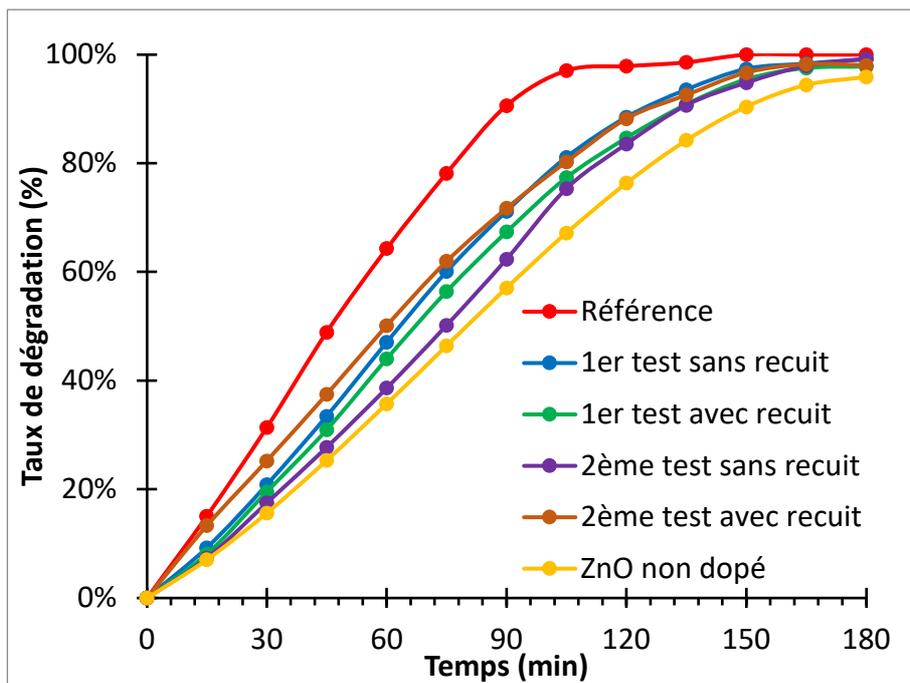


Figure I-18. Test de reproductibilité : ZnO dopé au fer (2%) avec et sans recuit. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

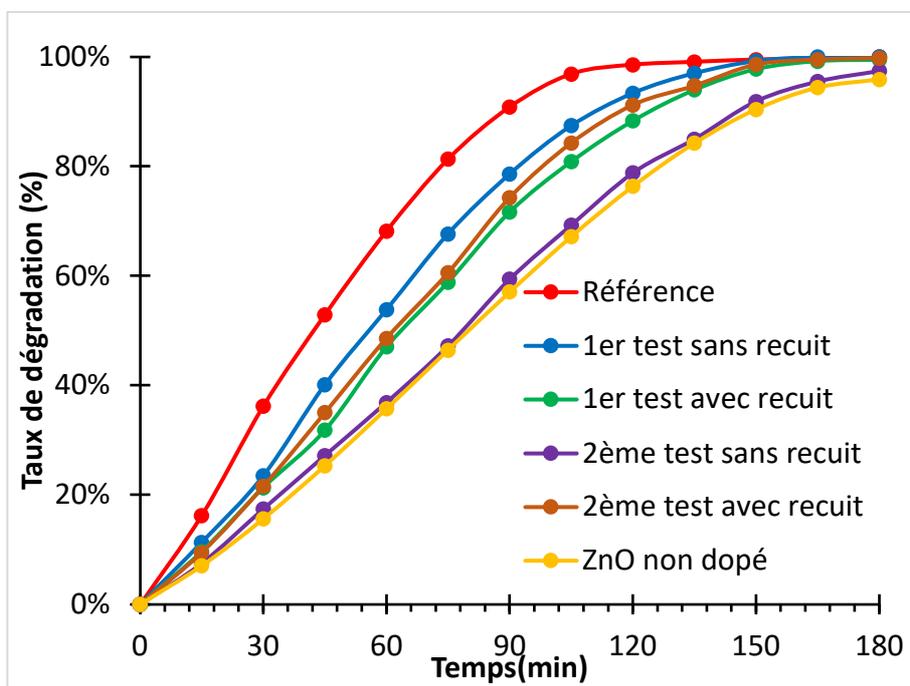


Figure I-19. Test de reproductibilité : ZnO dopé au fer (3%) avec et sans recuit. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

Il ressort des résultats que recuire les échantillons entre les différents tests permet de maintenir l'efficacité de la dégradation finale malgré une légère baisse de cinétique de dégradation, tandis que sans recuit, celle-ci diminue. On constate également que l'efficacité minimale obtenue lors des tests sans recuit reste supérieure à celle du ZnO non dopé. De plus, les dernières expériences tendent à montrer que l'efficacité des échantillons se resserre autour d'une valeur minimale. Des expériences supplémentaires ont été menées sur les mêmes échantillons, en suivant la même logique d'une expérience sans recuit puis une expérience avec recuit (350°C, 30 minutes) afin de déterminer si l'efficacité se maintient dans les mêmes limites, et si elle reste supérieure à celle du ZnO non dopé. Les résultats sont présentés dans les Figure I-20 à Figure I-22.

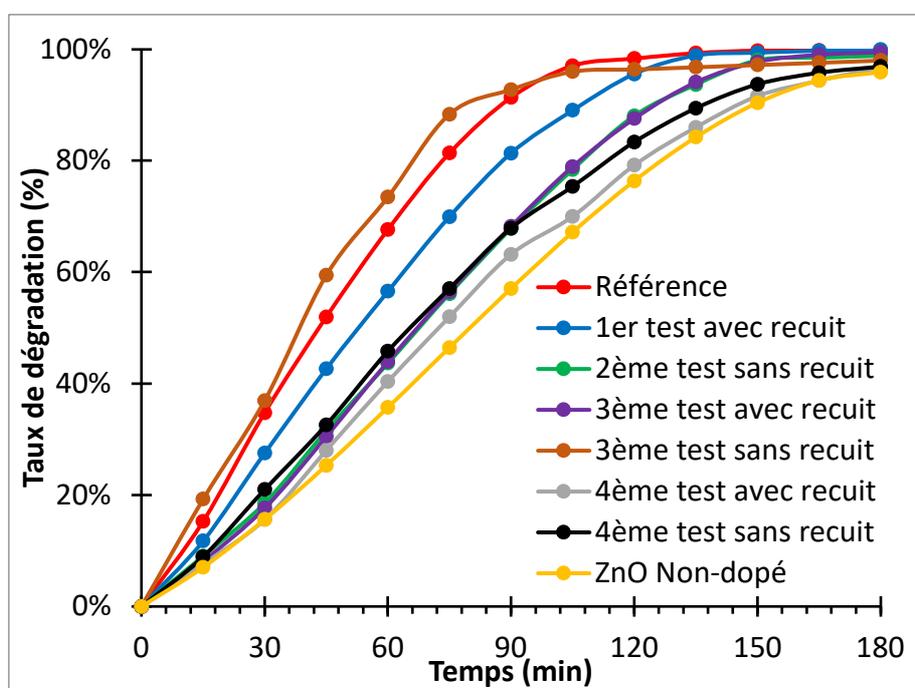


Figure I-20. Test de maintien de l'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO dopés au fer (1%) avec et sans recuit. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

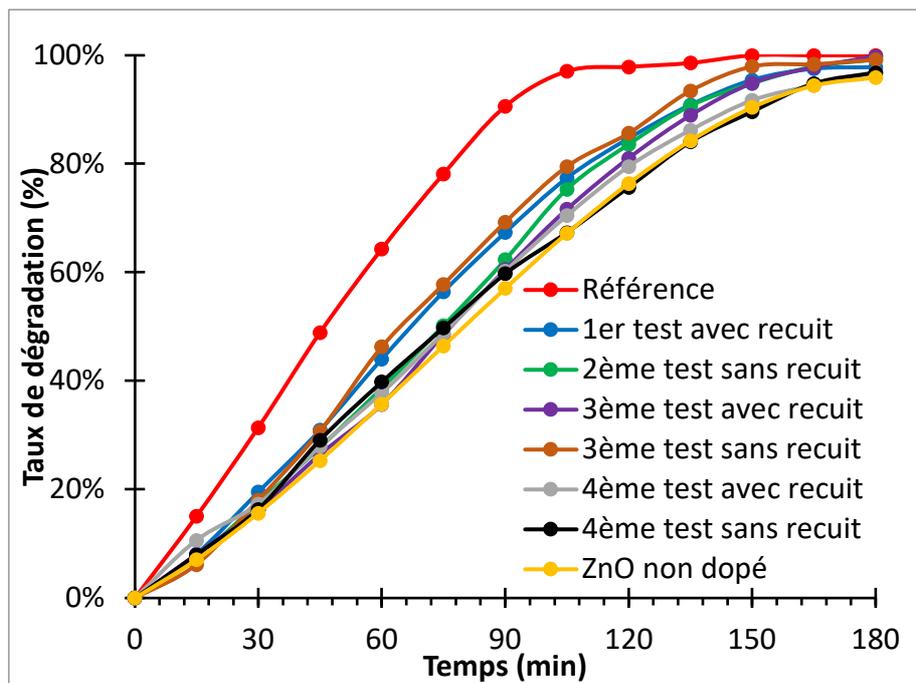


Figure I-21. Test de maintien de l'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO dopés au fer (2%) avec et sans recuit. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

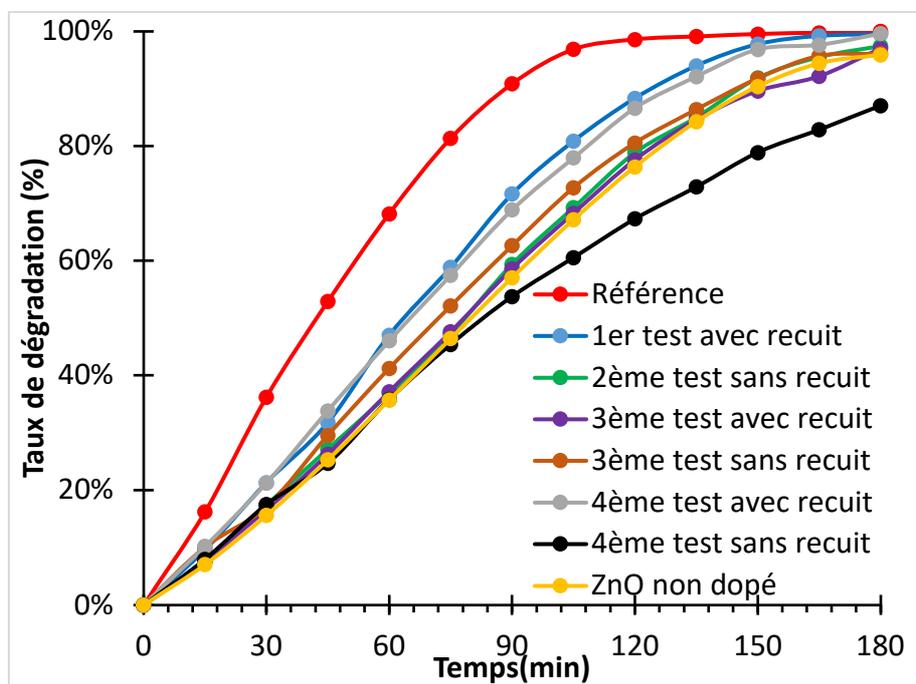


Figure I-22. Test de maintien de l'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO dopé au fer (3%) avec et sans recuit. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

Il ressort de ces expériences que, mis à part la courbe du 3<sup>ème</sup> test sans recuit du ZnO:Fe 1% et la courbe du 4<sup>ème</sup> test sans recuit du ZnO:Fe 3%, les courbes se resserrent effectivement autour de la courbe du ZnO non dopé. Cette tendance semble d'autant plus forte que le dopage est élevé.

Le dopage au fer est connu pour avoir un effet néfaste sur la cristallinité du ZnO<sup>4</sup>. Cependant, plusieurs publications semblent indiquer que le recuit permet d'améliorer la cristallinité des nanofils de ZnO, en diminuant une partie des défauts structurels présents dans leur structure<sup>62,63</sup>, ce qui améliore leur efficacité photocatalytique. Ainsi, il semblerait que la photocatalyse provoque une diminution de la qualité cristalline des nanofils, ce qui diminuerait leur efficacité photocatalytique, effet d'autant plus important que le dopage au fer est important, et donc que la cristallinité des nanofils est déjà plus faible. Le recuit, en améliorant la qualité cristalline des nanofils, permettrait alors de maintenir l'efficacité photocatalytique des nanofils.

### I-5-3 Caractérisation

Pour mesurer quel effet prédomine dans l'augmentation de l'effet photocatalytique des échantillons dopés au fer entre l'augmentation du nombre de défauts dans les nanostructures et la diminution de l'énergie de bande interdite, ceux-ci ont été testés en spectroscopie UV-Visible, et en photoluminescence (PL) à température ambiante.

Le Tableau I-7 résume les valeurs de l'énergie de bande interdite calculées en utilisant le modèle de Tauc-Lorentz<sup>64,65</sup> à partir des mesures d'absorption UV-Visible effectuées sur les échantillons.

On constate que plus la concentration en élément dopant est forte, moins l'énergie de bande interdite est grande. Cette diminution est attribuée à la création de niveaux d'énergie intermédiaire dans la bande interdite<sup>1,28</sup>, notamment suite aux interactions des orbitales *sp-d* du ZnO et de l'orbitale *d* du fer<sup>3,6,10</sup>, qui facilite le passage des électrons, et donc diminue la valeur effective de la bande interdite, selon le principe illustré en Figure I-1. Cela montre que l'augmentation de l'efficacité photocatalytique des échantillons dopés au fer est notamment due à l'augmentation de la quantité de photons absorbée.

Dopage	Energie de bande interdite mesurée (eV)
ZnO pur	3,21
ZnO:Fe 1%	3,15
ZnO:Fe 2%	3,05
ZnO:Fe 3%	3,00

Tableau I-7. Energie de bande interdite des échantillons non-dopés et dopés au fer. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

La Figure I-23 présente les spectres PL obtenus à température ambiante sur les différents échantillons de ZnO dopé au fer, qui ont été normalisés sur le premier pic du ZnO non dopé (le pic vers 375 nm), ce qui signifie que les valeurs des points des spectres dopés ont été multipliées par un coefficient correctif afin que la valeur du premier pic du spectre soit la même que celle du premier pic du ZnO non dopé. Ce premier pic est principalement attribué à la recombinaison des excitons au niveau de la bande interdite du ZnO<sup>3</sup>. Le second pic (à partir de 500 nm) représente de manière générale la quantité de défauts (lacunes, atomes interstitiels...) présents dans la microstructure des nanofils. Les spectres de photoluminescence bruts sont présentés à l'Annexe 3.

Les spectres PL du ZnO dopé au fer montrent bien que la quantité de défaut augmente avec la quantité de dopant introduite. Si l'écart entre le dopage à 1% et celui à 2% n'est pas très large, la différence de hauteur avec le second pic à 3% est assez nette. Cela semble appuyer l'hypothèse selon laquelle un échantillon est plus efficace en photocatalyse s'il présente plus de défauts. Une étude plus approfondie des résultats obtenus en photoluminescence est présentée au paragraphe I-7.

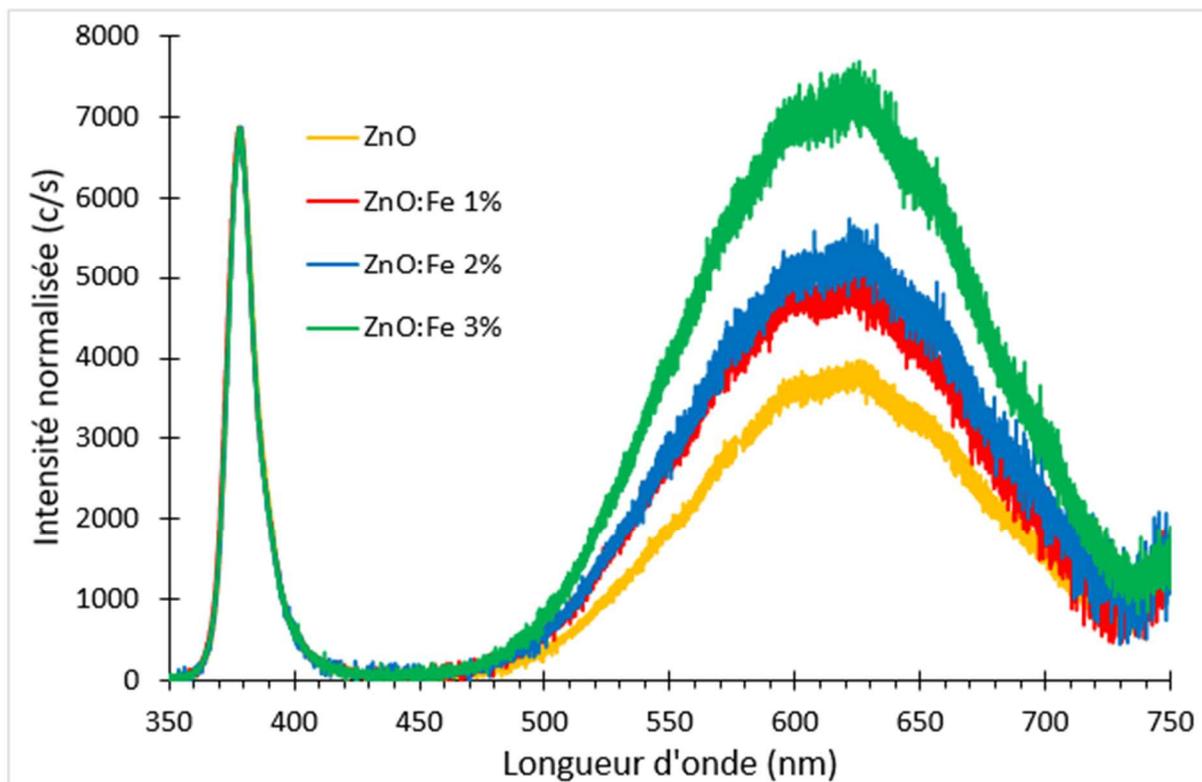


Figure I-23. Spectres PL à température ambiante obtenus sur les différents échantillons de ZnO dopé au fer, normalisés sur le spectre du ZnO non-dopé. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

## I-6 Dopage à l'argent

### I-6-1 Efficacité sur d'autres colorants

Les tests d'efficacité sur les trois colorants organiques utilisés ici ont également été effectués sur les nanofils de ZnO dopés à l'argent, toujours pour confirmer que l'OM est bien le plus compliqué à dégrader, et que les échantillons sont également efficaces sur d'autres colorants. Les résultats de photocatalyse sont présentés dans les Figure I-24 à Figure I-26.

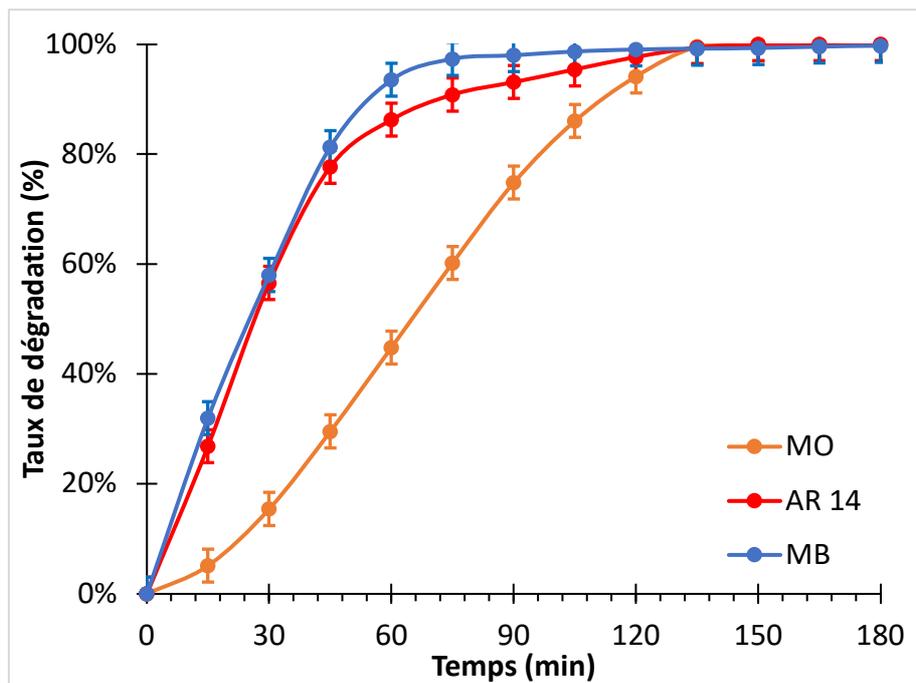


Figure I-24. Photodégradation de trois colorants différents par les nanofils de ZnO dopés à l'argent (1%). (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $AgNO_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

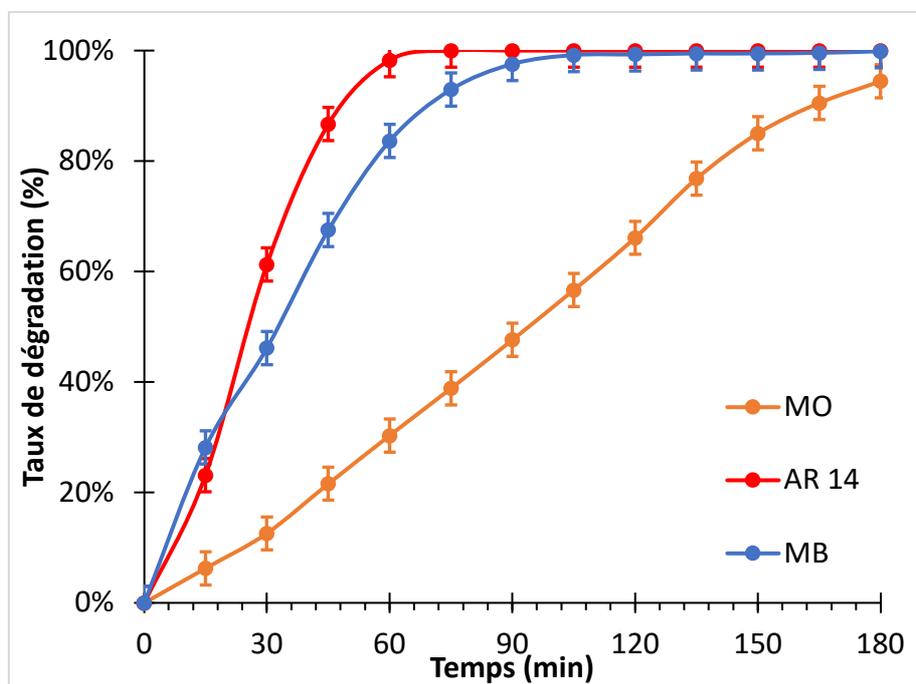


Figure I-25. Photodégradation de trois colorants différents par les nanofils de ZnO dopés à l'argent (2%). (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $AgNO_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

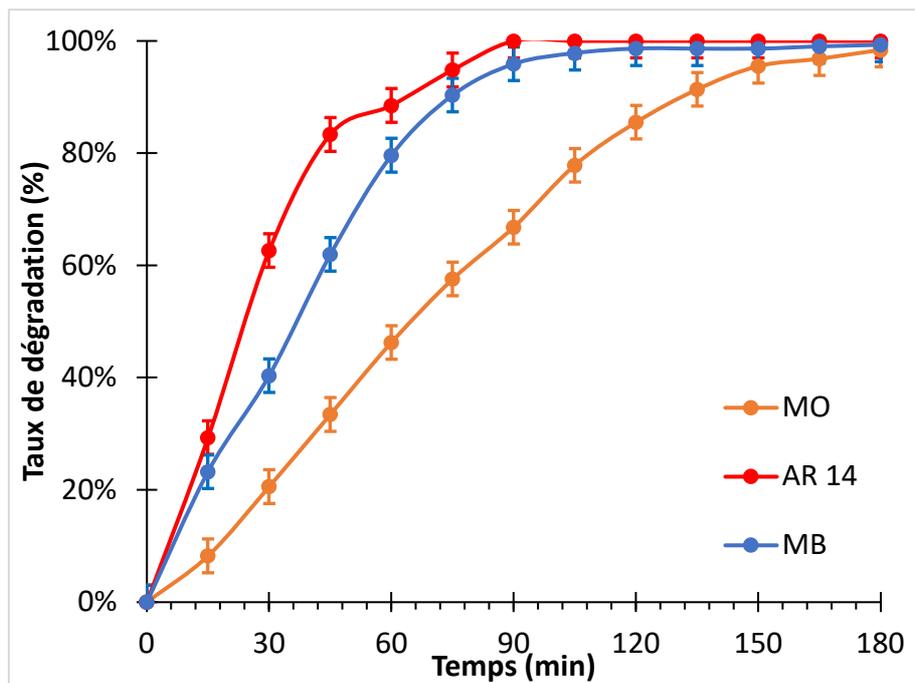


Figure I-26. Photodégradation de trois colorants différents par les nanofils de ZnO et dopés à l'argent (3%). (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $AgNO_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

De même que pour le fer, les résultats indiquent que le colorant le plus difficile à dégrader est l'OM. L'échantillon dopé à 1% semble plus efficace pour dégrader le bleu de méthylène que l'AR 14, ce qui est surprenant, mais les résultats étant assez proches, il est possible que cela vienne de problèmes de mesure. Contrairement au fer, il ne semble pas que les courbes de dégradation se resserrent avec l'augmentation du taux de dopage.

#### I-6-2 Tests de reproductibilité

De la même manière que pour le fer, des tests de reproductibilité ont été effectués sur nos nanofils de ZnO dopés à l'argent. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figure I-27 à Figure I-29.

Les échantillons ont d'abord été testés après leur synthèse par méthode hydrothermale (courbe « Référence »), ils ont ensuite été recuits à 350°C pendant 30 minutes avant d'être testés à nouveau (courbe « 1<sup>er</sup> test avec recuit »), puis recuits à nouveau dans les mêmes conditions (courbe « 2<sup>ème</sup> test avec recuit »), avant d'être testés, cette fois sans aucun recuit, deux fois successives (courbes « 1<sup>er</sup> test sans recuit » et « 2<sup>ème</sup> test sans recuit ».)

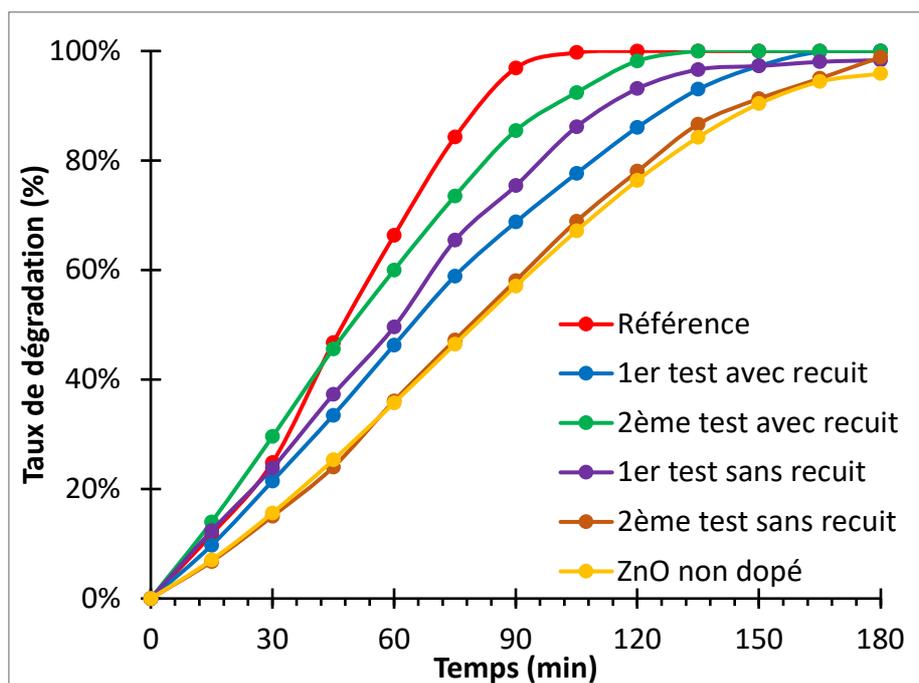


Figure I-27. Test de reproductibilité : ZnO dopé à l'argent (1%) avec et sans recuit. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $AgNO_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

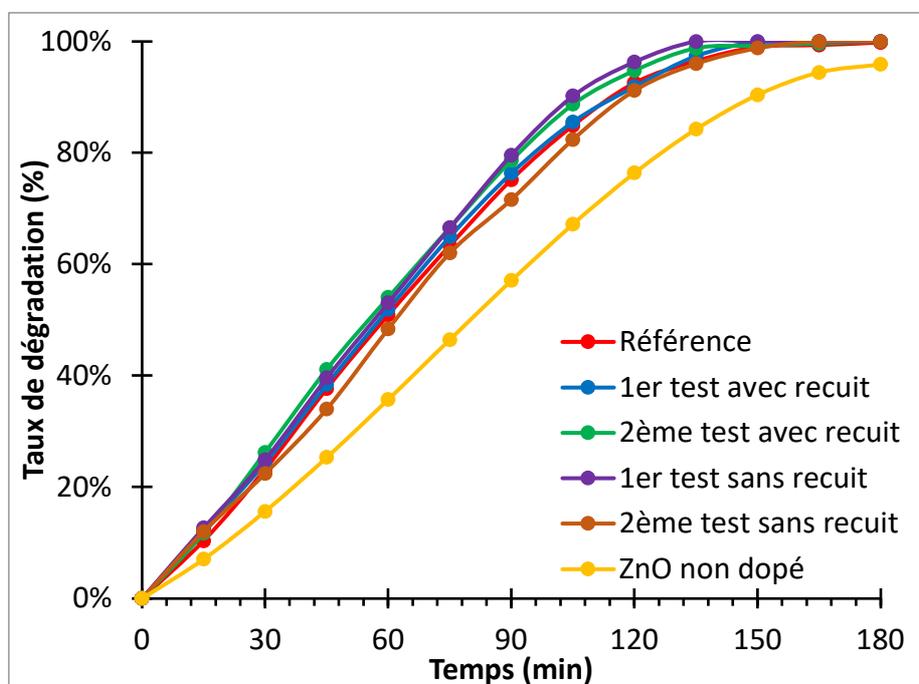


Figure I-28. Test de reproductibilité : ZnO dopé à l'argent (2%) avec et sans recuit. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $AgNO_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

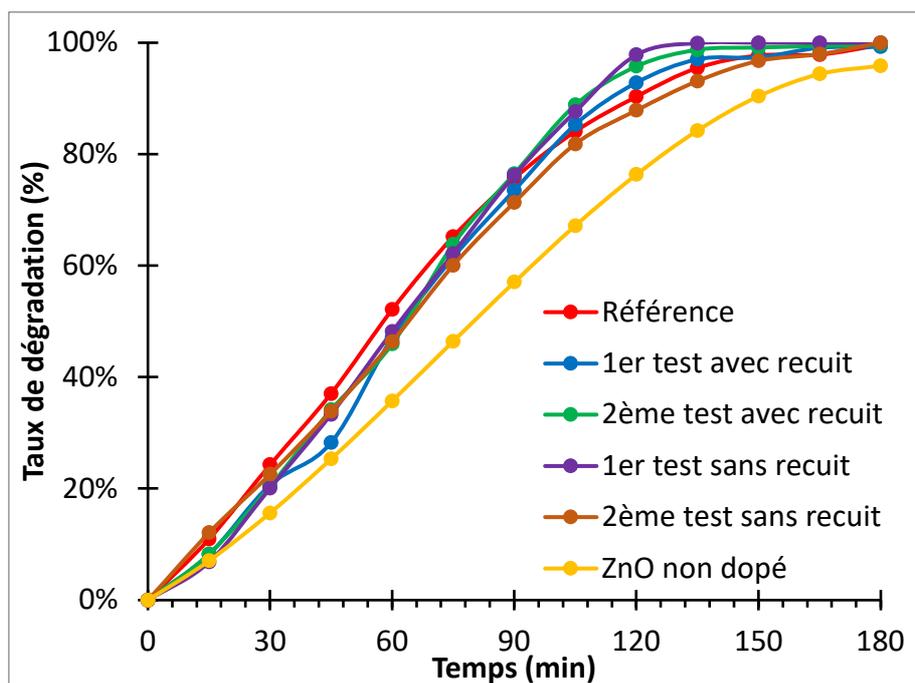


Figure I-29. Test de reproductibilité : ZnO dopé à l'argent (3%), avec et sans recuit. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $AgNO_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

On remarque que, à part pour les échantillons dopés à 1%, les courbes de dégradation sont très proches les unes des autres, même sans recuit. De même, l'efficacité des échantillons est toujours supérieure à celle du ZnO non dopé, sauf pour la dernière série des échantillons dopés à 1%. Cependant, la dernière courbe de chaque série est toujours la plus proche de la courbe du ZnO non-dopé, ce qui semble indiquer que l'efficacité des échantillons est en train de diminuer après deux expériences sans recuit intermédiaire.

La diminution de l'efficacité en l'absence de recuit avait déjà été observée pour les échantillons dopés au fer. Cependant, la baisse de l'efficacité en l'absence de recuit semble plus faible que dans le cas du fer. Il est possible que les facteurs permettant l'augmentation de l'efficacité photocatalytique des échantillons dopés à l'argent ne soient pas les mêmes que ceux des échantillons dopés au fer, ce qui rendrait les échantillons dopés à l'argent moins sensibles à des utilisations successives. L'étude des défauts des nanofils de ZnO dopés à l'argent présentée dans le paragraphe suivant et dans le paragraphe I-7 pourra nous apporter un meilleur éclairage sur les raisons qui font que les nanofils de ZnO dopés à l'argent sont moins sensibles aux utilisations successives que ceux dopés au fer.

Comme pour les échantillons dopés au fer, les échantillons dopés à l'argent ont été testés en spectroscopie UV-Visible et en PL, afin de mesurer les écarts d'énergie de bande interdite, et l'augmentation du nombre de défauts dans la microstructure des nanofils de ZnO. L'énergie de bande interdite est calculée à partir des mesures d'absorption UV-Visible en utilisant le modèle de Tauc-Lorentz<sup>64,65</sup>, et les résultats sont présentés dans le Tableau I-8.

Dopage	Energie de bande interdite mesurée (eV)
ZnO pur	3,21
ZnO:Ag 1%	3,18
ZnO:Ag 2%	3,15
ZnO:Ag 3%	3,11

Tableau I-8. Energie de bande interdite des échantillons dopés à l'argent. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $AgNO_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

Tout comme pour les échantillons dopés au fer, les échantillons dopés à l'argent présentent une réduction de l'énergie de bande interdite par rapport aux échantillons non dopés. Cette réduction est attribuée soit à la création de niveaux d'énergie intermédiaire dans la bande interdite<sup>8,28</sup>, de la même façon que pour le fer, soit à un effet de barrière de Schottky<sup>8</sup> causé par les liaisons Zn-Ag<sup>12</sup>, soit à l'augmentation de l'absorbance des photos liée à l'effet de résonance des plasmons de surface<sup>9,10</sup>. Cependant, la diminution est moins grande par rapport aux échantillons dopés au fer, pour des taux de dopage similaire, pour des propriétés photocatalytiques similaires, ce qui implique que la diminution de l'énergie de bande interdite n'est pas la seule explication de l'augmentation de l'efficacité photocatalytique des échantillons dopés à l'argent.

Afin d'obtenir plus d'informations sur les défauts présents dans la structure des nanofils de ZnO dopés à l'argent qui pourraient participer à l'efficacité photocatalytique, comme les lacunes en oxygène, des spectres de photoluminescence ont été effectués. Les

résultats des spectres PL normalisés sur le premier pic du ZnO non-dopé sont donnés dans la Figure I-30. Les spectres bruts sont disponibles à l'Annexe 3.

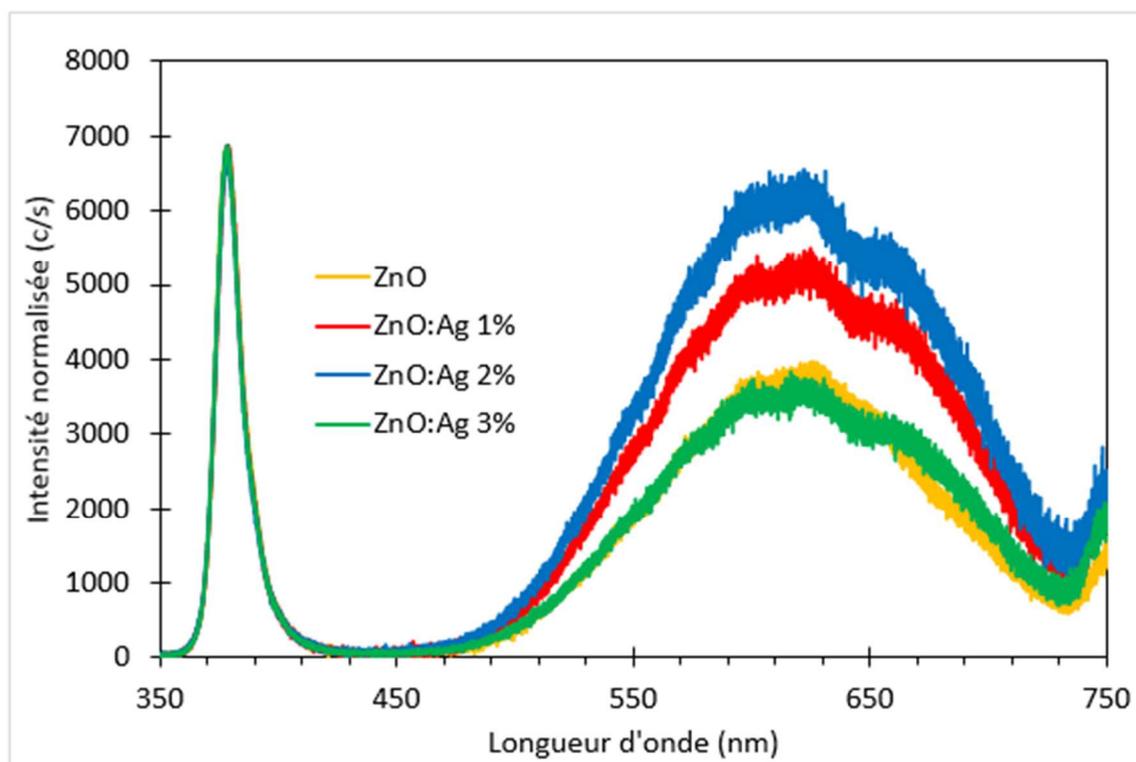


Figure I-30. Spectres PL à température ambiante des nanofils de ZnO dopés à l'argent, normalisés sur le spectre du ZnO non dopé (Synthèse hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $\text{AgNO}_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

Le spectre PL du ZnO dopé à l'argent est assez particulier. Il indique que la quantité de défauts présente dans les échantillons augmente entre le ZnO pur et celui dopé à 1%, puis entre le ZnO dopé à 1% et celui dopé à 2%, mais redescend pour le ZnO dopé à 3%. Cela est cohérent avec le fait que les échantillons dopés à 2% sont les plus efficaces : puisqu'ils présentent plus de défauts, qui peuvent servir de pièges à électrons, la vitesse de recombinaison des paires électron-trous à leur surface diminue plus que pour les autres échantillons dopés à l'argent, et ils sont ainsi plus efficaces.

Les résultats de photocatalyse indiquent cependant que si l'échantillon dopé à 3% est moins efficace que celui à 2%, il est toujours plus efficace que celui à 1%. Il est possible que cela soit dû au fait que les atomes d'argent s'accumulent plutôt en surface des nanofils de ZnO, modifiant donc peu leur défaut, mais participant tout de même à l'efficacité

photocatalytique. Ainsi, l'augmentation de défaut des échantillons dopés à 1% d'argent serait la cause de leur augmentation d'efficacité, tandis que la meilleure efficacité photocatalytique des échantillons dopés avec 3% d'argent leur proviendrait moins des défauts induits par l'argent dans la structure des nanofils, mais plus des atomes d'argent présent en surface de ceux-ci.

Afin d'étudier les hypothèses précédentes, une étude plus approfondie des résultats obtenus en photoluminescence est présentée dans le paragraphe I-7.

## I-7 Investigations sur la structure des échantillons dopés

Comme discuté précédemment à propos des résultats obtenus en spectroscopie de photoluminescence, la présence ou non de défauts dans la microstructure des nanofils de ZnO et l'organisation des atomes dopants dans cette structure ont un impact direct sur le taux de recombinaison des paires électron-trous, en créant plus ou moins de sites de recombinaison, et donc sur l'efficacité photocatalytique. De plus, la valence des atomes dopant influence également l'effet du dopage sur l'énergie de bande interdite. Enfin, il est aussi possible que les éléments dopants ne soient pas dopés directement dans la microstructure des nanofils, mais présents sous la forme d'une phase secondaire, qui peut perturber les réactions de photocatalyse. Quelques éléments sur la structure des échantillons dopés avec nos deux métaux de prédilection sont donc donnés ci-dessous.

### I-7-1 Echantillons dopés au fer

De manière générale, le dopage au fer est connu pour avoir un effet délétère sur la cristallinité des nanostructures de ZnO<sup>66</sup>. Ces défauts structuraux peuvent ensuite réagir avec les paires électron-trous<sup>3</sup>. Leur effet peut cependant être double sur la photocatalyse : certains défauts peuvent agir comme des pièges à électrons, diminuant la disponibilité de ceux-ci pour la recombinaison, et donc, augmentant l'efficacité photocatalytique<sup>2,5</sup>, tandis que d'autres servent en fait de sites de recombinaison, et ont l'effet inverse.

Etudier le degré d'oxydation des éléments dopants permet de mieux comprendre comment ils s'insèrent dans la microstructure des échantillons. Pour le fer, la littérature<sup>67-71</sup> indique qu'il est principalement présent sous la forme d'ions Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup>. Ces atomes dopants

sont surtout présents dans les nanostructures sous la forme d'ions substitués aux ions Zn<sup>68,70</sup>. Il est à noter que les ions dopants sont parfois tenus responsables de la diminution de lacunes en oxygène, ainsi que de la quantité d'oxygène interstitiel<sup>67</sup>, ce qui tendrait à indiquer que l'on peut également trouver des ions Fe interstitiels.

Il est enfin à noter que le dopage au fer peut conduire à l'apparition de phases secondaires dans les nanostructures. Ces phases secondaires sont principalement des phases de structure spinelle, composées d'oxydes métalliques, dont la quantité augmente avec la quantité de fer introduite dans les nanostructures<sup>72</sup>. Les phases secondaires les plus répandues sont des phases d'oxydes de fer de formule Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>72</sup> ou des phases hybrides composées de zinc et d'oxyde de fer, de formule ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>67,73</sup>. Cette dernière phase n'a été détectée que pour des dopages égaux ou supérieurs à 5%<sup>67,73</sup>, mais ne serait pas détectable en XPS<sup>72</sup>. Il est à noter que les publications citées n'ont pas effectué de dopage à une valeur inférieure à 5% molaire.

Les spectres PL effectués sur nos échantillons semblent indiquer que la quantité de défauts dans nos échantillons augmente avec la quantité d'ions dopants introduite. Cela est cohérent avec le fait que la structure cristalline est de moins bonne qualité quand on introduit des ions fer dans les échantillons. Dans tous les cas, les défauts introduits ne semblent pas avoir d'effet négatif sur l'efficacité photocatalytique des échantillons, puisque ceux-ci sont plus efficaces que le ZnO non-dopé. Il est donc raisonnable de penser que le rôle prédominant de ces défauts est celui de piège à électrons.

## I-7-2 Décomposition des spectres PL des échantillons dopés au fer

Les spectres de photoluminescence des échantillons dopés au fer peuvent nous apporter de nombreuses informations sur la composition des nanostructures. Pour cela, il faut décomposer les spectres généraux obtenus en les courbes qui les composent. Ces courbes peuvent alors être attribuées à des défauts particuliers dans la structure, ce qui permet de déterminer où vont se placer les atomes dans les échantillons, ainsi que de savoir quels sont les sites de recombinaison ou les pièges à électrons les plus présents.

Il faut cependant faire attention au fait que certains pics ont une origine controversée, et que les interprétations qui peuvent être apportées sont sujettes à caution, un pic pouvant

être dû à plusieurs défauts différents<sup>74</sup>. De plus, les limites de la méthode de décomposition utilisée font que les résultats présentés sont à considérer avec précaution.

Le pic des défauts d'un échantillon de ZnO, situé dans le visible, peut être décomposé en trois courbes gaussiennes différentes : une première ayant un centre aux alentours de 550 nm (G1), parfois appelée « émission verte » ou « bande verte », une seconde avec un centre aux alentours de 610 nm (G2), qui est parfois qualifiée d'« émission jaune » ou « émission orange », et une dernière ayant son centre vers 670 nm (G3), nommée, elle, « émission rouge ». La Figure I-31 montre la décomposition du pic des défauts des nanofils de ZnO dopés au fer et non dopé.

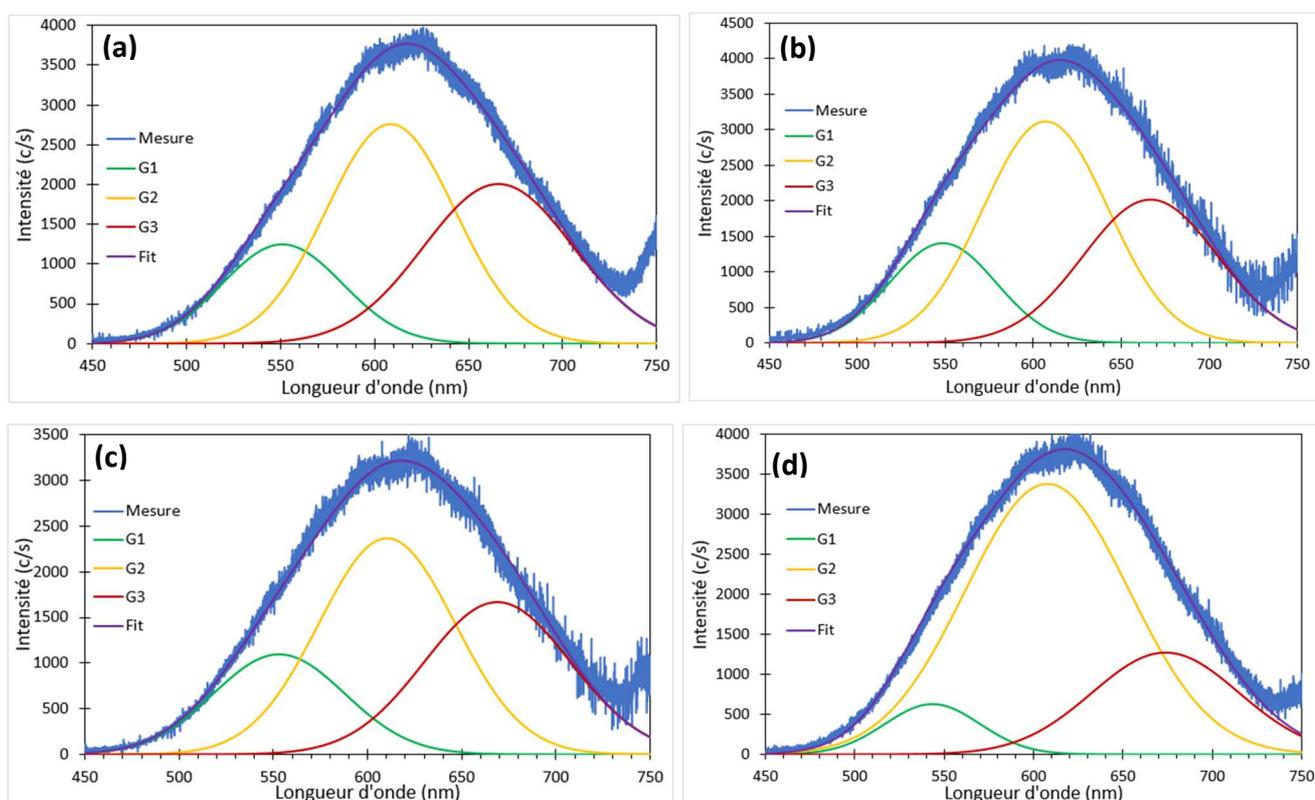


Figure I-31. Décomposition des pics des défauts des Spectres PL des échantillons de ZnO non dopé (a), dopé à 1% (b), 2% (c) et 3% (d) de Fer. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

On remarque que les trois spectres peuvent être décomposés en utilisant les gaussiennes présentées plus haut, ce qui signifie que nous devrions retrouver les mêmes types de défauts dans les trois types d'échantillon.

Les spectres des échantillons non dopés, dopés à 1% de fer et dopés à 2 % de fer sont très proches les uns des autres. On peut remarquer cependant une très légère augmentation de G2 pour les échantillons dopés, ainsi qu'une très légère diminution de G3 pour les échantillons dopés à 1% de fer, G3 revenant à une valeur proche de celle des échantillons non dopés pour les échantillons dopés à 2% de fer.

L'évolution la plus flagrante se fait sur la décomposition des échantillons dopés à 3% de fer : on constate une très forte augmentation de G2, tandis que G1 et G3 diminuent drastiquement.

Il semble ainsi que le dopage au fer à 1% ou 2% n'ait que peu d'effet sur les défauts structurels des nanofils de ZnO, tandis que le dopage à 3% modifie plus en profondeur la nature des défauts, avec la forte augmentation de G2. La courbe G2 peut être attribuée aux lacunes en oxygènes ionisées ( $V_{O}^{\bullet\bullet}$ ), ou aux oxygènes interstitiels<sup>3</sup>. L'augmentation de la quantité d'ions  $Fe^{3+}$  se substituant aux ions  $Zn^{2+}$  dans la maille des nanostructures provoque des distorsions de celle-ci, d'autant plus importante que la quantité de fer substituée est importante, cela étant dû au fait que le rayon atomique du fer est légèrement plus grand que celui du zinc (0,140 nm pour le fer contre 0,135 nm pour le zinc). Un second effet de cette substitution est un déséquilibre des charges, qui pourrait être compensé par l'ionisation des lacunes en oxygène, conduisant à l'augmentation de la quantité de ce type de défaut. Les lacunes en oxygènes ionisées étant des lacunes en oxygène qui ont capté un électron, leur effet de piège à électron diminue la vitesse de recombinaison des paires électron-trous, ce qui expliquerait en partie l'augmentation de l'efficacité photocatalytique démontrée au paragraphe I-5.

La diminution de la courbe G1, qui est notamment attribuée aux lacunes en zinc<sup>3</sup>, peut être attribuée au fait que celles-ci vont être occupées par des atomes de fer, cet effet étant d'autant plus important que le dopage est fort.

Finalement, la courbe G3 peut être attribuée aux Zinc interstitiels, qui peuvent être remplacés par les oxygènes interstitiels, qui peuvent également être en partie responsables de l'augmentation de la courbe G2.

Ainsi, le dopage au fer semble avoir pour effet principal d'augmenter la quantité de lacunes en oxygène ionisées, renforçant leur rôle de piège à électrons par le déséquilibre dans

les charges qu'il induit, ce qui conduit à l'augmentation de l'efficacité photocatalytique des échantillons dopés par rapport aux échantillons non dopés.

### I-7-3 Echantillons dopés à l'argent

L'évolution de l'efficacité photocatalytique des échantillons dopés à l'argent peut être expliquée par l'étude de sa structure. En effet, si plusieurs publications s'accordent sur le fait que les ions  $\text{Ag}^+$  peuvent se substituer aux ions  $\text{Zn}^{2+}$  voir aux ions  $\text{O}^{2-}$  dans la structure des nanoparticules<sup>8,9,75,76</sup>, certaines de ces publications<sup>8,76</sup> et de nombreuses autres<sup>77-80</sup> s'accordent sur le fait que l'argent a tendance à rester sous forme métallique, et à former des amas en surface des nanostructures, effet d'autant plus grand que le dopant est déposé sur les nanoparticules plutôt qu'intégré directement dans leur structure, et lorsque la quantité en argent augmente. Ces amas créent une phase secondaire de type cubique faces centrées, tandis que la structure Wurtzite des nanostructures de ZnO n'est pas modifiée.

L'existence d'une quantité optimale en argent pour le dopage viendrait donc du fait que, à faible taux de dopage, les amas d'atomes d'argent en surface servent de pièges à électron et inhibent la recombinaison des paires électron-trou, mais à taux de dopage trop élevé, les amas prennent une place trop importante sur la surface des nanostructures de ZnO, empêchant une bonne adsorption des polluants et diminuant la quantité de photons pouvant être absorbée<sup>10,28</sup>, diminuant ainsi l'efficacité photocatalytique des échantillons. De plus, à trop forte dose, les atomes d'argent peuvent également servir de sites de recombinaison des paires électron-trou, ayant ainsi l'effet inverse de celui désiré<sup>77</sup>.

La faible quantité d'ions argent qui se substituent aux ions zinc dans la structure vient probablement de la grande différence de rayon atomique entre le zinc (0,135 nm) et l'argent (0,160 nm), qui favorise l'accumulation de l'argent en surface plutôt que son intégration dans la structure, même s'il est possible que l'argent se place dans les interstices de la structure du ZnO<sup>75</sup>.

### I-7-4 Décomposition des spectres PL des échantillons dopés à l'argent

La décomposition des spectres de photoluminescence des échantillons dopés à l'argent a été effectuée dans les mêmes conditions que celles pour les échantillons dopés au

fer. Les différentes courbes de décomposition seront attribuées aux mêmes types de défauts, puisque la structure de base des échantillons est sensiblement la même que celle des échantillons dopés au fer. Les décompositions des spectres des défauts des échantillons dopés et non-dopés sont présentées en Figure I-32.

Les spectres des différents échantillons de nanofils peuvent être décomposés en utilisant les trois gaussiennes présentées plus haut. Nous devrions donc retrouver les mêmes types de défaut à nouveau.

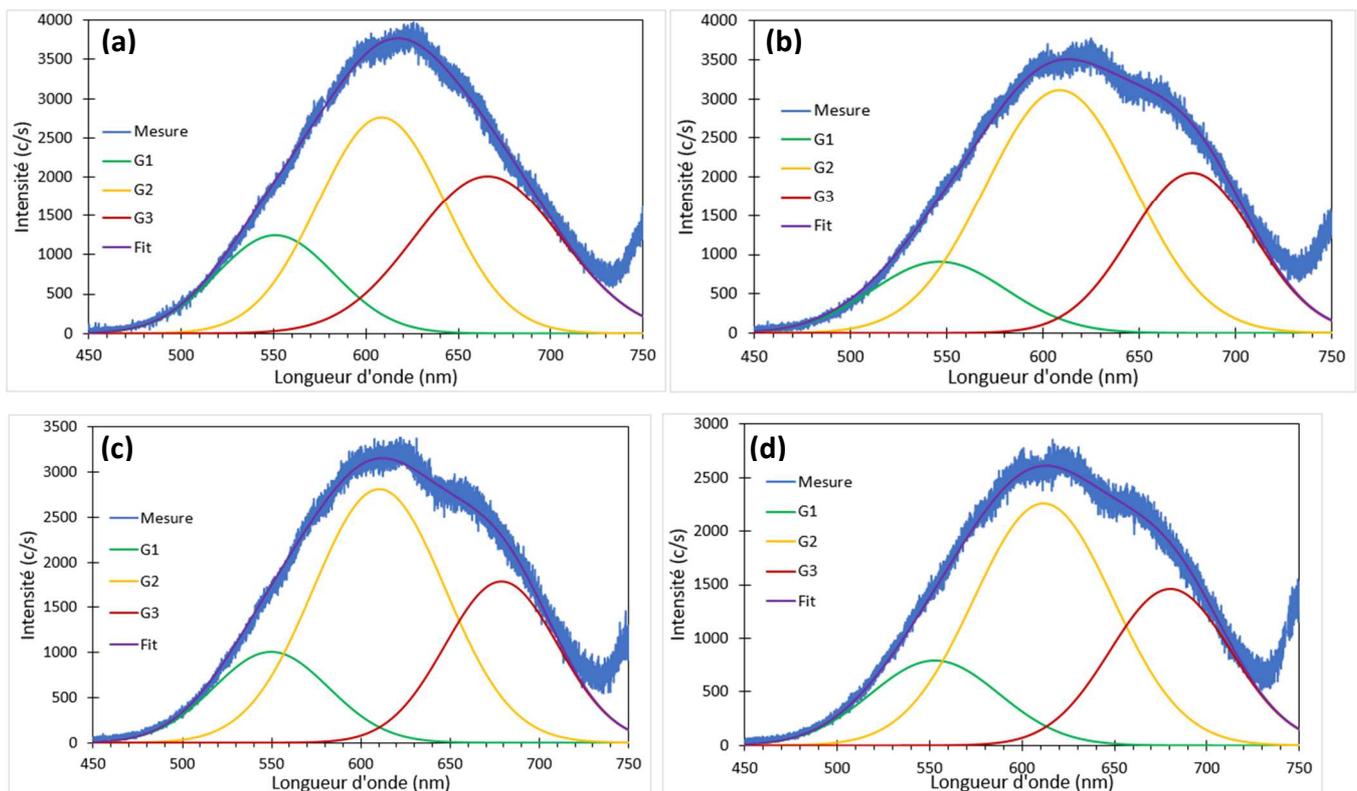


Figure I-32. Décomposition des pics des défauts des Spectres PL des échantillons de ZnO non-dopé (a), dopé à 1% (b), 2% (c) et 3% (d) d'Argent. (Synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $AgNO_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

Les spectres des échantillons dopés sont très proches du spectre des échantillons non dopés. La principale différence est que l'on peut remarquer un « red-shift » de G3, qui se voit dans l'élargissement et la déformation du pic général des défauts des échantillons dopés à l'argent. On peut également remarquer une augmentation de l'intensité de G2, qui apparaît

dès le dopage à 1% d'argent, et qui conserve une intensité quasi identique pour les différents dopages.

G3 peut être attribuée aux oxygènes de surface<sup>3</sup>. Le fort diamètre des ions Ag<sup>+</sup> (0,160 nm) par rapport aux ions Zn<sup>2+</sup> (0,135 nm) implique que l'insertion des ions argent dans la structure se fait plus difficilement par substitution que par insertion, et que ceux-ci ont tendance à s'accumuler en surface des nanostructures de ZnO quand le taux de dopage dépasse 0,5%<sup>28</sup>. Il est donc possible que le « red-shift » de G3 soit dû au remplacement des atomes d'oxygène de surface par des atomes d'argent.

L'augmentation d'intensité de G2, qui peut être attribuée aux oxygènes interstitiels, est probablement due à l'élargissement de la maille des nanofils de ZnO suite à la substitution des ions Zn<sup>2+</sup> par des ions Ag<sup>+</sup>, ce qui facilite l'insertion d'atomes d'oxygène dans les interstices des mailles.

Le dopage à l'argent semble moins modifier les différents types de défauts présents dans les nanofils de ZnO que le dopage au fer. Il est possible de supposer que cela vient de la difficulté pour les ions Ag<sup>+</sup> à s'insérer dans la maille des nanofils, ce qui signifie que ceux-ci vont s'accumuler en surface, et donc avoir un effet limité sur les défauts intrinsèques à la structure de ZnO. La présence d'ions Ag<sup>+</sup> en surface des nanofils de ZnO dopés pourrait également expliquer pourquoi ceux-ci sont moins sensibles à la perte d'efficacité lors des utilisations successives (voir paragraphe I-6-2) : l'argent en surface pourrait avoir un effet protecteur sur les nanofils, ce qui leur permettrait de conserver leur efficacité photocatalytique plus longtemps sans traitement comme un recuit.

## I-8 Réflexion sur le mécanisme de croissance des échantillons dopés

Le mécanisme de croissance des nanostructures de ZnO dépend en grande partie de la méthode de synthèse utilisée. Dans le cas traité ici, la synthèse hydrothermale du ZnO à l'aide de nitrate de zinc et de HMTA a été étudiée à plusieurs reprises<sup>47,81</sup> et un schéma réactionnel a pu être proposé<sup>81</sup> :





Ce schéma réactionnel démontre bien l'importance prépondérante des ions  $\text{OH}^-$  dans le mécanisme réactionnel de croissance des nanofils de ZnO. Si aucun contrôle de pH n'est effectué, la croissance des nanostructures se fait principalement au travers de la formation de  $\text{Zn(OH)}_2$  au début de la croissance, puis, au fur et à mesure que la quantité d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  en solution, et donc le pH, diminuent, le  $\text{Zn(OH)}_2$  se décompose en ZnO, la croissance se poursuivant par le dépôt direct de  $\text{ZnO}$ <sup>81</sup>.

La présence des ions dopants dans la solution ne devrait pas perturber les équations de croissance du ZnO, en effet, ils sont présents en des quantités tellement faibles que la réaction qui prévaut est celle des ions  $\text{Zn}^{2+}$  avec les ions  $\text{OH}^-$ . Le dopage s'effectue principalement par la substitution d'ions zinc dans la maille des nanostructures par les autres ions métalliques, événement qui n'est pas représenté ici, mais qui intervient probablement au moment de la formation des précipités  $\text{Zn(OH)}_2$  et ZnO. Il est également possible de trouver des ions dopants au niveau des sites interstitiels, bien que cela soit plus rare (notamment pour l'argent, que son grand diamètre atomique empêche de se placer simplement dans les sites interstitiels des nanostructures).

Cependant, après avoir effectué la croissance des échantillons dopés, on constate l'apparition de précipités dans les bonbonnes. Si le précipité est blanc dans le cas de la croissance de ZnO non dopé, il est orange lorsque des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont présents dans la solution de croissance pour les nanofils dopé au fer, et gris lorsqu'il s'agit d'ions  $\text{Ag}^+$  dans la solution de croissance pour les nanofils dopé à l'argent. Il existe donc bel et bien des réactions parasites en parallèle de la réaction de croissance des nanofils sur substrat.

Les précipités qui pourraient avoir été formés durant la réaction sont le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et le  $\text{Ag}_2\text{O}$ , qui possèdent des couleurs correspondant aux couleurs des précipités que l'on trouve dans les bonbonnes. Les réactions de formation de ces produits sont probablement les suivantes :



Pour l'oxyde de fer, et :



Pour l'oxyde d'argent.

Il est possible de noter que ces deux équations de formations nécessitent de passer par un composé intermédiaire, qui peut être le composé qui est retrouvé sur les parois des bonbonnes, si la réaction n'est pas complète.

Dans tous les cas, ces réactions parasites entraînent une consommation supplémentaire des ions dopants présents dans le milieu réactionnel. Si la faible quantité d'ions dopants présente dans le milieu réactionnel peut faire craindre que tous les ions dopants soient consommés par les réactions parasites, les résultats de photoluminescence obtenus plus haut ainsi que les mesures d'énergie de bande interdite semblent confirmer que le dopage a bien eu lieu.

## I-9 Conclusion et perspectives

Les analyses de l'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO en mode statique ont prouvé que la présence de nanofils augmente la vitesse de dégradation de trois colorants différents : l'acid red 14, le bleu de méthylène et l'orangé de méthyle. Cette augmentation d'efficacité permet d'entrevoir des applications des nanofils de ZnO liées à la dépollution de l'eau. Il faudrait pour cela augmenter encore l'efficacité photocatalytique des échantillons, afin d'atteindre les taux de dégradation les plus élevés en un minimum de temps.

Une première méthode pour augmenter l'efficacité des nanofils repose sur la modification de la méthode de croissance : pour mieux contrôler les conditions de la croissance, et étudier l'influence du temps de croissance sur l'efficacité photocatalytique, un autoclave a été créé avec l'atelier mécanique du laboratoire. Celui-ci a permis de démontrer que des échantillons synthétisés avec un temps de croissance de 2h30 présentaient une efficacité photocatalytique suffisante pour dégrader l'AR 14 en deux heures.

Une autre méthode envisagée est le dopage de nos nanofils de ZnO à l'aide de métaux de transition. Les échantillons dopés au fer, à l'argent et au cobalt ont démontré leur efficacité, ainsi que l'amélioration des performances photocatalytiques sur les trois colorants

utilisés. Cette augmentation d'efficacité est attribuée à la diminution de l'énergie de bande interdite des nanofils, ainsi qu'à l'augmentation des pièges à électrons présents dans les nanostructures, que ce soit sous forme de lacunes en oxygène ou d'ions dopants se substituant aux ions de zinc.

Afin de rester dans l'idée d'être le moins dangereux pour l'environnement possible, le fer et l'argent ont été sélectionnés comme dopants de choix, et ont servi pour les tests de reproductibilité et les caractérisations qui ont suivi. Les tests de reproductibilité démontrent que le recuit permet de maintenir l'efficacité photocatalytique des échantillons dopés, tandis que sans recuit, l'efficacité de ceux-ci diminue, jusqu'à s'approcher de l'efficacité des échantillons non-dopés. L'efficacité des échantillons dopés reste toutefois supérieure à celle des échantillons non-dopés dans la plupart des cas.

Les analyses structurales liées à la décomposition des spectres obtenus en photoluminescence tendent à montrer que le dopage au fer conduit à un déséquilibre des charges dans la nanostructure des nanofils, menant à l'ionisation des lacunes en oxygène par la captation d'électrons, ce qui renforce leur rôle de piège à électrons, et donc permet de diminuer la vitesse de recombinaison des paires électron-trous, ce qui augmente l'efficacité photocatalytique. Le dopage à l'argent aurait, lui, tendance à se faire par agglomération des atomes d'argent sur la surface des nanofils, ce qui modifie peu les défauts qui se trouvent dans leur nanostructure, mais pourrait expliquer leur meilleure résistance lors des utilisations successives, par rapport aux échantillons dopés au fer. D'autres analyses pourraient permettre de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses, comme des analyses DRX, qui pourraient apporter des informations sur les phases cristallines présentes, des analyses EDX pour déterminer précisément le taux de dopage des échantillons synthétisés, ou des analyses XPS, qui nous apporteraient notamment des informations sur la valence des ions dopants.

Finalement, quelques pistes de réflexion sur le mécanisme réactionnel de formation des nanofils ont été envisagées. La présence de réactions parasites conduisant à la formation d'oxydes métalliques non désirés est confirmée par la présence de précipités colorés sur les parois des réacteurs de croissance. Les analyses de photoluminescence semblent confirmer que les échantillons sont bien dopés, ces réactions ne doivent pas consommer totalement les espèces dopantes en solution, mais il serait tout de même intéressant de calculer la quantité d'ions métalliques consommée par la formation de ces précipités.

Il serait également intéressant de tenter d'effectuer des tests de dopage dans l'autoclave, afin de déterminer si la nouvelle méthode de synthèse conduit à des échantillons dopés possédant les mêmes caractéristiques que la méthode habituelle. Il est aussi envisageable d'étudier l'efficacité de nos échantillons dopés sur d'autres types de polluants organiques, comme des résidus d'antibiotique ou de pesticide, ou même sur des micro-organismes, afin de déterminer à quel point nos nanofils de ZnO permettent de dépolluer l'eau. Des tests préliminaires de dégradation ont ainsi été effectués sur l'amoxicilline, un antibiotique d'utilisation courante, et sont présentés en Annexe 4.

Finalement, dans le but de développer nos nanostructures dans un milieu industriel, il est intéressant de comparer les coûts attendus pour les différents dopants. Le  $\text{FeCl}_3$  possède un prix de 116€ pour 2,5 kg sur Sigma-Aldrich, tandis que le même poids d' $\text{AgNO}_3$  coûte plus de 6000€. Le dopage au fer semble ainsi être la piste à privilégier du point de vue économique. Cependant, les études de maintien de l'efficacité ont montré que les échantillons dopés au fer nécessitent d'être recuits pour conserver leur efficacité, ce qui implique des coûts en énergie supérieurs, et pourrait se révéler déterminant en terme de prix. Des études de durée de vie des échantillons sont donc nécessaires pour déterminer quel dopant est le plus adapté à une utilisation intensive.

## Bibliographie

1. K.M. Lee, C.W. Lai and K.S. Ngai, *Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review*, Water Res. **88**, 428-448, (2016).
2. S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt and N.D. Gohar, *Strategies of making TiO<sub>2</sub> and ZnO visible light active*, J. Hazard. Mater. **170**, 560-569, (2009).
3. Y.G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe and Y. Leprince-Wang, *Enhanced photocatalytic activity of Iron-doped ZnO nanowires for water purification*, Appl. Sci. **7**, 1185, (2017).
4. P. and V.C. Srivastava, *Photocatalytic oxidation of dye bearing wastewater by iron doped zinc oxide*, Ind. Eng. Chem. Res. **52**, 17790-17799, (2013).
5. A.P. Habeeb Rahman, A. J. Misra, S. Das, B. Das, R. Jayabalan, M. Suar, A. Mishra, A. J. Tamhankar, C. S. Lundborg and S. K. Tripathy, *Mechanistic insight into the disinfection of Salmonella sp. by sun-light assisted sonophotocatalysis using doped ZnO nanoparticles*, Chem. Eng. J. **336**, 476-488, (2018).
6. R. Saleh and N.F. Djaja, *UV light photocatalytic degradation of organic dyes with Fe-doped ZnO nanoparticles*, Superlattices Microstruct. **74**, 217-233, (2014).
7. S-J. Han, J.W. Song, C-H., S.H. Park, J-H. Park and Y.H. Jeong, *A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO:Cu*, Appl. Phys. Lett. **81**, 4212-4214, (2002).
8. S.M. Hosseini, I.A. Sarsari, P. Kameli and H. Salamati, *Effect of Ag doping on structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles*, J. Alloys Compd. **640**, 408-415, (2015).
9. M.J. Sampaio, M.J. Lima, D.L. Baptista, A.M.T. Silva, C.G. Silva and J.L. Faria, *Ag-loaded materials for photocatalytic water treatment*, Chem. Eng. J. **318**, 95-102, (2017).
10. K. Qi, B. Cheng, J. Yu and W. Ho, *Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO*, J. Alloys Compd **727**, 792-820 (2017).
11. I. Udom, Y. Zhang, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, A.F. Hepp, R. Elzein, R. Schlaf and D.Y. Goswami, *A simple photolytic reactor employing Ag-doped ZnO nanowires for water purification*, Thin Solid Films **564**, 258-263, (2014).

12. O. Bechambi, M. Chalbi, W. Najjar and S. Sayadi, *Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity*, Appl. Surf. Sci. **347**, 414-420, (2015).
13. M.G. Nair, M. Nirmala, K. Rekha and A. Anukaliani, *Structural, optical, photocatalytic and antibacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles*, Mater. Lett. **65**, 1797-1800, (2011).
14. A. Sutka, T. Käämbre, R. Pärna, I. Juhneveica, M. Maiorov, U. Joost and V. Kisand, *Co doped ZnO nanowires as visible light photocatalysts*, Solid State Sci. **56**, 54-62, (2016).
15. C. Wu, L. Shen, H. Yu, Q. Huang and Y.C Zhang, *Synthesis of Sn-doped ZnO nanorods and their photocatalytic properties*, Mater. Res. Bull. **46**, 1107-1112, (2011).
16. J-H. Sun, S-Y. Dong, J-L. Feng, X-J. Yin and X-C. Zhao, *Enhanced sunlight photocatalytic performance of Sn-doped ZnO for methylene blue degradation*, J. Mol. Catal. A: Chem. **335**, 145-150, (2011).
17. X. Jia, H. Fan, M. Afzaal, X. Wu and P. O'Brien, *Solid state synthesis of tin doped ZnO at room temperature: characterization and its enhanced gas sensing and photocatalytic properties*, J. Hazard. Mater. **193**, 194-199, (2011).
18. N. Güy and M. Özacar, *The influence of noble metals on photocatalytic activity of ZnO for Congo Red degradation*, Int. J. Hydrogen Energy **41**, 20100-20112, (2016).
19. P. Georgiev, N. Kaneva, A. Bojinova, K. Papazova, K. Mircheva and K. Balashev, *Effect of gold nanoparticles on the photocatalytic efficiency of ZnO films*, Colloids Surf. A **460**, 240-247, (2014).
20. T. Bora, M.T.Z. Myint, S.H. Al-Harhi and J. Dutta, *Role of surface defects on visible light enabled plasmonic photocatalysis in Au-ZnO nanocatalysts*, RSC Adv. **5**, 96670-96680, (2015).
21. C. Wu, L. Shen, H. Yu, Y-C. Zhang, Q. Huang, *Solvothermal synthesis of Cu-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity*, Mater. Lett. **74**, 236-238, (2012).
22. M. Shirzad-Siboni, A. Jonidi-Jafari, M. Farzadkia, A. Esrafil and M. Gholami, *Enhancement of photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanorods for the degradation of an insecticide: Kinetics and reaction pathways*, J. Environ. Manage. **186**, 1-11, (2017).

23. T. Bhuyan, M. Khanuja, R. Sharma, S. Patel, M.R. Reddy, S. Anand and A. Varma, *A comparative study of pure and copper (Cu)-doped ZnO nanorods for antibacterial and photocatalytic applications with their mechanism of action*, *J. Nanopart. Res.* **17**, 288, (2015).
24. Q. Zhang, Q. Zhang, H. Wang and Y. Li, *A high efficiency microreactor with Pt/ZnO nanorod arrays on the inner wall for photodegradation of phenol*, *J. Hazard. Mater.* **254-255**, 318-324 (2013).
25. J. Yuan, E. S. Guang Choo, X. Tang, Y. Sheng, J. Ding and J. Xue, *Synthesis of ZnO-Pt nanoflowers and their photocatalytic applications*, *Nanotechnol.* **21**, 185606, (2010).
26. Y. Zhang, Q. Wang, J. Xu and S. Ma, *Synthesis of Pd/ZnO nanocomposites with high photocatalytic performance by a solvothermal method*, *Appl. Surf. Sci.* **258**, 10104-10109, (2012).
27. J.B Zhong, J.Z. Li, X.Y. He, J. Zeng, Y. Lu, W. Hu and K. Lin, *Improved photocatalytic performance of Pd-doped ZnO*, *Curr. Appl. Phys.* **12**, 998-1001, (2012).
28. M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade and A.Z. Moshfegh, *Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible light photocatalysis*, *Thin Solid Films* **605**, 2-19, (2016).
29. C-J. Chang, C-Y Lin and M-H Hsu *Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanorods under UV and visible light*, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45**, 1954-1963, (2014).
30. R. Kumar, A. Umar, G. Kumar, M.S. Akhtar, Y. Wang and S.H. Kim, *Ce-doped ZnO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of direct red-23 dye*, *Ceram. Int.* **41**, 7773-7782, (2015).
31. J. Lang, J. Wang, Q. Zhang, X. Li, Q. Han, M. Wei, Y. Sui, D. Wang and J. Yang, *Chemical precipitation synthesis and significant enhancement in photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanoparticles*, *Ceram. Int.* **42**, 14175-14181, (2016).
32. P. V. Korake, A. N. Kadam and K. M. Garakdar, *Photocatalytic activity of Eu<sup>3+</sup>-doped ZnO nanorods synthesized via microwave assisted technique*, *J. Rare Earths* **32**, 306-313, (2014).
33. A. Phuruangrat, O. Yayapao, T. Thongtem and S. Thongtem, *Synthesis and characterization of Europium-doped zinc oxide photocatalyst*, *J. Nanomater.* 367529, (2014).

34. Y. Zong, Z. Li, X. Wang, J. Ma and Y. Men, *Synthesis and high photocatalytic activity of Eu-doped ZnO nanoparticles*, *Ceram. Int.* **40**, 10375-10382, (2014).
35. T. Jia, W. Wang, F. Long, Z. Fu, H. Wang and Q. Zhang, *Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires*, *J. Alloys Compd.* **484**, 410-415, (2009).
36. V. Ha-Tran Thi and B.-K Lee, *Effective photocatalytic degradation of paracetamol using La-doped ZnO photocatalyst under visible light irradiation*, *Mater. Res. Bull.* **96**, 171-182, (2017).
37. S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Sukolrat and N. Muensit, *Optical and photocatalytic properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared via precipitation and mechanical milling method*, *Ceram. Int.* **39**, 2811-2819, (2013).
38. O. Yayapao, T. Thongtem, A. Phuruangrat and S. Thongtem, *Sonochemical synthesis of Dy-doped ZnO nanostructures and their photocatalytic properties*, *J. Alloys Compd.* **576**, 72-79, (2013).
39. A. Khataee, R. D. C. Soltani, Y. Hanifehpour, M. Safarpour, H. G. Ranjbar and S. W. Joo, *Synthesis and characterization of Dysprosium-doped ZnO nanoparticles for photocatalysis of a textile dye under visible light irradiation*, *Ind. Chem. Res.* **53**, 1924-1932, (2014).
40. S. Bhatia, N. Verma and R. Kumar, *Morphologically dependent photocatalytic and gas sensing application of Dy-doped ZnO nanoparticles*, *J. Alloys Compd.* **726**, 1274-1285, (2017).
41. H. Fu, T. Xu, S. Zhu and Y. Zhu, *Photocorrosion inhibition and enhancement of photocatalytic activity for ZnO via hybridation with C<sub>60</sub>*, *Environ. Sci. Technol.* **42**, 8064-8069, (2008).
42. B. Weng, S. Liu, N. Zhang, Z-R. Tang and Y-J. Xu, *A simple yet efficient visible-light-driven CdS nanowires-carbon nanotube 1D-1D nanocomposite photocatalyst*, *J. Catal.* **309**, 146-155, (2014).
43. M. Ahmad, E. Ahmed, Z.L. Hong, X.L. Jiao, T. Abbas and N.R. Khalid, *Enhancement in visible light-responsive photocatalytic activity by embedding Cu-doped ZnO nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes*, *Appl. Surf. Sci.* **285P**, 702-712, (2013).

44. K.M. Cho, K.H. Kim, H.O. Choi and H-T. Jung, *A highly photoactive, visible-light-driven graphene/2D mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalyst*, Green Chem. **17**, 3972-3978, (2015).
45. Yamina-Ghozlane Habba, *Etude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau*, Thèse de doctorat à l'Université Paris-Est, (2017).
46. M. Guo, P. Diao and S. Cai, *Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorods arrays: dependence of morphology and alignment ordering upon preparation conditions*, J. Solid State Chem. **178**, 1864-1873, (2005).
47. C. Chevalier-César, M. Capochichi-Gnambodoe and Y. Leprince-Wang, *Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method*, Appl. Phys. A **115**, 953-960, (2014).
48. T. Demes, C. Ternon, D. Riassetto, V. Stambouli and M. Langlet, *Comprehensive study of hydrothermally grown ZnO nanowires*, J. Mater. Sci. **51**, 10652-10661, (2016).
49. S. Xu and Z. L. Wang, *One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties*, Nano Res. **4**, 1013-1098, (2011).
50. J. B. Baxter, A. M. Walker, K. van Ommering and E. S. Aydil, *Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells*, Nanotechnol. **17**, S304-S312, (2006).
51. A. M. Holi, Z. Zainal, Z. A. Talib, H-N. Lim, C-C. Yap, S-K. Chang and A. K. Ayal, *Effect of hydrothermal growth time on ZnO nanorod arrays photoelectrode performance*, Optik **127**, 11111-11118, (2016).
52. N. Daneshvar, D. Salari and A. R. Khataee, *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>*, J. Photochem. Photobio. A **162**, 317-322, (2004).
53. Y. Lu, Y. Lin, D. Wang, L. Wang, T. Xie and T. Jiang, *A high performance cobalt doped ZnO visible light photocatalyst and its photogenerated charge transfer properties*, Nano Res. **4**, 1144-1152, (2011).
54. Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao and X. Tan, *Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O under visible light irradiation*, Mater. Sci. Eng. B **142**, 121-125, (2007).

55. R. Raliya, C. Avery, S. Chakrabarti and P. Biswas, *Photocatalytic degradation of methyl orange dye by pristine titanium dioxide, zinc oxide and graphene oxide nanostructures and their composites under visible light irradiation*, Appl. Nanosci. **7**, 253-259, (2017).
56. S. M. Saleh, *ZnO nanospheres based simple hydrothermal route for photocatalytic degradation of azo dye*, Spectrochem. Acta A **211**, 141-147, (2019).
57. M. I. H. Chowdhury, M. S. Hossain, M. A. S. Azad, M. Z. Islam and M. A. Dewan, *Photocatalytic degradation of methyl orange under UV using ZnO as catalyst*, Int. J. Sci. Eng. Res. **9 (6)**, 1646-1649, (2018).
58. S. K. Kansal, M. Singh and D. Sud, *Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts*, J. Hazard. Mater. **141**, 581-590, (2007).
59. J. Kaur, S. Bansal and S. Singhal, *Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method*, Physica B **416**, 33-38, (2013).
60. L. Leyssens, B. Vinck, C. Van Der Straeten, F. Wuyts and L. Maes, *Cobalt toxicity in humans – A review of the potential sources and systemic health effects*, Toxicol. **387**, 43-56, (2017).
61. M. Ibanescu, V. Musat, T. Textor, V. Badilitz and B. Mahltig, *Photocatalytic and antimicrobial Ag/ZnO nanocomposites for functionalization of textile fabrics*, J. Alloys Compd. **610**, 244-249, (2014).
62. D. Chen, Z. Wang, T. Ren, H. Ding, W. Yao, R. Zong and Y. Zhu, *Influence of defects on the photocatalytic activity of ZnO*, J. Phys. Chem. C **118**, 15300-15307, (2014).
63. A. Umar, R. Kumar, G. Kumar, H. Algarni and S.H. Kim, *Effect of annealing temperature on the properties and photocatalytic efficiencies of ZnO nanoparticles*, J. Alloys. Compd. **648**, 46-52, (2015).
64. J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*, Physica Status Solidi B **15**, 627-637, (1966).
65. T. Kamiya, K. Nomura and H. Hosono, *Electronic structure of the amorphous oxide semiconductor  $\alpha$ -InGaZnO<sub>4-x</sub>: Tauc-Lorentz optical model and origins of subgap states*, Phys. Status Solidi **206**, 860-867, (2009).

66. C. Liu, D. Meng, H. Pang, X. Wu, J. Xie, X. Yu, L. Chen and X. Liu, *Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO nanoparticles*, J. Magn. Mater. **324**, 3356-3360, (2012).
67. M. Cernea, V. Mihalache, E. C. Secu, R. Trusca, V. Bercu and L. Diamandescu, *Structural, morphological, ferromagnetic and photoluminescence properties of Fe-doped ZnO prepared by hydrothermal route*, Superlattices Microstruct **104**, 362-373, (2017).
68. S. Karamat, R.S. Rawat, P. Lee, T.L. Tan and R.V. Ramanujan, *Structural, elemental, optical and magnetic study of Fe doped ZnO and impurity phase formation*, Prog. Nat. Sci. Mater. Int. **24**, 142-149, (2014).
69. A.K. Mishra, D. Das, *Investigation on Fe-doped ZnO nanostructures prepared by a chemical route*, Mater. Sci. Eng. B **171**, 5-10, (2010).
70. H. Liu, J. Yang, Y. Zhang, L. Yang, M. Wei and X. Ding, *Structure and magnetic properties of Fe-doped ZnO prepared by the sol-gel method*, J. Phys. Condens Matt. **21**, 145803, (2009).
71. S. Kumar, Y. J. Kim, B. H. Koo, S. K. Sharma, J. M. Vargas, M. Knobel, S. Gautam, K. H. Chae, D. K. Kim, Y. K. Kim and C. G. Lee, *Structural and magnetic properties of chemically synthesized Fe doped ZnO*, J. Appl. Phys **105**, 07C520, (2009).
72. M. Silambarasan, S. Saravannan and T. Soga, *Effect of Fe-doping on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by solution combustion process*, Physica E **71**, 109-116, (2015).
73. M. D. Carvalho, L. P. Ferreira, R. P. Borges and M. Godinho, *Investigation of the iron site localization in doped ZnO*, J. Solid State Chem. **185**, 160-165, (2012).
74. A.B. Djurisic, Y. H. Leung, K. H. Tam, Y. F. Hsu, L. Ding, W. K. Ge, Y. C. Zhong, K. S. Wong, W. K. Chan, H. L. Tam, K. W. Cheah, W. M. Kwok and D. L. Phillips, *Defect emissions in ZnO nanostructures*, Nanotechnol. **18**, 095702, (2007).
75. O. Lupan, L. Chow, L. K. Ono, B. R. Cuenya, G. Chai, H. Khallaf, S. Park and A. Schulte, *Synthesis and Characterization of Ag- or Sb-doped ZnO nanorods by a facile hydrothermal route*, J. Phys. Chem. **114**, 12401-12408, (2010).
76. Y. Li, X. Zhao and W. Fan, *Structural, Electronic and Optical properties of Ag-doped ZnO nanowires: First principles study*, J. Phys. Chem. **115**, 3552-3557, (2011).

77. L. S. Reddy Yadav, S. Pratibha, K. Manjunath, M. Shivanna, T. Ramakrishnappa, N. Dhananjaya and G. Nagaraju, *Green synthesis of Ag-ZnO nanoparticles: Structural analysis, Hydrogen generation, Formylation and Biodiesel applications*, J. Sci. Adv. Mater. Devices, **4**, 425-431, (2019).
78. Y. Zhang, J. Xu, Q. Wang, Z. Pan, S. Ma and Q. Chen, *Preparation and properties of ZnO loaded with uniform Ag nanoparticles*, Mater. Res. Bull. **73**, 119-124, (2016).
79. J. Kaur, K. Gupta, V. Kumar, S. Bansal and S. Singhal, *Synergic effect of Ag decoration onto ZnO nanoparticles for the remediation of synthetic dye wastewater*, Ceram. Int. **42**, 2378-2385, (2016).
80. X. Zhang, Y. Wang, F. Hou, H. Li, Y. Yang, X. Zhang, Y. Yang and Y. Wang, *Effects of Ag loading on structural and photocatalytic properties of flower-like microspheres*, Appl. Surf. Sci. **391**, 476-483, (2017).
81. S. Baruah, S. K. Pal and J. Dutta, *Nanostructured zinc oxide for water treatment*, Nanosci. Nanotechnol. Asia **2**, 90-102, (2012).

## Chapitre II. Etude de la dégradation des colorants par HPLC-MS

Les résultats de dégradation obtenus dans le chapitre précédent semblent nous indiquer que les colorants que nous utilisons sont totalement dégradés au bout des trois heures de photocatalyse en utilisant les nanofils de ZnO : la solution à dégrader est transparente à la fin des expériences, et les mesures UV-Visible suivant l'évolution de l'absorbance de leur pic caractéristique d'absorption indiquent des taux de dégradation supérieurs à 99%.

Cependant, il est toujours possible de se poser la question du contenu de la solution limpide à la fin de la photocatalyse, ainsi que celle des intermédiaires de réaction produits lors de la réaction. De plus, analyser le milieu réactionnel au fur et à mesure de la réaction de dégradation peut nous permettre d'obtenir des informations sur le mécanisme de dégradation des différents colorants par la photocatalyse. Enfin, cela nous permettra de confirmer si la quantité restante de colorant dans l'eau est suffisamment faible pour ne plus présenter de danger.

Des mécanismes de dégradation avaient déjà été proposés pour les différents colorants<sup>1</sup> dans les travaux d'une thèse précédente du laboratoire. Ceux-ci sont basés sur des hypothèses issues de la synthèse d'une large étude bibliographique. La Figure II-1 récapitule les mécanismes de dégradation déjà établis de deux colorants : l'Acid Red 14 (AR14) et le Bleu de Méthylène (BM).

L'étude des produits se trouvant dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de la photocatalyse nous permettra d'enquêter sur la présence ou non des composés proposés par ces mécanismes dans les effluents de dégradation, qui seront donc recherchés en priorité.

La méthode d'analyse choisie est la chromatographie en phase liquide à haute performance, couplée à un spectromètre de masse (HPLC-MS). La chromatographie liquide est utilisée pour séparer les différents composés du mélange, et le spectre de masse est utilisé pour les identifier. Les paramètres utilisés pour les différents appareils sont récapitulés dans la suite du chapitre.

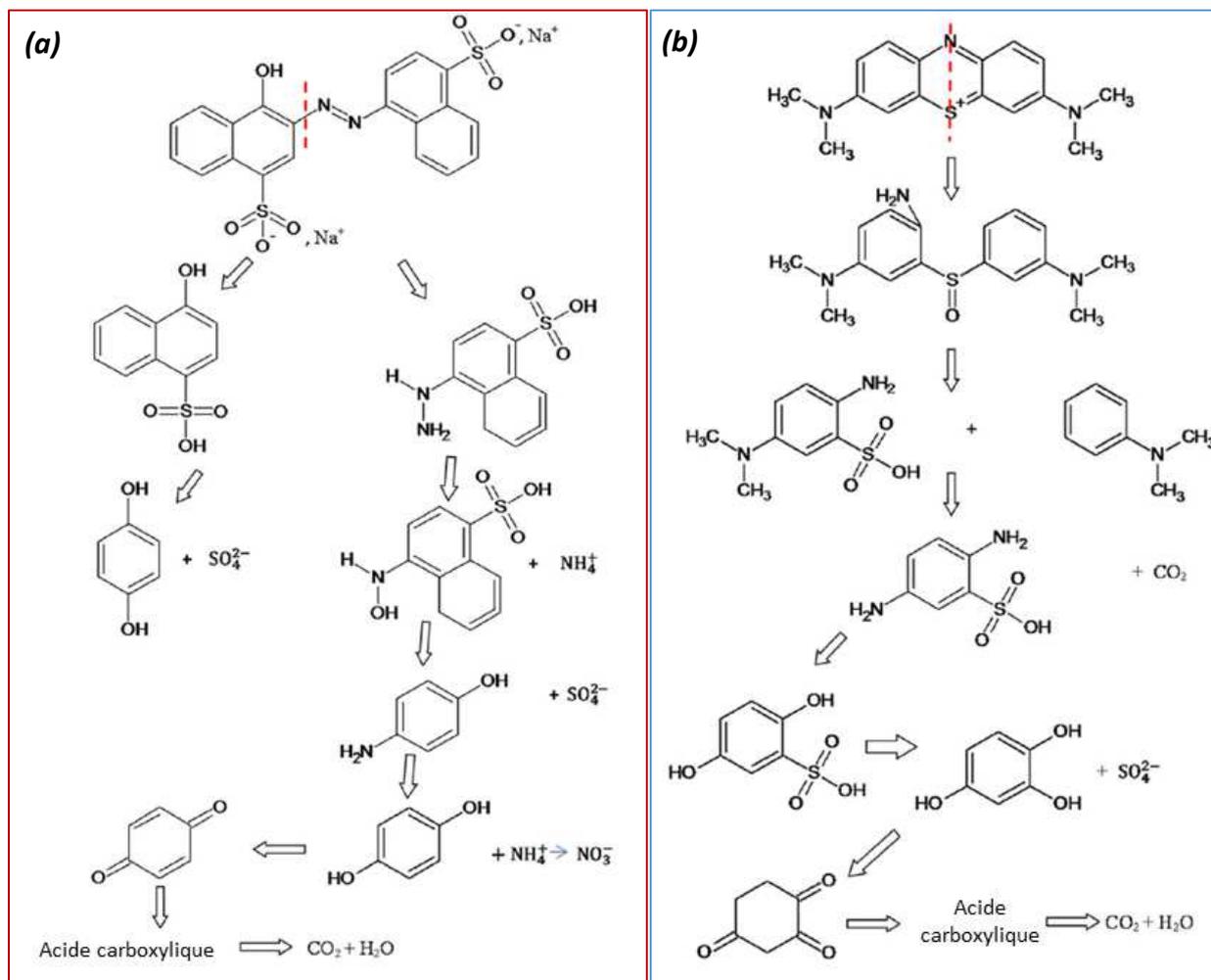


Figure II-1. (a) Mécanisme de dégradation de l'Acid Red 14 (AR14).<sup>1</sup> (b) Mécanisme de dégradation du Bleu de Méthylène (BM).<sup>1</sup>

## II-1 Etat de l'art

### II-1-1 Chromatographie liquide

La chromatographie en phase liquide (LC) est une technique d'analyse qualitative et quantitative qui permet de séparer les composés chimiques contenus dans un mélange en phase liquide, basée sur les affinités de ceux-ci. L'idée est de faire circuler un échantillon dans une phase mobile, avec laquelle ses molécules auront plus ou moins d'affinité, dans une phase stationnaire (ici, une colonne). Les molécules ayant le plus d'affinité avec la colonne et le moins avec la phase mobile seront retenues plus longtemps dans la colonne que celles ayant une plus forte affinité avec la phase mobile, ou une plus faible affinité avec la colonne, permettant de séparer les composés du mélange. Il s'agit d'une méthode régulièrement utilisée en chimie analytique.

Les paramètres à prendre en compte pour effectuer la meilleure séparation possible sont nombreux :

- La nature de la colonne, la composition de la phase mobile et le débit d'injection vont avoir une grande importance sur la séparation des composants et donc la lisibilité et la précision du chromatogramme.
- La quantité de mélange injectée dans la phase mobile lors de l'analyse va également influencer la capacité à détecter ou non un produit, ainsi que l'aire du pic correspondant, qui peut ensuite être utilisée pour remonter à la quantité de produit se trouvant dans le mélange étudié.

La méthode est qualifiée de « Haute Performance » (High Performance Liquid Chromatography/HPLC) lorsqu'elle est faite à haute pression, ce qui permet d'augmenter la vitesse d'analyse.

### II-1-2 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (MS) est une méthode d'analyse qui consiste en l'analyse d'un gaz d'ions, obtenu à partir d'une phase liquide ou gazeuse, en séparant les ions par leur rapport masse sur charge (noté rapport  $m/z$ ). Le mélange introduit dans l'appareil est vaporisé

(dans le cas d'un liquide) et ionisé, avant que les ions soient séparés par l'analyseur, et finalement détectés par le détecteur, qui va permettre de tracer le spectre en fonction des rapports  $m/z$  détectés. La détection des ions se fait soit en mode positif, afin de détecter les ions positifs, soit en mode négatif. Les ions obtenus dépendent des composants du mélange, ce qui permet de remonter à la composition du mélange en les analysant.

Cependant, si tous les composants du mélange sont vaporisés et ionisés en même temps, il est possible d'obtenir des  $m/z$  identiques correspondant à des ions différents, ce qui peut fausser les interprétations. Coupler le spectromètre de masse à une technique de séparation, comme la chromatographie liquide, permet ainsi de différencier les différents spectres de masse obtenus, afin d'en permettre une meilleure identification.

### II-1-3 Applications

Le couplage HPLC/MS étant un outil d'analyse puissant, il possède de nombreuses applications dans différents domaines, comme l'analyse des composés présents dans les plantes médicinales<sup>2</sup>, la production de nouveaux médicaments<sup>3,4</sup> ou la recherche de médicaments contrefaits<sup>5</sup>, la recherche de composés organiques dans l'environnement<sup>6</sup>, la détection de problèmes métaboliques innés<sup>7</sup> ou la détermination de la stœchiométrie et de la composition d'enzymes<sup>8</sup>.

### II-1-4 Spectres de masse des composés étudiés

Les spectres de masse du BM et de l'AR 14 ont déjà été étudiés dans la littérature<sup>9-12</sup>. Les principaux pics des deux spectres sont regroupés dans le Tableau II-1.

Composé	Principaux pics ( $m/z$ )
BM	284
	270
AR 14	457
	397
	228
	221
	170

Tableau II-1. Principaux pics  $m/z$  du BM et de l'AR 14.

Ce sont donc ces pics que nous nous attendons à retrouver dans les spectres de masse des composés que nous étudions, et qui vont nous permettre d'identifier les pics chromatographiques correspondants aux colorants purs, ce qui permettra ensuite d'estimer leur concentration dans le milieu réactionnel.

## II-2 Appareils utilisés

La HPLC utilisée est une Agilent 1260 Infinity II. La colonne de chromatographie est une colonne de type Zorbax C18, (modèle 727700-902). Il s'agit d'une colonne de type « phase inverse », ce qui signifie que la silice utilisée dans la colonne a subi un traitement permettant de greffer sur les groupements qui la composent des groupements méthyles. Cette technique, dite de « end-capping », permet de renforcer la résistance de la colonne aux phases mobiles basiques, et de diminuer la quantité de réactions parasites entre phase mobile et phase stationnaire. La phase est appelée « phase inverse », car elle est apolaire et hydrophobe, contrairement aux phases stationnaires composées uniquement de silice, qui sont polaires et hydrophiles. La Figure II-2 illustre la disposition des appareils présents au laboratoire :



*Figure II-2. Dispositif HPLC/MS utilisé au laboratoire. La HPLC est située à gauche, et le spectre de masse à droite.*

Le spectromètre de masse est un spectromètre de type 6530 Accurate Mass Q-TOF LC/MS. Il s'agit d'un système d'analyse disposant à la fois d'un quadripôle, ainsi que d'un tube de temps de vol, permettant de faire des analyses couplées MS/MS. Le quadripôle est un composant classique des spectromètres de masse : il s'agit de quatre électrodes disposées en carré, de telle sorte que les deux électrodes opposées, soumises au même potentiel l'une et l'autre, sont également reliées entre elles ; tandis que les électrodes adjacentes sont soumises à des potentiels opposés. Les potentiels appliqués à chacune des électrodes sont la somme d'une tension continue et d'une tension alternative.

Le rapport entre les deux tensions appliquées aux électrodes permet de définir un domaine de stabilité, dans lequel tous les ions possédant un certain  $m/z$  auront une trajectoire stable dans le quadripôle. En faisant varier la tension continue, tout en conservant un rapport constant entre les deux valeurs de tensions, il est possible de séparer les ions en fonction de leur rapport  $m/z$ .

Le quadripôle peut également être utilisé sans tension continue. Dans ce cas, tous les ions ayant un rapport  $m/z$  supérieur à celui défini par la valeur de la tension alternative auront une trajectoire stable. Le quadripôle sert alors de focaliseur d'ions. Le fonctionnement d'un quadripôle est illustré en Figure II-3.

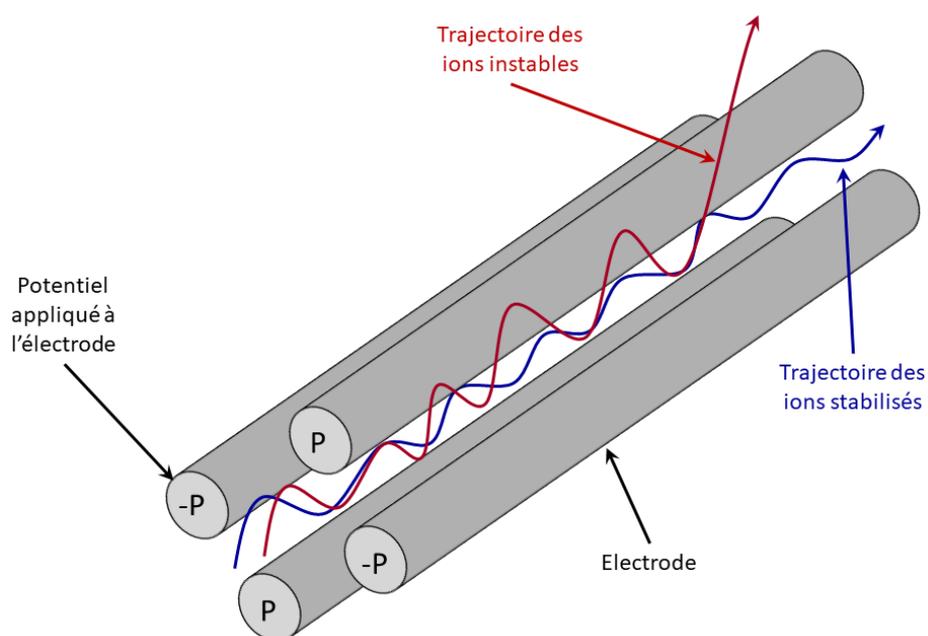


Figure II-3. Schéma et principe de fonctionnement d'un quadripôle.

Le TOF (Time Of Flight - temps de vol), est une autre méthode de séparation des ions en fonction de leur rapport  $m/z$ . Le principe de cette méthode repose sur l'accélération des ions à l'aide d'un courant électrique de tension donnée. Les ions arrivent à l'entrée d'un tube de vol, où ils sont accélérés par le courant décrit précédemment. Ils acquièrent alors une quantité de mouvement identique, et vont donc passer dans le tube un temps dépendant uniquement de leur rapport  $m/z$  avant d'être détectés, ce qui permet de les séparer. Le principe du TOF est résumé dans la Figure II-4.

Dans le cadre des expériences présentées dans ce chapitre, le spectromètre de masse a été utilisé en mode MS (non MS/MS), ce qui signifie que le quadripôle ne servait que de focaliseur d'ions, et que la séparation était effectuée par le TOF.

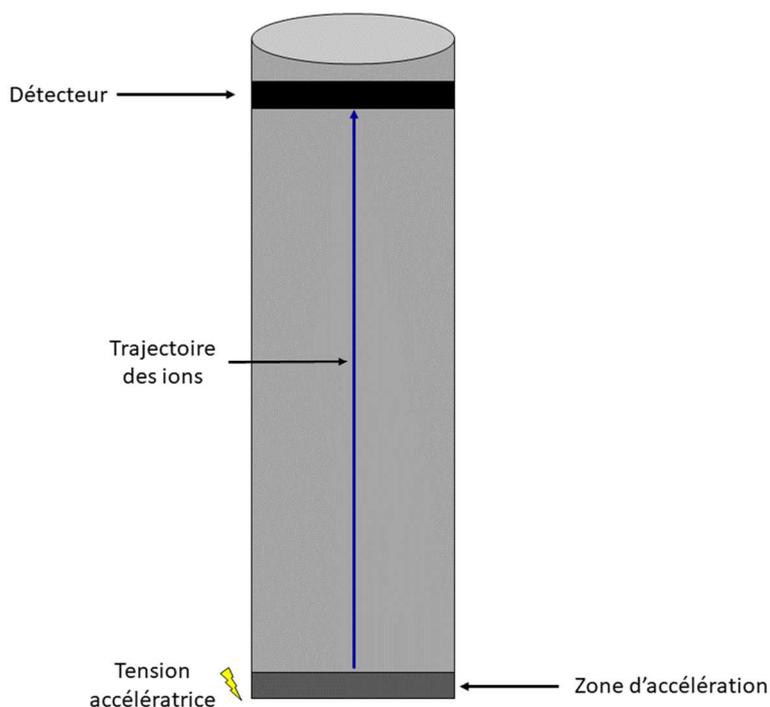


Figure II-4. Schéma du principe de fonctionnement d'un TOF.

La source utilisée est une source de modèle Dual AJS ESI, une source de type Jet stream, utilisant une ionisation par electrospray (ESI) : la phase mobile provenant de la HPLC passe à travers un capillaire auquel on applique un courant électrique, qui peut être positif ou négatif. Ce courant crée un gradient de champ électrique qui provoque la séparation des charges à la surface du liquide, qui sort du capillaire en suivant un cône de Taylor, puis finit par se séparer

en microgouttelettes contenant des charges en excès. Ces microgouttelettes viennent ensuite se déposer sur l'entrée du capillaire d'accès au spectromètre de masse, générant les composés chargés qui seront analysés par le spectromètre. La séparation entre les composés chargés et les composés neutres est facilitée par l'utilisation d'un gaz enveloppe chauffé, ici de l'azote, et par le chauffage de l'entrée du capillaire du spectromètre de masse<sup>7,13</sup>.

Cette méthode d'ionisation conférant peu d'énergie aux molécules ionisées, elle induit très peu de fragmentation de celles-ci. Elle a cependant tendance à créer des ions multi-chargés<sup>9,14</sup>. Cela signifie que les molécules obtenues en spectre de masse devraient avoir des formules proches de celle des molécules présentes dans le mélange, mais que les rapports  $m/z$  présenteront probablement des masses divisées par 2 ou 3, car les ions posséderont probablement plusieurs charges.

### II-3 Etude de la dégradation du bleu de méthylène

La dégradation du BM a été effectuée selon le protocole habituel (voir la Partie Introductive B), sur des échantillons de ZnO non-dopés synthétisés spécialement pour l'occasion. Les résultats de la photocatalyse obtenus en mesures UV-Visible sont indiqués dans la Figure II-5.

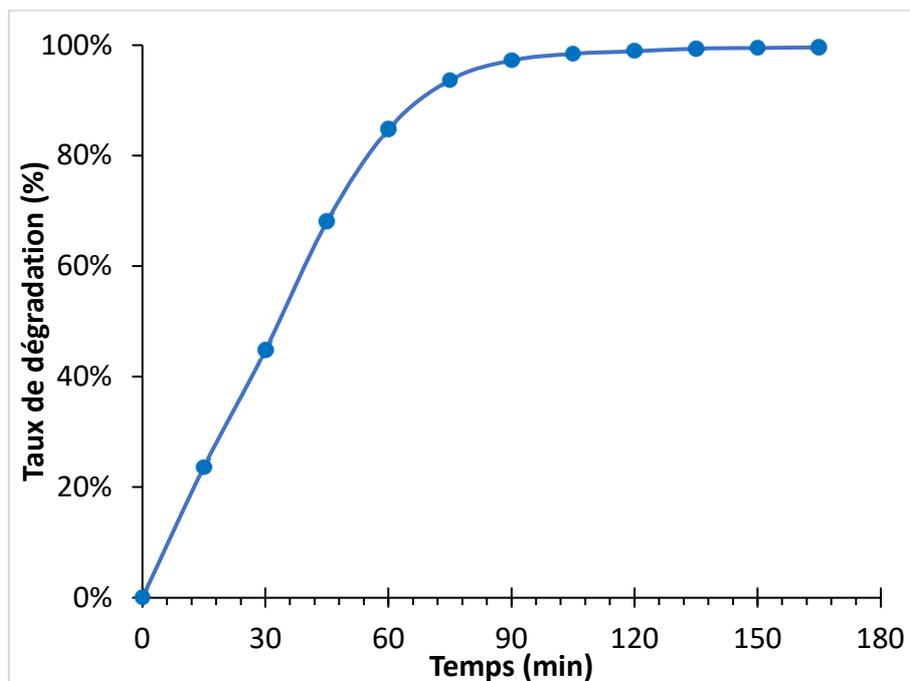


Figure II-5. Résultats de photodégradation du BM par les échantillons de ZnO (synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C) obtenus par UV-Visible.

Les résultats de spectrométrie UV-Visible indiquent une dégradation de 97% au bout de 90 minutes, et supérieure à 99% au bout de 135 minutes.

Après chaque mesure UV-Visible (toutes les 15 minutes), les échantillons sont analysés en HPLC-MS. La composition de la phase mobile et son débit sont adaptés de la littérature<sup>15</sup> pour correspondre à la taille de notre colonne, et ont été testés pour déterminer quelle composition et quel débit permettaient d'obtenir les pics chromatographiques possédant la meilleure résolution. Le Tableau II-2 présente les paramètres d'analyse utilisés pour le BM.

Paramètre	Valeur
<b>HPLC</b>	
<b>Phase mobile</b>	Phase A : Acétonitrile 30% volumique Phase B : Acétate d'ammonium aqueux (0,05M) 70% volumique
<b>Débit</b>	0,25 mL/min
<b>Volume d'injection</b>	20 µL
<b>Spectre de masse</b>	
<b>Polarité</b>	Positive
<b>Fréquence</b>	Extended dynamic range 2 GHz
<b>Intervalle de masse</b>	50-1700 m/z

*Tableau II-2. Paramètres d'analyse HPLC utilisés pour le BM.*

Les chromatogrammes et les spectres de masse obtenus au cours de la photocatalyse sont présentés dans les Figure II-6 à Figure II-23.

On remarque dans la Figure II-6 que le chromatogramme du BM au début de la réaction contient deux pics, l'un possédant un temps de rétention ( $T_R$ ) de 1,126 minute, l'autre, un  $T_R$  de 1,309 minute. Les spectres de masse correspondants aux deux pics sont donnés dans la Figure II-7.

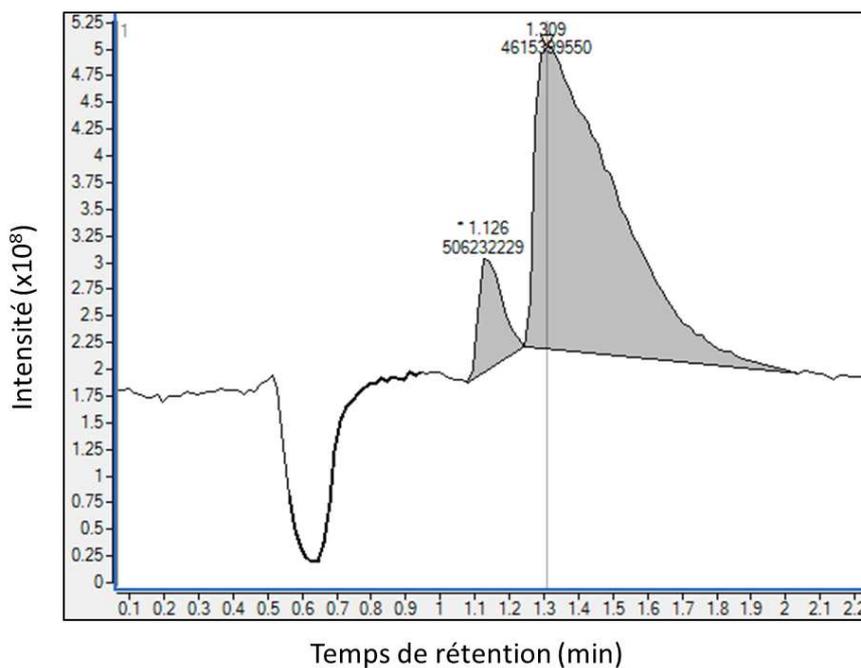


Figure II-6. Chromatogramme du BM avant la photocatalyse.

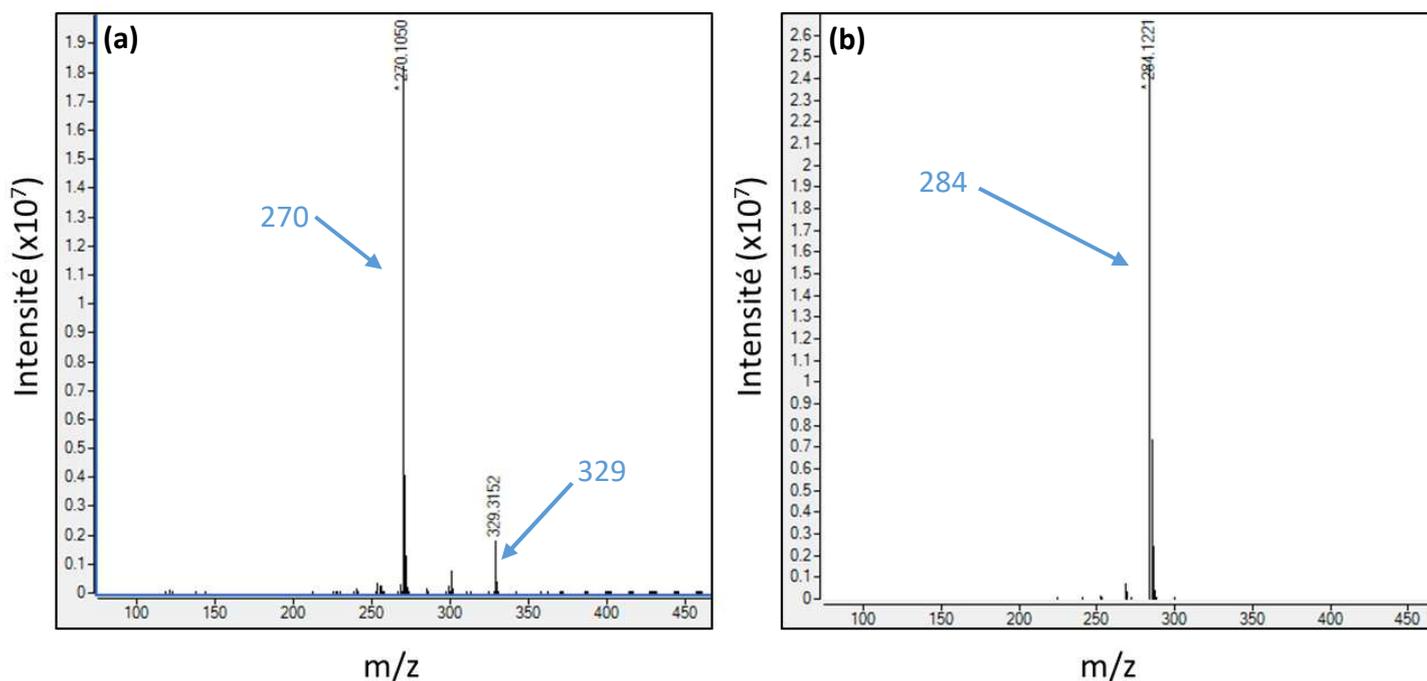


Figure II-7. Spectres de masse des pics chromatographiques du BM avant la photocatalyse : (a) pic à  $T_R = 1,126$  min, (b) pic à  $T_R = 1,309$  min. Les  $m/z$  des différents pics sont indiqués par les flèches.

Le spectre de masse du pic à  $T_R = 1,126$  min contient deux pics, pour deux rapports  $m/z$  différents : 270 et 329. Le spectre de masse du pic à  $T_R = 1,309$  min présente lui un seul pic,

pour un  $m/z$  de 284. Ce pic est le pic attribué au BM, sous sa forme de sel, mais sans contre-ion. Des écarts de rapport  $m/z$  de 14 sont souvent observés en spectrométrie de masse. Ils sont la plupart du temps dus à la perte d'un groupement  $\text{CH}_3$  : en effet, la masse molaire d'un groupement  $\text{CH}_3$  est de 15 u, mais celui-ci étant remplacé par un hydrogène, la perte de masse totale est égale à  $15-1 = 14$  u.

Le pic de  $m/z$  270 peut donc facilement être attribué au BM ayant perdu un groupement  $\text{CH}_3$ , ce qui correspond à un composé connu sous le nom d'Azure B, dont la formule est indiquée dans la Figure II-8.

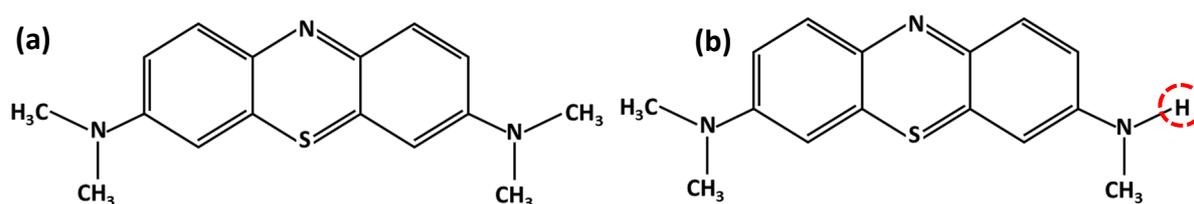


Figure II-8. Formules du bleu de méthylène (a) et de l'Azure B (b).

Le pic correspondant à un rapport  $m/z$  de 329 est plus intrigant. On remarque cependant que ce pic est présent sur le spectre de masse que l'on obtient lorsqu'un fait circuler de l'eau distillée dans le module HPLC/MS, comme illustré dans la Figure II-9. Il est donc raisonnable d'estimer que le rapport  $m/z$  égal à 329 est un produit présent dans l'eau distillée utilisée pour produire les solutions de photocatalyse.

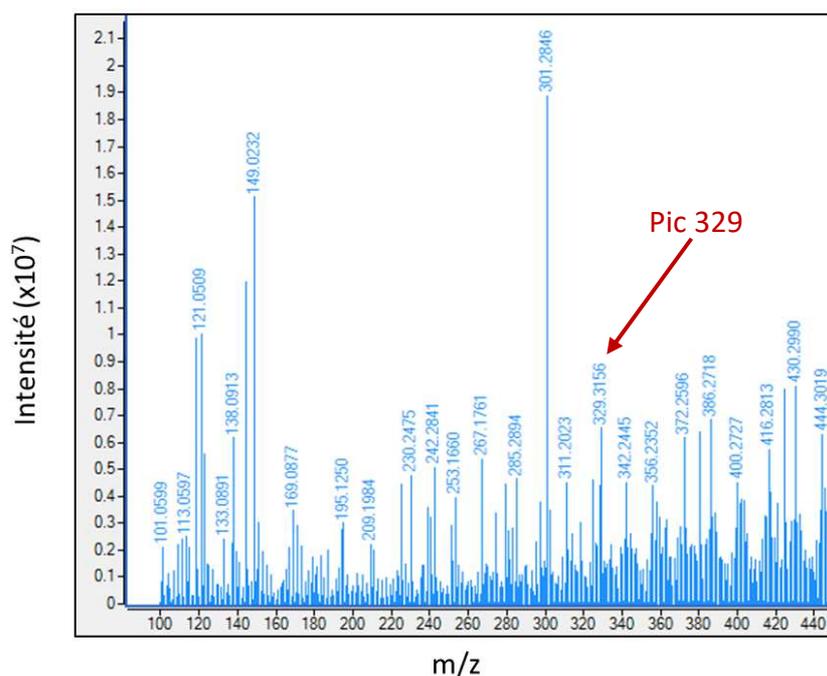


Figure II-9. Spectre de masse de l'eau distillée en polarité positive.

Au fur et à mesure de la réaction, on constate l'apparition de pics chromatographiques supplémentaires, comme montré dans la Figure II-10 : en plus des deux pics principaux, à  $T_R$  1,120 min et  $T_R$  1,270 min, on peut constater l'apparition de deux autres pics, l'un à un  $T_R$  inférieur à 0,8 minutes, et l'autre à un  $T_R$  d'environ 0,950 minutes. Les spectres de masse des quatre pics chromatographiques sont présentés en Figure II-11.

Le spectre de masse du pic chromatographique de  $T_R$  0,950 min indique la présence d'un composé de  $m/z$  256. Ce composé correspond à la perte d'un groupement  $CH_3$  par un composé de  $m/z$  270, que nous avons déjà attribué à l'Azure B. Nous pouvons alors attribuer le pic de  $m/z$  256 à l'Azure A, une molécule dont la formule correspond à l'Azure B ayant perdu un groupement  $CH_3$  et est donnée en Figure II-12.

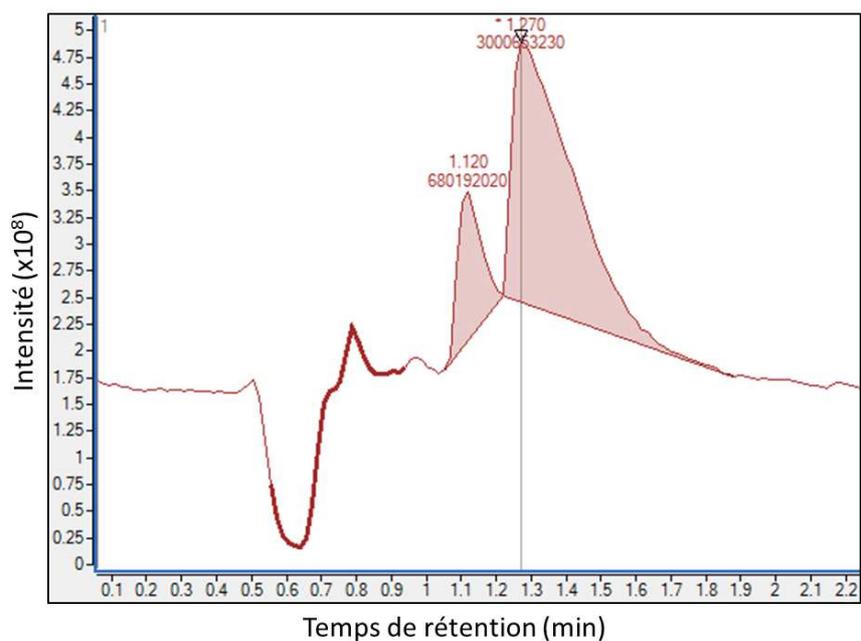


Figure II-10. Chromatogramme de la photocatalyse du BM par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C) après 30 minutes.

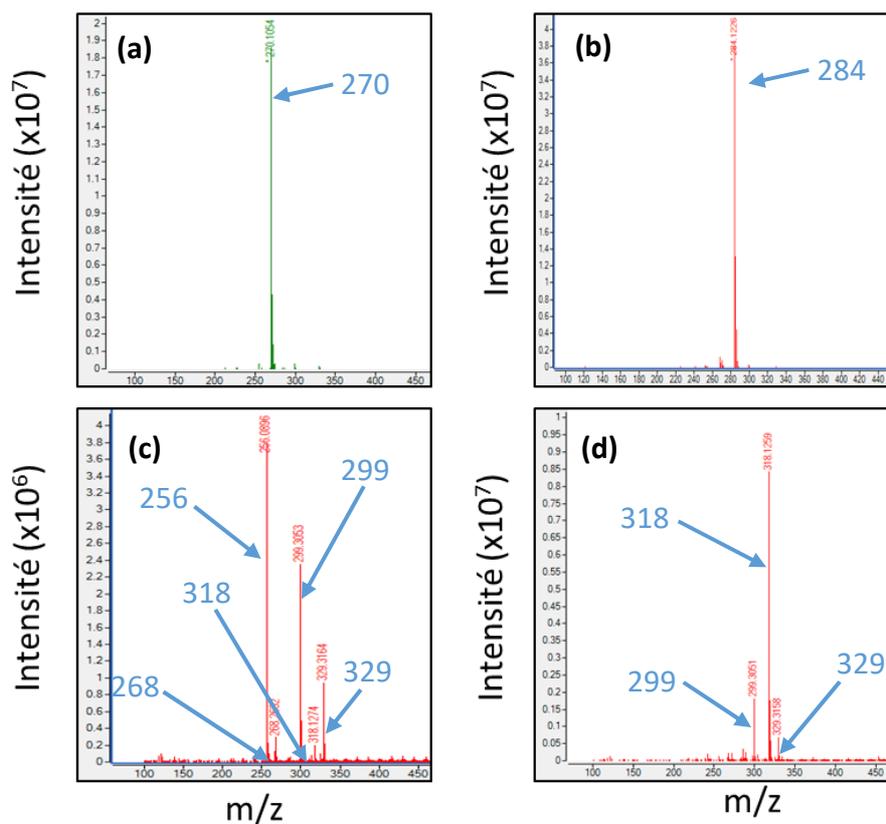


Figure II-11. Spectres de masse des pic chromatographiques de la photocatalyse du BM par les échantillons de nanofils de ZnO après 30 minutes : (a) pic à  $T_R = 1,120$  min, (b) pic à  $T_R = 1,270$  min (c) pic à  $T_R = 0,970$  min et (d) pic à  $T_R$  d'environ 0,780 min. Les flèches indiquent les m/z des différents pics.

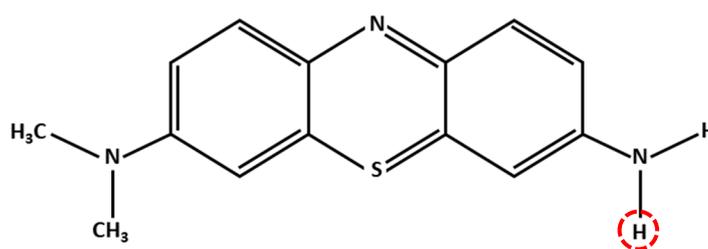


Figure II-12. Formule de l'Azure A.

Parmi les autres pics présents dans les spectres de masse, on retrouve les pics 329 et 299 dans le spectre de masse de l'eau distillée en polarité positive (Figure II-13). De plus, la littérature ne semble pas indiquer la présence de composés correspondant à ces rapports  $m/z$ . Il est donc possible que ces composés soient présents dans le milieu réactionnel dans de faibles quantités, mais que par effet de matrice, ils voient leur pic en spectrométrie de masse gagner en intensité lors de la photocatalyse.

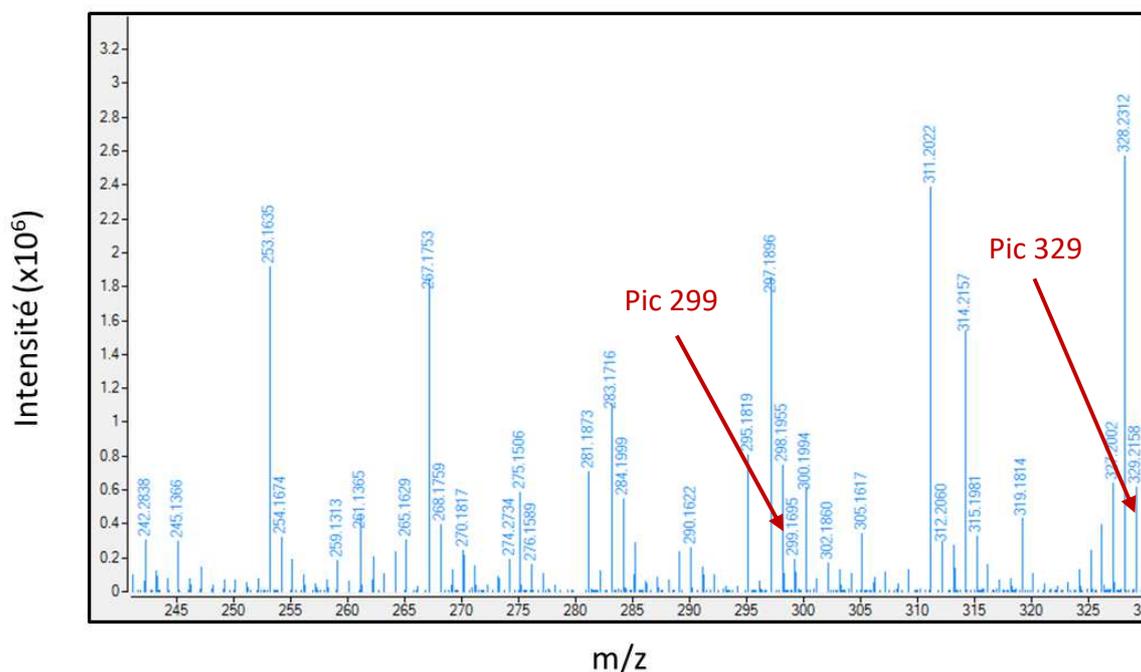


Figure II-13. Zoom sur le spectre de masse de l'eau distillée en polarité positive.

Les pics de  $m/z$  318 et 268 sont eux présents dans la littérature<sup>16-19</sup>. Le rapport  $m/z$  318 est ainsi attribué à deux molécules différentes<sup>18,19</sup>, présentées dans la Figure II-14. Le rapport  $m/z$  268 est lui attribué à la perte d'un méthane par le bleu de méthylène<sup>16,17</sup>.

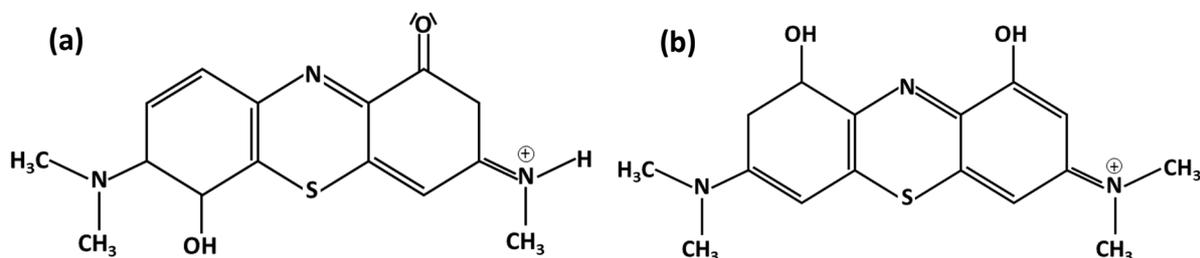


Figure II-14. Molécule correspondant au pic de  $m/z$  318 dans la littérature : (a) Castro et al<sup>18</sup>, (b) Heitmann et al<sup>19</sup>.

L'aspect des chromatogrammes change peu au cours de la photocatalyse, mais on constate une diminution progressive de l'aire des deux pics chromatographiques correspondants au bleu de méthylène et à l'Azure B, comme montré dans la Figure II-15.

Cette diminution des pics se poursuit avec la disparition des deux pics ayant les  $T_R$  les plus faibles à partir de 105 minutes, comme le montre la Figure II-16.

Cependant, si les pics chromatographiques sont noyés dans le bruit, cela ne veut pas dire que les composés sont indétectables en spectrométrie de masse, ni qu'il est impossible de retrouver un pic chromatographique qui leur correspond. Cela veut en revanche dire qu'il y a de fortes chances que le pic soit en-dessous de la limite de quantification.

Il est également possible que le composé soit détectable à l'aide du spectre de masse, même si le pic chromatographique correspondant a disparu, comme le montre la Figure II-17. On remarque également l'apparition d'un nouveau pic, de  $m/z$  242. Ce pic correspond à la perte d'un groupement  $\text{CH}_3$  par un composé de  $m/z$  256. Il est ainsi possible de l'attribuer à l'Azure C, un composé dont la formule, indiquée en Figure II-18, est celle de l'Azure A ayant perdu un groupe méthyle.

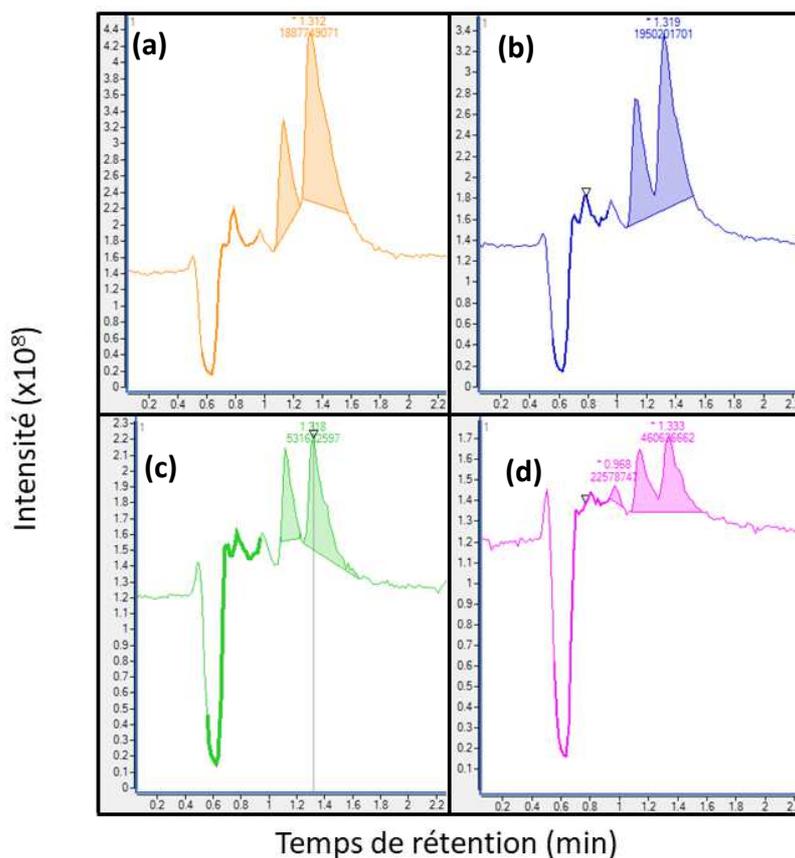


Figure II-15. Evolution des pics chromatographiques au cours de la photocatalyse du BM par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C) après (a) 45 minutes, (b) 60 minutes, (c) 75 minutes et (d) 90 minutes.

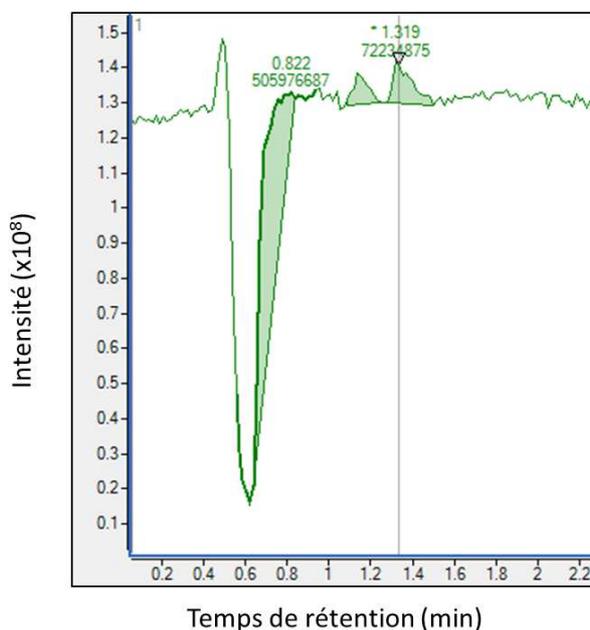


Figure II-16. Chromatogramme de la photocatalyse du BM par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C) après 105 minutes.

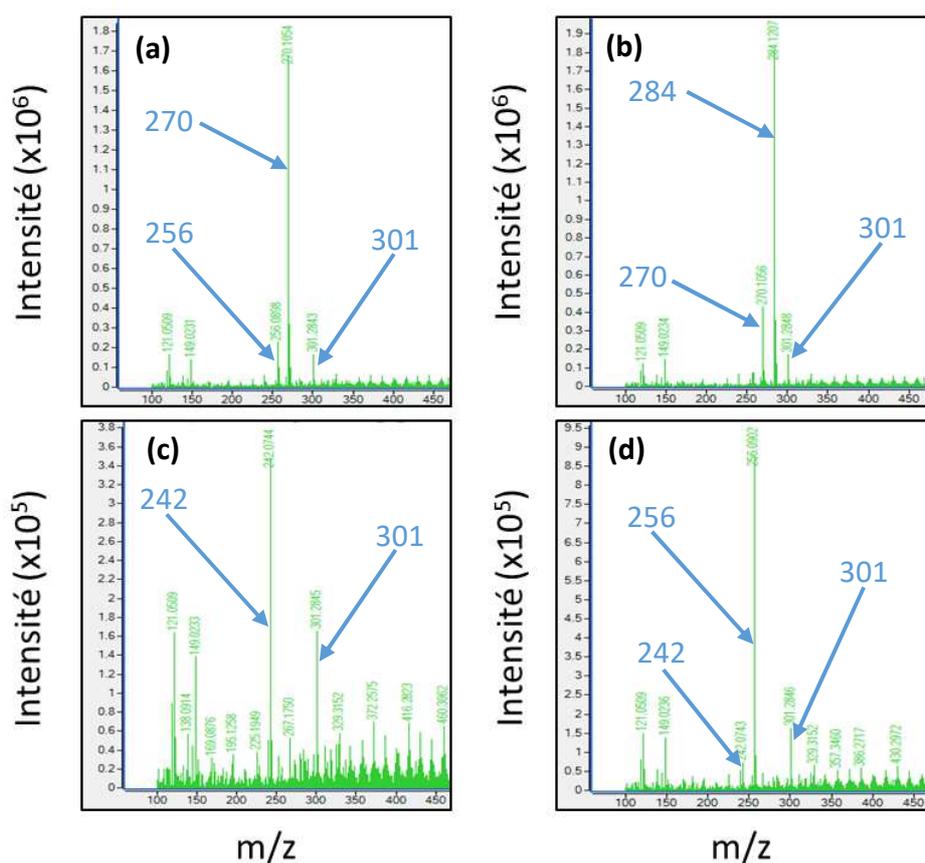


Figure II-17. Spectres de masse de la photocatalyse du BM par les échantillons de nanofils de ZnO après 105 minutes : (a) spectre de l'Azure B, (b) spectre du BM, (c) spectre de l'Azure C et (d) spectre de l'Azure A. Les flèches indiquent les  $m/z$  des pics considérés.

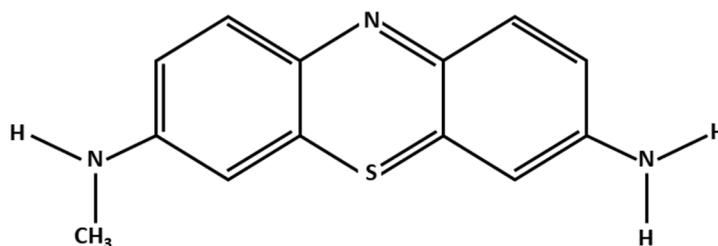


Figure II-18. Formule de l'Azure C.

Parmi les autres pics, celui de  $m/z$  301 est un pic déjà documenté dans littérature<sup>19,20</sup>. Les deux formules proposées pour ce composé sont données en Figure II-19. Les autres pics présents sur les spectres de masse de la Figure II-17 sont attribués aux composés présents dans l'eau distillée (voir Figure II-9), et ne seront donc pas considérés.

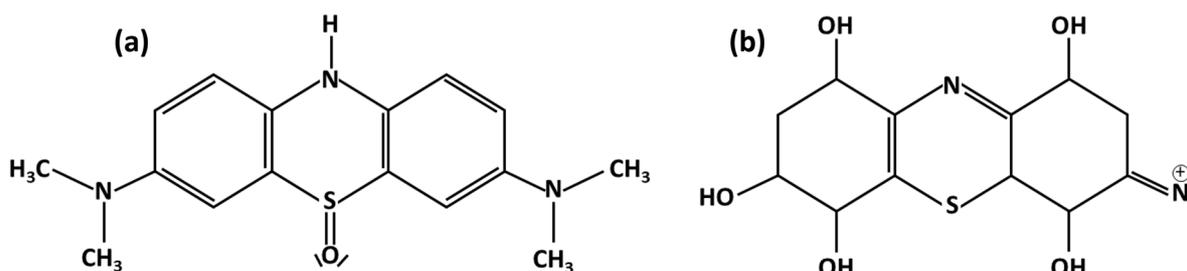


Figure II-19. Molécule correspondant au pic de  $m/z$  301 dans la littérature : (a) Heitmann et al<sup>19</sup>, (b) Gnaser et al<sup>20</sup>.

La disparition des pics chromatographiques se poursuit dès le chromatogramme suivant, où l'on peut constater que même les pics correspondants aux composés les plus présents jusqu'ici disparaissent, comme exposé dans la Figure II-20. Cependant, comme mentionné au paragraphe précédent, les espèces chimiques déjà identifiées sont toujours détectables en spectrométrie de masse (voir Figure II-21). Cela est en accord avec les résultats de dégradation UV-Visible, qui indiquent que la dégradation du BM n'est pas encore totale.

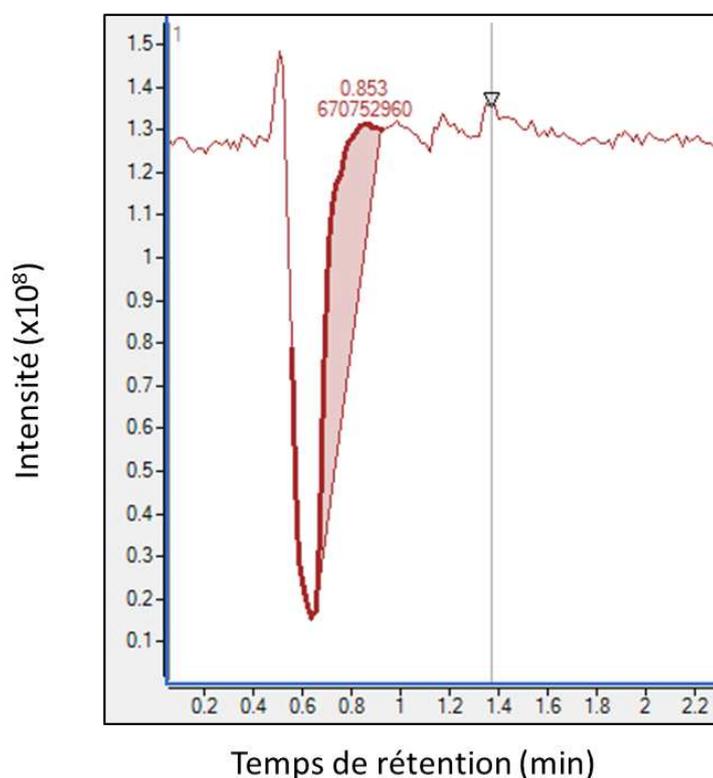


Figure II-20. Chromatogramme de la photocatalyse du BM par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C) après 120 minutes.

On retrouve également dans les spectres de masse le spectre de  $m/z$  301, les pics  $m/z$  318 et 268 semblant, eux, avoir disparu, ou être noyés dans le bruit, qui augmente au fur et à mesure que l'intensité maximale des pics des composés présents diminue. A nouveau, les autres pics présents sur les spectres de masse semblent être issus du bruit de l'eau distillée.

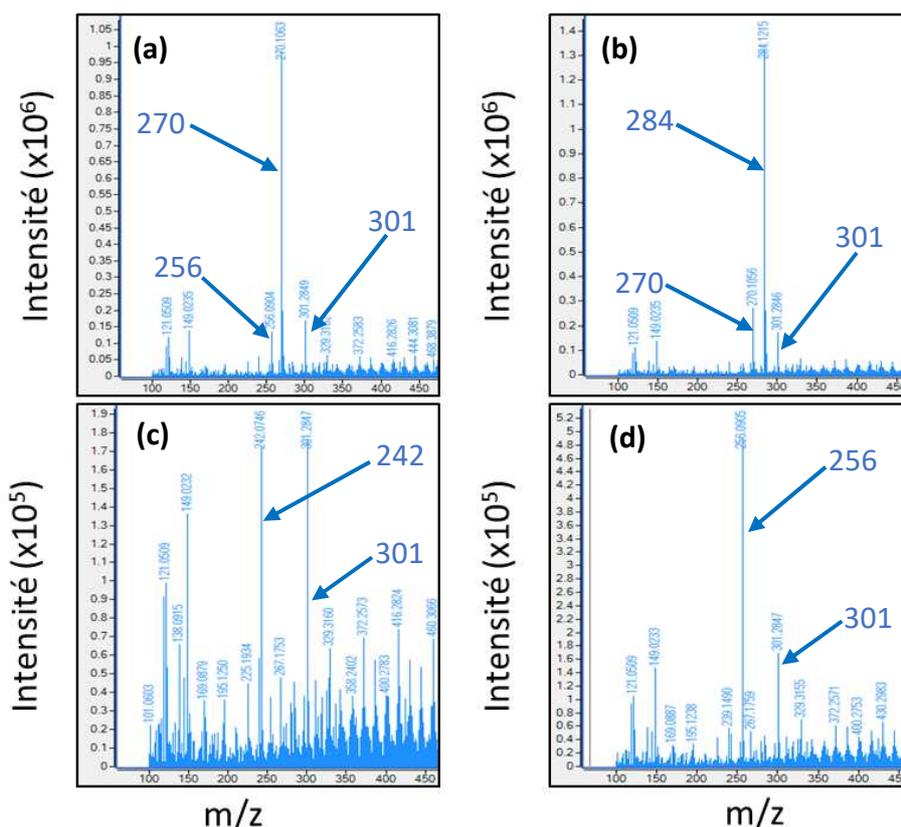


Figure II-21. Spectres de masse de la photocatalyse du BM par les échantillons de nanofils de ZnO après 120 minutes : (a) spectre de l'Azure B, (b) spectre du BM, (c) spectre de l'Azure C et (d) spectre de l'Azure A. Les flèches indiquent les  $m/z$  des pics considérés.

Finalement, au bout de 165 minutes, la photocatalyse est terminée avec un taux de dégradation de 99,6%. Le chromatogramme final est donné dans la Figure II-22.

On constate que ce chromatogramme est très similaire à celui obtenu après 120 minutes de photocatalyse. Cependant, l'étude des spectres de masse montre que les composés étudiés sont toujours présents dans le mélange (voir Figure II-23), à l'exception de l'azure C, dont le pic n'est plus détecté. On retrouve également toujours le pic de  $m/z$  301. Les autres pics présents sont attribués au bruit lié à l'eau distillée utilisée.

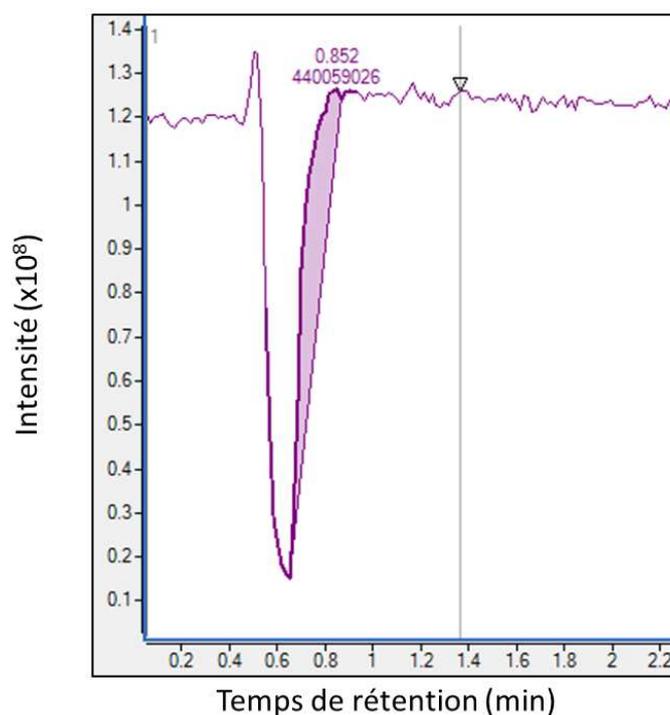


Figure II-22. Chromatogramme de la photocatalyse du BM par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C) après 165 minutes.

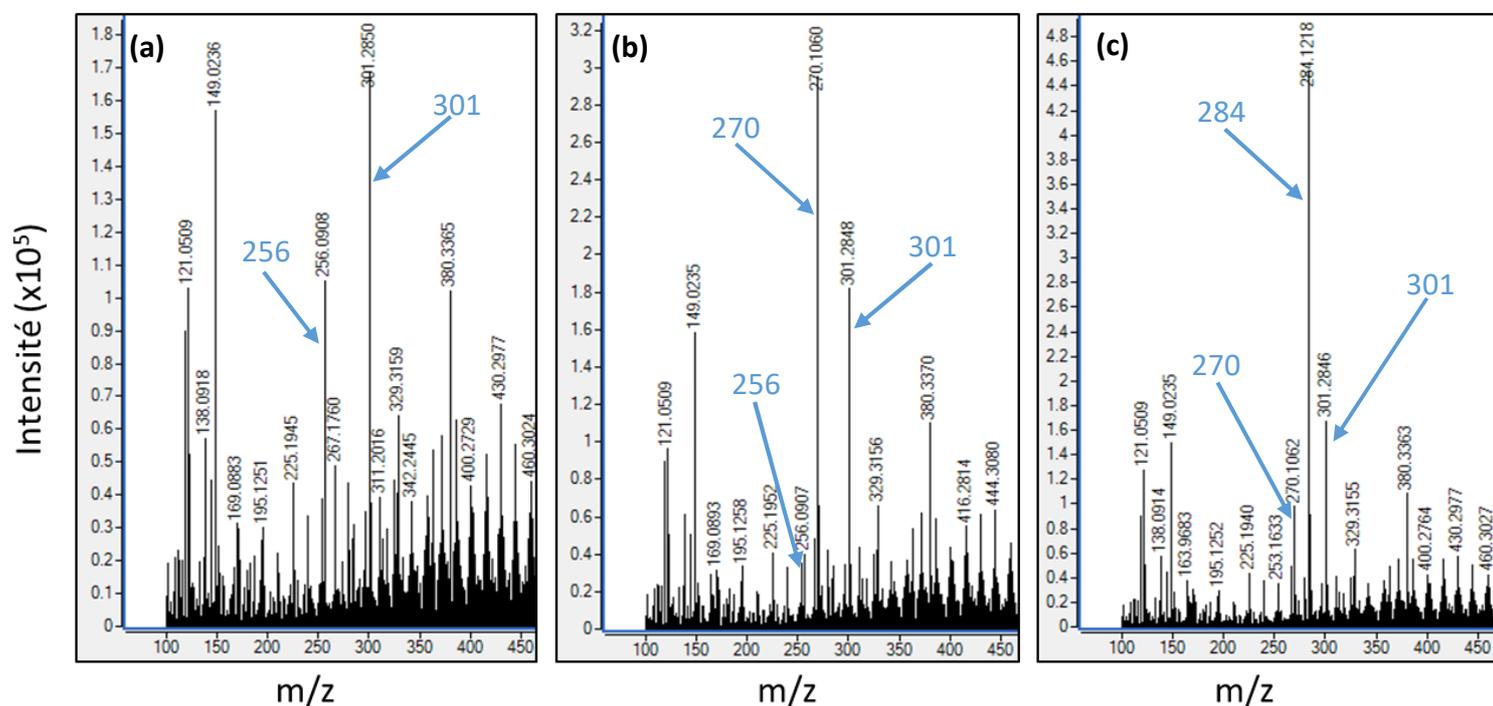


Figure II-23. Spectres de masse de la photocatalyse du BM par les échantillons de nanofils de ZnO après 165 minutes : (a) spectre de l'Azure A, (b) spectre de l'Azure B et (c) spectre du BM. Les flèches indiquent les m/z des pics considérés.

A l'aune de ces résultats, on peut constater plusieurs choses : tout d'abord, on remarque que le pic de  $m/z$  284, attribué au BM, ne disparaît jamais totalement durant les expériences effectuées. Cela semble indiquer que la molécule est toujours présente, même si elle n'est plus en quantité suffisante pour être détectée en spectrométrie UV-Visible. Cependant, l'aire du pic correspondant au rapport  $m/z$  égal à 284 et représentatif du BM est bien en diminution constante au fur et à mesure des points, ce qui confirme les observations UV-Visible : la molécule est bien dégradée par la photocatalyse.

A partir de la mesure de l'aire du pic chromatographique des différents composés, il est possible de remonter à leurs concentrations. Cela nécessite toutefois d'avoir au préalable étalonné l'appareil, afin d'établir le lien mathématique entre l'aire du pic et la concentration. La méthode d'étalonnage utilisée est présentée à l'Annexe 5. Les résultats des calculs de concentration sont récapitulés dans le Tableau II-3.

Temps (min)	Aire du pic $m/z$ 284	Concentration estimée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Taux de dégradation estimé
0	824332072	6,801	0%
15	718206605	5,925	12,87%
30	612331157	5,052	25,72%
45	489283133	4,037	40,64%
60	256979864	2,120	68,83%
75	112965511	0,932	86,30%
90	54223934	0,447	93,42%
105	20196680	0,167	97,55%
120	14922541	0,123	98,19%
135	11812177	0,097	98,57%
150	5761832	0,048	99,30%
165	5232995	0,043	99,37%

*Tableau II-3. Evolution de la concentration en BM au cours de la photocatalyse par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C), obtenue par l'analyse d'HPLC-MS.*

La concentration calculée à T0 est légèrement inférieure à la concentration attendue pour la solution utilisée (6,8  $\mu\text{mol/L}$  au lieu de 10  $\mu\text{mol/L}$ ). Cette variation peut être due à la dégradation naturelle du BM à la lumière ambiante, malgré les précautions prises pour protéger la solution utilisée et la solution-mère dont elle provient. Elle est aussi potentiellement due aux erreurs d'estimation liées à la courbe d'étalonnage.

Il peut être intéressant de comparer les taux de dégradation obtenus en HPLC/MS et ceux obtenus en UV-Visible. Les courbes de dégradation sont regroupées dans la Figure II-24.

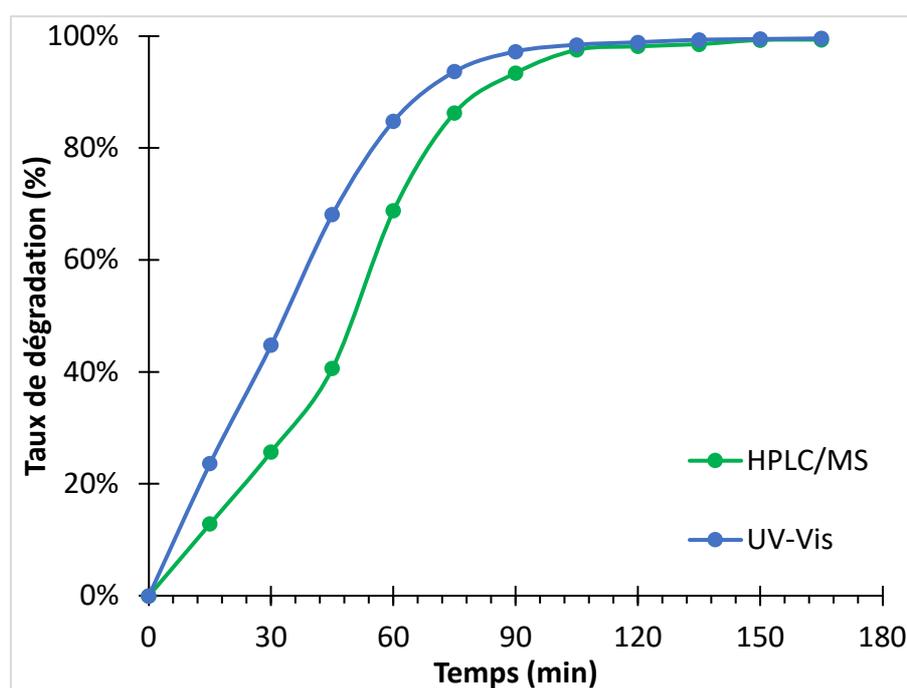


Figure II-24. Comparaison des taux de photodégradation du BM par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C) entre l'HPLC/MS et l'UV-Visible.

On peut constater que le taux de dégradation calculé en HPLC/MS est inférieur à celui obtenu en UV-Visible jusqu'à 105 minutes, où les deux techniques commencent à donner des résultats très proches. La méthode HPLC/MS étant a priori plus sensible, il semble que la méthode UV-Visible surestime le taux de dégradation du BM au cours de la photocatalyse, au moins au début de la réaction.

La concentration finale en BM est donc estimée à  $4,3 \cdot 10^{-8}$  mol/L, ce qui correspond à une concentration de 14  $\mu\text{g/L}$ . D'après sa fiche de données de sécurité<sup>21</sup>, le BM réagit avec l'hémoglobine, ce qui peut provoquer des cyanoses. Des études sur le rat et les souris ont

montré qu'une injection intraveineuse de 5 mg/kg de masse corporelle/jour pendant 2 ans avait des effets dangereux sur le système nerveux des rongeurs<sup>22</sup>. Chez les humains, des injections intraveineuses de BM de 7,5 mg/kg de masse corporelle ont pu provoquer des séquelles dans le système nerveux des patients<sup>23</sup>. Enfin, le BM, administré à 100 mg sur 20 minutes, peut interagir avec des antidépresseurs, et provoquer des comas<sup>24</sup>.

Si l'on considère la quantité chronique dangereuse comme étant de 5 mg/kg de masse corporelle/jour pendant 2 ans<sup>22</sup>, cela représente pour une personne adulte de 70 kg une quantité de 350 mg/jour pendant 2 ans. La concentration finale de BM estimée dans le milieu réactionnel est de 0,043  $\mu\text{mol/L}$ , soit 13,8 mg/L. Il faudrait donc que la personne de 70 kg évoquée plus haut boive environ 25 L d'eau par jour pendant 2 ans pour commencer à subir les effets dangereux du BM. Ce volume d'eau est nettement supérieur au volume d'eau recommandé par jour (environ 2 L), ce qui signifie que la quantité de BM présente dans l'eau est suffisamment faible pour ne pas être dangereuse pour l'être humain adulte.

Pour ce qui est des enfants en bas âge, leur poids moyen à un an est de 10,5 kg, ce qui signifie que le volume d'eau représentant un danger est d'environ 4L, ce qui est encore supérieur au volume d'eau recommandé pour des enfants de cet âge-là.

Il est maintenant possible de tracer l'évolution de l'aire des pics de différents composés identifiés en fonction du temps. Cela n'est possible que pour les composés dont l'aire des pics chromatographiques est suffisamment élevée par rapport au bruit de fond, c'est-à-dire qui ont un rapport signal/bruit au moins égal à 10. Dans notre cas, il s'agit de l'Azure B, l'Azure A et l'Azure C. On obtient alors les résultats présentés en Figure II-25.

Sans avoir accès à la courbe d'étalonnage des produits détectés, il n'est pas possible de quantifier leur concentration au fil du temps. Cependant, l'aire de leur pic chromatographique étant proportionnelle à leur concentration, celle-ci suivra les mêmes évolutions au cours du temps que l'aire de leur pic chromatographique.

On constate alors un phénomène intéressant : chacun des composés observés voit sa concentration augmenter dans les premiers temps de la photocatalyse, avant d'atteindre une concentration maximale (au bout de 45 minutes, 60 minutes et 75 minutes pour les composés de rapports  $m/z$  respectifs égaux à 270, 256 et 242, respectivement). Cela indique que ces composés sont d'abord produits par la réaction de photocatalyse, puis dégradés par celle-ci : ils participent donc bien au mécanisme réactionnel.

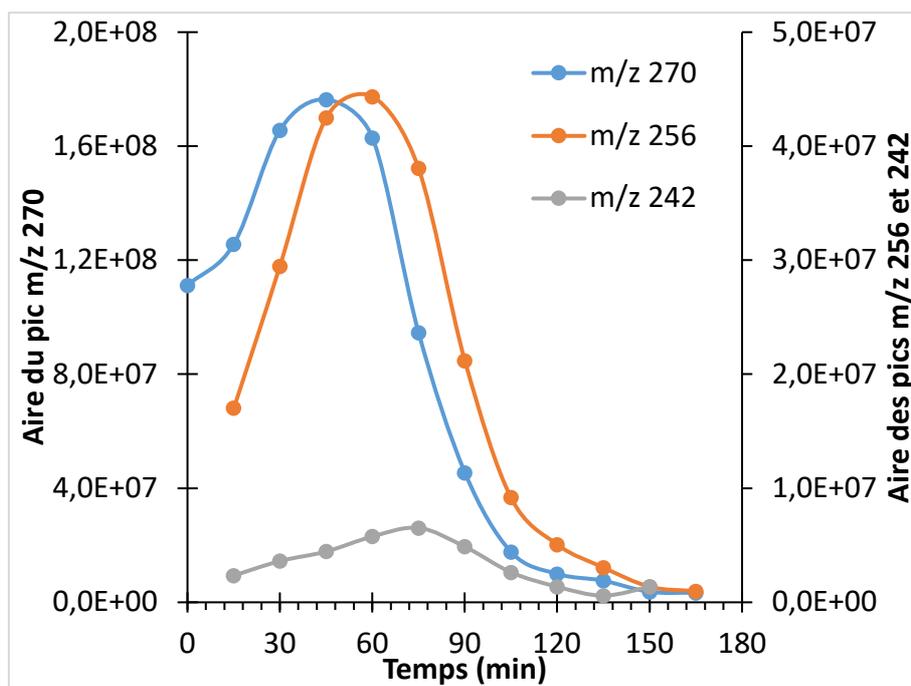


Figure II-25. Evolution de l'aire des pics des composés identifiés lors de la photodégradation du BM par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C).

A partir de ces observations, on peut établir un premier jet du mécanisme de dégradation présenté en Figure II-26.

La dégradation du BM en Azure B, A et C a déjà été documentée dans la littérature, ce qui nous conforte dans notre hypothèse<sup>25,26</sup>. Cependant, il ne nous a pas été possible de détecter d'autres molécules qui pourraient jouer le rôle d'intermédiaire de réaction après la formation des Azures. Ces molécules pourraient être des intermédiaires non stables, dont la durée de vie est trop courte pour qu'elles soient détectées.

On remarque également l'absence de pic pour la thionine, intermédiaire de dégradation souvent mentionné<sup>15,25</sup> et qui correspondrait à un pic de référence de  $m/z$  228. La thionine n'est déjà pas proposée dans le mécanisme présenté en ouverture de chapitre<sup>1</sup>. Les Azures détectés n'y étaient pas non plus présents, ce qui nous laisse penser que l'attaque des radicaux libres ne se fait pas sur la double liaison, comme présenté dans le mécanisme en ouverture de chapitre<sup>1</sup>, et qui se basait principalement sur des hypothèses issues de la littérature, mais plutôt sur les groupements méthyles situés aux extrémités de la molécule. Il est cependant possible que l'on retrouve un mécanisme de dégradation similaire à celui proposé après que les groupes méthyles aient réagi.

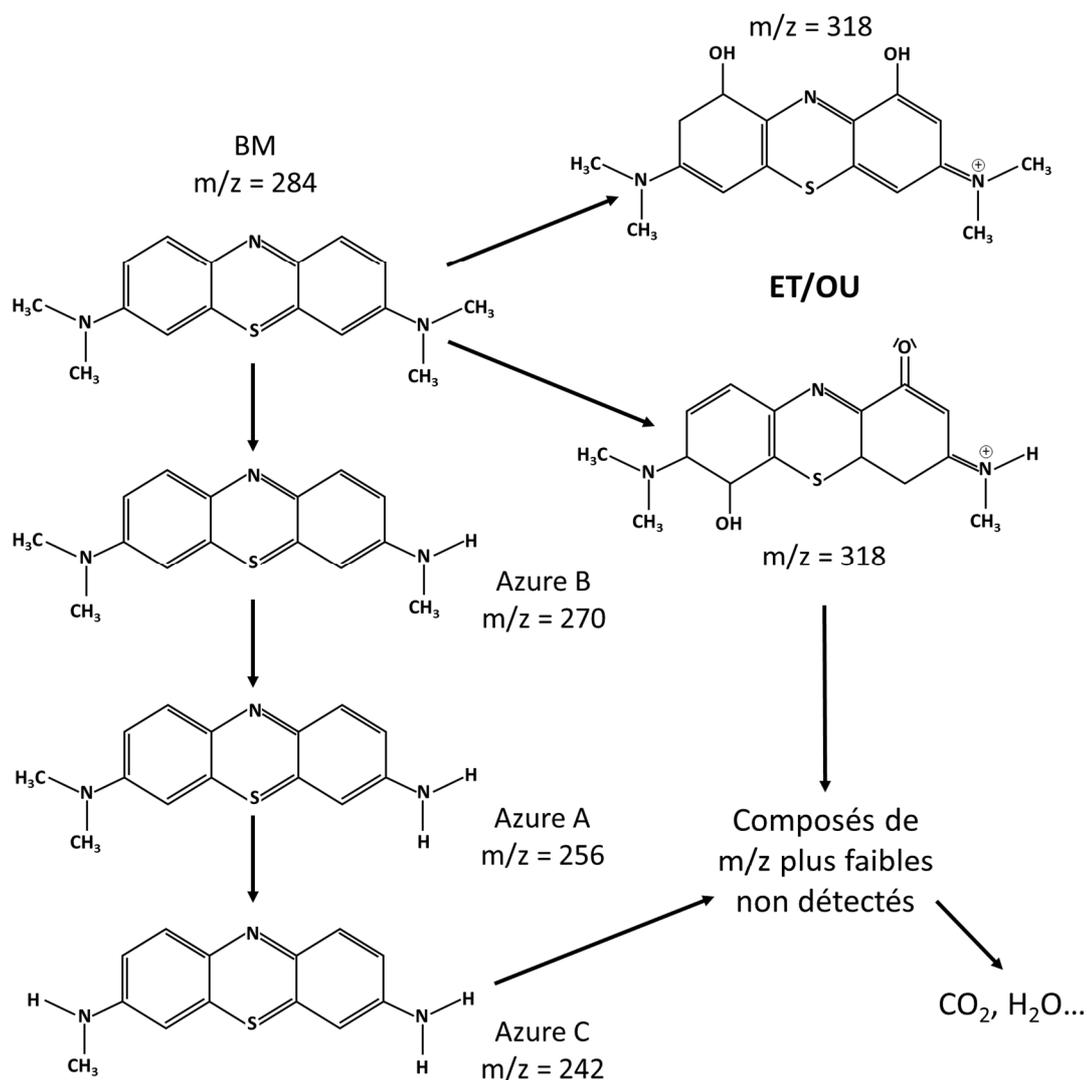


Figure II-26. Proposition de début de mécanisme réactionnel de photodégradation du BM par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C).

#### II-4 Etude de la dégradation de l'Acid Red 14

De la même manière que pour le BM, on effectue une photocatalyse de l'AR 14 sur un échantillon de ZnO non-dopé (voir la Partie introductive B). Les résultats sont présentés dans la Figure II-27.

Les résultats obtenus en UV-Visible indiquent un taux de dégradation de 95% au bout de 90 minutes, et un taux supérieur à 99% de dégradation à partir de 135 minutes.

Après chaque mesure UV-Visible, les échantillons sont analysés par HPLC-MS. La composition et le débit de la phase mobile sont à nouveau adaptés de la littérature<sup>27</sup> et testés pour déterminer les meilleurs paramètres pour avoir la meilleure élution possible pour le pic chromatographique de l'AR 14, qui sont donné dans le Tableau II-4.

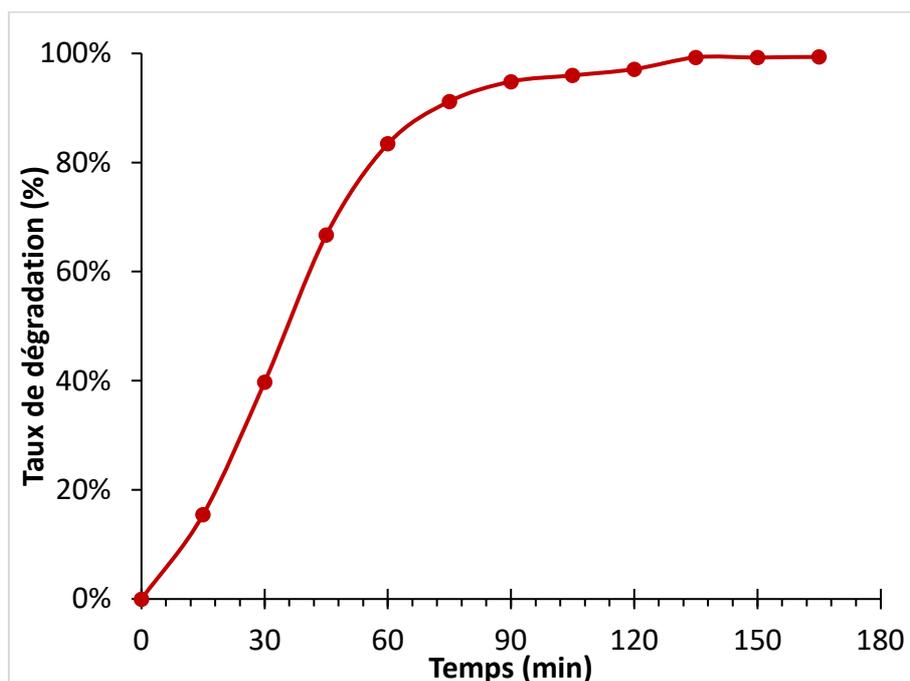


Figure II-27. Résultats de photodégradation de l'AR 14 par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C) obtenus par UV-Visible.

Paramètre	Valeur
<b>HPLC</b>	
<b>Phase mobile</b>	Phase A : Acétonitrile 20% volumique Phase B : Acétate d'ammonium aqueux (0,05M) 80% volumique
<b>Débit</b>	0,2 mL/min
<b>Volume d'injection</b>	20 $\mu$ L
<b>Spectre de masse</b>	
<b>Polarité</b>	Négative
<b>Fréquence</b>	Extended dynamic range 2 GHz
<b>Intervalle de masse</b>	50-1700 m/z

Tableau II-4. Paramètres d'analyse de l'AR 14.

Les chromatogrammes et les spectres de masse obtenus durant la photocatalyse sont présentés dans les Figure II-28 à Figure II-35.

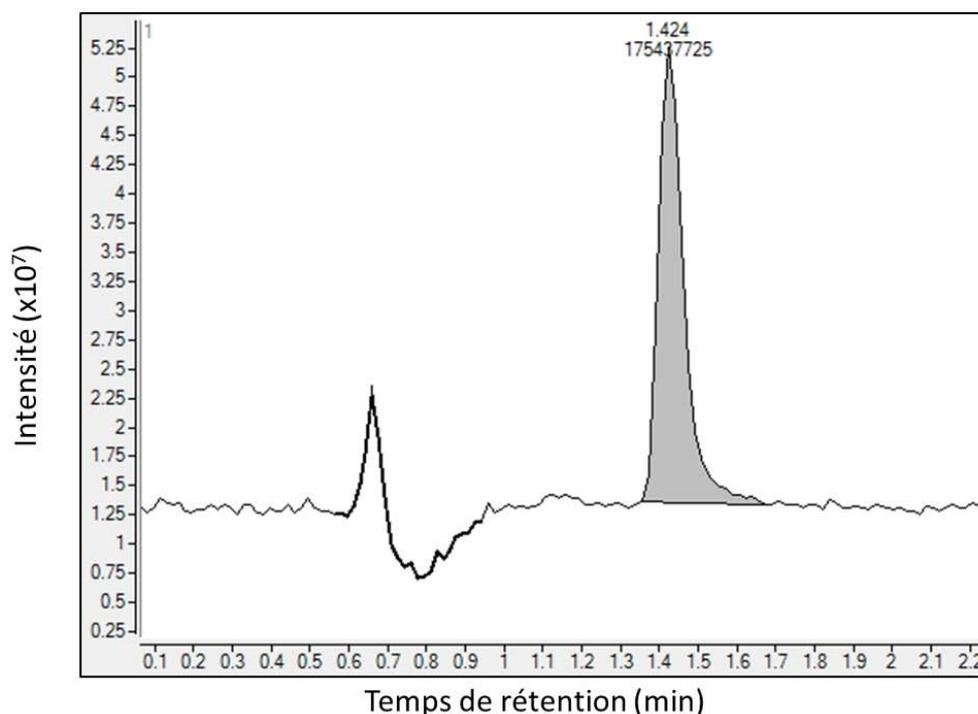


Figure II-28. Chromatogramme de l'AR 14 avant la photocatalyse.

Sur le chromatogramme du milieu réactionnel avant la photocatalyse, on voit apparaître deux pics chromatographique (Figure II-28) : l'un avec un T<sub>R</sub> d'environ 0,650 min, l'autre avec un T<sub>R</sub> de 1,424 minute. Le premier pic est présent avant le volume mort correspondant à l'arrivée de la phase mobile dans la colonne, ce qui signifie que les composés présents dans ce pic ne sont pas retenus par la colonne, donc pas élués. Il s'agit donc certainement de composés présents à l'état de traces dans la solution injectée. Les spectres de masse des deux pics sont présentés dans la Figure II-29.

Le spectre de masse du deuxième pic ayant un TR de 1,424 minutes correspond au spectre de masse de l'AR 14, avec les  $m/z$  457, 228, 221 et 170. On peut cependant noter l'absence du pic correspondant au rapport  $m/z$  377, qui est un pic souvent retrouvé dans le spectre de masse de l'AR 14, et qui correspond à l'AR 14 ayant perdu un de ces groupements SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Cette absence pourrait être attribuée au fait que la source du spectre de masse induit peu de fragmentation, expliquant pourquoi un composé correspondant l'AR 14 ayant perdu un groupement n'est pas détecté.

Le spectre de masse du pic chromatographique de  $T_R$  0,650 min présente notamment deux pics que l'on retrouve dans le spectre masse de l'eau distillée en polarité négative (voir Figure II-30) : ceux de  $m/z$  230 et 330. Les autres pics ne semblent cependant pas être présents dans la littérature à propos de la dégradation de l'AR 14. Il se peut que ce soient des pics présents dans l'eau distillée à des quantités trop faibles pour être clairement visibles sur le spectre de masse de celle-ci, et dont l'intensité augmente suite à des effets de matrice dû à la présence des composés de dégradation de l'AR 14, ou bien des composés correspondant à des variantes de composés documentés et présentés, mais qui auraient perdu des groupes fonctionnels.

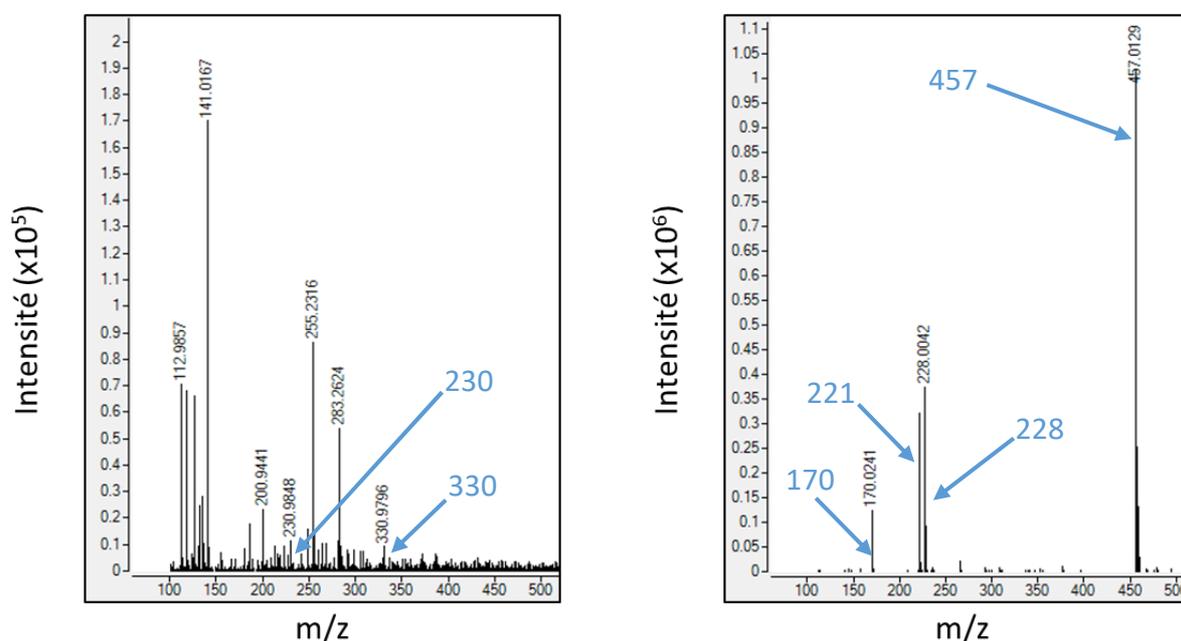


Figure II-29. Spectres de masse des pics chromatographiques de l'AR 14 avant la photocatalyse : (a) pic sortant avant le volume mort et (b) pic à  $T_R = 1,424$  minutes. Les pics de  $m/z$  considérés sont indiqués par les flèches.

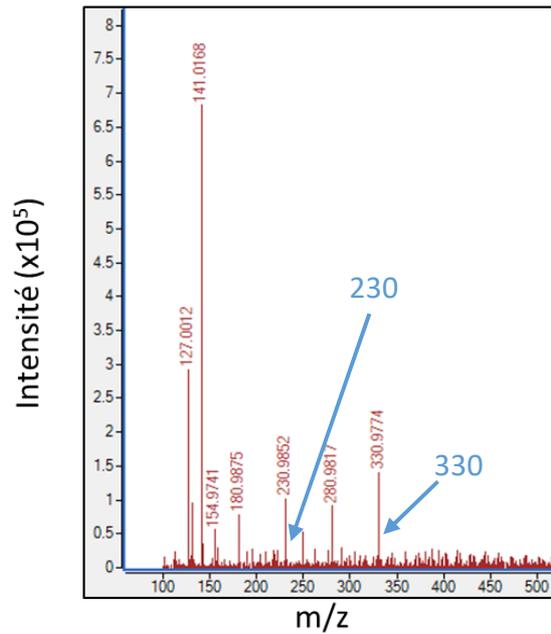


Figure II-30. Spectre de masse de l'eau distillée en polarité négative.

Les chromatogrammes suivants montrent tous la même évolution : le pic chromatographique de l'AR 14 voit son aire et son intensité maximale diminuer, tandis que le pic de TR inférieur à 0,7 minute conserve son intensité maximale. On semble cependant voir apparaître un pic secondaire à côté du pic de TR inférieur à 0,7 minutes. Ce pic pourrait être dû à l'apparition d'un nouveau composé qui serait lui aussi peu retenu dans la colonne. Ces changements sont présentés dans la Figure II-31.

Au niveau des spectres de masse, on constate que le pic correspondant au rapport  $m/z$  égal à 457 voit son intensité diminuer fortement, tandis que l'intensité des pics de  $m/z$  228, 221 et 170, caractéristiques de l'AR 14, diminue moins vite. Cette évolution est résumée dans la Figure II-32.

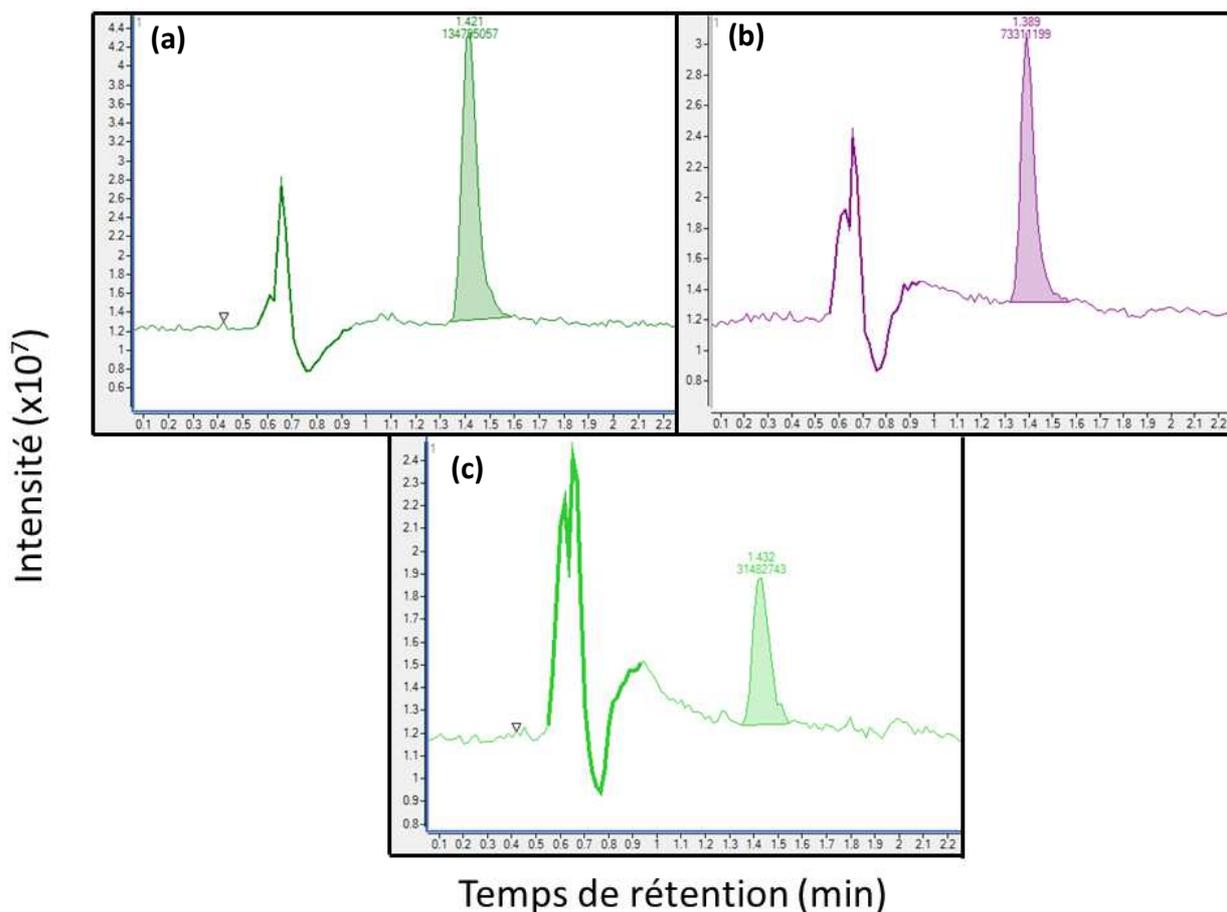


Figure II-31. Chromatogrammes de la photocatalyse de l'AR 14 par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C), après (a) 15 minutes, (b) 30 minutes et (c) 45 minutes.

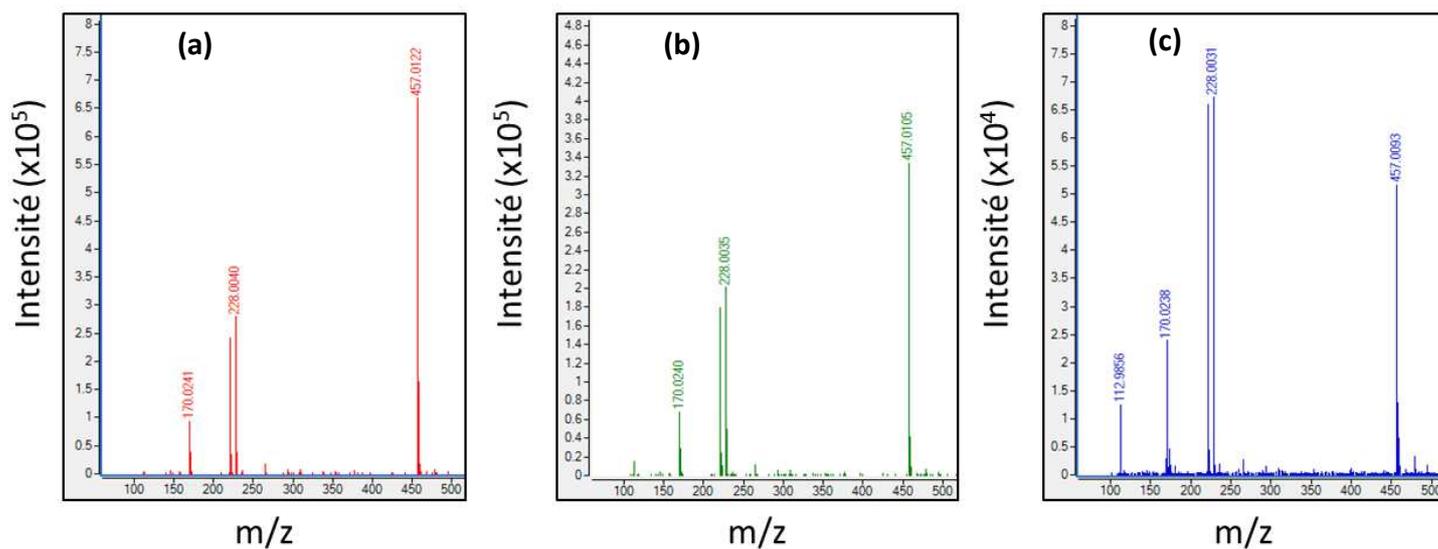


Figure II-32. Spectres de masse de l'AR 14 après (a) 15 min, (b) 30 min et (c) 45 min de photocatalyse par les échantillons de nanofils de ZnO.

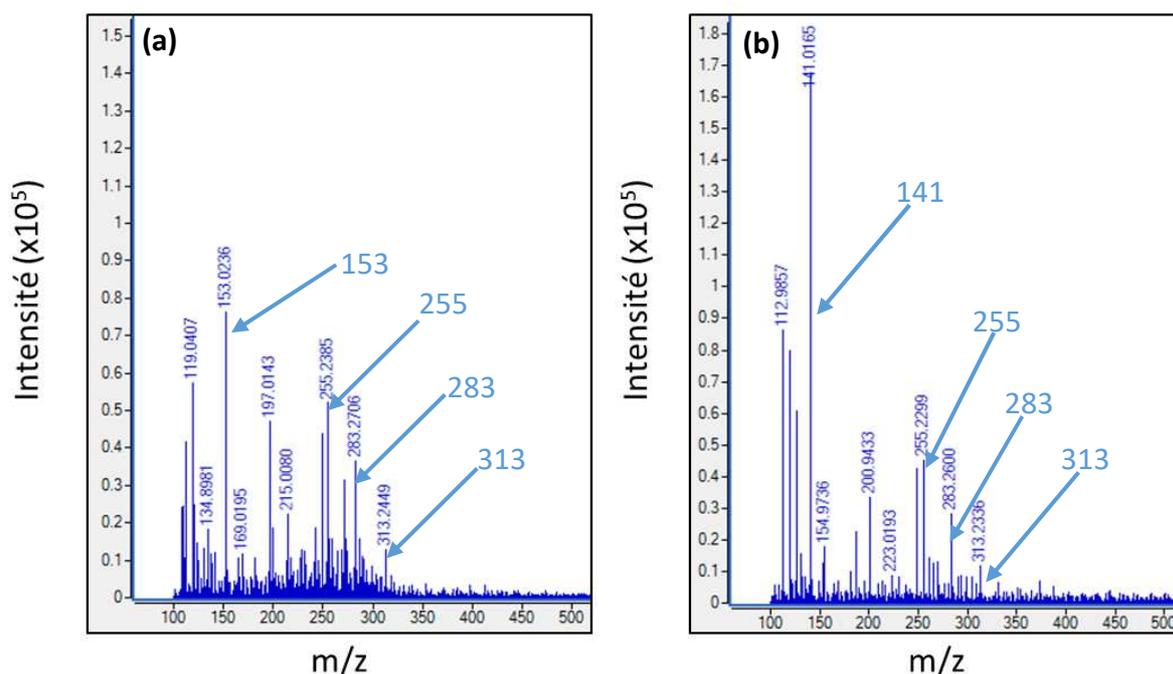


Figure II-33. Spectres de masse des pics chromatographiques de l'AR 14 sortant avant le volume mort après 45 minutes de photocatalyse par les échantillons de nanofils de ZnO : (a) pic de gauche, (b) pic de droite. Les pics considérés sont indiqués par les flèches.

Il peut également être intéressant de regarder les spectres de masse des deux pics sortant avant le volume mort, car, si l'un d'entre eux semble ne pas être affecté par la réaction l'apparition du second pic pourrait être le signe de la formation d'un intermédiaire de réaction. Les deux spectres de masse sont ainsi présentés dans la Figure II-33.

Le pic chromatographique qui est présent depuis le début de la réaction présente un spectre de masse qui ressemble au spectre obtenu en injectant de l'eau distillée dans le module HPLC/MS en polarité négative, qui est donné en Figure II-30. Bien que certains pics ne correspondent pas entre les deux spectres, l'hypothèse est toujours qu'il s'agit de pics correspondants à des composés présents en quantités faibles dans l'eau distillée, et dont l'intensité en spectrométrie de masse augmente à cause d'effets de matrice liés aux composés de dégradation de l'AR 14.

Pour ce qui est de l'autre pic chromatographique, on remarque que le spectre de masse présente principalement un pic de  $m/z$  égal à 153. Ce pic n'est à priori pas présent dans le spectre de masse de l'eau distillée que l'on peut voir en Figure II-30. Cependant, aucune formule n'a été trouvée pour ce pic, et il ne semble pas documenté dans la littérature. Parmi

les autres pics de ce spectre, certains se retrouvent dans le spectre du pic chromatographique lié au composé de  $m/z$  141 : les pics 313, 283 et 255. Ces pics et les autres pics présents dans les spectres sont toujours attribués au bruit de l'eau distillée.

Dans les chromatogrammes suivants, l'évolution se poursuit de la même manière, jusqu'à la disparition du pic chromatographique de l'AR 14 au bout de 90 minutes de photocatalyse, évolution illustrée par la Figure II-34. La principale différence se fait au niveau des spectres de masse : on constate que les pics caractéristiques de l'AR 14 se retrouvent noyés dans d'autres pics, puis finissent par disparaître dans le bruit, également au bout de 90 minutes de photocatalyse, à l'exception du pic de  $m/z$  170, bien que celui-ci possède une intensité plus faible que les autres pics alentours, comme le montrent la Figure II-35.

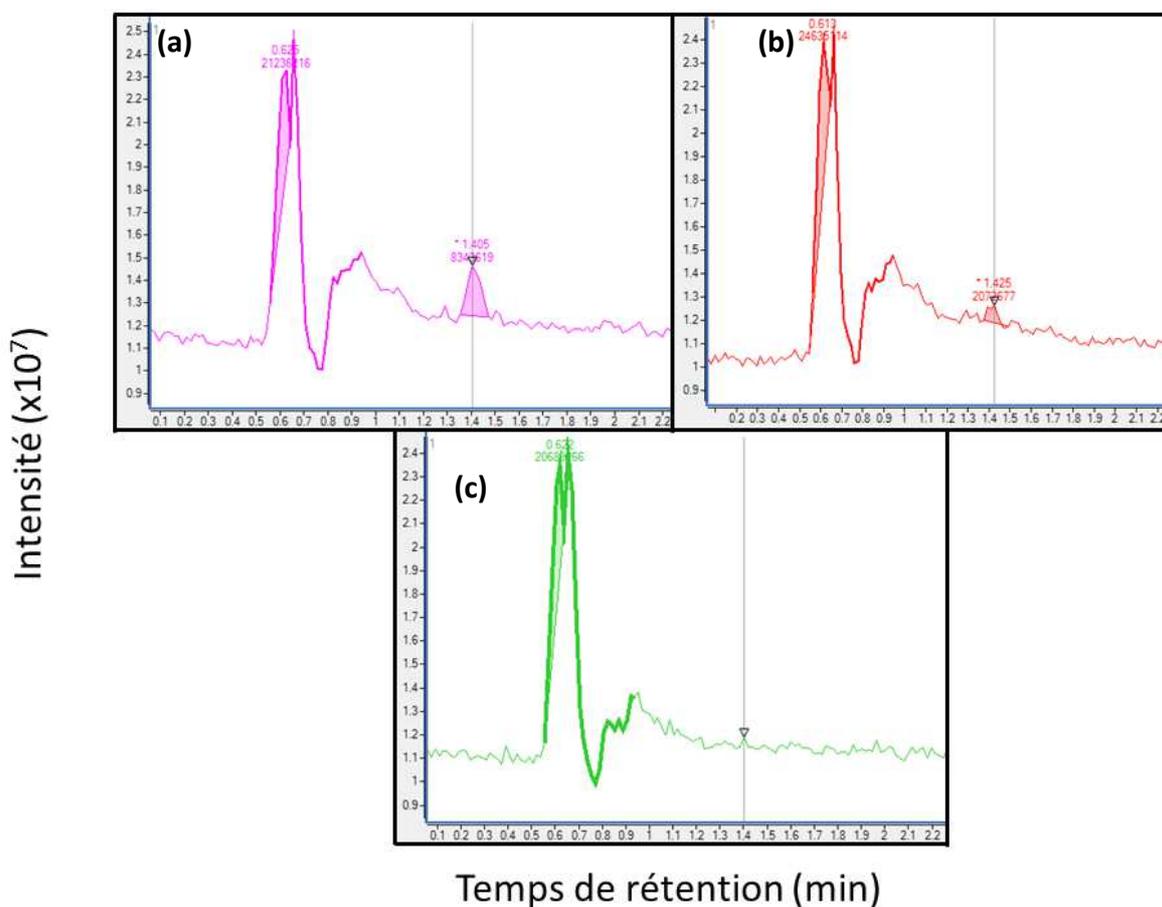


Figure II-34. Chromatogrammes de la photocatalyse de l'AR 14 par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C) après (a) 60 minutes, (b) 75 minutes et (c) 90 minutes.

La situation n'évolue ensuite plus. L'AR 14 semble donc avoir été totalement dégradé après 90 minutes de photocatalyse, ce qui n'est pas tout à fait en accord avec les résultats d'UV-Visible, qui indiquent un taux de dégradation de 96% après 90 minutes. Cela peut être dû à la grande quantité d'espèce parasites qui semblent se trouver dans le mélange réactionnel, et qui pourraient empêcher le bon trajet de la lumière au travers de la cuve, ou bien aux incertitudes de mesure du spectromètre UV.

Les spectres de masse montrent également l'apparition de pics  $m/z$  dont les masses ne sont pas trouvées dans la littérature, et qu'il faut attribuer au bruit ambiant.

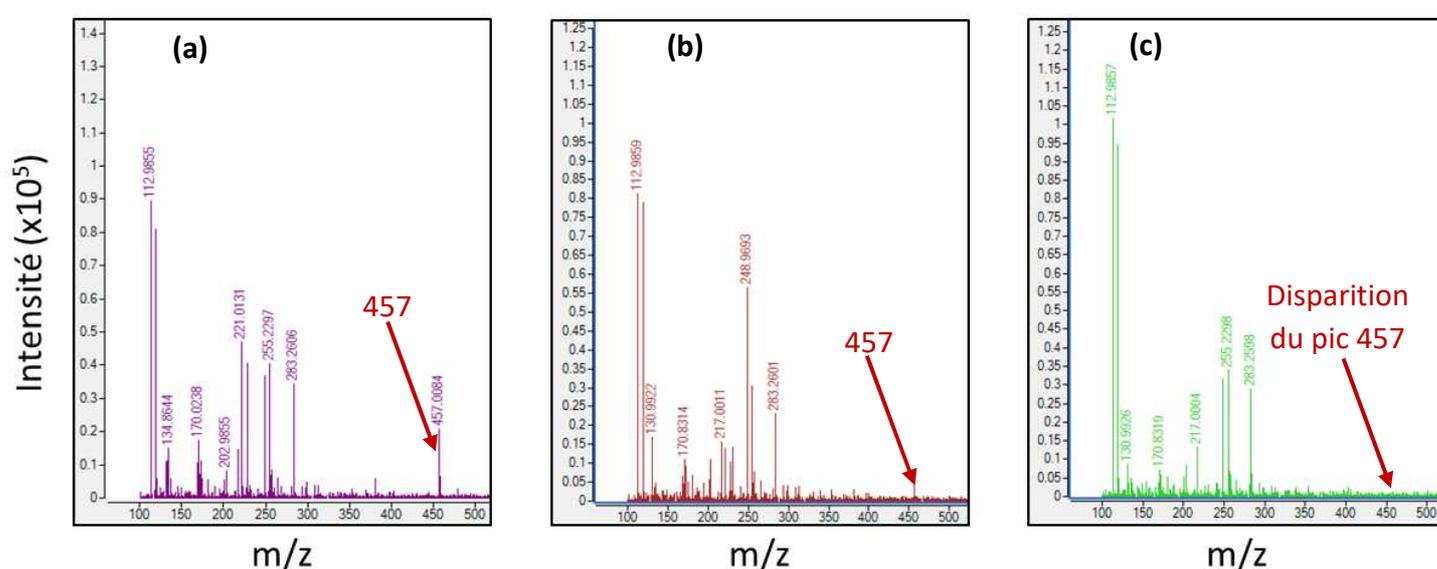


Figure II-35. Spectres MS de l'AR 14 après (a) 60 min, (b) 75 min et (c) 90 min de photocatalyse par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C).

Ainsi, bien que l'on ait la confirmation que l'AR 14 est dégradé de manière très efficace par la photocatalyse, jusqu'à disparaître complètement des chromatogrammes après 90 minutes d'irradiation UV, aucun autre produit qui pourrait être un produit de dégradation n'a été détecté dans le chromatogramme. Il est possible que les produits de dégradation ne soient présents qu'en quantités trop faibles pour être détectés par la HPLC/MS, que leur durée de vie soit trop courte, ou bien que la phase mobile choisie permette de bien éluer l'AR 14, mais pas ses produits de dégradation...

La disparition des pics étudiés au bout de 90 minutes de temps d'expérience signifie que l'estimation de la concentration d'AR 14 présente dans le mélange ne pourra être donnée

qu'au bout de 75 minutes au maximum. On a vu malheureusement que pour ce qui est du spectre du mélange à 75 minutes, le pic de  $m/z$  457 a disparu dans le bruit. De plus, celui de  $m/z$  228 est passé en-dessous de la limite de quantification (rapport signal/bruit > 10). Les estimations présentées seront donc celles faites pour le mélange au cours des 60 premières minutes d'expérience. Les estimations de l'évolution de la concentration d'AR 14 au fur et à mesure de la photocatalyse sont présentées dans le Tableau II-5.

D'après les courbes d'étalonnage (voir Annexe 5), on a une concentration comprise entre  $1,03 \cdot 10^{-7}$  et  $5,06 \cdot 10^{-7}$  mol/L, ce qui revient à des concentrations massiques comprises entre 51,6 et 254  $\mu\text{g/L}$ . Ces concentrations étant estimée au bout de 60 minutes de réaction, il est raisonnable d'estimer que les concentrations restantes dans le mélange après la fin des expériences seront encore plus faibles.

Temps (min)	Aire du pic $m/z$ 228	Concentration estimée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Taux de dégradation estimé
0	2963405	8,59	0%
15	2370033	6,87	20,02%
30	1511015	4,38	49,01%
45	605947	1,76	79,55%
60	174369	0,51	94,12%

*Tableau II-5. Evolution de la concentration de l'AR 14 au cours de la photocatalyse par les nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C) obtenus par HPLC-MS.*

Comme pour le BM, il est possible de comparer les taux de dégradation obtenus en fonction de la méthode d'analyse utilisée. Comme il n'a pas été possible d'estimer la concentration d'AR 14 après 60 minutes par HPLC, les taux de dégradation ne seront comparés que pour les 60 minutes premières minutes de la photocatalyse. La comparaison entre les deux courbes de dégradation sont présentés dans la Figure II-36.

On remarque que contrairement à l'effet observé sur le BM, la HPLC/MS semble cette fois surestimer la dégradation de l'AR 14 par rapport aux résultats obtenus en UV-Visible. Il est possible que cela vienne des produits parasites détectés en HPLC/MS, qui pourraient augmenter l'absorbance mesurée en UV-Visible, et donc donner des taux de dégradation plus

faibles que les taux de dégradation obtenus en se basant uniquement sur les pics chromatographiques de l'AR 14. Il est cependant possible de remarquer que les évolutions des deux courbes sont très proches.

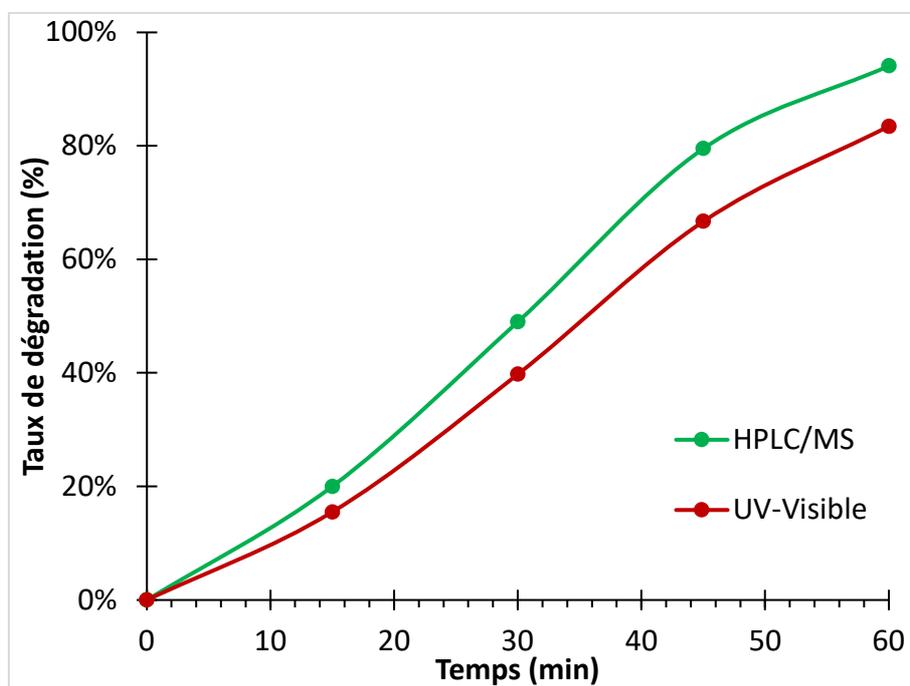


Figure II-36. Comparaison des taux de dégradation de l'AR 14 par les échantillons de nanofils de ZnO (synthèse hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C) entre l'HPLC/MS et l'UV-Visible.

Du point de vue de la sécurité et des dangers pour l'environnement et les humains du mélange réactionnel, la quantité d'AR 14 restante dans le mélange après 60 minutes est estimée à 0,51  $\mu$ M, ce qui correspond à 254  $\mu$ g/L. De plus, il est possible de supposer qu'après 105 minutes de photocatalyse supplémentaires, la quantité restante d'AR 14 sera encore inférieure à la quantité estimée pour 60 minutes de dégradation. La quantité maximum d'AR14 autorisée par la loi dans les boissons, glaces, pâtisseries... est de 50 mg/L<sup>28,29</sup>. D'après la FDS de l'AR 14, la toxicité pour les algues est de 34,82 mg/L sur 72h<sup>30</sup>.

La toxicité chronique ne semble pas non plus être un problème pour une concentration d'AR 14 dans l'eau de 1%, ce qui signifie que la quantité d'AR 14 restante après nos expériences est largement en-dessous des quantités dangereuses pour l'environnement<sup>31</sup>, donc, que notre objectif d'avoir des effluents de dégradation qui soient inoffensifs pour les humains et le milieu naturel est atteint.

## II-5 Conclusion

L'étude de l'évolution de la composition du milieu réactionnel au cours de la photocatalyse du BM ou de l'AR 14 a permis de déterminer un début de mécanisme réactionnel pour le BM, ainsi que les quantités restantes de chacun des colorants dans les effluents de photocatalyse après la fin des expériences.

L'étude du BM nous a permis de démontrer la présence d'Azure B dans la solution initiale à dégrader. Au fur et à mesure de la photocatalyse, nous avons aussi observé l'apparition de deux autres composés : l'Azure A et l'Azure C, dont les concentrations augmentent au début de la réaction, avant de diminuer, ce qui nous permet de déduire qu'ils participent au mécanisme réactionnel de photocatalyse du BM. Il a également été possible de démontrer que le pic correspondant au BM en spectrométrie de masse ne disparaît jamais totalement, même à la fin de la photocatalyse, lorsque le taux de dégradation estimé est supérieur à 99%.

Pour ce qui est de l'AR 14, les résultats sont moins probants. Si l'étude de l'évolution des spectres de masse obtenus montre que le pic de  $m/z$  457 disparaît au bout de 90 minutes, tout comme le pic chromatographique correspondant, ce qui indique la bonne dégradation du composé, nous n'avons pas vu apparaître d'autres pics chromatographiques qui témoigneraient de l'apparition d'autres composés qui seraient issus de la dégradation de l'AR 14. Ainsi, la seule certitude que nous pouvons avoir sur l'AR 14, c'est qu'il est dégradé de manière très efficace par la photocatalyse.

La quantité de BM restante après les expériences a été estimée à environ 11  $\mu\text{g/L}$ . Celle d'AR 14 n'a pas pu être déterminée avec précision, car le colorant disparaît plus vite au cours de la photocatalyse que le BM. Le calcul des quantités restantes d'AR 14 au dernier moment où il peut être quantifié donne un résultat de 254  $\mu\text{g/L}$ . Bien que cela puisse sembler élevé, il faut garder en tête que la concentration calculée l'a été au bout de 60 minutes de photocatalyse, ce qui signifie que la concentration réelle d'AR 14 dans le milieu réactionnel à la fin des expériences, soit 165 minutes de photocatalyse, est nécessairement plus faible que celle indiquée. Cependant, malgré ces incertitudes, la littérature indique que l'AR 14 n'est dangereux qu'au-dessus de 50  $\text{mg/L}$  pour une prise ponctuelle, et qu'il faut au moins 34,82  $\text{mg/L}$  pour observer une toxicité chronique sur les algues, ce qui signifie que la quantité restante d'AR 14 après la photocatalyse est bien en-dessous des quantités dangereuses, même de façon chronique.

Des études supplémentaires sont de toute évidence nécessaires pour obtenir des résultats plus concluants sur les mécanismes de dégradation des deux colorants. Il serait par exemple intéressant de modifier la composition des phases mobiles, ou de changer la méthode d'analyse, en injectant une plus grande quantité d'échantillon, ou en appliquant un gradient de concentration dans la phase mobile, ce qui pourrait permettre d'augmenter l'efficacité de la séparation. Il est également envisageable de trouver une méthode d'analyse pour étudier la dégradation de l'orangé de méthyle, le troisième colorant déjà étudié au chapitre précédent, et de pratiquer les analyses sur les colorants déjà étudiés avec des échantillons de ZnO dopés, afin de comparer les résultats de dégradation obtenus en UV-Visible et en HPLC. Enfin, une étude MS/MS de la dégradation des colorants pourrait nous permettre d'obtenir des informations supplémentaires sur les  $m/z$  obtenus que nous n'avons pas pu expliquer.

## Bibliographie

1. Y. G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, L. Serairi and Y. Leprince-Wang, *Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanostructure for water purification*, *Phy. Status Solidi B* **253**, 1480-1484, (2016).
2. D. Steinmann and M. Ganzera, *Recent advances on HPLC/MS in medicinal plant analysis*, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **55**, 744-757, (2011).
3. B. L. Ackermann, M. J. Berna and A. T. Murphy, *Recent advances in use of LC/MS/MS for quantitative high-throughput bioanalytical support of drug discovery*, *Curr. Top. Med. Chem.* **2**, 53-66, (2002).
4. W. A. Korfmacher, *Principles and applications of LC-MS in new drug discovery*, *Drug Discovery Today* **20**, 1357-1367, (2005).
5. R. Martino, M. Malet-Martino, V. Gilard and S. Balayssac, *Counterfeit drugs: analytical techniques for their identification*, *Anal. Bioanal. Chem.* **398**, 77-92, (2010).
6. E. Carmona, V. Andreu and Y. Pico, *Multi-residue determination of 47 organic compounds in water, soil, sediment and fish – Turia river as case study*, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **146**, 117-125, (2017).
7. C.S. Ho, C. W. K. Lam, M. H. M. Chan, R. C. K. Cheung, L. K. Law, L. C. W. Lit, K. F. Ng, M. W. M. Suen and H. L. Tai, *Electrospray ionization mass spectrometry: principles and clinical applications*, *Clin. Biochem. Rev.* **24**, 3-12, (2003).
8. I. Liko, T. M. Allison, J. T. S. Hopper and C. V. Robinson, *Mass spectrometry guided structural biology*, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **40**, 136-144, (2016).
9. G. J. Van Berkel, *Thin-layer chromatography and electrospray mass spectrometry coupled using a surface sampling probe*, *Anal. Chem.* **74**, 6216-6223, (2002).
10. V. K. Gupta, M. Sharma and R. K. Vyas, *Hydrothermal modification and characterization of bentonite for reactive adsorption of methylene blue: an ESI-MS study*, *J. Environ. Chem. Eng.* **3**, 2172-2179, (2015).
11. F. Feng, Y. Zhao, W. Yong, L. Sun, G. Jiang and X. Chu, *Highly sensitive and accurate screening of 40 dyes in soft drinks by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry*, *J. Chromatogr B* **879**, 1813-1818, (2011).

12. F. Martin, J-M. Oberson, M. Meschiari and C. Munari, *Determination of 18 water-soluble artificial dyes by LC-MS in selected matrices*, Food Chem. **197**, 1249-1255, (2016) (Supplementary material).
13. N. B. Cech and C. G. Enke, *Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals*, Mass Spectrom. Rev. **20**, 362-387, (2001).
14. J. J. Pitt, *Principles and applications of liquid chromatography-mass spectrometry in clinical biochemistry*, Clin. Biochem. Rev. **30**, 19-34, (2009).
15. M. A. Rauf, M. A. Meetani, A. Khaleel and A. Ahmed, *Photocatalytic degradation of methylene blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS*, Chem. Eng. J. **157**, 373-378, (2010).
16. D. J. Burinsky, R. L. Dilliplane, G. C. DiDonato and K. L. Busch, *Reduction of methylene blue during the ionization process*, Org. Mass Spectrom. **23**, 231-235, (1988).
17. J. M. Small and H. Hintelmann, *Methylene blue derivatization then LC-MS analysis for measurement of trace levels of sulfide in aquatic samples*, Anal. Bioanal. Chem. **387**, 2881-2886, (2007).
18. C.S. Castro, M. C. Guerreiro, L. C. A. Oliveira, M. Gonçalves, A. S. Anastacio and M. Nazzarro, *Iron oxide dispersed over activated carbon: support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue*, Appl. Catal. A **367**, 53-58, (2009).
19. A. P. Heitmann, P. S. O. Patricio, I. R. Coura, E. F. Pedroso, P. P. Souza, H. S. Mansur and L. C. A. Oliveira, *Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) films: highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye*, Appl. Catal. B **189**, 141-150, (2016).
20. H. Gnaser, M. R. Savina, W. F. Calaway, C. E. Tripa, I. V. Veryovkin and M. J. Pellin, *Photocatalytic degradation of methylene blue on nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: Surface mass spectrometry of reaction intermediates*, Int. J. Mass Spectrom. **45**, 61-67, (2005).
21. Fiche de données de sécurité, Bleu de méthylène, Sigma-Aldrich.
22. S. S. Auerbach, D. W. Bristol, J. C. Peckham, G. S. Travlos, C. D. Hébert and R. S. Chhabra, *Toxicity and carcinogenicity of methylene blue trihydrate in F344N rats and B6C3F1 mice*, Food Chem. Toxicol. **48**, 169-177, (2010).
23. S. J. Martindale and J. C. Stedeford, *Neurological sequelae following methylene blue injection for parathyroidectomy*, Anaesthesia **58**, 1041-1042, (2003).

24. E. A. Martino, D. Winterton, P. Nardelli, L. Pasin, M. G. Calabro, T. Bove, G. Fanelli, A. Zangrillo and G. Landoni, *The blue coma: The role of methylene blue in unexplained coma after cardiac surgery*, J. Cardiothorac. Vasc. Anesth. **30**, 423-427, (2016).
25. S. Hisaindee, M. A. Meetani and M. A. Rauf, *Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms*, Trends Anal. Chem. **49**, 31-44, (2013).
26. T. B. Nguyen, R-A. Doong, C. P. Huang, C-W. Chen and C-D. Dong, *Activation of persulfate by CoO nanoparticles loaded on 3D mesoporous carbon nitride (CoO@meso-CN) for the degradation of methylene blue (MB)*, Sci. Total Environ. **675**, 531-541, (2019).
27. A. Wang, J. Qu, H. Liu and J. Ge, *Degradation of azo dye acid red 14 in aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process*, Chemosphere **55**, 1189-1196, (2004).
28. Arrêté du 2 octobre 1997 relatif aux additifs pouvant être employés dans la fabrication des denrées destinées à l'alimentation humaine.
29. V. Peksa, M. Jahn, L. Stolcova, V. Schulz, J. Proska, M. Prochazka, K. Weber, D. Cialla-May and J. Popp, *Quantitative SERS analysis of azorubine (E 122) in sweet drinks*, Anal. Chem. **87**, 2840-2844, (2015).
30. Fiche de données de sécurité, Chromotrope FB, Sigma-Aldrich.
31. European Food Safety Authority, *Scientific opinion on the re-evaluation of azorubine/carmoisine (E 122) as a food additive*, EFSA J. **7**, 1332, (2009).

## Chapitre III. Réacteur microfluidique circulaire à haut-débit

L'objectif final de cette thèse est de développer un réacteur de démonstration utilisant nos nanofils de ZnO, afin d'envisager une utilisation à grande échelle, que ce soit sous la forme de réacteur industriels, d'épuration, ou de purificateurs portatifs de l'eau. Pour les premières études à l'échelle laboratoire, le choix s'est porté sur des systèmes microfluidiques. En effet, ceux-ci présentent de nombreux avantages<sup>1,2</sup> qui facilitent l'étude de leur fonctionnement et leur optimisation par rapport aux macroréacteurs. On notera également que l'utilisation de microréacteurs pour faire de la photocatalyse nécessite d'utiliser des nanostructures synthétisées sur substrat, ce qui en fait la suite logique des échantillons que nous utilisons au Chapitre I. Enfin, rester à petite échelle pour étudier des réactions mettant en jeu des nanostructures permet de limiter les effets d'un changement d'échelle.

Le défi principal lié aux réacteurs microfluidiques est d'arriver à obtenir un débit suffisamment élevé pour que leur utilisation présente un intérêt au-delà des simples tests en laboratoire. Afin d'accomplir cet objectif, nous avons conclu un partenariat avec l'entreprise Eden Tech (anciennement Eden Microfluidics). Spécialisée dans la microfluidique, celle-ci nous apporte du soutien en fournissant le design du microréacteur ainsi que le matériel nécessaire à leur conception et aux tests de flux. Les puces microfluidiques sont synthétisées en Flexdym, un nouveau polymère utilisé par Eden, qui présente des propriétés extrêmement intéressantes dans le cadre de son utilisation pour les réacteurs microfluidiques, notamment le fait qu'il puisse être produit sans nécessiter de recours à une salle blanche<sup>3</sup>. Il a également été prouvé que ce matériau est idéal pour être utilisé dans des conditions difficiles<sup>4</sup>.

### III-1 Etat de l'art

#### III-1-1 Généralités sur les microréacteurs

La microfluidique est parfois définie comme « la science et l'ingénierie des systèmes dans lesquels le comportement d'un liquide diffère de ce qui est prévu par la théorie classique, principalement à cause de la petite taille des systèmes étudiés »<sup>5</sup>. Dans le cadre de ce mémoire, nous nous intéressons aux systèmes microfluidiques dans lesquels peuvent s'effectuer des réactions chimiques, que nous appellerons donc « microréacteurs ». Ces

microréacteurs sont ainsi des systèmes de petite taille, souvent de l'ordre du cm ou plus petit, à l'intérieur desquels un ou plusieurs fluides circulent à des débits compris entre la dizaine de millilitres par minute et le microlitre par minute, dans des canaux dont au moins une dimension est de l'ordre de grandeur du micromètre. Les microréacteurs s'opposent donc aux « macroréacteurs », les réacteurs dont la taille et les débits sont supérieurs à ceux utilisés en microfluidique.

Les microréacteurs présentent de nombreux avantages par rapport aux macroréacteurs<sup>6-9</sup> : ils sont simples à synthétiser en grande quantité et permettent de s'affranchir de nombreux problèmes d'échelle, comme l'agitation, les quantités étant tellement petite que le mélange de deux produits se fait sans être dépendant d'un gradient de concentration, ce qui permet un mélange homogène et quasi-instantané, ou le chauffage : puisque les quantités à chauffer et les surfaces de chauffe sont nettement plus faibles, l'inertie thermique des matériaux et des liquides a un impact très limité sur la chauffe, qui se fait elle aussi de manière quasi-homogène<sup>1,2</sup>. Enfin, du point de vue du débit, il est aisé de mettre les réacteur microfluidiques en parallèle<sup>1,2,8</sup> lors du passage à des échelles supérieures, notamment en les empilant, ou en développant les designs utilisés, lorsque ceux-ci sont suffisamment simples, afin de multiplier les capacités du microréacteur, tout en gardant les propriétés d'intérêt<sup>10</sup>.

L'un des principaux problèmes posés par les microréacteurs, au-delà du faible débit de solution qui peut être traité, est la circulation du liquide dans les microcanaux. Une des solutions possibles est l'utilisation d'un courant électrique, qui, par différence de potentiel, favorise la circulation du liquide<sup>2,8</sup>. Cette solution permet de se passer de partie mobile dans le réacteur et dans le montage réactionnel, mais ne fonctionne qu'avec des solvants polaires, et peut entraîner des effets indésirables, comme des réactions ou des séparations de produits favorisées par le courant. Une autre possibilité est d'imposer une pression à l'entrée des microcanaux, pour forcer le liquide à circuler<sup>2,8,10</sup>. Cette solution requiert cependant rapidement des pressions d'entrée très élevées dès lors que les canaux sont de diamètre faible, ou de grande longueur.

Un autre problème est l'éventuel bouchage des microcanaux par des accumulations de produit (problème plus présent dans le cas de microréacteurs utilisés pour la synthèse de nanoparticules)<sup>2</sup>, ou par la présence de bulles d'air, qui peuvent également avoir l'effet

d'empêcher la circulation du liquide. Il faut donc étudier la circulation du liquide dans le microréacteur avant de l'utiliser pour effectuer la synthèse.

Ces deux paramètres et les paramètres de la réaction chimique que l'on souhaite effectuer dans le microréacteur vont déterminer un élément fondamental de celui-ci : son design. Le nombre et les dimensions des microcanaux, ainsi que la présence ou non de zones de circulation destinées à un usage spécifique, comme l'élimination des bulles d'air, le mélange des produits ou la chauffe des liquides circulant dans le réacteur<sup>11-13</sup> sont des données primordiales pour la circulation des liquides dans le microréacteur, et vont permettre de déterminer le débit maximal qu'il permet de traiter, ainsi que les chemins que vont suivre les liquides à l'intérieur des microcanaux.

Un second élément constitutif des microréacteurs sont les matériaux utilisés<sup>14,15</sup>. En fonction des propriétés du matériau constituant le microréacteur, celui-ci sera plus ou moins adapté à certaines applications<sup>15</sup>. La plupart du temps, les matériaux inertes chimiquement, résistants mais faciles à usiner seront privilégiés<sup>2,14-16</sup>. Les matériaux présentant une bonne conductivité thermique peuvent également se révéler intéressants pour certaines applications<sup>17</sup>. Enfin, il est important de prendre en compte l'hydrophobicité et la porosité<sup>11</sup> du matériau utilisé, afin d'éviter les bulles d'air. Les matériaux le plus fréquemment rencontrés dans la fabrication de microréacteurs sont présentés dans les paragraphes suivants, avec leurs avantages, leurs inconvénients et leurs applications les plus répandues.

Les microréacteurs étant en partie issus de l'industrie informatique, les premiers furent synthétisés à base de silicium, qui reste encore aujourd'hui un matériau privilégié pour leur fabrication<sup>14-16</sup>. Dans le même ordre d'idée, on compte également d'autres matériaux céramiques, comme le verre, souvent privilégiés pour des utilisations à température élevée<sup>2,14-16</sup>.

On trouve aussi des microréacteurs synthétisés à partir de matériaux métalliques, qui présentent l'avantage d'être des matériaux aux propriétés physiques connues et résistants, capables de supporter des conditions de fonctionnement difficiles<sup>14-16</sup>. Les métaux sont cependant difficiles à usiner, et peuvent réagir avec les solutions utilisées, ce qui limite les applications possibles, et ne permet pas de pouvoir produire de nombreuses copies d'un même réacteur.

De manière générale, les polymères sont des matériaux privilégiés<sup>14-16</sup>, notamment le PDMS, car ils sont plus simples à usiner que le métal ou le verre, puisqu'ils peuvent être

moulés dans la forme désirée pour le microréacteur, sans avoir besoin d'utiliser des procédés de fabrication coûteux en énergie et en temps<sup>14-16</sup>. De plus, les polymères présentent l'avantage, par rapport aux métaux, d'être souvent transparents, et de ne pas risquer d'être corrodés par les produits qui circuleront dans les microcanaux.

Plus surprenant, il est également possible d'envisager de produire des puces microfluidiques en utilisant du papier<sup>15,16</sup>. Ces puces sont constituées à partir de papier, et subissent ensuite soit un traitement lithographique classique, soit un traitement utilisant des produits hydrophobes pour former les microcanaux<sup>15,16</sup>. Elles présentent l'avantage d'être biodégradable, facilement transportable et très peu coûteuses à fabriquer.

Dans le cas de la dépollution de l'eau par photocatalyse, les matériaux à privilégier sont des matériaux inertes chimiquement, qui absorbent peu les molécules qui seront à traiter, et surtout, qui sont transparents aux longueurs d'onde que les photocatalyseurs vont absorber, notamment les UV. C'est dans ce contexte que nous avons décidé d'utiliser le Flexdym d'Eden Tech, qui présente de nombreuses propriétés intéressantes, comme sa transparence optique, sa biocompatibilité, utile dans le but de dépolluer de l'eau, sa chimie de surface stable et la facilité avec laquelle il peut être utilisé pour synthétiser des microréacteurs<sup>3</sup>.

Afin d'obtenir des réacteurs fonctionnels, il est nécessaire de trouver comment placer les nanostructures à l'intérieur des microcanaux. La plupart du temps, la méthode choisie est celle de la croissance *in situ*, ce qui signifie que la croissance est directement effectuée à l'intérieur d'un microréacteur déjà formé. Différentes méthodes de croissance, déjà utilisées pour synthétiser des nanostructures, par exemple des nanostructures de ZnO, sur un substrat, comme présenté dans la Partie Introductive B, ont prouvé leur efficacité dans le cadre de la fabrication de microréacteurs par croissance *in situ*, comme le dépôt en bain chimique<sup>18</sup>, la méthode sol-gel<sup>19</sup>, l'électrospinning<sup>20</sup> ou la croissance hydrothermale<sup>21-24</sup>.

Une alternative possible, dans notre cas, en considérant les propriétés du Flexdym, est de d'abord synthétiser les nanostructures sur un substrat de façon classique, afin de profiter de la méthode de synthèse bien maîtrisée du laboratoire, et ensuite de venir coller le thermo-élastomère (Flexdym) sur le substrat ainsi créé. Cette méthode permettrait de synthétiser facilement les microréacteurs, sans avoir à optimiser de nouveaux paramètres de croissance *in situ*.

### III-1-2 Applications des microréacteurs

Les avantages procurés par les microréacteurs permettent d'envisager de nombreuses applications différentes. L'une d'entre elle est l'utilisation pour l'étude de synthèses chimiques. En effet, grâce aux effets décrits au paragraphe précédent, les microréacteurs permettent d'effectuer les synthèses de manière plus rapide que les réactions dans des macroréacteurs<sup>24-26</sup>, et également de voir l'évolution de réactions qui provoquent un changement dans le milieu réactionnel (changement de couleur, trouble, changement de viscosité...) en direct si les microcanaux sont transparents, ce qui permet d'estimer avec précision la cinétique d'une réaction ou l'efficacité d'un mélange durant la réaction<sup>27</sup>.

De la même manière, les microréacteurs ont été beaucoup étudiés pour la fabrication de nanoparticules ou de nanostructures diverses<sup>28-30</sup>. L'avantage principal des microréacteurs dans ce cas est le fait qu'ils permettent de produire lesdites nanoparticules en flux continu, là où les méthodes classiques mettent plusieurs heures pour produire une quantité finie de nanoparticules. De plus, les réactions à échelle micrométrique permettent de s'affranchir de problèmes de mélange et de chauffage présent à plus grande échelle, ce qui facilite la synthèse et améliore la sélectivité et le rendement des réactions de synthèse<sup>25,31-33</sup>.

Il est également possible d'envisager l'utilisation des microréacteurs pour l'analyse *in situ* de milieux liquides<sup>8</sup>. Les microréacteurs présentent en effet l'avantage de nécessiter un volume de prélèvement très faible pour fonctionner, et peuvent permettre de détecter des concentrations ou des poids très faibles de molécules ou de micro-organismes<sup>34-36</sup>. Cette application est principalement envisagée pour le milieu médical, afin d'établir des diagnostics rapides<sup>37</sup>, notamment pour des analyses de sang<sup>38-40</sup>, mais il est également possible de l'appliquer à des analyses classiques de milieux aqueux, comme la détection de métaux lourds<sup>41,42</sup> ou de pesticides<sup>43,44</sup>. Dans le cadre de cette méthode, les différentes façons de faire circuler le liquide dans le réacteur décrites plus haut peuvent être utilisées pour permettre la séparation des composants du mélange étudié. Le design du réacteur peut également jouer un rôle important dans cette séparation.

Cette application se double d'une autre utilisation envisageable dans le milieu médical : les microréacteurs peuvent être utilisés pour remplacer des organes manquants, ou venir soutenir le fonctionnement d'un organe malade ou défaillant<sup>3</sup>. Il est également envisageable d'utiliser les microréacteurs comme des moyens d'administrer des doses faibles

de médicament à l'endroit précis dans le corps où ce médicament est efficace<sup>45</sup>, limitant ainsi les risques d'allergies, de surdosage et d'effets secondaires. Ces applications nécessitent bien sûr d'utiliser des matériaux biocompatibles et des designs peu invasifs.

Enfin, les réacteurs microfluidiques utilisant des semi-conducteurs sous la forme de nanostructures ont déjà été étudiés<sup>19-22,28</sup> et ont prouvé leur efficacité<sup>46-48</sup> même pour des échantillons dopés<sup>49</sup> ou synthétisés sur des structures hybrides<sup>50-51</sup>, et même par rapport à des macroréacteurs<sup>52</sup>. La faisabilité de la croissance *in situ* des nanostructures a déjà été démontrée, et ce, par plusieurs méthodes de croissance différentes<sup>19,20,53</sup>. De plus, les dimensions des canaux assurent un très bon contact des molécules à dépolluer avec les nanofils, sans nécessiter d'agitation, ainsi que des bonnes pénétrations et distributions de la lumière dans le liquide jusqu'au semi-conducteur, favorisant d'autant plus la photocatalyse<sup>54,55</sup>. Enfin, il est également possible de concevoir des microréacteurs possédant une source de lumière intégrée, comme une DEL<sup>56,57</sup>, ce qui peut permettre de bénéficier non seulement de la lumière générée par la lampe, mais également d'augmenter la vitesse de la réaction en utilisant la chaleur de celle-ci<sup>56</sup>, obtenant ainsi une réaction plus efficace sans dépenser d'énergie supplémentaire pour le chauffage du milieu réactionnel.

Au-delà de la sphère de la synthèse et de la catalyse, d'autres applications peuvent être envisagées, comme la conversion énergétique, et des applications environnementales comme le traitement du CO<sub>2</sub><sup>55</sup>.

### III-2 Designs et tests préliminaires sur puce microfluidique rectangulaire

Le premier design testé au laboratoire était un design très simple, composé d'un substrat sur lequel la croissance des nanofils de ZnO sera effectuée, recouvert d'une couche de PDMS, afin de permettre d'assurer l'étanchéité du dispositif sans empêcher la lumière de parvenir jusqu'aux nanofils de ZnO. La hauteur de la microchambre est assurée par un cadre rectangulaire adhésif à double face (Thermo Fisher Scientific *Gene Frames*), placé en-dessous du PDMS. Ce design a l'avantage d'être simple à concevoir, et de permettre d'effectuer la croissance aussi bien *ex situ*<sup>58,59</sup> qu'*in situ*<sup>60</sup> grâce à des protocoles simples. Malheureusement, le débit maximum qu'il est possible de faire circuler dans ces microréacteurs est limité par la pression qu'il est possible d'appliquer en entrée du microréacteur, qui augmente rapidement avec le débit que l'on souhaite appliquer. Le design de ce premier microréacteur est illustré

en Figure III-1 (a) et (b). L'autre inconvénient de ce réacteur est l'inhomogénéité des nanofils obtenus lors de la croissance *in situ* (Figure III-1 (c)) due à l'inhomogénéité du flux de liquide circulé au sein du microréacteur.

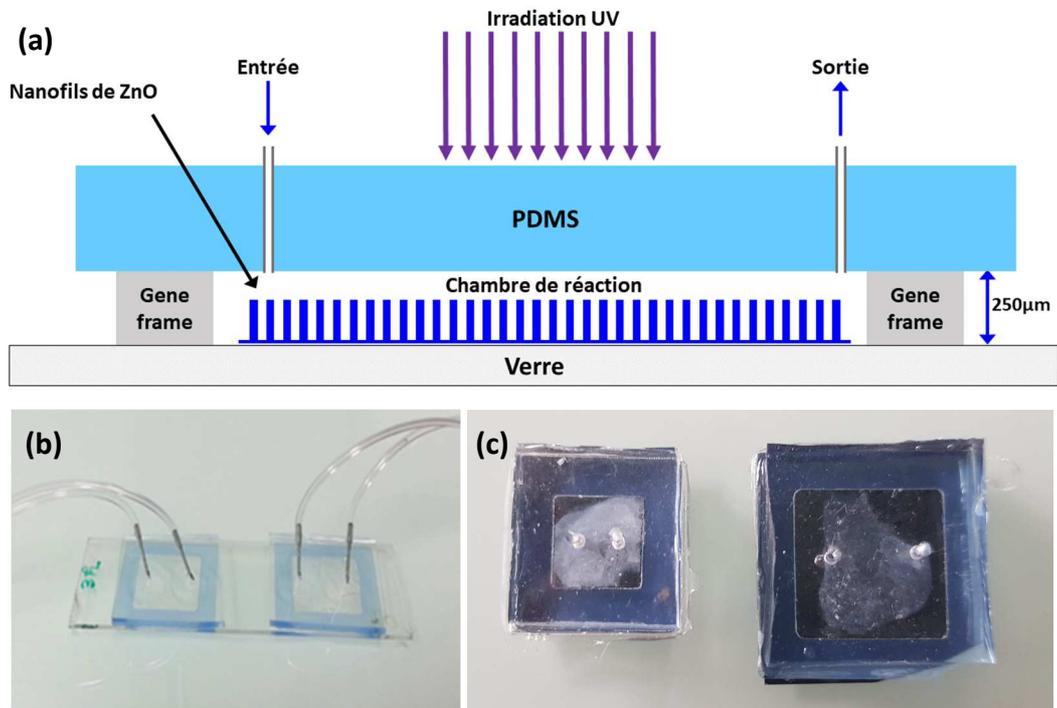


Figure III-1. Design (a) et photo (b) du premier microréacteur testé au laboratoire, d'après Habba<sup>58</sup>. Les nanofils sont synthétisés par croissance hydrothermale *ex situ*, avant que les couches de scotch et de PDMS ne soient ajoutées pour délimiter l'ensemble. Photo (c) de la couche de nanofils obtenue, d'après Erfan<sup>60</sup>, avec nanofils de ZnO synthétisés par croissance *in situ*.

Un autre design plus avancé a été proposé, toujours basé sur une cavité rectangulaire contenant les nanofils de ZnO, mais cette fois avec des microcanaux spécifiquement pensés pour obtenir un débit uniforme à l'intérieur du microréacteur (voir Figure III-2), afin d'améliorer l'homogénéité du flux de liquide à l'intérieur du microréacteur, et donc celle des nanofils de ZnO obtenus par croissance *in situ*<sup>22,60</sup> indiquant que le débit de solution de croissance est un paramètre fondamental pour l'obtention d'une couche homogène de nanofils de ZnO.

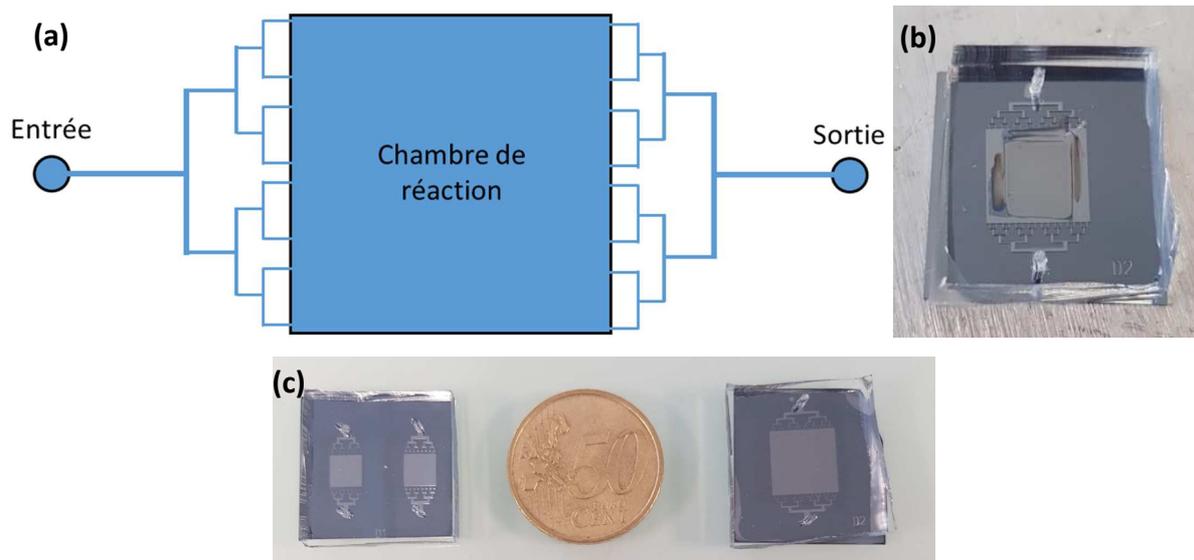


Figure III-2. Design (a) et photos (b) et (c) de réacteur microfluidique avec microcanaux d'entrée et de sortie en embranchement pour homogénéiser les débits entrant et sortant, d'après Erfan<sup>60</sup>.

Ce design plus avancé, s'il a permis d'obtenir de meilleure morphologie de nanofils de ZnO (Figure III-2 (b)), n'a pas réglé le problème du débit de liquide que les microréacteurs peuvent permettre de traiter. Il a donc fallu envisager de nouveaux designs de microréacteurs. En étroite collaboration avec l'entreprise Eden Tech, nous avons pu utiliser leurs deux types de microréacteur dont le design a été spécifiquement conçu dans le but de diminuer la pression du fluide à l'intérieur des microcanaux, ce qui permet d'augmenter le débit que les microréacteurs peuvent traiter.

Le premier design étudié est basé sur un système de deux canaux larges dont les tracés se suivent, et qui sont reliés entre eux par des canaux plus petits. L'intérêt de ce design est de permettre de pouvoir diminuer la pression nécessaire pour faire circuler le liquide dans le microréacteur, ce qui permet à celui-ci de supporter des débits plus élevés que les designs présentés plus hauts. Cette augmentation du débit est également due au design avec une entrée et deux sorties, qui permet de diviser le flux d'entrée entre deux canaux, et donc diminuer la pression nécessaire en entrée pour faire circuler le liquide. Cela nous permet d'espérer pouvoir atteindre des débits de l'ordre du millilitre par minute, contrairement aux microlitres par minutes des microréacteurs précédents.

L'entrée du microréacteur est située au milieu, et les sorties sont sur les côtés, le tracé des canaux de chaque côté de l'entrée étant en miroir, tel qu'illustré sur la Figure III-3. Les

canaux plus larges permettent de faire circuler la majeure partie du liquide, et les petits canaux permettent d'augmenter la surface de contact du liquide avec le réacteur, ainsi que le volume total développé et le temps de séjour dans le réacteur. Les canaux ont une hauteur totale d'environ 50  $\mu\text{m}$ , et le volume total de réacteur est de 68,5  $\text{mm}^3$ .

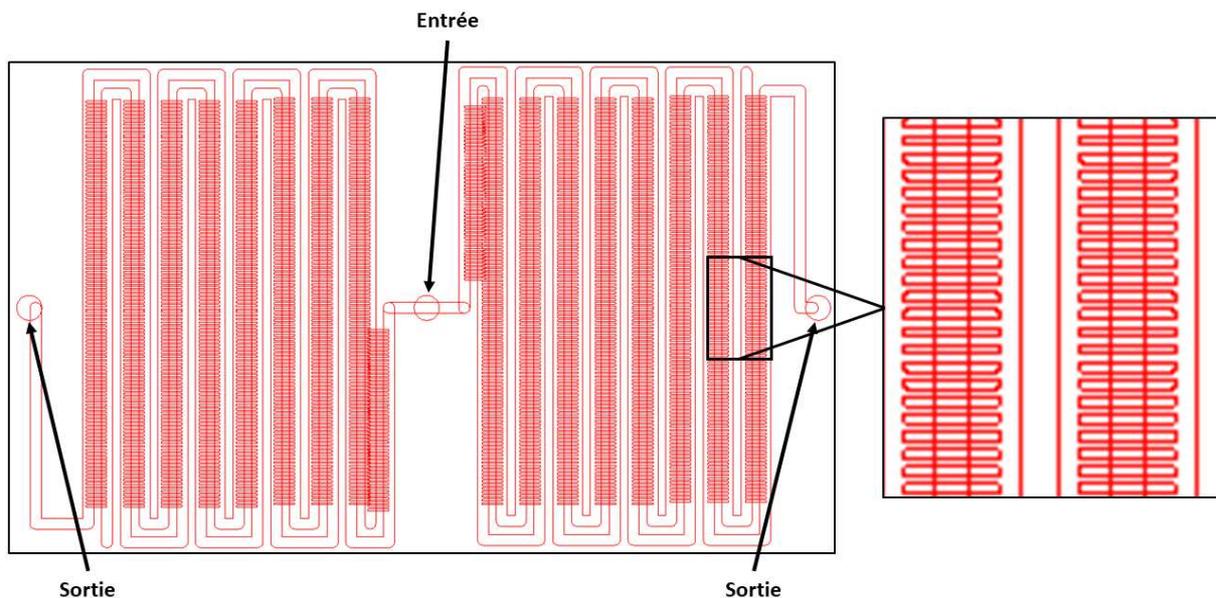


Figure III-3. Détail du tracé de la puce microfluidique simple et zoom sur les microcanaux.

La création de la puce microfluidique commence par la fabrication d'un moule par photolithographie, en utilisant un film sec en ordyl, un produit spécifiquement développé pour la fabrication de microsystèmes par photolithographie, déposé sur une lame de verre. Une feuille de Flexdym de 1,3 mm d'épaisseur est ensuite pressée contre le moule, en utilisant une autre plaque de verre comme contre-plaque. Après décollage de la puce ainsi produite, le moule peut être réutilisé pour les puces suivantes.

Ce procédé permet d'obtenir facilement et rapidement la grande quantité de puces nécessaire à nos tests. Le moulage s'effectue dans une presse à vide chauffante (60-120 s, 160-170°C) contre une contre-plaque siliconée. Elle est ensuite collée sur un support pendant plusieurs heures au four chauffé à 85-90°C. Pour finir, des connecteurs, toujours en Flexdym, sont produits par moulage, et collés à leur tour sur la puce, afin de relier des tuyaux d'entrée/sortie à la puce.

L'adhérence de différents supports a été testée, afin d'obtenir le meilleur collage possible. Les différents supports testés sont : un wafer de Si recouvert de nanofils de ZnO, un

wafer de Si nu, un wafer de Si spin-coaté d'une couche de germe de ZnO et un wafer de quartz. Dans le cas du wafer de Si avec nanofils, une partie de ceux-ci ont été éliminés en les frottant avec une solution acide, afin de libérer de la surface du wafer sur laquelle il est prévu que la puce adhère mieux que sur les nanofils (Figure III-4).



*Figure III-4. Puce microfluidique rectangulaire et plots collés sur wafer contenant des nanofils.*

La qualité du collage, et donc la possibilité d'utiliser le réacteur pour pratiquer des tests de photocatalyse, est testée à l'aide d'un pousse-seringue, par injection d'eau Milli-Q dans le réacteur à des débits de plus en plus élevés, afin de tester que le liquide suit bien le tracé des canaux, et n'entraîne pas un décollement de la puce ou des plots, sachant que la pression au sein des canaux microfluidiques augmente avec le débit, comme évoqué plus haut.

D'après des tests de flux effectués sur les différents types de substrat (à des débits compris entre 10 et 250  $\mu\text{L}/\text{min}$ ), il ressort que la puce colle mieux sur la plaque de quartz que sur le wafer de Si nu ou le wafer de Si spin-coaté d'une couche de germes de ZnO, qui sont eux-mêmes de meilleurs supports que le wafer Si recouvert de nanofils de ZnO. Il est donc démontré que la rugosité des germes de ZnO diminue l'adhérence des puces, l'effet étant encore plus flagrant en présence des nanofils de ZnO, qui sont nettement plus grands que les germes, rendant l'adhérence de la puce sur le support encore plus faible.

Des expériences complémentaires sont menées sur le collage dans les locaux de Eden Tech pour bénéficier de la possibilité de recréer des puces si besoin, ainsi que de la présence

d'un appareil (OB1 de la société Elvsys) permettant de faire des tests de flux à pression constante et non à débit constant, ce qui permet un meilleur contrôle sur les conditions de test dans le réacteur.

Les collages effectués ont été pratiqués sur des wafers de quartz. Une fois revenus à température ambiante, les réacteurs sont testés à l'aide d'un OB1 (Figure III-5). Il ressort de ces tests que le collage doit être effectué à 85-90°C pendant une heure pour être efficace.

Une autre observation effectuée est que le liquide, injecté par l'entrée centrale, a tendance à ne passer que d'un côté du réacteur, supprimant l'intérêt des deux sorties. Afin de limiter les risques de voir le liquide suivre ainsi un chemin préférentiel, il est proposé de faire les tests de flux en injectant le liquide par une des deux sorties, et de le faire ressortir du côté opposé. Cela permet également d'envisager de faire circuler le liquide plus longtemps dans le réacteur, un paramètre qui sera important pour les applications photocatalytiques postérieures. Le temps passé au four est également allongé, afin de tester l'hypothèse selon laquelle le collage est meilleur plus le temps passé au four est important.

Malheureusement, les résultats démontrent que le liquide semble ne pas passer par certaines zones du réacteur, et piège des bulles d'air lors de son passage (Figure III-5). Ces bulles d'air provoquent une accumulation de liquide et entraînent un décollement localisé de la puce lorsque la pression locale augmente. Ces décollements limitent le débit maximal auquel le réacteur peut être utilisé, et empêchent les utilisations supplémentaires de la puce...

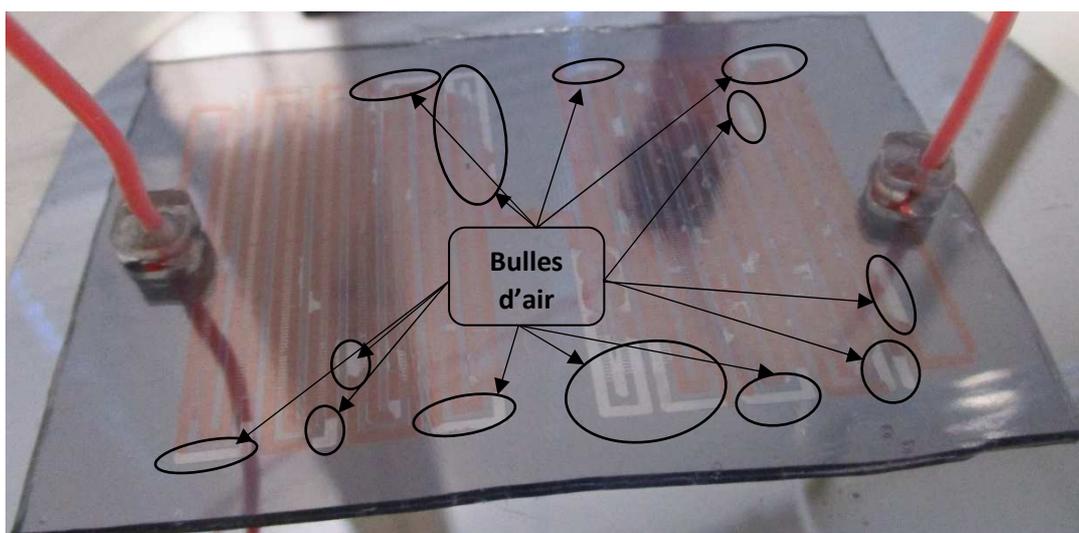


Figure III-5. Résultat d'un test de flux. Le liquide injecté à pression constante fait ressortir les zones dans lesquelles le liquide ne circule pas correctement.

Plusieurs solutions ont été envisagées afin de régler le problème de bulles d'air : placer le réacteur dans une cloche à vide pendant plusieurs dizaines de minutes avant le collage ; faire passer un tensio-actif (éthanol, tween-20) dans la puce avant d'y injecter de l'eau pour la mouiller et augmenter l'affinité du Flexdym pour le liquide ou bien faire circuler le liquide en utilisant une pression négative en sortie plutôt qu'une pression positive en entrée. Aucune de ces solutions ne s'est malheureusement révélée concluante.

### III-3 Design de réacteur circulaire à haut débit avec entrées et sorties multiples

Devant les difficultés rencontrées pour obtenir un réacteur fonctionnel en utilisant le design présenté ci-dessus, il est décidé de changer pour un nouveau design de réacteur. Celui-ci possède un design proche du moule ayant permis de créer des réacteurs utilisés pour des démonstrations par Eden, et a été développé par eux dans le but de permettre de faire circuler des débits élevés de liquide sans nécessiter de pression élevée en entrée des microcanaux<sup>44</sup>. Le nouveau design est prévu pour avoir une taille telle qu'il permet de couvrir la surface d'un wafer de 4 pouces de diamètre. Il possède également 3 entrées et 6 sorties, ce qui va permettre d'augmenter le débit.

Il est possible de remarquer que le design comporte deux types de canaux différents : les grands canaux en violet et en jaune, et les petits canaux qui permettent de les relier, en bleu. Les caractéristiques de ces différents canaux sont récapitulées dans le Tableau III-1.

Petits canaux		Grands canaux	
<b>Hauteur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	10	<b>Hauteur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	100
<b>Longueur (mm)</b>	0,85	<b>Longueur (mm)</b>	457
<b>Aire (<math>\text{mm}^2</math>)</b>	0,374	<b>Aire (<math>\text{mm}^2</math>)</b>	144

Tableau III-1. Caractéristiques du microréacteur haut-débit.

### III-3-1 Production des puces et conclusion des premiers tests de flux

Le moule primaire sur lequel le design est tracé est utilisé pour réaliser des moules secondaires en époxy, qui seront utilisés pour la fabrication des puces proprement dites, cela afin de ne pas abîmer le moule primaire, qui sert de référence pour le design de puce utilisé.

La fabrication du moule en époxy passe d'abord par la fabrication d'un moule « négatif » en PDMS, dans lequel l'époxy mélangée à un agent durcisseur sera coulée, avant d'être placée au four, puis « hard-bakée » à la presse manuelle. La fabrication du moule en époxy est illustrée en Figure III-6, et le moule obtenu par ce procédé est présenté en Figure III-7.

A partir de ce moule en époxy, il est possible de fabriquer des puces microfluidiques en Flexdym par pressage, comme pour les puces rectangulaires présenté dans le paragraphe III-2. Cependant, le moule étant bien plus grand et épais que les lames de verre qui servaient de base aux moules précédents, il est nécessaire de le « thermaliser », c'est-à-dire de le chauffer pendant quelques minutes dans la presse sans le mettre sous vide, afin de s'assurer que toute la surface du moule est à la même température. De plus, le temps de pressage doit être supérieur à celui pour les moules en verre. Enfin, la contre-plaque utilisée est une contre-plaque carrée en inox, dont la taille est suffisamment grande pour englober la totalité du moule en époxy, et plus une plaque de verre. Elle est également lubrifiée à la silicone pour faciliter le décollage de la puce. La disposition du moule, de la feuille de Flexdym et de la contre-plaque est indiquée Figure III-8.

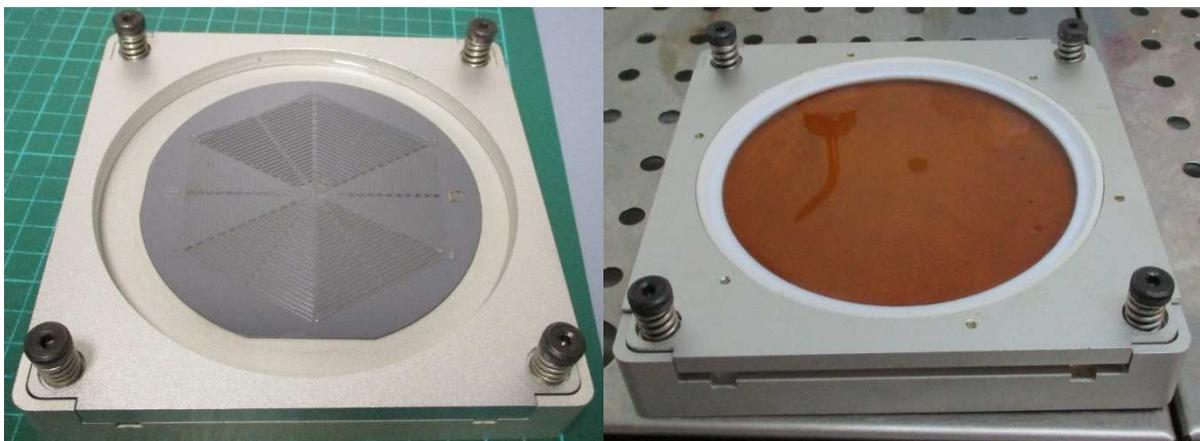


Figure III-6. Moule primaire avec design gravé sur le wafer de Si (gauche), et moule en résine époxy (droite) en cours de fabrication.

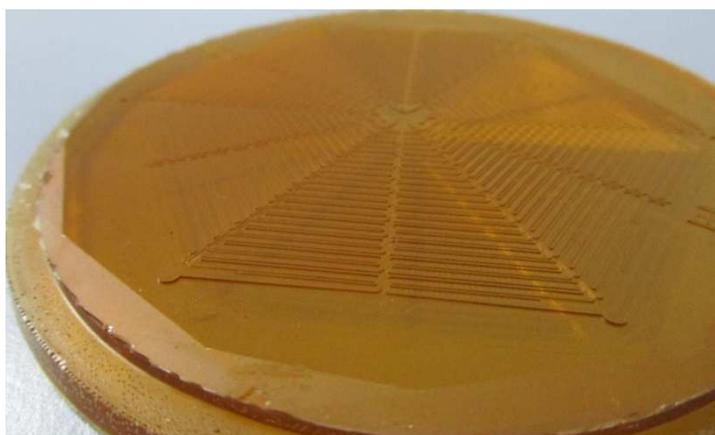


Figure III-7. Photographie du moule en époxy, produit par moulage à partir du négatif PDMS, pour le pressage du nouveau design de réacteur.

La thermalisation est effectuée en 2 minutes. La température de pressage est de 160°C. Le temps de pressage est originellement de 5 minutes. Cependant, la puce obtenue présente de nombreuses bulles d'air, ce qui empêche de l'utiliser pour préparer des microréacteurs. Nous avons donc décidé d'augmenter le temps de pressage pour limiter la quantité de bulles d'air présentes dans les puces. Les nouvelles puces, pour lesquelles les temps de pressage sont de 10 et 15 minutes, montrent en effet une diminution du nombre de bulles d'air avec l'augmentation du temps de pressage.

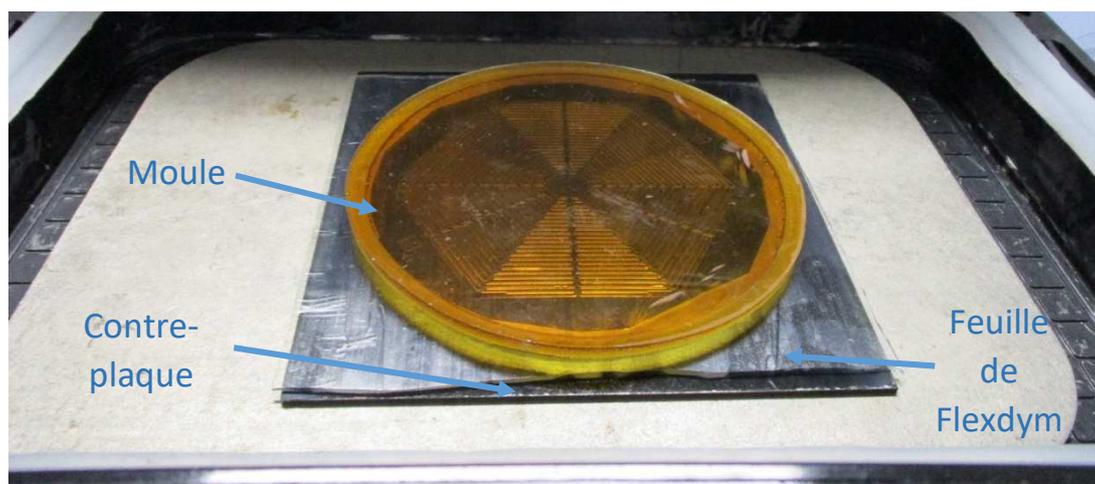
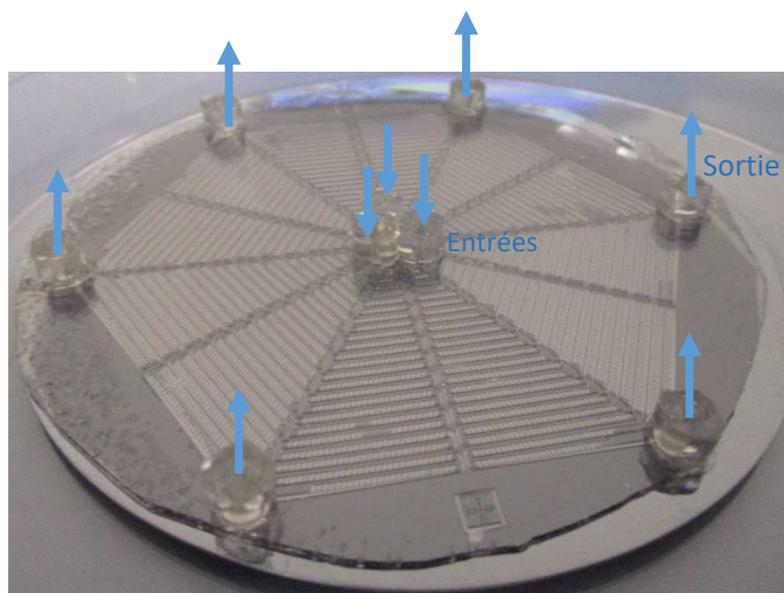


Figure III-8. Disposition du moule en époxy, de la feuille de Flexdym et de la contre-plaque en inox dans la presse avant le pressage.

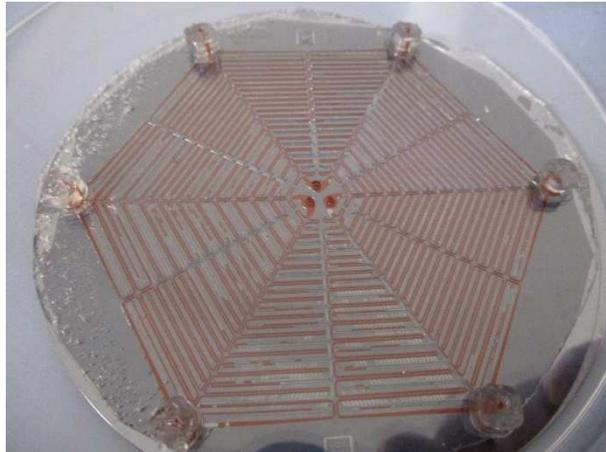
Toujours dans le but d'éliminer les bulles d'air qui s'intègrent dans la puce lors du pressage, des tests de variation de température sont effectués. La température maximale pouvant être assurée par la presse étant de 170°C, il est décidé de ne pas augmenter la température de pressage au-delà de 165°C, afin d'être certains de ne pas abîmer la machine. Diminuer la température de pressage provoque une dégradation de la qualité du pressage des canaux sur la puce, et ne permet pas de diminuer efficacement la quantité de bulles d'air présentes dans celle-ci. A l'inverse, augmenter la température de pressage de 160°C à 165°C permet de diminuer la quantité de bulles d'air présentes dans la puce.

De bons résultats sont obtenus en pressant les puces à 165°C pendant 10 minutes, après une thermalisation de 2 minutes. Le but étant d'obtenir un protocole permettant de produire le plus de puces possible, nous préférons garder le temps de pressage le plus court possible, et nous restons donc sur un temps de pressage de 10 minutes, puisque celui-ci est suffisant pour obtenir des puces utilisables. Celles présentant les meilleures apparences sont ensuite collées sur wafer de Si spin-coaté d'une couche de germes de ZnO, puis testées à l'aide d'un OB1. Le protocole de collage est identique à celui des réacteurs précédents, aux exceptions suivantes : la température de chauffe est d'environ 95°C, et la durée de collage est de 4h. Le nouveau réacteur complet est présenté en Figure III-9 :



*Figure III-9. Nouveau réacteur après collage : la puce est collée sur un wafer Si de 4', préalablement spin-coaté. Des plots connecteurs permettant la connexion du réacteur avec des tuyaux pour faire circuler le liquide ont également été ajoutés.*

Un nouveau problème surgit durant la fabrication finale de puce microfluidique : les plots utilisés sont trop gros pour pouvoir être placés correctement sur les différentes entrées du nouveau design. Les trois plots se chevauchent mutuellement, ou ne peuvent pas être placés correctement au-dessus des trous percés dans la puce.



*Figure III-10. Nouveau réacteur après test de flux. Aucun décollement et aucune accumulation de liquide ne sont visibles. Les plots centraux ont été décollé lors du test de flux.*

Les réacteurs sont cependant testés à l'aide d'un OB1, selon le même protocole que les réacteurs précédents. Il ressort de ces études que même à pression très faible ( $\sim 40$  mbar), le liquide se répand dans les canaux et ressort par les sorties. De plus, augmenter la pression permet de chasser les bulles d'air piégées dans les canaux, et aucun décollement n'est provoqué par accumulation de liquide. Ce nouveau design de réacteur est donc bien plus performant que le précédent. L'apparence du réacteur après un test de flux effectué à l'aide d'un OB1 et d'une solution de colorant rouge est présentée en Figure III-10.

### III-3-2 Pucés plus épaisses pour utilisation sans plot

Plusieurs solutions peuvent être envisagées afin de pallier le problème des plots. La première serait de créer un nouveau type de connecteur, qui aurait la forme du centre d'une puce, et comporterait trois trous avec le bon espacement. Une autre possibilité est d'augmenter l'épaisseur des pucés : en effet, si la puce fait au moins 2,5mm d'épaisseur, il n'y

a pas besoin d'utiliser des plots pour que les tubes de connexion tiennent dans les entrées et les sorties de celle-ci.

Cette dernière solution peut être mise en place rapidement : les feuilles de Flexdym possèdent en effet une épaisseur de 1,3 mm, il suffit donc théoriquement d'en placer deux l'une sur l'autre pour obtenir une épaisseur de réacteur suffisante. Il faut cependant tenir compte de plusieurs contraintes importantes :

- Utiliser deux découpes de Flexdym l'une sur l'autre augmente sensiblement les risques d'introduire des bulles d'air dans la puce.
- Le pressage va provoquer une diminution de l'épaisseur de la puce.
- L'épaisseur de la puce augmentant, il faut faire varier la durée de thermalisation pour être bien sûr que les deux feuilles de Flexdym sont à la bonne température de pressage.

La superposition des deux feuilles de Flexdym doit donc être faite de telle manière que le minimum de bulles d'air est piégé entre elles. De plus, afin d'assurer une épaisseur minimum de 2,5mm pour la puce, il faut utiliser des entretoises, des objets qui seront placés dans la presse afin de maintenir une certaine épaisseur entre les deux plaques métalliques, et permettent donc d'être certain que la puce aura l'épaisseur voulue.

Le calcul de l'épaisseur des entretoises doit tenir compte de l'épaisseur des différents objets qui seront placés dans la presse : la contre-plaque, la puce et le moule. La contre-plaque a une épaisseur d'environ 1,5 mm et le moule une épaisseur de 6 mm. Si l'on souhaite obtenir une épaisseur minimale de 2,5 mm pour la puce, il faut que le tout fasse une épaisseur minimale de  $1,5 + 6 + 2,5 = 10$  mm, ce qui signifie qu'il faut des entretoises de 10 mm.

Ne possédant pas d'entretoises de cette épaisseur, il est décidé d'utiliser un moule en inox comme entretoise. Son épaisseur est de 8,5mm, mais il repose sur la contre-plaque, ce qui permet d'obtenir une épaisseur totale d'environ 10 mm.

Finalement, l'épaisseur de Flexdym ayant doublé, il est décidé de doubler la durée de thermalisation, qui passe de 2 minutes à 4 minutes.

Les premières puces produites selon ce protocole souffrent du même problème de bulles d'air que les premières puces produites à l'aide du moule époxy. Cela pourrait être dû au fait que l'épaisseur de Flexdym n'est pas assez importante, ce qui fait qu'avec la présence des entretoises, la presse ne peut pas presser efficacement sur elles, et donc ne peut pas chasser efficacement les bulles d'air qui se trouvent entre elles. Il est donc décidé d'utiliser

trois feuilles de Flexdym superposées plutôt que deux. Cela devrait permettre d'augmenter l'efficacité du pressage sur l'élimination des bulles d'air, tout en conservant une épaisseur minimale suffisante de 2,5mm. De plus, des entretoises spéciales ont été fabriquées entre-temps, leurs dimensions étant de 3 x 1,5 x 1 cm. Le temps de thermalisation est également augmenté en conséquence, avec l'augmentation de l'épaisseur de Flexdym, et passe de 4 à 6 minutes.

Malheureusement, les puces fabriquées à partir de trois feuilles de Flexdym présentent également de nombreuses bulles d'air. Il semble de plus que celles-ci se retrouvent non seulement en surface des puces, mais également dans leur structure même, à l'endroit où elles sont piégées entre les feuilles de Flexdym.

La durée de la thermalisation est remise en cause. Celle-ci pourrait être trop longue, ce qui entraînerait la fonte du Flexdym aux endroits où les feuilles se superposent, empêchant les bulles d'air piégées d'être évacuées par la pression lors de l'étape de pressage. De plus, le moule en époxy semble se déformer sous l'effet de la température, ce qui implique que les puces n'ont pas la même épaisseur sur tout leur périmètre, et peut entraîner l'augmentation de la quantité de bulles d'air présente dans la puce finalement, le pressage ne s'effectuant pas de manière uniforme, l'air pourrait entrer dans la puce par le côté le plus soulevé.

### III-3-3 Nouveau design de plots

La solution d'augmenter l'épaisseur des puces, bien que simple, pose encore trop de problèmes de réalisation pour être réellement efficace, même avec toutes les tentatives d'ajustement qui ont été effectuées. Il est donc décidé de revenir à une autre méthode envisagée : la fabrication d'un plot triple, dont les dimensions correspondraient à celles des entrées du réacteur, pour permettre de brancher un tuyau dans chacune d'entre elles, tout en s'affranchissant des problèmes de fuite liés au chevauchement de trois plots au centre du réacteur. Les plots utilisés pour les sorties du réacteur restent, eux, les mêmes.

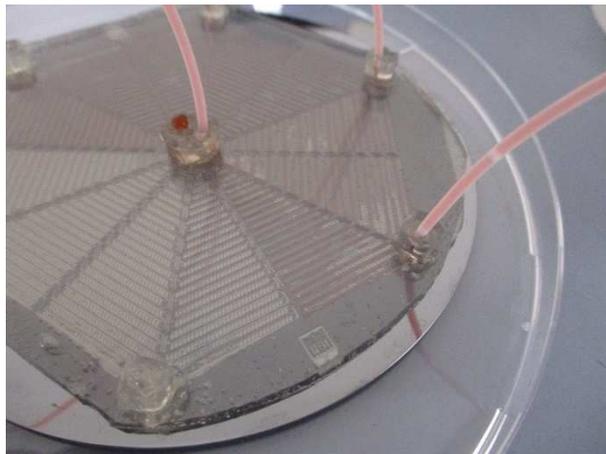
Afin de créer de nouveaux plots triples, il faut concevoir un nouveau moule dans lequel les couler. Le design du nouveau moule est basé sur celui de l'ancien moule servant à fabriquer les plots. Une photographie du nouveau moule créé est présentée en Figure III-11.



*Figure III-11. Nouveau moule pour la fabrication des plots triples, fabriqué dans l'atelier de mécanique du laboratoire.*

Un premier test de flux est effectué en utilisant un des nouveaux plots. Le protocole de test est similaire à celui des tests de flux déjà présentés plus haut. Dans un premier temps, une seule entrée est utilisée.

Le test de flux est concluant, comme l'illustre la Figure III-12. Le liquide se propage bien dans tout le réacteur, chassant les bulles d'air avec l'augmentation de la pression. Les plots ne montrent aucun signe de fuite, et le réacteur supporte une pression de 1 bar avant qu'une des sections ne se décolle.



*Figure III-12. Nouveau réacteur en cours d'utilisation. Le liquide entre par le centre et sort par les côtés.*

Ces résultats sont très encourageants pour la suite. Une pression de 1 bar est déjà une pression élevée, ce qui montre que le collage de la cellule sur le wafer de Si contenant les

germes de croissance de ZnO est résistant, et les nouveaux plots ont démontré leur efficacité, ce qui permet d'envisager sereinement de passer à l'étape suivante, celle de la croissance *in situ* des nanofils de ZnO.

Pour confirmer que ces nouvelles puces sont bien utilisables avec l'équipement disponible au laboratoire, des tests de flux ont également été effectués en utilisant un pousse-seringue. Ces expériences ont montré que le liquide circule bien dans les microcanaux lorsque l'on utilise le pousse-seringue, et que le microréacteur supporte un débit d'entrée de 600  $\mu\text{L}/\text{min}$  avant qu'une des sections ne commence à se décoller. De plus, le même effet de chasse des bulles d'air qu'avec l'OB1 est observé avec le pousse-seringue. Ce résultat est cependant un peu décevant par rapport aux tests de flux effectués en pression, puisqu'un résultat de 1 bar correspondait à un débit de 3 mL/min. Cela signifie qu'il faudra sans doute augmenter la température de collage, pour s'assurer que toutes les sections du microréacteur supportent bien la pression maximale testée.

### III-4 Croissance *in situ* et photocatalyses microfluidiques

Les microréacteurs ayant démontré leur capacité à être utilisés pour faire circuler du liquide sans se décoller, et possédant en plus un effet de « chasse » des bulles d'air qui pourraient entraîner le blocage des canaux les plus petits, il est donc possible de les utiliser pour la croissance *in situ* : les puces seront collées sur des wafers de Si de 4 pouces de diamètre, préalablement spin-coatés d'une couche de germes de ZnO ; puis, la solution de croissance de nanofils de ZnO sera injectée dans le microréacteur chauffé pendant une durée suffisante pour que les nanofils puissent atteindre une taille suffisante.

Les wafers de Si de taille 4 pouces sont préparés de manière similaire à la méthode utilisée pour les petits substrats de Si rectangulaires : ils sont d'abord nettoyés à l'eau chaude savonneuse (en utilisant un savon pH neutre), puis séchés 20 minutes à 200°C au four. Ils achèvent d'être nettoyés au plasma-cleaner (10 minutes à puissance High), puis sont ensuite spin-coatés pendant 1 minute à 300 tours minutes, en utilisant 15 mL de la solution de PVA contenant du sel de zinc décrite dans la Partie Introductive B, avant que le PVA ne soit calciné 3h à 500°C au four.

Une fois le wafer prêt, il est possible d'effectuer un collage : la puce (préfabriquée et stockée) qui va être utilisée est nettoyée au scotch afin d'enlever les éventuelles poussières

présentes en surface, puis activée au plasma-cleaner (10 minutes à puissance High), et disposée sur le wafer de telle manière à limiter au maximum la présence de bulles d'air entre le wafer et la puce. Pendant ce temps, les plots qui vont être utilisés sont chauffés à 120°C sur plaque chauffante, et sont ensuite disposés sur la puce. Le tout est finalement collé 4h à 120°C dans une étuve.

Après le collage, il est possible d'effectuer une croissance *in situ* dans le microréacteur. Pour ce faire, la solution de croissance va être injectée dans le réacteur à l'aide d'un pousse-seringue. Elle est chauffée par passage dans un béccher à double-paroi, et le microréacteur est maintenu à la température désirée par une plaque chauffante. Le montage expérimental de croissance *in situ* est présenté en Figure III-13 :

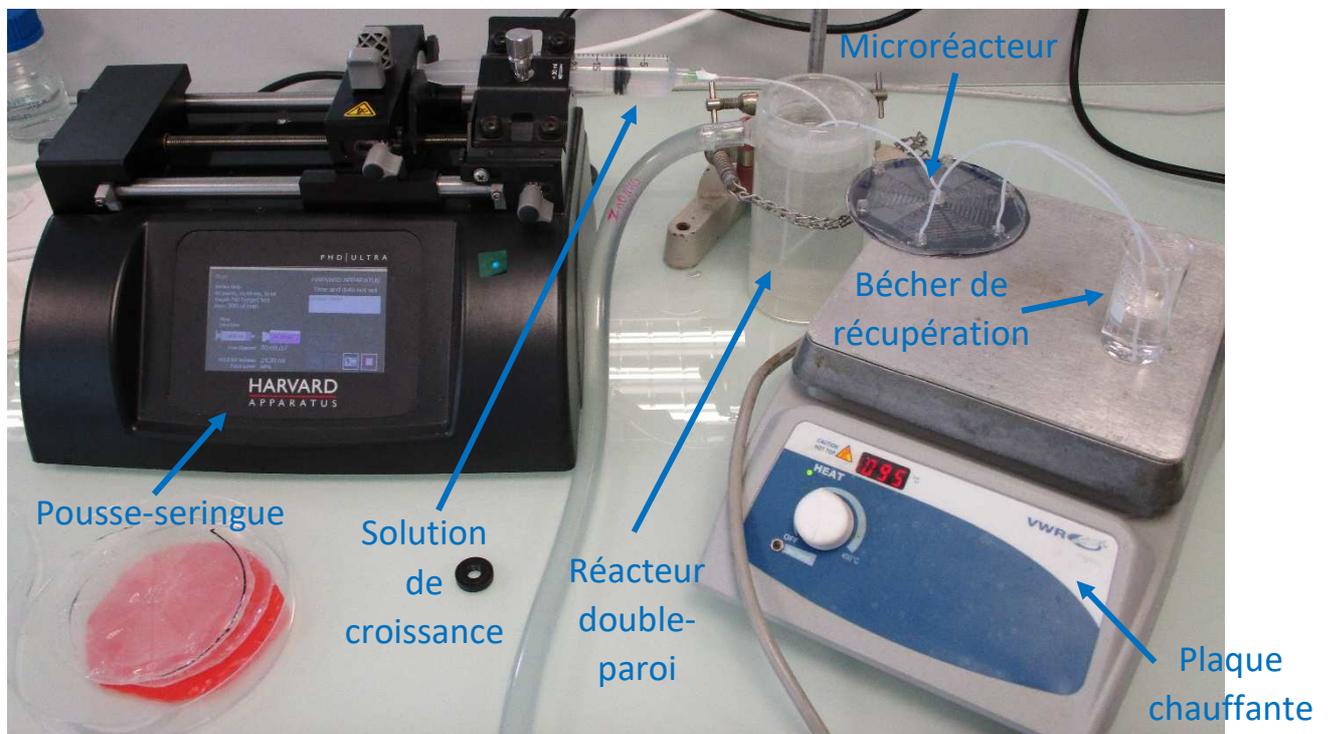
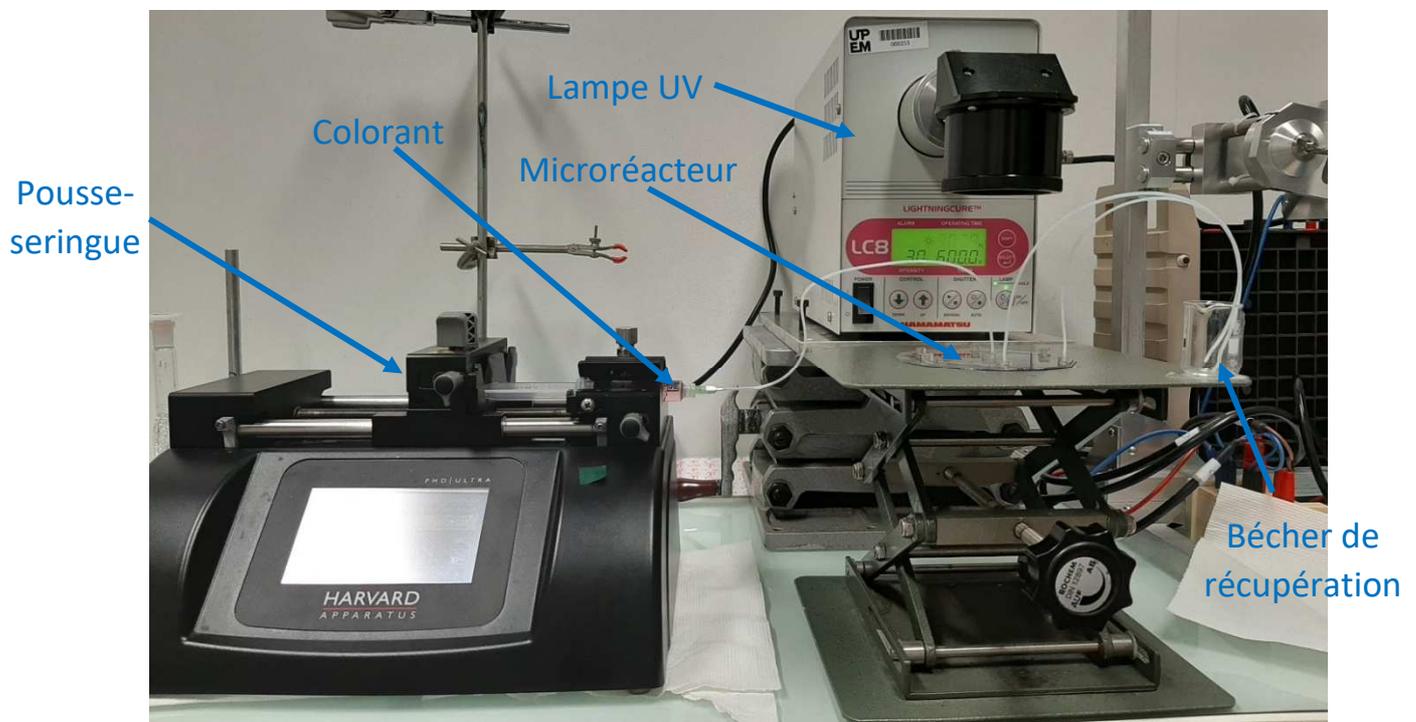


Figure III-13. Montage de croissance *in situ*. Le débit de solution de croissance est assuré par un pousse-seringue, le réacteur double-paroi et la plaque chauffante permettent de maintenir la température de croissance.

Etant donné que le pousse-seringue est utilisé avec une seringue à la fois, la croissance est effectuée à chaque fois dans une seule section du microréacteur, ce qui permet de tester différents paramètres de croissance sur un seul microréacteur, chacun possédant 3 sections.

Les microréacteurs obtenus sont ensuite testés en photocatalyse. Afin d'effectuer une photocatalyse, le microréacteur est placé sous la lampe UV utilisée pour les photocatalyses classiques, à la même distance que les échantillons classiques (10 cm), la solution à dégrader est injectée dans le microréacteur en utilisant le pousse-seringue, et les effluents sont récupérés dans un bécher. On note que, à cette distance, le faisceau de la lampe UV n'est suffisamment grand que pour éclairer une section du réacteur, ainsi, on teste les croissances une par une.

Le montage de photocatalyse avec le microréacteur, en utilisant un pousse-seringue et une lampe UV, est présenté dans la Figure III-14.



*Figure III-14. Montage expérimental de photocatalyse. Le pousse-seringue assure le débit constant de solution à dépolluer dans le réacteur, le bécher permet de récupérer la solution pour les analyses UV-Visible.*

Les tests de photocatalyse sont effectués sur l'AR 14. La solution utilisée est la solution à 10  $\mu\text{M}$ , comme pour les photocatalyses classiques. La seringue est remplie de 5 mL de solution, et le colorant est injecté à 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Cette valeur de débit a été choisie car elle permet de s'assurer que la puce ne se décollera pas, et elle est en plus relativement lente, ce qui permet également de mieux observer les effets de la photocatalyse. Avec ce débit, le

temps de séjour du liquide dans le microréacteur est d'environ 10 secondes. Après le passage d'un chargement de seringue dans le réacteur, les effluents sont récupérés et testés en spectrométrie UV-Visible.

Afin d'optimiser l'efficacité photocatalytique des microréacteurs pour la dépollution de l'eau, qui est étroitement liée à la qualité des nanofils obtenus par la croissance *in situ* au sein du microréacteur, les trois paramètres principaux de croissance ont été testés : le débit de croissance, le temps de croissance et la température de croissance.

### III-4-1 Etude du débit de croissance

Afin d'obtenir une bonne croissance, il est nécessaire de trouver un compromis pour le débit de la solution de croissance, car un trop faible débit empêcherait le renouvellement des réactifs de croissance et entraînerait une atrophie des nanofils<sup>61</sup>; tandis qu'un débit trop rapide ne permettrait pas le contact entre les réactifs contenus dans la solution de croissance et les germes de croissance qui se trouvent sur le substrat. Cela est représenté par le nombre de Péclet, un nombre adimensionnel qui permet de comparer la vitesse du transfert de masse par convection et celle du transfert par diffusion. Sa formule est indiquée dans l'équation (20).

$$Pe = \frac{L_c \cdot v}{D} \quad Eq (20)$$

Dans laquelle  $L_c$  est la longueur caractéristique du système étudié,  $v$  la vitesse du liquide étudié et  $D$  le coefficient de diffusion des molécules constituant le liquide étudié.

Ainsi, si le nombre de Péclet est inférieur à 1, cela signifie que le transfert dominant est le transfert par diffusion, ce qui implique que les molécules présentes dans la solution de croissance ont le temps d'entrer en contact avec les germes de croissance lors de leur passage dans le microréacteur ; tandis qu'un nombre de Péclet supérieur à 1 signifierait que les molécules sont transportées tellement vite dans le microréacteur qu'elles restent en suspension, et ne peuvent donc pas réagir et mener à la croissance de nanofils.

Le nombre de Péclet dépend ainsi de nombreux paramètres : la morphologie du microréacteur, la température de la solution et le débit de la solution. L'effet du débit et de la morphologie du réacteur sur la synthèse a déjà été démontré<sup>29,62</sup>.

Afin de limiter les risques d'ébullition et de dégazage de la solution de croissance dans les canaux du réacteur, il a été décidé de faire la croissance à une température plus basse que celle de la croissance classique (Voir le chapitre I et les paragraphes suivants). En effet, celle-ci étant de 90°C, elle est proche de la température d'ébullition de l'eau, et nous craignons que pour des volumes aussi faibles que ceux utilisés, cela provoque l'apparition de bulles d'air dans les microcanaux, qui empêcheraient la croissance en privant certaines zones du réacteur de solution de croissance. Les bulles d'air pourraient également avoir un effet bien pire : le décollement du réacteur, si elles venaient à s'accumuler.

La température choisie est de 80°C. De même, le temps de croissance est réduit par rapport à la croissance classique, car la réaction est censée se passer plus rapidement dans le réacteur microfluidique que dans les réacteurs macroscopiques tels que les bonbonnes<sup>18,63</sup>. Le temps de croissance choisi est de 1h.

Le nombre de Péclet en fonction du débit dans le réacteur dans les conditions de température précédentes est présenté dans le Tableau III-2. On note que les différentes morphologies des canaux du microréacteur, et l'utilisation de deux composés chimiques différents obligent à considérer plusieurs nombres de Péclet différents (les caractéristiques des canaux utilisées pour le calcul des nombres de Péclet sont récapitulées dans le Tableau III-1 plus haut) :

Débit ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )	Péclet Petits canaux		Péclet Grands canaux	
	HMTA	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HMTA	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>100</b>	0,250	0,238	$9,57 \cdot 10^{-5}$	$9,13 \cdot 10^{-5}$
<b>200</b>	0,499	0,476	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-4}$
<b>300</b>	0,749	0,715	$2,87 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-4}$
<b>400</b>	0,999	0,953	$3,83 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$

*Tableau III-2. Nombres de Péclet calculés en fonction du débit pour les différents canaux et pour les différents composés chimiques.*

Les nombres de Péclet obtenus pour les grands canaux sont tous extrêmement faibles, ce qui signifie que quel que soit le débit auquel l'on se place, le transfert par diffusion sera toujours dominant par rapport au transfert par convection. Nous choisissons donc de nous

intéresser au nombre de Péclet dans les petits canaux, sujet à de plus nombreuses variations. On remarque que si l'on veut conserver un nombre de Péclet inférieur à 1 ou proche de 1, dans les conditions de température où l'on se place, il faut que le débit de solution de croissance reste inférieur ou égal à 400  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Les débits de croissance testés sont donc compris entre 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  et 400  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Les résultats de photocatalyse des microréacteurs ainsi synthétisés sont présentés dans la Figure III-15.

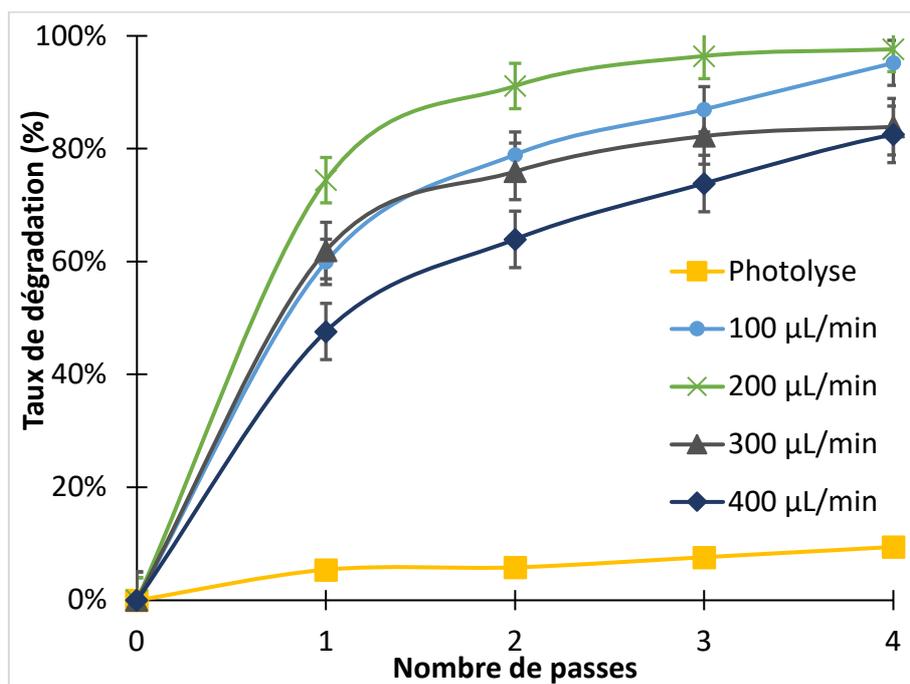


Figure III-15. Efficacité photocatalytique des microréacteurs sur l'AR 14 en fonction du débit de croissance des nanofils de ZnO dans les microréacteurs (croissance hydrothermale in situ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 80°C, 1h).

On peut voir que l'efficacité photocatalytique commence par augmenter avec le débit, mais qu'elle redescend ensuite si l'on continue à l'augmenter au-delà de 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Afin de comprendre pourquoi l'efficacité diminue lorsque le débit augmente, les microréacteurs ont été ouverts. Des observations au MEB ont été réalisées sur les nanostructures de ZnO obtenues avec ces différents débits. Les images obtenues sont présentées Figure III-16.

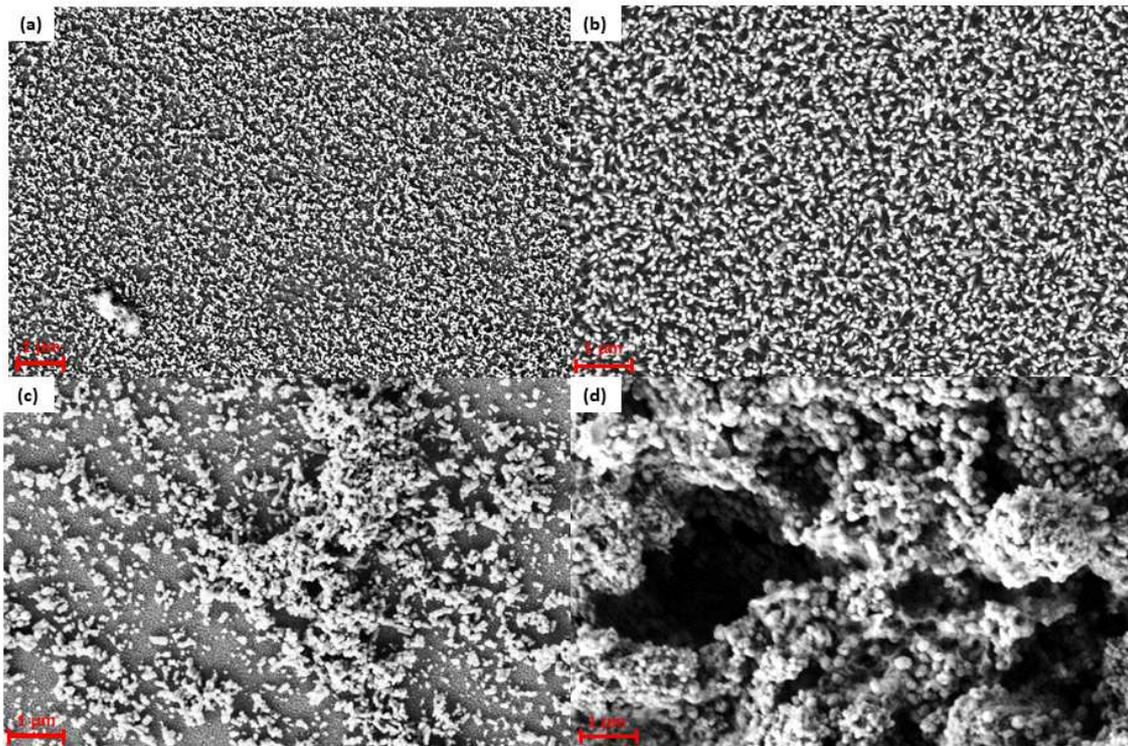


Figure III-16. Images MEB des nanostructures de ZnO dans les grands canaux des microréacteurs fonctionnalisés aux différents débits de croissance : (a) 100  $\mu\text{L}/\text{min}$ , (b) 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , (c) 300  $\mu\text{L}/\text{min}$  et (d) 400  $\mu\text{L}/\text{min}$  (Croissance hydrothermale in situ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 80°C, 1h).

Les images MEB nous montrent que les nanofils couvrent la surface du support de manière homogène lorsque le débit de croissance est de 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  ou 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , mais que dès que le débit dépasse 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , les nanofils se rassemblent et s'agglomèrent, ce qui crée des zones « mortes » dans la couche de nanofils. Avec l'augmentation du nombre de Péclet due à l'augmentation du débit, les molécules de réactif ont moins de chance d'atteindre les germes de croissance, et donc de mener à la formation de nanofils. Cependant, lorsque la réaction est commencée, un débit plus élevé signifie également plus de réactif disponible pour celle-ci, ce qui signifie une croissance favorisée, créant ainsi deux types de zones dans le réacteur : celles où la croissance n'a pas lieu à cause de la vitesse du débit de liquide, qui restent des zones « mortes », et celle où la croissance a lieu de manière disproportionnée, dans lesquelles les nanofils s'agglomèrent et forment des amas. L'effet d'agglomération des nanostructures lors d'une augmentation du débit sans changement des autres conditions de croissance a également déjà été montrée dans la littérature<sup>62,64</sup>.

L'apparition de zones « mortes » et la formation d'amas de nanofils diminue la surface de catalyseur disponible pour la photocatalyse : un faible nombre de structures massives possède une surface spécifique plus faible que de nombreuses structures de petite taille.

La différence d'efficacité entre les échantillons synthétisés à 100 ou 200  $\mu\text{L}/\text{min}$  est également expliquée par une différence de densité dans la couche de nanofils : il est possible de voir sur la Figure III-16 que la surface de l'échantillon synthétisé à 200  $\mu\text{L}/\text{min}$  possède une plus forte densité de nanofils de ZnO, ce qui permet à l'échantillon d'être plus efficace en photocatalyse.

De plus, on note que le diamètre moyen des nanofils de l'échantillon 100  $\mu\text{L}/\text{min}$  est de  $41 \pm 5$  nm, tandis que celui de l'échantillon 200  $\mu\text{L}/\text{min}$  est de  $58 \pm 5$  nm, ce qui signifie que ceux-ci présentent une plus grande surface disponible pour la photocatalyse, et peut également expliquer leur plus grande efficacité.

#### III-4-2 Etude de la durée de croissance

Le deuxième paramètre testé est la durée de croissance. Comme précisé dans la partie précédente, la durée de croissance a été réduite par rapport à la durée de croissance classique, étant donné que les réactions de synthèse dans les microréacteurs ont tendance à se faire plus rapidement que dans les macroréacteurs, car elles bénéficient du meilleur contact des réactifs entre eux, et du chauffage plus efficace<sup>2,18,53,63</sup>. Les temps de croissance testés sont de 30 minutes à 1h30. La température de croissance est maintenue à 80°C. Le débit de croissance sera de 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , considéré comme le débit optimal suite à l'étude du paragraphe précédent.

Les nombres de Péclet sont les mêmes que ceux indiqués au paragraphe précédent pour un débit de 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , étant donné que la température n'a pas changé, et que le temps de croissance n'influe pas sur le nombre de Péclet.

Les photocatalyses sont effectuées dans les mêmes conditions et avec le même montage que dans le paragraphe précédent. Les résultats sont présentés dans la Figure III-17.

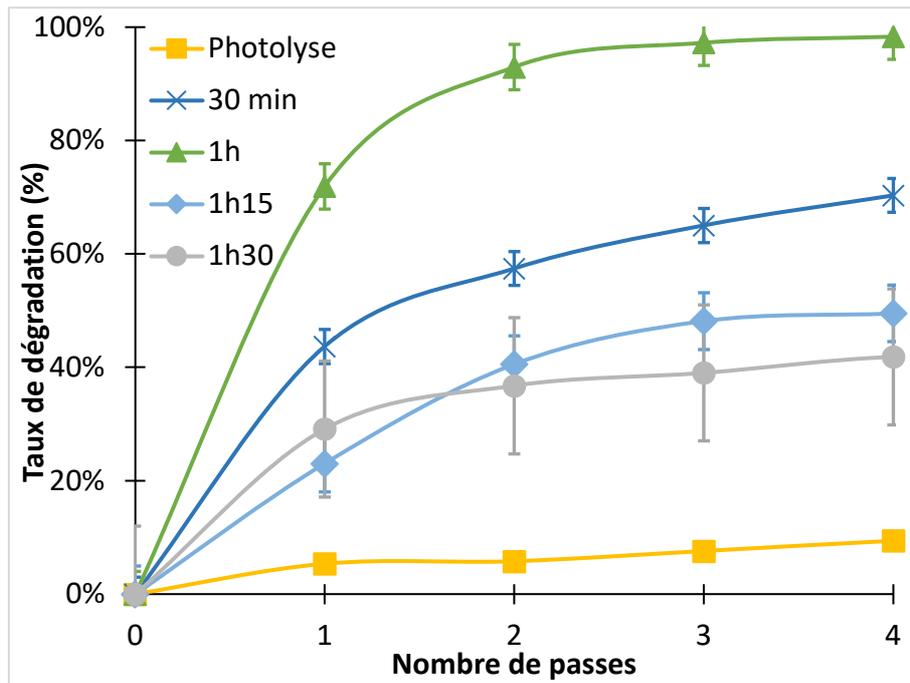


Figure III-17. Efficacité photocatalytique des microréacteurs en fonction du temps de croissance des nanofils de ZnO (croissance hydrothermale in situ,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 80°C).

On constate que l'efficacité photocatalytique augmente avec la durée de croissance, jusqu'à 1h de croissance, après quoi elle diminue. De même que pour le paragraphe précédent, les microréacteurs ont été ouverts et observés au MEB afin de comprendre ces différences. Les images obtenues sont données dans la Figure III-18.

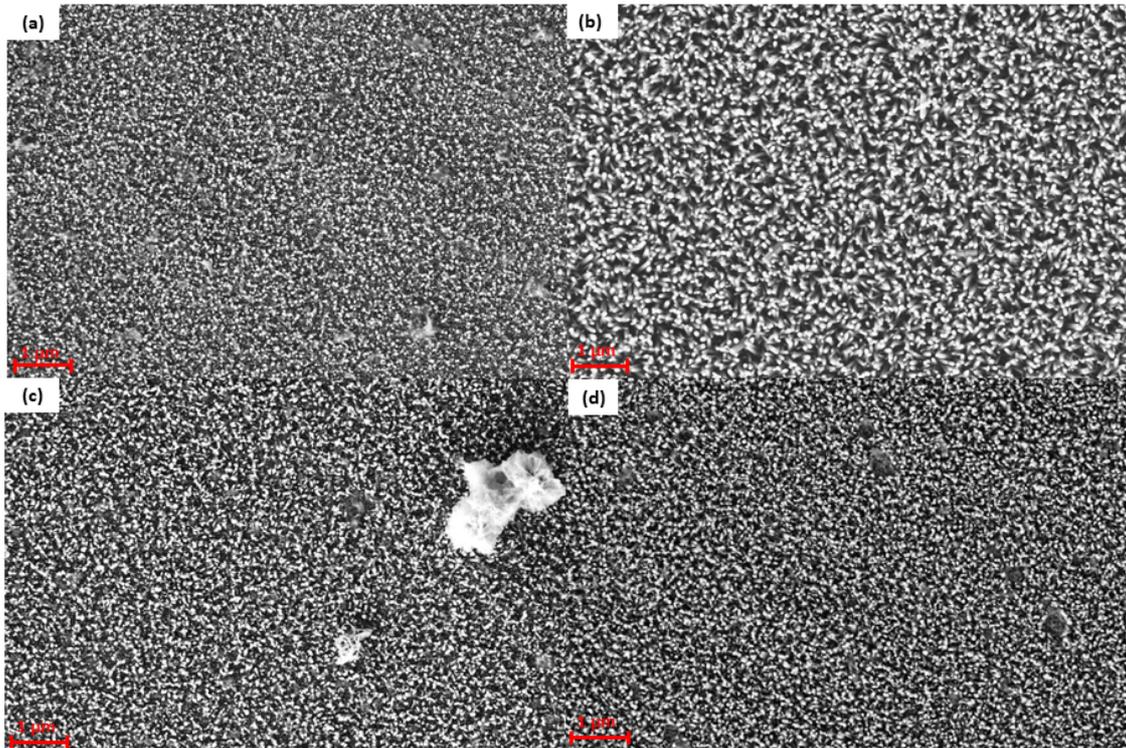


Figure III-18. Images MEB des microréacteurs en fonction de la durée de croissance : (a) 30 minutes, (b) 1h, (c) 1h15, (d) 1h30 (croissance hydrothermale in situ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 80°C).

Pour ce débit optimal, les nanofils de ZnO sont présents de façon homogène dans tous les microréacteurs. Mais les images MEB montrent l'existence de différentes morphologies de nanofils de ZnO selon le temps de croissance. Cela indique que les différences d'efficacité photocatalytique sont à rechercher dans les caractéristiques des nanofils. Une étude de celles-ci a été effectuée et est récapitulée dans le Tableau III-3. On constate que la densité moyenne des nanofils diminue entre les échantillons ayant les temps de croissance les plus faibles, puis augmente avec le temps de croissance. A l'inverse du diamètre moyen, qui lui augmente entre les deux mêmes échantillons, avant de diminuer.

Durée de croissance de l'échantillon	Diamètre moyen des nanofils (nm)	Densité moyenne des nanofils (nanofil/ $\mu\text{m}^2$ )
<b>30 min</b>	39 $\pm$ 5	74 $\pm$ 5
<b>1h</b>	58 $\pm$ 5	64 $\pm$ 5
<b>1h15</b>	45 $\pm$ 5	80 $\pm$ 5
<b>1h30</b>	41 $\pm$ 5	83 $\pm$ 5

Tableau III-3. Caractéristiques des nanofils obtenus sur les microréacteurs en fonction de leur durée de croissance (croissance hydrothermale in situ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 80°C).

Les variations de densité peuvent être expliquées par le fait que lors de la croissance, les nanofils vont d'abord avoir un diamètre faible, qui va augmenter avec le temps, certains nanofils pouvant alors absorber d'autres nanofils plus petits lors de leur croissance, et donc diminuer la densité moyenne de la couche de nanofils lorsque leur diamètre augmente. Lors des expériences avec des temps de croissance plus long, la densité moyenne de nanofils se remet à augmenter avec l'apparition de petits nanofils qui réussissent à croître au milieu des nanofils plus gros, dont la croissance est plus lente.

Ces phénomènes jouent également un rôle dans le diamètre moyen des nanofils : les nanofils voient leur diamètre augmenter au fur et à mesure de la croissance, jusqu'à arriver à un certain point, où les plus petits nanofils cités précédemment apparaissent, augmentant la densité et faisant chuter le diamètre moyen.

Ainsi, les différences d'efficacité des échantillons sont explicables par la morphologie des nanofils : le grand nombre de nanofils des échantillons ayant un temps de croissance de 1h15 et 1h30 provoque un écrantage, ce qui diminue la surface de catalyseur disponible pour la photocatalyse, et donc l'efficacité de la réaction. Pour ce qui est des échantillons ayant un temps de croissance de 30 minutes, leur faible diamètre moyen indique qu'ils ont une surface disponible plus faible pour la photocatalyse, et donc que leur efficacité est moindre que celle des nanofils de ZnO plus gros.

### III-4-3 Etude de la température

Le dernier paramètre étudié est la température de croissance. A l'instar de la durée de croissance, la température de croissance a été réduite par rapport à la température de croissance classique. En effet, l'augmentation de la température dans les micro-canaux a tendance à provoquer l'apparition de bulles d'air, ce qui fait que l'intervalle habituel de température utilisé dans les microréacteurs est souvent limité à des températures entre 30°C et 60°C<sup>65</sup>. Cela ne signifie pas qu'il est impossible de maintenir des températures plus élevées dans les microréacteurs, comme nous avons pu le voir avec les expériences précédentes, effectuées à 80°C, mais implique qu'il est nécessaire de faire attention à ne pas avoir une température trop haute dans les microcanaux, afin d'éviter les problèmes de bulles d'air, qui pourraient boucher les microcanaux, ou empêcher la bonne croissance des nanofils, en limitant les zones de circulation de la solution de croissance.

Le temps de croissance est maintenu à 1h, étant donné que c'est le temps de croissance qui donne les meilleurs résultats, et le débit de croissance est lui de 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , pour la même raison. Les températures testées sont de 80°C, 85°C et 90°C. Aucune température en-dessous de 80°C n'a été testée car 80°C semble être la température minimale pour assurer une bonne croissance des nanofils<sup>66</sup>. Il faudra donc faire attention aux effets des bulles d'air dans microcanaux. Les Péclets actualisés en fonction de la température sont donnés dans le Tableau III-4.

Température (°C)	Péclet Petits canaux		Péclet Grands canaux	
	HMTA	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HMTA	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
80	0,499	0,476	1,91.10 <sup>-4</sup>	1,83.10 <sup>-4</sup>
85	0,463	0,442	1,78.10 <sup>-4</sup>	1,69.10 <sup>-4</sup>
90	0,431	0,411	1,65.10 <sup>-4</sup>	1,58.10 <sup>-4</sup>

Tableau III-4. Nombres de Péclet calculés en fonction de la température.

De même que pour les nombres de Péclet calculés en fonction du débit de croissance, on constate que les Péclets des grands canaux sont très inférieurs à 1, et l'on choisit donc de s'intéresser aux Péclets des petits canaux. Ceux-ci varient d'une valeur d'environ 0,07 pour les

deux composés utilisés entre les valeurs obtenues pour une température de 80°C (0,499 pour l'HMTA et 0,476 pour le  $Zn(NO_3)_2$ ) et celles obtenues pour une température de 90°C (0,431 pour l'HMTA et 0,411 pour le  $Zn(NO_3)_2$ ). Cette valeur est suffisamment faible pour que l'on puisse supposer que l'impact de la température sur le rapport entre transfert par convection et transfert par diffusion n'influe pas de manière significative sur la croissance des nanofils.

Les photocatalyses sont effectuées dans les mêmes conditions que celles des expériences précédentes. Les résultats de photocatalyse sont présentés dans la Figure III-19.

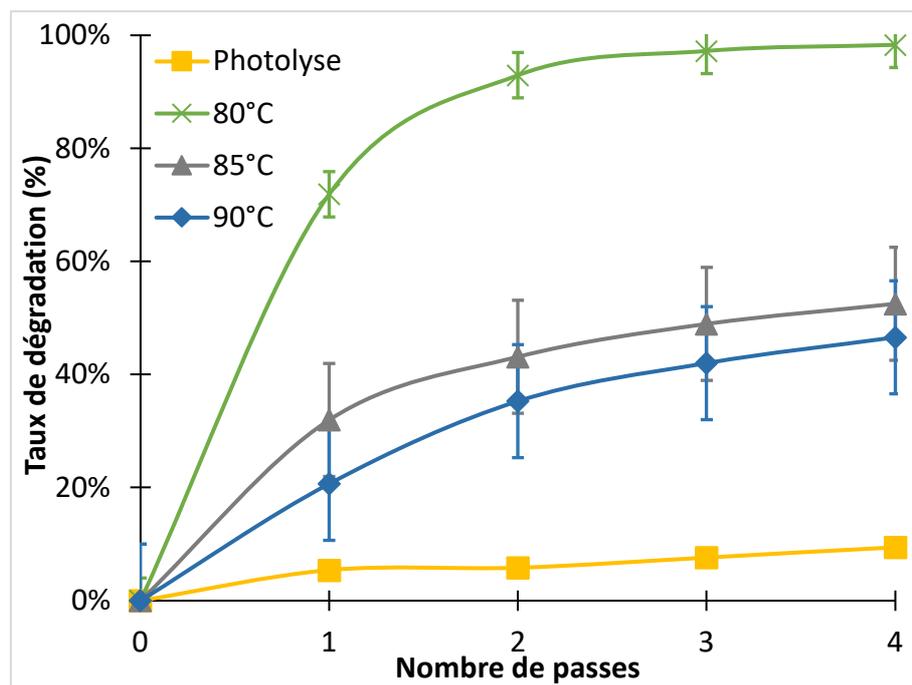


Figure III-19. Efficacité photocatalytique des microréacteurs en fonction de la température de croissance des nanofils de ZnO (Croissance hydrothermale in situ,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 200  $\mu$ L/min, 1h).

On constate qu'augmenter la température de croissance conduit à une baisse de l'efficacité photocatalytique des réacteurs. Comme pour les expériences précédentes, les microréacteurs, après avoir été ouvert, ont été passés au MEB, les images étant données en Figure III-20.

Changer la température de croissance conduit à un changement drastique de morphologie des nanofils : ceux-ci ont tendance à grossir, et à se rapprocher de nanobâtons avec le passage de 80°C à 85°C, ces nanobâtons ayant ensuite tendance à s'agglomérer en amas de petits nanobâtons, tandis que la couche de nanofils se clairseme.

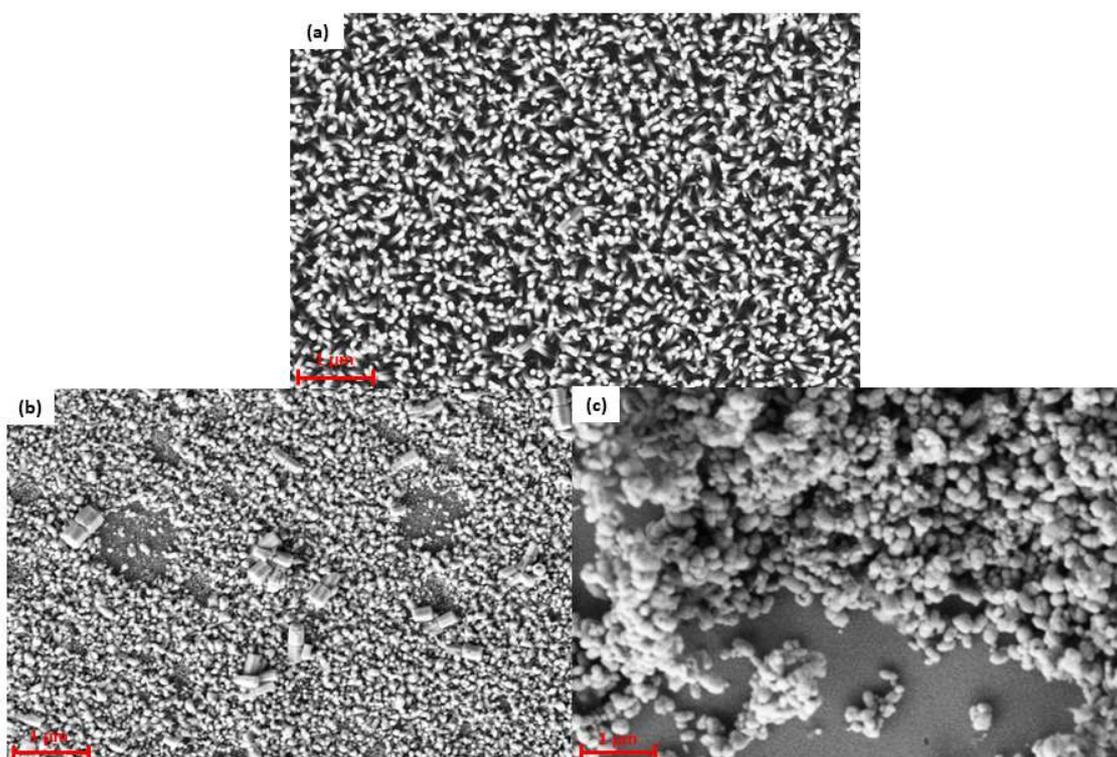


Figure III-20. Images MEB des microréacteurs en fonction de leur température de croissance : (a) 80°C, (b) 85°C, (c) 90°C (Croissance hydrothermale in situ,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 200  $\mu$ L/min, 1h).

Une croissance des nanostructures plus rapide pourrait conduire à l'augmentation du diamètre des nanostructures, passant du nanofils aux nanobâtons, tandis que l'augmentation d'agitation du liquide à l'échelle locale dans les microcanaux due à l'augmentation de température pourrait expliquer la formation d'agrégats de nanobâtons. Le fait qu'augmenter la température de synthèse mène à des produits de plus grande taille a déjà été montré<sup>67,68</sup>. De plus, l'apparition de bulles d'air (constatée à partir de 80°C dans les microcanaux<sup>56</sup>) peut également entraîner des perturbations dans l'écoulement de la solution de croissance dans le réacteur, et créer des zones « mortes », dans lesquelles aucune croissance n'a lieu, ainsi que des zones de plus forte concentration en réactif, qui pourrait entraîner la création d'agrégats.

Une fois de plus, l'efficacité photocatalytique mesurée est en cohérence avec la morphologie des nanostructures de ZnO obtenues dans le microréacteur.

#### III-4-4 Synthèse optimisée

Les expériences de photocatalyse menées dans les paragraphes précédents nous permettent d'établir un protocole de synthèse optimisé afin d'obtenir la meilleure efficacité photocatalytique possible, en utilisant le montage expérimental présenté en Figure III-13 :

- Les solutions de croissance sont une solution de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM et une solution de HMTA à 37,5 mM. Les deux solutions sont placées en volumes égaux dans une seringue pour former la solution de croissance.
- La solution de croissance est injectée dans le montage à un débit constant de 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ .
- La température de croissance, assurée par le réacteur double-paroi et la plaque chauffante est de 80°C.
- La croissance est effectuée pendant une durée de 1h.
- Le réacteur est ensuite rincé à l'eau déionisée, qui est alors chassée par injection d'air.

La morphologie des nanofils obtenus dans les microcanaux peut alors être comparée avec celle des nanofils obtenus en bonbonne. Les images MEB des nanofils obtenus en bonbonne et en microréacteur sont présentés dans la Figure III-21.

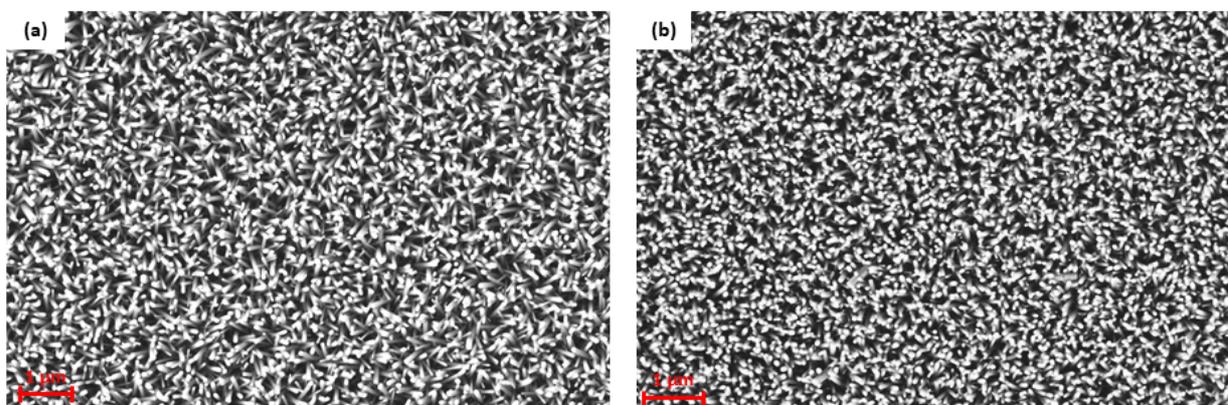


Figure III-21. Images MEB des échantillons de nanofils obtenus par la croissance hydrothermale en bonbonne (a) ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C) et la croissance in situ en microréacteur (b) ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 1h, 80°C).

Les images MEB montrent une certaine similarité entre les échantillons obtenus en bonbonne et ceux obtenus dans le microréacteur, bien que les conditions de synthèse soient différentes. Cela vient du fait que la méthode de synthèse est basée sur le même procédé hydrothermal, ainsi que du fait que les conditions à l'intérieur des deux réacteurs, bonbonne et microréacteur, sont elles-mêmes très différentes, la première se faisant en mode statique, et l'autre en mode dynamique (fluidique).

Les images MEB obtenues nous permettent également de calculer plusieurs paramètres morphologiques des nanofils obtenus, tels la densité et le diamètre, qui sont récapitulés dans le Tableau III-5.

Méthode de synthèse	Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )	Densité (nanofil/ $\mu\text{m}^2$ )
<b>Synthèse continue en microréacteur</b> ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , 75 mM ; HMTA 37,5 mM ; 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ ; 80°C ; 1h)	58 $\pm$ 5	64 $\pm$ 5
<b>Synthèse hydrothermale en bonbonne</b> ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , 75 mM ; HMTA 37,5 mM ; 4h ; 90°C)	85 $\pm$ 5	23 $\pm$ 5

Tableau III-5. Comparaison des diamètres moyens et des densités des nanofils synthétisés en microréacteur (croissance hydrothermale in situ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 1h, 80°C) et en bonbonne (croissance hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C).

Il est ainsi possible de remarquer que les échantillons synthétisés en microréacteur possèdent un diamètre moyen plus faible que celui des échantillons synthétisés en bonbonne, mais une plus grande densité. Le temps de croissance des échantillons synthétisés en bonbonne est plus long, et la quantité de précurseurs disponibles est également plus grande (le volume des solutions de croissance dans la bonbonne est de 22,5 mL, tandis que le volume total injecté dans le réacteur est de 12 mL). La croissance en bonbonne favorise ainsi la synthèse de nanofils au diamètre plus élevé, que ce soit par la plus grande quantité de précurseurs disponibles, mais également par le temps de croissance plus long, qui favorise la

fusion de nanofils entre eux, diminuant la densité de nanofils présents, tout en augmentant le diamètre moyen.

Au vu des différences de nombre de Péclet et de géométrie entre les petits et les grands canaux, la question se pose également de l'impact de cette différence sur la formation des nanofils, notamment sur leur morphologie. Les images MEB obtenues à la frontière entre les petits et les grands canaux, présentées dans la Figure III-22 montrent une accumulation de nanostructures à l'entrée des petits microcanaux. Cette accumulation est attribuée à la différence de hauteur entre les deux types de microcanaux, ce qui provoque une stagnation de la solution de croissance, due à la recirculation du liquide dans la partie haute des grands microcanaux à l'entrée des petits microcanaux, et donc une accumulation de précurseurs favorisant la croissance, ce qui entraîne la création de grandes quantités de nanostructures désordonnées.

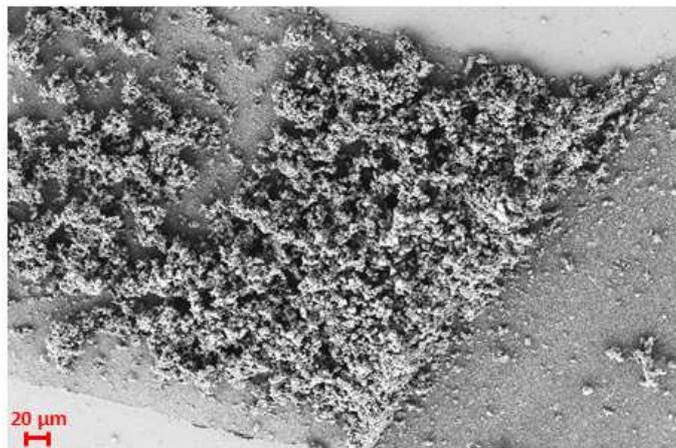


Figure III-22. Image MEB de la frontière entre les petits canaux (gauche) et les grands canaux (droite), synthèse hydrothermale continue ( $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM et HMTA à 37,5 mM, 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 1h, 80°C).

D'autres images MEB, obtenues cette fois dans les deux types de canaux différents et présentées en Figure III-23, donnent des indications intéressantes sur la morphologie des nanofils en fonction de si leur croissance s'effectue dans un petit ou un grand canal.

On peut noter que la différence de géométrie dans les canaux entraîne une forte augmentation des contraintes de cisaillement du liquide dans les petits canaux, celles-ci passant d'une valeur de 170 Pa dans les grands canaux à une valeur de 9682 Pa dans les petits canaux, soit une multiplication par environ 56 de leur valeur. Cependant, on peut remarquer

dans le Tableau III-6 que le diamètre moyen et la densité des nanofils ne semblent pas être affectés, puisque les valeurs de ceux-ci sont très proches, que ce soit dans les petits ou les grands canaux. Il est toutefois intéressant de noter que les nanofils synthétisés dans les grands canaux présentent un sommet en pointe, à l'inverse de ceux obtenus dans les petits canaux qui sont plutôt plats. Cette forme pointue a déjà été attribuée à la diminution de la quantité de précurseurs dans la solution de croissance, ce qui semble indiquer que la hauteur plus faible des petits canaux entraîne meilleure disponibilité des molécules en solution pour la croissance des nanofils.

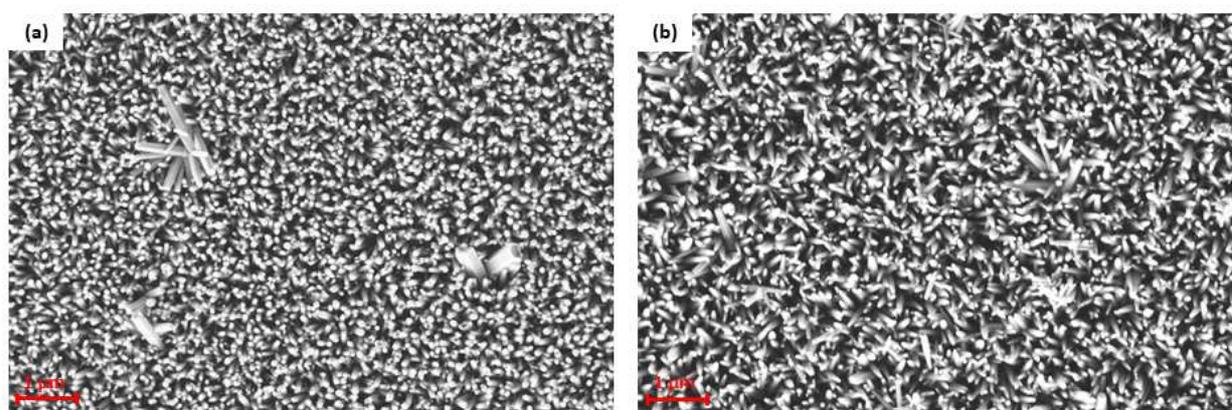


Figure III-23. Images MEB de comparaison entre les nanofils synthétisés dans les petits canaux (a) et les grands canaux (b) synthèse hydrothermale continue ( $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM et HMTA à 37,5 mM, 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 1h, 80°C).

Type de microcanal	Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )	Densité (nanofil/ $\mu\text{m}^2$ )
<b>Grand canal</b>	58 $\pm$ 5	64 $\pm$ 5
<b>Petit canal</b>	63 $\pm$ 5	61 $\pm$ 5

Tableau III-6. Comparaison des caractéristiques morphologiques des nanofils obtenus dans le microréacteur. Synthèse hydrothermale in situ ( $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM et HMTA à 37,5 mM, 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 1h, 80°C).

#### III-4-5 Réutilisation des réacteurs

Un des problèmes que l'on peut rencontrer avec nos microréacteurs est le fait qu'il n'est pas possible d'appliquer la méthode habituelle de régénération des nanofils : en effet, recuire les échantillons à 350°C n'est pas envisageable à cause de la puce en Flexdym, qui ne

peut pas supporter de telles températures. Une autre méthode de régénération des nanofils est envisagée : il s'agit de faire circuler de l'eau déionisée dans le microréacteur sous lumière UV, afin d'achever la dégradation des derniers restes de molécules colorées présents sur la surface des nanofils<sup>69</sup>. La photocorrosion des nanofils ne devrait pas les endommager, étant donné que le pH du milieu est proche du pH neutre, et sachant que la photocorrosion n'a lieu qu'à des pH plus extrêmes : de manière générale, la photocorrosion est considérée comme ayant lieu pour des pH acides inférieurs à 4, et il est parfois indiqué qu'elle a également lieu pour des pH basiques au-delà de 10/11<sup>70,71</sup>.

Des microréacteurs sont donc fabriqués dans les meilleures conditions de croissance possible : à 80°C, pendant 1h, avec un débit de croissance de 200 µL/min, avant d'être utilisés pour effectuer des photocatalyses, toujours dans les mêmes conditions que celles des paragraphes précédents. Entre chaque photocatalyse, les nanofils sont régénérés par circulation d'eau déionisée à 200 µL/min sous un éclairage UV similaire à celui des photocatalyses, pendant 25 minutes.

Les résultats moyens des expériences de photocatalyse successives sont présentés Figure III-24.

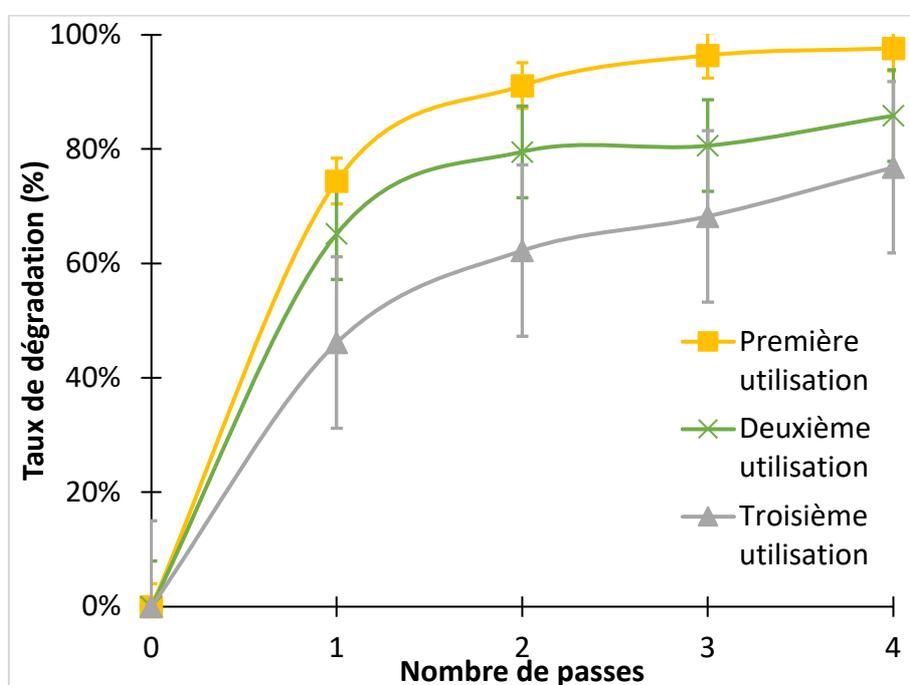


Figure III-24. Efficacité photocatalytique des microréacteurs (croissance hydrothermale in situ,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 200 µL/min, 1h, 80°C) lors de leur réutilisation.

Force est de constater que, malheureusement, l'efficacité a tendance à diminuer fortement entre les utilisations successives, puisque la première utilisation atteint en moyenne 97,66% de dégradation après 4 passes, valeur qui diminue à 85,87% pour la deuxième utilisation, et 76,83% pour la troisième. Il est également facile de constater que la courbe de dégradation atteint son plateau de dégradation plus tard avec chaque utilisation successive, ce qui indique aussi une diminution de la cinétique de réaction.

Ces baisses d'efficacité sont probablement dues à l'absence de recuit de nanofils de ZnO. Il est également possible que la durée d'irradiation soit trop courte pour que la régénération des nanofils se fasse de manière efficace. Enfin, on remarque que les réacteurs ressortent très colorés des expériences de photocatalyse. Cette coloration est probablement due à l'absorption de molécules de colorants par le Flexdym, ce qui limiterait la quantité de lumière que le réacteur laisse passer, et donc, diminuerait l'efficacité photocatalytique.

On note cependant qu'après quatre passes, le plateau de dégradation ne semble pas nécessairement atteint pour les résultats au-delà de la première utilisation, ce qui pourrait laisser penser qu'augmenter le nombre de passes permettrait de revenir à une efficacité finale équivalente à celle de la première utilisation.

### III-5 Conclusion et perspectives

La microfluidique est un outil extrêmement intéressant pour la chimie, grâce aux nombreux problèmes dont elle permet de s'affranchir : mélange non homogène, gradient de température ou de concentration... Elle permet également de suivre la cinétique d'une réaction de manière plus simple que les béchers, et d'accélérer la vitesse de réaction. Dans le cadre de la photocatalyse, elle permet également d'améliorer le contact entre le photocatalyseur et le polluant, ainsi que d'assurer une meilleure irradiation du photocatalyseur.

Cependant, comme son nom l'indique, elle se concentre sur de très petits volumes, ce qui signifie que le débit d'eau traité par les microréacteurs sera nécessairement faible. Dans l'optique de profiter des avantages de la microfluidique, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de réacteurs microfluidiques de la start-up Eden Tech, spécialement étudiés pour permettre de traiter des débits élevés.

Malheureusement, le premier design de microréacteur rectangulaire a rapidement montré ses limites, en ne supportant pas de pression d'entrée élevée, et surtout, en étant soumis à un problème de bulles d'air qui empêchait le liquide de circuler correctement. Le second design de réacteur s'est révélé bien plus prometteur, permettant d'obtenir des résultats bien plus encourageant, les bulles d'air étant chassées par le liquide lorsque celui-ci circule dans les micro-canaux. De plus, sa surface plus grande et ses multiples entrées et sorties conduisent à un débit d'utilisation plus élevé.

Cependant, un problème d'utilisation est rapidement survenu, car les plots traditionnellement utilisés sont trop gros pour les entrées du réacteur, ce qui conduit à des fuites. Deux solutions ont été envisagées : la première, augmenter l'épaisseur des puces, afin de se passer des plots, ou créer un nouveau type de plot, un plot triple, qui couvrirait à lui tout seul toutes les entrées du réacteur.

La synthèse des puces plus épaisses s'est heurtée à un problème de bulles d'air qui s'introduisent entre les feuilles de Flexdym utilisées, bulles d'air qui viennent se placer sur le tracé des microcanaux, empêchant leur utilisation reproductible ; tandis que les plots triples ont permis d'obtenir des réacteurs utilisables, qui supportaient les tests de flux.

C'est donc en utilisant des plots triples que la croissance *in situ* des nanofils a pu être effectuée. Trois paramètres de croissance principaux, le débit de croissance, le temps de croissance et la température de croissance ont été étudiés afin d'obtenir la meilleure efficacité photocatalytique possible. Il ressort de cette étude qu'une croissance d'1h, à 200  $\mu\text{L}/\text{min}$  et 80°C permet d'obtenir les meilleurs résultats. Cela est dû au fait que ces conditions sont nécessaires pour une bonne croissance des nanofils, mais pas trop extrêmes, ce qui entraînerait un changement de morphologie des nanostructures, et leur accumulation dans certaines zones du réacteur, diminuant la surface disponible pour la photocatalyse, et donc l'efficacité photocatalytique.

Les résultats obtenus se sont malheureusement montrés décevants pour ce qui est de leur réutilisation, perdant un gros pourcentage de leur efficacité après trois utilisations, malgré les tentatives de régénération des nanofils sous UV après les photocatalyses... Cela est peut-être à expliquer par le fait que les puces semblent absorber des molécules de colorant, ce qui diminuerait la quantité de lumière transmise aux nanofils, et donc diminuerait l'efficacité photocatalytique. Cependant, il est possible de constater que le plateau d'efficacité de dégradation ne semble pas atteint pour tous les échantillons, ce qui laisse présager que les

réacteurs peuvent toujours atteindre des efficacités de dégradation proche de 95%, mais que cela prendra simplement plus de temps.

Maintenant que les conditions optimales de croissance ont été déterminées, et que les premières études de réutilisation ont été effectuées, il est possible d'envisager la réalisation d'échantillons avec des nanostructures dopées, afin de déterminer si leur efficacité est encore supérieure, ou si cela améliore leur durabilité. L'optimisation de la méthode de régénération des nanofils est également indispensable afin de permettre une réutilisation efficace des microréacteurs. Un traitement de la surface des puces utilisées pour limiter l'absorption des molécules de colorant pourrait nous permettre d'améliorer la réutilisabilité de nos réacteurs. Finalement, il est possible d'envisager d'effectuer la photocatalyse sur une plaque chauffante, afin de bénéficier de la bonne capacité thermique des microréacteurs.

## Bibliographie

1. Y. Song, J. Hormes and C.S.S.R Kumar, *Microfluidic synthesis of nanomaterials*, *Small* **4**, 698-711, (2008).
2. K. Geyer, J.D.C Codée and P.H. Seeberger, *Microreactors as tools for synthetic chemists – The chemists’ round-bottomed flask of the 21<sup>st</sup> century?*, *Chem. Eur. J.* **12**, 8434-8442, (2006).
3. C.M. Perrault, H. Salmon, O. Mercier and E. Roy, *Insights on polymers for microfluidics applied to biomedical applications*, *Res. Rev. Polym.* **8**, 106, (2017).
4. H.T Nguyen, H. Thach, E. Roy, K. Huynh and C. Mong-Tu Perrault, *Low-cost, accessible fabrication methods for microfluidics research in low-resource settings*, *Micromachines* **9**, 461, (2018).
5. N-T. Nguyen, S. T. Wereley and S. A. M. Shaegh, *Fundamentals and applications of microfluidics Third edition*, Editions Artech House, Integrated microsystems series, (2019).
6. N. Wang, X. Zhang, Y. Wang, W. Yu, and H.L.W. Chan, *Microfluidic reactors for photocatalytic water purification*, *Lab Chip* **14**, 1074-1082, (2014).
7. L. Lei, N. Wang, X.M. Zhang, Q. Tai, D.P. Tsai and H.L. Chan, *Optofluidic planar reactors for photocatalytic water treatment using solar energy*, *Biomicrofluidics* **4**, 043004, (2010).
8. B.H. Weigl, R.L. Bardell and C.R. Cabrera, *Lab-on-a-chip for drug development*, *Adv. Drug Delivery Rev.* **55**, 349-377, (2003).
9. L-H. Hung and A.P. Lee, *Microfluidic devices for the synthesis of nanoparticles and biomaterials*, *J. Med. Biol. Eng.* **27**, 1-6, (2007).
10. M.N. Kashid, A. Gupta, A. Renken and L. Kiwi-Minsker, *Numbering-up and mass transfer studies of liquid-liquid two-phase microstructured reactors*, *Chem. Eng. J.* **158**, 233-240, (2010).
11. J.M. Karlsson, T. Haraldsson, S. Lassko, A. Virtanen, M. Mäki, G. Ronan and W. van der Wijngaart, *PCR on a PDMS-based microchip with integrated bubble removal*, 16<sup>th</sup> International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, Beijing, 2011.
12. Z. Wen, X. Yu, S-T. Tu, J. Yan and E. Dahlquist, *Intensification of biodiesel synthesis using zigzag micro-channel reactors*, *Bioresour. Technol.* **100**, 3054-3060, (2009).

13. V. Miralles, A. Huerre, F. Mallogi and M-C. Jullien, *A review of heating and temperature control in microfluidic systems: Techniques and Applications*, *Diagnostics* **3**, 33-67, (2013).
14. X. Zhang and S.J. Haswell, *Materials matter in microfluidic devices*, *MRS Bull.* **31**, 95-99, (2006).
15. K. Ren, J. Zhou and H. Wu, *Materials for microfluidic chip fabrication*, *Acc. Chem. Res.* **46**, 2396-2406, (2013).
16. E. Roy, A. Pallandre, B. Zribi, M-C. Horny, F.D. Delapierre, A. Cattoni, J. Gamby and A-M. Haghiri-Gosnet, *Advances in Microfluidics – New applications in Biology, Energy and Materials Sciences*, Editions Intech, **Chapitre 15**, (2016).
17. J. M. Costa Junior, C. P. Naveira-Cotta, D. B. de Moraes, P. I. Neto, I. A. Maia, J. V. L. da Silva, H. Alves, M. K. Tiwari and C. G. de Souza, *Innovative metallic microfluidic device for intensified biodiesel production*, *Ind. Chem. Eng. Res.* **59**, 389-398, (2020).
18. K.M McPeak and J.B. Baxter, *ZnO Nanowires grown by chemical bath deposition in a continuous flow microreactor*, *Cryst. Growth Des.* **9** 4538-4545, (2009).
19. Z. He, Y. Li, Q. Zhang and H. Wang, *Capillary microchannel-based microreactors with highly durable ZnO/TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for rapid, high efficiency and continuous-flow photocatalysis*, *Appl. Catal. B* **93**, 376-382, (2010).
20. Z. Meng, X. Zhang and J. Qin, *A high efficiency microfluidic-based photocatalytic microreactor using electrospun nanofibrous TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst*, *Nanoscale* **5**, 4687-4690, (2013).
21. L.Y. Chen and Y.T. Yin, *Facile continuous flow injection process for high quality long ZnO nanowire arrays synthesis*, *Cryst. Growth Des.* **12**, 1055-1059, (2012).
22. I. Azzouz, Y.G Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, F. Marty, J. Vial, Y. Leprince-Wang and T. Bourouina, *Zinc oxide nano-enabled microfluidic reactor for water purification and its applicability to volatile organic compounds*, *Microsyst. Nanoeng.* **4**, 17093, (2018).
23. I. Udom, Y. Zhang, M.K. Ram, E.K. Stafanacos, A.F. Hepp, R. Elzein, R. Schlaf and D.Y. Goswami, *A simple photocatalytic reactor employing Ag-doped ZnO nanowires for water purification*, *Thin Solid Films* **564**, 258-263, (2014).
24. C-H. Choi, J.B. Levin and C-H. Chang, *Continuous formation of a seed layer and vertical ZnO nanowire arrays enabled by tailored reaction kinetics in a microreactor*, *Cryst. Eng. Comm.* **18**, 8645-8652, (2016).

25. C. P. Park and D-P. Kim, *Dual-channel microreactor for gas-liquid syntheses*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 10102-10106, (2010).
26. B.F. Cottam, S. Krishnadasan, A.J. DeMello, J.C. DeMello and M.P.S. Shaffer, *Accelerated synthesis of titanium oxide nanostructures using microfluidic chips*, Lab Chip **7**, 167-169, (2007).
27. C. S. Martinez-Cisneros, S. Gomez-de Pedro, M. Puyol, J. Garcia-Garcia and J. Alonso-Chamarro, *Design, fabrication and characterization of microreactors for high temperature synthesis*, Chem. Eng. J. **211-212**, 432-441, (2012).
28. S.H. Ko, D. Lee, H.W. Kang, K.H Nam, J.Y. Yeo, S.J. Hong, C.P. Grigoropoulos and H.J. Sung, *Nanoforest of hydrothermally grown hierarchical ZnO nanowires for a high efficiency dye-sensitized solar cell*, Nano Lett. **11** 666-671, (2011).
29. A. Baruah, A. Jindal, C. Acharya, B. Prakash, S. Basu and A.K. Ganguli, *Microfluidic reactors for the morphology-controlled synthesis and photocatalytic study of ZnO nanostructures*, J. Micromech. Microeng. **27**, 035013, (2017).
30. Y. Wang, X. Zhang, A. Wang, X. Li, G. Wang and L. Zhao, *Synthesis of ZnO nanoparticles from microemulsions in a flow type microreactor*, Chem. Eng. J. **235**, 191-197, (2014).
31. J. Jovanovic, E. V. Rebrov, T. A. Nijhuis, V. Hessel and J. C. Schouten, *Phase-transfer catalysis in segmented flow in a microchannel: fluidic control of selectivity and productivity*, Ind. Eng. Chem. Res. **49**, 2681-2687, (2010).
32. K. Wang, Y.C. Lu, Y. Xia, H.W. Shao and G.S. Luo, *Kinetics research on fast exothermic reaction between cyclohexane carboxylic acid and oleum in microreactor*, Chem. Eng. J. **169**, 290-298, (2011).
33. J. Ju, C. Zeng, L. Zhang and N. Xu, *Continuous synthesis of zeolite NaA in a microchannel reactor*, Chem. Eng. J. **116**, 115-121, (2006).
34. J. Riordon, M. Mirzaei and M. Godin, *Microfluidic cell volume sensor with tunable sensitivity*, Lab Chip **12**, 3016-3019, (2012).
35. J. Xu, D. Suarez and D. S. Gottfried, *Detection of avian influenza virus using an interferometric biosensor*, Anal. Bioanal. Chem. **389**, 1193-119, (2007).
36. L. Yang, M. Li, Y. Qu, Z. Dong and W.J. Li, *Carbon nanotube-sensor-integrated microfluidic platform for real-time chemical concentration detection*, Electrophoresis **30**, 3198-3205, (2009).
37. A. Arora, G. Simone, G.B. Salieb-Beugelaar, J.T. Kim and A. Manz, *Latest developments in micro total analysis systems*, Anal. Chem. **82**, 4830-4847, (2010).

38. J-H. Kim, B-G. Kim, E. Yoon and C-H. Han, *A new monolithic micro biosensor for blood analysis*, Technical Digest. MEMS 2001, 14<sup>th</sup> IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems.
39. S. Shoji and M. Esashi, *Micro flow cell for blood gas analysis realizing very small sample volume*, Sens. Actuators B **8**, 205-208, (1992).
40. L-L. Shen, G-R. Zhang, W. Li, M. Biesalski and B. J. M. Etzold, *Modifier-free microfluidic electrochemical sensor for heavy-metal detection*, ACS Omega **2**, 4593-4603, (2017).
41. M. Li, H. Gou, I. Al-Ogaidi and N. Wu, *Nanostructured sensors for detection of heavy metals: a review*, ACS Sustainable Chem. Eng. **1**, 713-723, (2013).
42. J.P. Lafleur, S. Senkbeil, T.G. Jensen and J.P. Kutter, *Gold nanoparticle-based optical microfluidic sensors for analysis of environmental pollutants*, Lab Chip **12**, 4651-4656, (2012).
43. I.B. Tahirbegi, J. Ehgartner, P. Sulzer, S. Zieger, A. Kasjanow, M. Paradiso, M. Strobl, D. Bouwes and T. Mayr, *Fast pesticide detection inside microfluidic device with integrated optical pH, oxygen sensors and algal fluorescence*, Biosens. Bioelectron. **88**, 188-195, (2017).
44. Brevet numéro WO2019/053219, *Dispositif fluïdique d'assainissement d'un fluïde et procédé d'assainissement associé*, Eden Tech.
45. C. Kleinstreuer, J. Lie and J. Koo, *Microfluidics of nano-drug delivery*, Int. J. Heat Mass Transfer **51**, 5590-5597, (2008).
46. P. Zhao, N. Qin, J.Z. Wen, C.L. Ren, *Photocatalytic performances of ZnO nanoparticle film and vertically aligned nanorods in chamber-based microfluidics reactors: Reaction kinetics and flow effects*, Appl. Cat. B **209**, 468-475, (2017).
47. H. Lindstrom, R. Wootton and A. Iles, *High surface area titania photocatalytic microfluidic reactors*, AIChE J. **53**, 695-702, (2007).
48. Z. Han, J. Li, W. He, S. Li, Z. Li, J. Chu and Y. Chen, *A microfluidic device with integrated ZnO nanowires for photodegradation studies of methylene blue under different conditions*, Microelectron. Eng. **111**, 199-203, (2013).
49. Q. Zhang, Q. Zhang, H. Wang and Y. Li, *A high efficiency microreactor with Pt/ZnO nanorod arrays on the inner wall for photodegradation of phenol*, J. Hazard. Mater. **254-255**, 318-324 (2013).
50. Y. Li, B. Lin, H. Guo, X. Chen and M. Lu, *Real-time spectroscopic monitoring of photocatalytic activity promoted by graphene in a microfluidic reactor*, Sci. Rep. **6**, 28803, (2016).

51. H. Jayamohan, Y.R. Smith, B.K. Gale, S.K. Mohanty, M. Misra, *Photocatalytic microfluidic reactors utilizing titania nanotubes on titanium mesh for degradation of organic and biological contaminants*, J. Env. Chem. Eng. **4**, 657-663, (2016).
52. A. Akyol and M. Bayramoglu, *Performance comparison of ZnO photocatalyst in various reactor systems*, J. Chem. Technol. Biotechnol. **85**, 1455-1462, (2010).
53. K. M. McPeak and J. B. Baxter, *Microreactor for high-yield chemical bath deposition of semiconductor nanowires: ZnO nanowire case study*, Ind. Eng. Chem. Res. **48**, 5954-5961, (2009).
54. D.S de Sà, L.E. Vasconcellos, J.R de Souza, B.A Marinkovic, T. Del Rosso, D. Fulvio, D. Maza, A. Massi and O. Pandoli, *Intensification of photocatalytic degradation of organic dyes and phenol by scale-up and numbering-up of meso- and microfluidic TiO<sub>2</sub> reactors for wastewater treatment*, J. Photochem. Photobiol. A **364**, 59-75, (2018).
55. J. Parmar, S. Jang, L. Soler, D-P. Kim and S. Sanchez, *Nano-photocatalysts in microfluidics, energy conversion and environmental applications*, Lab Chip **15**, 2352-2356, (2015).
56. N. Wang, F. Tan, L. Wan, M. Wu and X. Zhang, *Microfluidic reactors for visible-light photocatalytic water purification assisted with thermolysis*, Biomicrofluidics **8**, 054112, (2014).
57. N. Wang, X. Zhang, B. Chen, W. Song, N.Y. Chan and H.L.W. Chan, *Microfluidic photoelectrocatalytic reactors for water purification with an integrated visible-light source*, Lab Chip **12**, 3983-3990, (2012).
58. Y. G. Habba, *Etude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau*, Thèse de doctorat à l'Université Paris Est, (2017).
59. Y. Leprince-Wang, N. Martin, Y. G. Habba, M. Le Pivert and M. Capochichi-Gnambodoe, *ZnO nanostructure based photocatalysis for water purification*, Nanoworld J. **6**, 1-6, (2020).
60. M. Erfan, *Micro-opto-fluidics: Addressing nanomaterials fundamentals and water quality*, Thèse de doctorat à l'Université Paris Est, (2019).
61. M. Ladanov, P. Algarin-Amaris, G. Matthews, M. Ram, S. Thomas, A. Kumar and J. Wang, *Microfluidic hydrothermal growth of nanowires over high aspect ratio microstructures*, Nanotechnol. **24**, 375301, (2013).

62. C-H. Choi and C-H Chang, *Aqueous synthesis of tailored ZnO nanocrystals, nanocrystal assemblies, and nanostructured films by physical means enabled by a continuous flow microreactor*, Cryst. Growth Des. **14**, 4759-4767, (2014).
63. H. Luo, Y. Leprince-Wang and G. Jing, *Tunable growth of ZnO nanostructures on the inner wall of capillary tubes*, J. Phys. Chem. C **123**, 7408-7415 (2019).
64. C-H. Choi, Y-W. Su and C-H. Chang, *Effects of fluid flow on the growth and assembly of ZnO nanocrystals in a continuous flow microreactor*, Cryt. Eng. Comm. **15**, 3326-3333, (2013).
65. I. Wyzkiewicz, I. Grabowska, M. Chudy, Z. Brzozka, M. Jakubowska, T. Wisniewski and A. Dybko, *Self-regulating heater for microfluidic reactors*, Sens. Actuators B **114**, 893-896, (2006).
66. C. Chevalier-César, M. Capochichi-Gnambodoe and Y. Leprince-Wang, *Growth mechanism studies of ZnO nanowire arrays via hydrothermal method*, Appl. Phys. A **115**, 953-960, (2014).
67. E.M. Chan, R.A. Mathies and A.P. Alivisatos, *Size-controlled growth of CdSe nanocrystals in microfluidic reactors*, Nanolett. **3**, 199-201, (2003).
68. J.Y. Jung, N-K. Park, S-Y. Han, G.B. Han, T.J. Lee, S.O. Ryu and C-H. Chang, *The growth of the flower-like ZnO structure using a continuous flow microreactor*, Curr. Appl. Phys. **8**, 720-724, (2008).
69. Z. Liu, H. Bai and D.D. Sun, *Hierarchical CuO/ZnO membranes for environmental applications under the irradiation of visible light*, Int. J. Photoenergy, ID 804840, (2011).
70. N. Daneshvar, D. Salari and A.R. Khataee, *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>*, J. Photochem. Photobiol. A **162**, 317-322, (2004).
71. J. Han, W. Qiu and W. Gao, *Potential dissolution and photo-dissolution of ZnO thin films*, J. Hazard. Mater. **178**, 115-122, (2010).



## Conclusion générale et perspectives

Devant les problèmes que posent le manque de ressources en eau et les polluants émergents, ces polluants découverts récemment et qui ne sont pas correctement éliminés par les stations d'épuration actuelles, il est nécessaire de trouver de nouvelles solutions de traitement de l'eau, qui soient efficaces, peu coûteuses et peu gourmandes en énergie.

Ce mémoire présente donc les études réalisées dans le but de développer l'utilisation des nanostructures de ZnO, un oxyde métallique permettant d'effectuer la photocatalyse de composés organiques dans l'eau pour la dépolluer, afin d'augmenter son efficacité, et d'envisager le développement d'un réacteur pour dépasser l'échelle laboratoire. Les deux pistes envisagées sont le dopage métallique et la conception d'un réacteur microfluidique.

Le premier chapitre commence par une étude de la diminution du temps de croissance des nanofils de ZnO dans un autoclave conçu spécialement pour ces expériences. Il a pu ainsi être démontré que la synthèse à l'autoclave permettait d'obtenir de très bons résultats avec un temps de croissance de 2h30 dans l'autoclave.

La suite du chapitre porte sur l'augmentation de l'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO par le dopage métallique. Quatre dopants ont été envisagés : le fer, l'argent, le cobalt et l'étain. Il s'est malheureusement avéré que les tentatives de dopage à l'étain n'ont pas porté leurs fruits, les échantillons se détruisant après la synthèse. Les autres dopages se sont montrés plus fructueux : tous ont permis d'augmenter l'efficacité photocatalytique du ZnO, en accélérant la vitesse de dégradation de trois colorants industriels : l'acid red 14 (AR 14), le bleu de méthylène (BM) et l'orangé de méthyle (OM).

Les dopages les plus efficaces sont ceux avec 3% de fer, 2% d'argent et 2% de cobalt. Dans le but de rester le moins dangereux pour l'environnement possible, il a été choisi de continuer les expériences uniquement avec le fer et l'argent, qui sont les deux métaux les moins dangereux pour l'environnement parmi les quatre métaux testés.

L'augmentation d'efficacité est attribuée à deux effets du dopage : la diminution de l'énergie de bande interdite, due aux niveaux d'énergie des ions métalliques intégrés dans la structure des nanofils qui permet de faciliter le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction ; et l'augmentation du nombre de défauts dans les nanostructures

de ZnO, qui peuvent permettre de ralentir la recombinaison des paires électron-trous, ce qui les rend plus disponibles pour la photocatalyse.

Des études de photoluminescence ont permis d'obtenir de plus amples informations sur les effets du dopage au fer et à l'argent. Il semble ainsi que l'efficacité du dopage au fer vienne principalement du fait que celui-ci introduit un déséquilibre des charges dans la maille des nanostructures, déséquilibre qui est compensé par l'ionisation des lacunes en oxygène, ce qui renforce leur activité de piège à électron. Le dopage à l'argent, lui, se ferait plutôt en surface, ce qui permettrait de protéger les nanofils de ZnO lors des utilisations successives, mais empêcherait l'accès des molécules à dégrader à la surface du ZnO, ce qui finirait par diminuer l'efficacité des échantillons dopés au-delà de la valeur optimale de dopage.

Le second chapitre s'intéresse à l'étude de la composition du milieu réactionnel au cours de la photocatalyse à l'aide d'une méthode couplée HPLC/MS. Ces études nous ont permis de déterminer que la quantité de polluant restante dans le milieu réactionnel se comptait en  $\mu\text{g/L}$ , ce qui est en-dessous des concentrations pour lesquelles des dangers chroniques ont été relevés, que ce soit pour le BM ou l'AR 14.

Les résultats nous ont également appris que le mécanisme réactionnel de la dégradation du bleu de méthylène commençait, non pas par la rupture de la double liaison C=N comme il était supposé, mais par la perte des groupements méthyle aux extrémités de la molécule, formant des composés intermédiaires connus sous le nom d'Azure A, B et C. D'autres molécules issues du bleu de méthylène ont été détectées, mais il n'a pas été possible de déterminer s'il s'agissait d'intermédiaires de réaction ou de molécules produites suite à la réaction avec les radicaux libres sans qu'elles ne participent à la dégradation du BM.

Pour ce qui est de l'AR 14, les intermédiaires de réaction n'ont pas pu être déterminés, car, en-dehors de celui de l'AR 14, aucun pic chromatographique n'a été détecté, à l'exception de deux pics d'impuretés sortant avant le volume mort du chromatogramme. Il a cependant pu être déterminé que le taux de dégradation de l'AR 14 mesuré par UV-Visible semblait sous-estimé, la méthode HPLC/MS ne détectant plus le colorant à partir de 90 minutes de réaction, tandis que la spectroscopie UV-Visible n'indique un taux de dégradation supérieur à 99% qu'à partir de 135 minutes.

Enfin, le troisième chapitre décrit les recherches menées dans le but de créer un réacteur microfluidique de photocatalyse à haut-débit, fonctionnalisé avec nos nanofils de

ZnO. Ces recherches sont menées en partenariat avec l'entreprise Eden Tech, qui fournit les designs de réacteur et le matériau nécessaire à leur réalisation : le Flexdym. Les premiers temps de cette étude se concentrent sur des essais de circulation de liquide dans un design de réacteur simple, qui se révélera cependant incapable de supporter suffisamment de débit pour permettre de l'utiliser avec les nanofils.

Un second design de réacteur a été développé spécifiquement pour pouvoir supporter de hauts débits sans nécessiter une forte pression d'entrée. La production de ce réacteur a nécessité plusieurs ajustements du protocole de production des puces microfluidiques, ainsi que la création d'un nouveau moule, permettant la production de connecteurs d'un nouveau type, adaptés aux entrées multiples de la puce.

Après avoir établi le protocole de production des puces, il a été démontré qu'il n'était pas possible de les coller directement sur des substrats sur lesquels la croissance de nanofils a déjà été effectuée, mais qu'elles collent très bien sur des substrats spin-coatés d'une couche de germes de ZnO, ce qui permet d'envisager d'effectuer une croissance *in situ*, soit directement dans les microcanaux du réacteur.

Le protocole de croissance a été adapté du protocole utilisé pour les wafers classiques, et ses trois paramètres principaux, la température, le temps et le débit de croissance ont été étudiés afin d'obtenir les couches de nanofils les plus homogènes possible sur un maximum de surface du réacteur, et ainsi avoir les réacteurs les plus efficaces possible en photocatalyse. Après étude, les paramètres permettant d'obtenir les meilleurs résultats de photocatalyse sont les suivants : un débit de solution de croissance de 200  $\mu\text{L}/\text{min}$ , une température de croissance de 80°C et un temps de croissance de 1h.

La réutilisation des réacteurs a également été testée avec des réacteurs produits dans les meilleures conditions, afin d'envisager une utilisation industrielle. Les résultats se sont cependant montrés un peu décevants, avec des pertes d'efficacité significatives au bout de 3 utilisations. Cette perte d'efficacité pourrait être attribuée à la coloration des puces microfluidiques au cours des expériences, qui diminuerait la quantité de lumière atteignant les nanofils.

Ces résultats permettent d'envisager plusieurs pistes pour des travaux ultérieurs. Tout d'abord, le dopage métallique ayant permis d'augmenter l'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO, et la méthode de synthèse à l'autoclave ayant prouvé sa capacité à

synthétiser des échantillons efficaces, il pourrait être intéressant de combiner les deux méthodes, et d'étudier la possibilité d'effectuer les dopages métalliques dans l'autoclave.

Les études HPLC/MS mériteraient également d'être approfondies, en optimisant la composition de la phase mobile et la méthode de mesure, et également, en utilisant les machines en mode MS/MS, afin de confirmer ou d'infirmer les hypothèses sur la formule des composés détectés.

Le développement du réacteur microfluidique s'est montré prometteur, mais il est nécessaire de continuer à étudier la croissance *in situ* pour limiter les effets de la réutilisation sur leur efficacité, ce qui pourrait passer par un pré-remplissage des réacteurs avant le début de la croissance, ou par un traitement de la surface des puces, afin de limiter leur coloration au fil du temps. Le dopage des nanofils présents dans les réacteurs microfluidiques est également une piste à envisager, pour obtenir la meilleure efficacité photocatalytique possible.

De manière générale, l'efficacité des nanofils de ZnO pourrait être testée sur d'autres polluants que l'on retrouve dans l'eau, comme des antibiotiques et des micro-organismes. Des tests préliminaires de dégradation sur l'amoxicilline, un antibiotique d'utilisation courante, sont d'ailleurs présentés à l'Annexe 4. Il est également possible d'envisager la création d'un réacteur macrofluidique utilisant nos nanofils, ce qui pourrait leur permettre d'accéder à d'autres utilisations que les réacteurs microfluidiques.

## Annexes

### Annexe 1. Estimation de la masse de ZnO présente sur les échantillons utilisés en photocatalyse

La masse de nanofils présente sur les différents échantillons peut être estimée en calculant le volume total de ZnO présent sur la surface de nos échantillons, puis en utilisant la masse volumique de l'oxyde de zinc pour obtenir le poids final d'oxyde de zinc sur chaque échantillon.

Il est tout d'abord nécessaire de calculer la surface des échantillons effectivement recouverte par les nanofils. Les échantillons synthétisés en bonbonne et qui sont utilisés comme base pour les échantillons dopés sont produits sur des wafers de dimensions 1,2 cm x 1,5 cm, ce qui donne une surface totale de 1,8 cm<sup>2</sup>. Ceux synthétisés à l'autoclave l'ont été sur des wafers de dimensions 1,5 cm x 2,5 cm, soit sur des wafers de surface 3,75 cm<sup>2</sup>.

A ces surfaces totales, il faut retrancher les surfaces couvertes par le film de téflon avant la croissance ou celles couvertes par le support triple, qui servent à maintenir l'échantillon sur le support, et sur lesquelles il n'y a ainsi pas de nanofil. Pour les échantillons synthétisés en bonbonne, cette surface a été estimée à 0,18 cm<sup>2</sup>, et pour les échantillons synthétisés à l'autoclave, à 0,38 cm<sup>2</sup>, ce qui donne respectivement des surfaces effectives de nanofils de 1,62 cm<sup>2</sup> et de 3,37 cm<sup>2</sup>. Les surfaces couvertes et non couvertes par les nanofils sont illustrées en Figure A1-1.

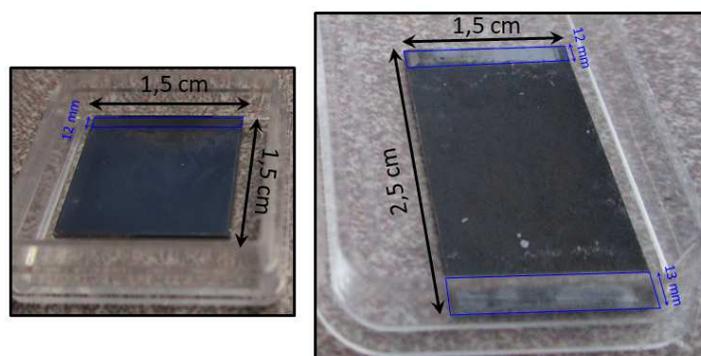


Figure A1-1. Echantillons de nanofils de ZnO synthétisés en bonbonne (à gauche) et à l'autoclave (à droite). Les zones non-couvertes par les nanofils sont indiquées en bleu. (Synthèse hydrothermale  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C).

Les densités de nanofils mesurées à l'aide des images MEB obtenues pour les différents échantillons nous permettent alors de déterminer la quantité de nanofils présents sur ceux-ci. A partir de celle-ci, et du volume moyen d'un nanofil, il est possible de remonter au volume total de nanofil. Le calcul du volume moyen d'un nanofil est effectué en approximant les nanofils à un cylindre.

Les résultats du calcul des masses de nanofils présentes sur les échantillons synthétisés en bonbonne sont récapitulés dans les tableaux A1-1 à A1-3, et ceux du calcul des masses de nanofils synthétisés à l'autoclave sont récapitulés dans le tableau A1-4.

Caractéristiques	Non-dopé	Fe 1%	Fe 2%	Fe 3%
<b>Diamètre (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,085	0,08	0,08	0,08
<b>Hauteur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1,1	1,01	1,05	1,1
<b>Volume (<math>\times 10^{-3}</math>) (<math>\mu\text{m}^3</math>)</b>	6,24	5,08	5,28	5,53
<b>Surface couverte par les nanofils (<math>\text{cm}^2</math>)</b>	1,62			
<b>Densité (nf/<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	23	29	29	27
<b>Quantité de nanofils (<math>\times 10^9</math>)</b>	3,73	4,70	4,70	4,37
<b>Volume total de nanofils (<math>\times 10^{-5}</math>) (<math>\text{cm}^3</math>)</b>	2,33	2,39	2,48	2,42
<b>Masse de nanofils (mg)</b>	0,130	0,134	0,139	0,135

*Tableau A1-1. Paramètres et résultats du calcul de masse de ZnO présente sur les échantillons dopés au fer et synthétisés en bonbonne (Croissance hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $\text{FeCl}_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C).*

Caractéristiques	Non-dopé	Ag 1%	Ag 2%	Ag 3%
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	0,085	0,1	0,09	0,1
Hauteur ( $\mu\text{m}$ )	1,1	0,82	0,74	0,705
Volume ( $\times 10^{-3}$ ) ( $\mu\text{m}^3$ )	6,24	6,44	4,71	5,54
Surface couverte par les nanofils ( $\text{cm}^2$ )	1,62			
Densité ( $\text{nf}/\mu\text{m}^2$ )	23	24	25	23
Quantité de nanofils ( $\times 10^9$ )	3,73	3,89	4,05	3,73
Volume total de nanofils ( $\times 10^{-5}$ ) ( $\text{cm}^3$ )	2,33	2,50	1,91	2,06
Masse de nanofils (mg)	0,130	0,140	0,107	0,116

Tableau A1-2. Paramètres et résultats du calcul de masse de ZnO présente sur les échantillons dopés à l'argent et synthétisés en bonbonne (Croissance hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM et  $\text{AgNO}_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C).

Caractéristiques	Non-dopé	Co 1%	Co 2%	Co 3%
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	0,085	0,1	0,08	0,08
Hauteur ( $\mu\text{m}$ )	1,1	1	1	1,05
Volume ( $\times 10^{-3}$ ) ( $\mu\text{m}^3$ )	6,24	5,03	5,03	5,03
Surface couverte par les nanofils ( $\text{cm}^2$ )	1,62			
Densité ( $\text{nf}/\mu\text{m}^2$ )	23	41	37	41
Quantité de nanofils ( $\times 10^9$ )	3,73	6,64	5,99	6,64
Volume total de nanofils ( $\times 10^{-5}$ ) ( $\text{cm}^3$ )	2,33	3,34	3,01	3,51
Masse de nanofils (mg)	0,130	0,187	0,169	0,196

Tableau A1-3. Paramètres et résultats du calcul de masse de ZnO présente sur les échantillons dopés à l'argent et synthétisés en bonbonne (Croissance hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM et  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  à 7,5 mM, 4h, 90°C).

Caractéristiques	1h	1h30	2h	2h30	3h	3h30	4h
<b>Diamètre (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,064	0,071	0,105	0,072	0,103	0,089	0,08
<b>Hauteur (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,389	0,744	0,85	0,985	0,999	1,004	1,007
<b>Volume (<math>\times 10^{-3}</math>) (<math>\mu\text{m}^3</math>)</b>	1,25	2,95	7,36	4,01	8,32	6,25	5,06
<b>Surface couverte par les nanofils (<math>\text{cm}^2</math>)</b>	3,37						
<b>Densité (nf/<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	36	38	32	33	32	32	48
<b>Quantité de nanofils (<math>\times 10^9</math>)</b>	12,1	12,8	10,8	11,1	10,8	10,8	16,2
<b>Volume total de nanofils (<math>\times 10^{-5}</math>) (<math>\text{cm}^3</math>)</b>	1,52	3,77	7,94	4,46	8,98	6,74	8,19
<b>Masse de nanofils (mg)</b>	0,085	0,211	0,444	0,250	0,503	0,377	0,459

Tableau A1-4. Paramètres et résultats du calcul de masse de ZnO présente sur les échantillons synthétisés à l'autoclave (Croissance hydrothermale,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM, 4h, 90°C).

## Annexe 2. Calcul des constantes cinétiques de photodégradation de l'OM par les échantillons synthétisés à l'autoclave et les échantillons dopés

Les résultats de photodégradation donnés au chapitre I indiquent que les trois colorants utilisés sont dégradés de manière efficace par les différents échantillons. Afin d'affiner les comparaisons d'efficacité entre les différents échantillons, il est possible de calculer les constantes cinétiques de la dégradation en fonction des échantillons utilisés.

Il est généralement reconnu que la cinétique des réactions de photocatalyse suit une loi de vitesse de pseudo-ordre 1. Ainsi, il est possible de relier la concentration du colorant dégradé à la constante de vitesse selon l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{[C_0]}{[C(t)]}\right) = k \cdot t$$

Dans laquelle  $C_0$  est la concentration initiale de colorant,  $C(t)$  est la concentration de colorant au temps  $t$ ,  $k$  est la constante cinétique de la réaction et  $t$  le temps de réaction.

D'après l'équation précédente, si l'on trace  $\ln([C_0]/[C])$  en fonction du temps, la pente de la courbe obtenue est égale à la constante cinétique de la réaction, ce qui permet de la déterminer graphiquement. Les graphiques de détermination des constantes cinétiques sont donnés dans les figures A2-1 à A2-2.

Si l'on regarde les graphiques de dégradation photocatalytique des différents colorants, on constate que, quel que soit l'échantillon, l'évolution est toujours la même : une évolution relativement linéaire au départ, puis une diminution de la vitesse, aboutissant à la formation d'un palier, où le taux de dégradation n'évolue quasiment plus. Afin de calculer les constantes cinétiques en évitant de subir l'effet du palier, les points considérés seront les points de 0 à 60 minutes.

On constate que les coefficients de corrélation sont faibles, variant entre 0,934 et 0,975. Il aurait pu être intéressant de mesurer des points expérimentaux plus rapprochés, afin d'obtenir des courbes plus fines, et donc des coefficients de corrélation plus élevés. Les valeurs obtenues seront tout de même utilisées pour comparer l'efficacité photocatalytique des différents échantillons, lorsqu'elles sont suffisamment différentes pour pouvoir être comparées entre elles.

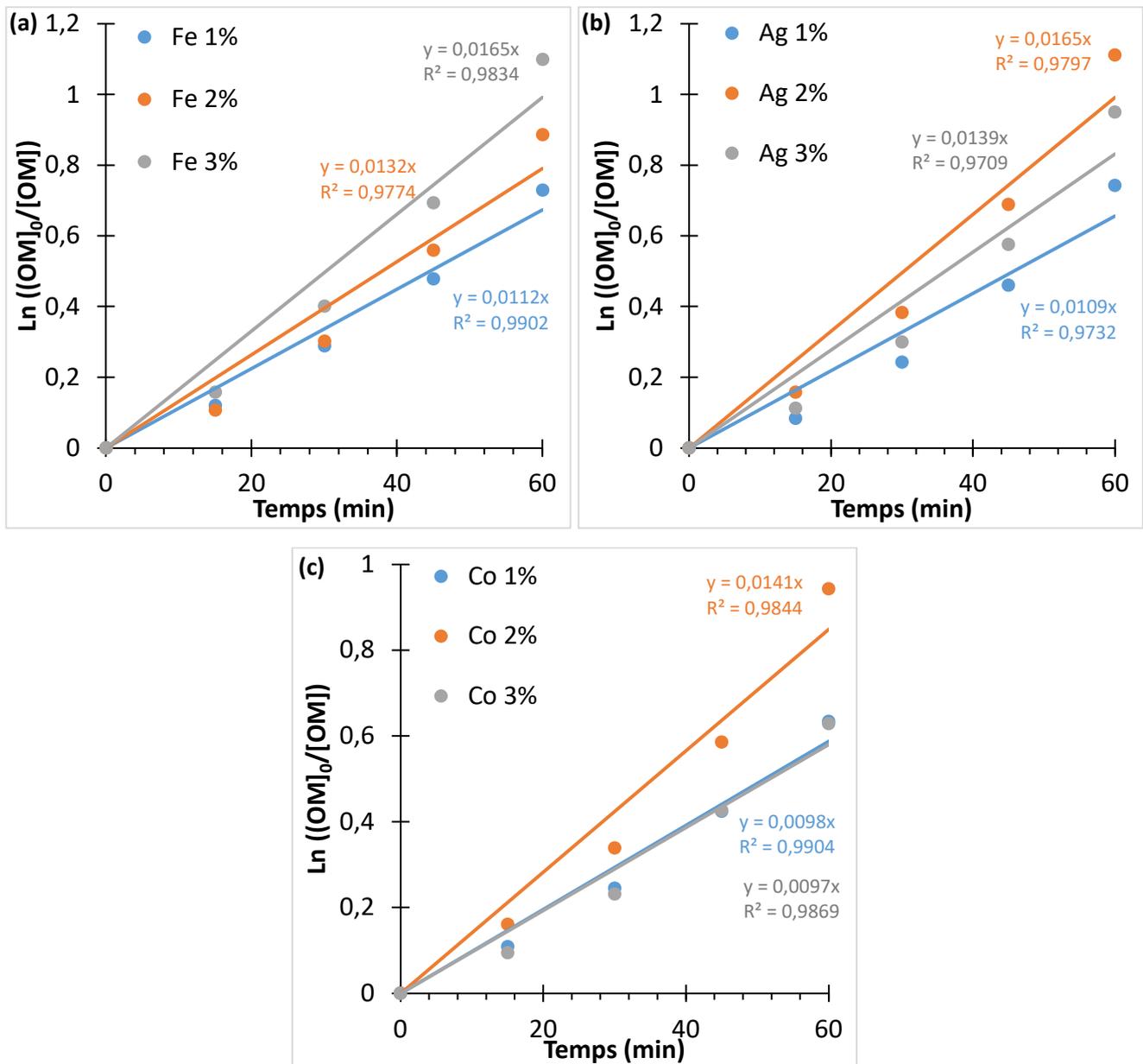


Figure A2-1. Détermination des constantes cinétiques de photodégradation de l'OM par les échantillons de ZnO dopés aux métaux de transition : (a) dopage au Fe, (b) dopage à l'Ag et (c) dopage au Co. (Croissance hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mmol/L, HMTA à 37,5 mmol/L et  $FeCl_3/AgNO_3/Co(NO_3)_2$  à 7,5 mmol/L, 4h, 90°C).

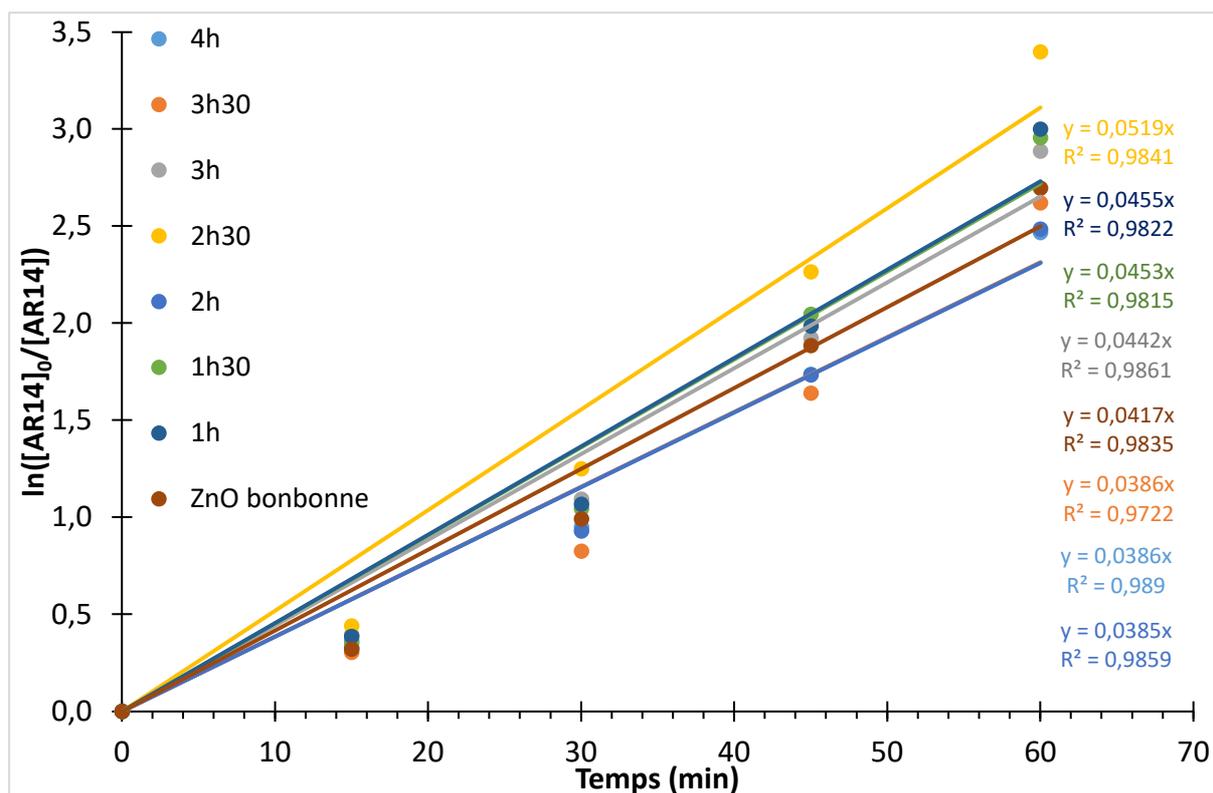


Figure A2-2. Détermination des constantes cinétiques de la dégradation photocatalytique de l'AR 14 par les échantillons synthétisés à l'autoclave (Croissance hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mmol/L, HMTA à 37,5 mmol/L, 90°C) et en bonbonne (Croissance hydrothermale,  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mmol/L, HMTA à 37,5 mmol/L, 4h, 90°C).

### Annexe 3. Spectres de photoluminescence bruts obtenus

Les spectres de photoluminescence obtenus et présentés au chapitre I (paragraphe I-5-3, I-6-3, I-7-2 et I-7-4) sont des spectres normalisés, ce qui signifie que les valeurs des résultats obtenus ont été modifiées pour que l'intensité du pic correspondant à l'émission des photons de la bande interdite du ZnO soit toujours la même que celle des échantillons de ZnO non-dopé des séries correspondantes. Cette opération permet de s'affranchir de problèmes expérimentaux tels qu'un changement de position du faisceau laser par rapport à l'échantillon, ou des différences morphologiques des échantillons qui peuvent entraîner des variations dans l'intensité lumineuse reçue par le capteur, facilitant ainsi la comparaison des spectres entre eux, et l'étude de la variation des courbes obtenues en décomposant les pics des défauts des échantillons.

Cependant, la normalisation peut faire perdre une partie des informations contenues dans les spectres de photoluminescence. Les spectres de photoluminescence bruts des échantillons dopés et non-dopés obtenus sont ainsi présentés dans les figures A3-1, pour les échantillons dopés au fer et A3-2, pour les échantillons dopés à l'argent.

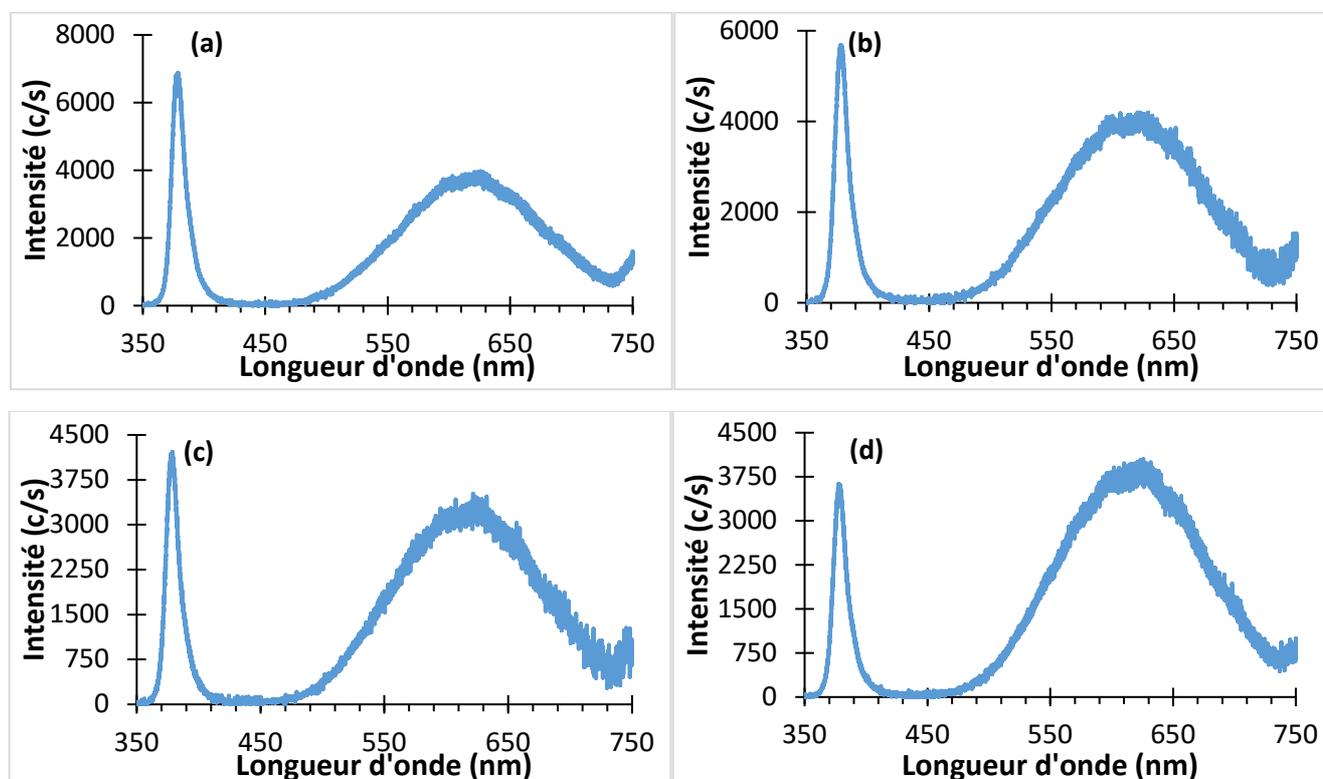


Figure A3-1. Spectres PL bruts à température ambiante des échantillons de ZnO non-dopé (a), dopé à 1% (b), 2% (c) et 3% (d) de Fer. (Croissance hydrothermale  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit, 30 min, 350°C).

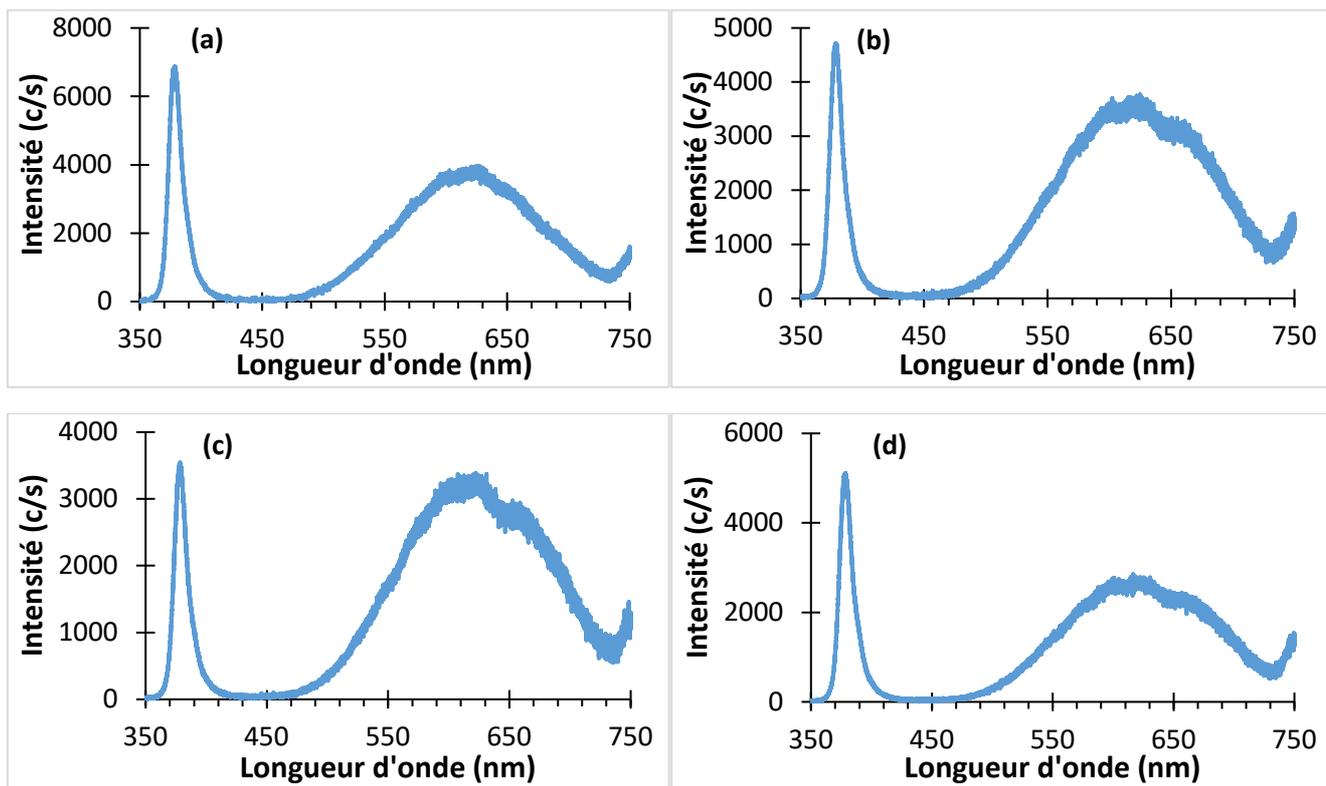


Figure A3-2. Spectres PL bruts à température ambiante des échantillons de ZnO non-dopé (a), dopé à 1% (b), 2% (c) et 3% (d) d'Argent. (Croissance hydrothermale  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $AgNO_3$  à 7,5 mM, 4h, 90°C, post-recuit 30 min, 350°C).

## Annexe 4. Dégradation d'antibiotique par les nanofils de ZnO dopés au fer

Le chapitre I décrivait les études d'efficacité photocatalytique des nanofils de ZnO dopés et non dopés pour la dégradation de colorants organiques, et a démontré qu'il était possible d'obtenir des taux de dégradation supérieurs à 99% en moins de 3 heures en utilisant le fer ou l'argent comme élément dopant.

Les colorants ne sont cependant pas les seuls composés organiques que l'on peut trouver dans les eaux usées industrielles ou urbaines : comme décrit en Partie Introductive A, les polluants émergents contiennent également des antibiotiques ou des résidus de pesticides. Il peut donc être intéressant d'étudier la dégradation photocatalytique spécifique d'un polluant de ce type, afin de prouver que nos résultats peuvent être extrapolés à d'autres polluants émergents.

Nous avons ainsi décidé d'étudier la dégradation de l'amoxicilline, un antibiotique très fréquemment utilisé et disponible en pharmacie, dont la formule est indiquée en Figure A4-1.

L'antibiotique que nous allons dégrader est sous forme de comprimés trouvables en pharmacie. Ces comprimés contiennent de l'amoxicilline sous forme trihydratée, ainsi que de l'acide clavulanique. Chaque comprimé contient 0,5 g d'amoxicilline et 0,0625 g d'acide clavulanique. Afin de nous mettre dans des conditions similaires à celles de la dégradation des colorants, la solution d'amoxicilline dégradée sera une solution de concentration 10  $\mu\text{M}$  (concentration en amoxicilline). La masse molaire de l'amoxicilline trihydratée est de 419,4 g, ce qui signifie que 0,5 g correspondent à 1,2 mM d'amoxicilline. Nous avons donc dissous 1 comprimé dans 120 mL d'eau, afin d'obtenir une solution-mère de concentration 1 mM, que nous avons ensuite diluée 100 fois afin d'obtenir une solution-fille de concentration 10  $\mu\text{M}$ . La solution obtenue est claire, avec un léger trouble.

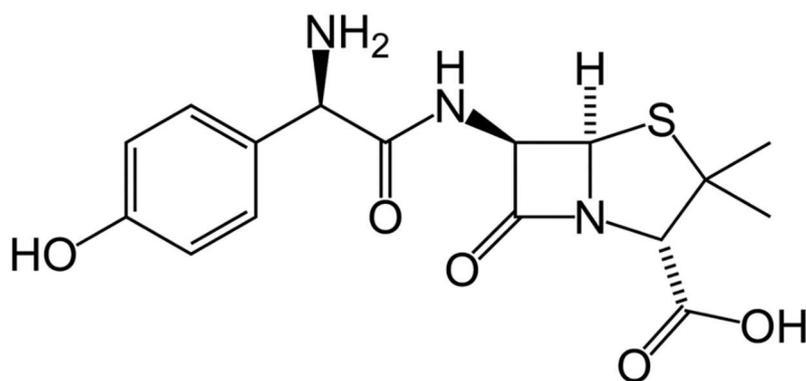


Figure A4-1. Formule de l'amoxicilline.

Le protocole de dégradation est le protocole de photocatalyse sous agitation décrit au chapitre I. Lorsqu'elle est en solution dans l'eau, l'amoxicilline provoque un trouble de celle-ci, ce qui signifie que sa présence a un effet sur l'absorbance de la solution. Ainsi, le but étant d'obtenir des résultats de dégradation préliminaires, l'évolution de la quantité d'amoxicilline dans l'eau a été suivie par spectrométrie UV-Visible. La longueur d'onde d'absorption maximale de l'amoxicilline est située à 230 nm. Les spectres ainsi obtenus en UV-Visible sont récapitulés dans la Figure A4-2.

On peut remarquer que les spectres UV-Visibles présentent une diminution de la bosse vers 230 nm au fur et à mesure de la photocatalyse, ce qui indique que les produits présents dans l'eau sont bien dégradés, et ce, quel que soit le niveau de dopage des nanofils utilisés. Cependant, il reste compliqué d'extraire un taux de dégradation précis à partir des courbes obtenues. Cela nous empêche de déterminer précisément à quel point le dopage permet d'augmenter l'efficacité photocatalytique de dégradation de ce composé.

Nous avons donc montré que nos échantillons de nanofils de ZnO dopés et non-dopés permettent la dégradation de l'amoxicilline. Des études supplémentaires en HPLC-MS pourraient nous permettre d'en apprendre plus sur le taux de dégradation de l'antibiotique, ainsi que sur ses intermédiaires de réaction.

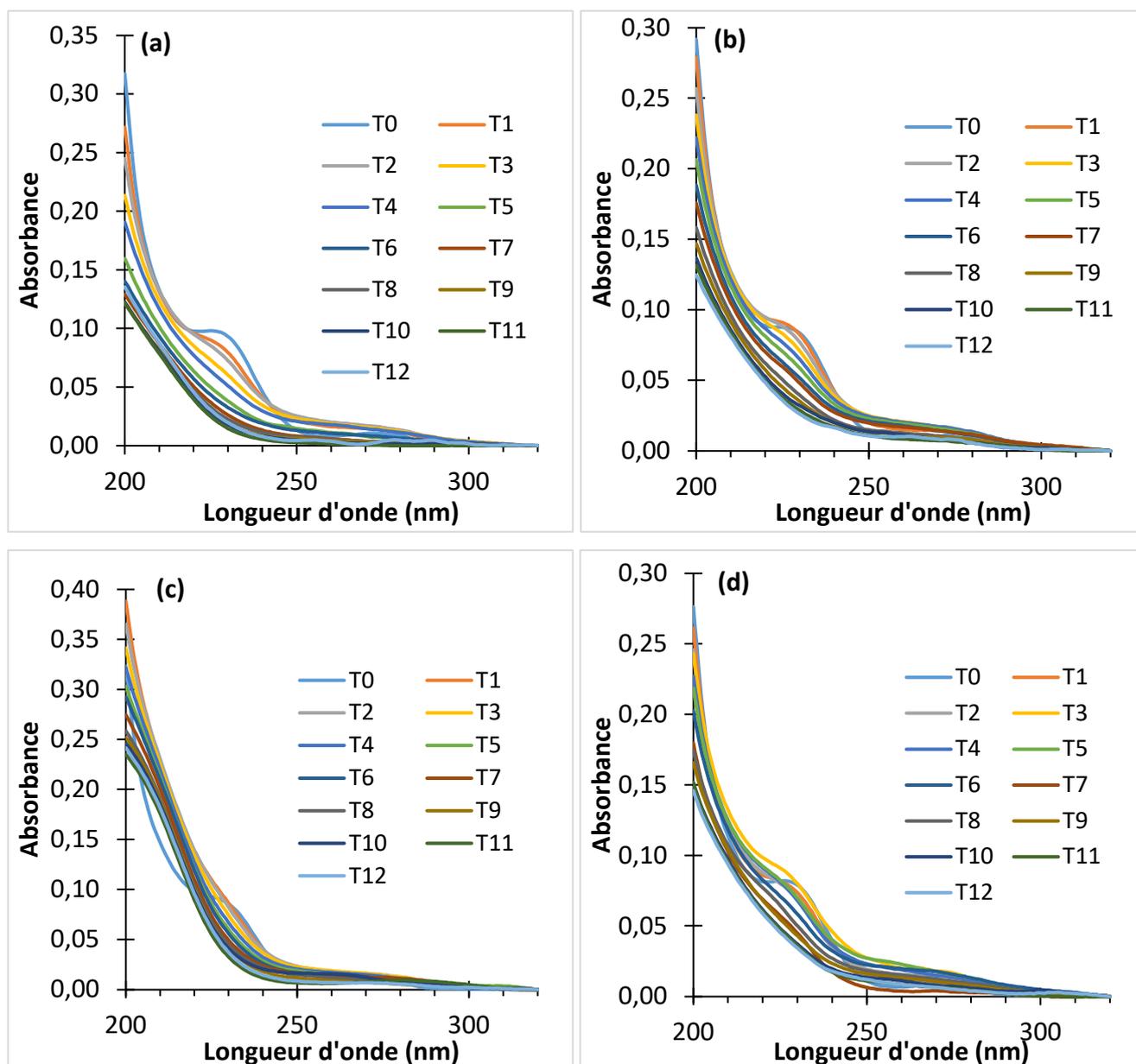


Figure A4-2. Spectres UV-Visible de la photodégradation de l'amoxicilline par le ZnO non dopé (a), le ZnO dopé à 1% (b), 2% (c) et 3% (d) de fer. Chaque incrément de temps correspond à 15 minutes. (Croissance hydrothermale  $Zn(NO_3)_2$  à 75 mM, HMTA à 37,5 mM,  $FeCl_3$  à 7,5 mM, 90°C, 4h, post-recuit 30 min, 350°C).

## Annexe 5. Méthode d'étalonnage des mesures HPLC-MS

La HPLC n'est pas qu'une méthode permettant de détecter la présence ou l'absence d'un composé, elle peut également servir à en calculer la concentration de composé dans un mélange. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser une méthode d'étalonnage. Il existe principalement trois méthodes : l'étalonnage externe, l'étalonnage interne et la méthode des ajouts dosés.

La quantification d'un composé en HPLC se base sur le fait que l'aire du pic chromatographique d'un composé est proportionnelle à la quantité de produit présente dans l'échantillon, soit à sa concentration. Il est à noter que, pour que le composé puisse être quantifié, le pic chromatographique qui lui correspond doit avoir une aire suffisamment grande par rapport au bruit du chromatogramme. La limite de quantification souvent utilisée est un rapport signal/bruit au moins égal à 10.

L'étalonnage externe est une méthode qui s'utilise en amont de l'analyse. Elle consiste à injecter plusieurs échantillons contenant le produit que l'on souhaite étudier à différentes concentrations connues. L'aire du pic chromatographique obtenu étant lié à la concentration de produit présente dans le mélange, il est ensuite possible de tracer une courbe d'étalonnage donnant l'aire du pic en fonction de la concentration. Cette courbe est alors utilisable pour déterminer la concentration du produit étudié en fonction de l'aire du pic lors d'une analyse d'un échantillon dont la concentration est inconnue. Cette méthode nécessite d'utiliser les mêmes conditions pour l'étalonnage et l'analyse, afin que les aires des pics obtenus soient comparables. De plus, elle n'est utilisable que si les aires des pics des composants du mélange correspondent à des aires se trouvant dans l'intervalle de celles utilisées pour tracer la courbe d'étalonnage.

L'étalonnage interne se pratique directement pendant l'analyse : la méthode consiste à injecter dans l'échantillon analysé une molécule de concentration connue. L'aire du pic obtenu pour cette molécule pourra alors servir comme référence pour remonter à la concentration de la molécule d'intérêt. Cette méthode s'utilise principalement lorsqu'il existe des effets de matrice, c'est-à-dire dépendant du milieu dans lequel se trouve le composé à étudier, lorsque le signal fluctue ou lors de contrôle qualité. L'étalon interne utilisé doit remplir de nombreux critères pour pouvoir être utilisé : il ne doit pas déjà être présent dans le milieu étudié, ni

interagir avec le ou les composés étudiés, son comportement doit être proche de celui du composé d'intérêt, et enfin, il doit être stable dans le temps.

La méthode des ajouts dosés consiste à ajouter à différents échantillons d'analyse des volumes différents d'une solution du composé étudié dont la concentration est connue. Il est ensuite possible, en traçant la courbe du signal obtenu en fonction de la concentration en étalon ajouté, de remonter à la concentration du produit étudié. Cette méthode s'utilise principalement pour éliminer les effets de matrice, et dans le cas de matrices complexes, comme l'eau de mer ou les huiles. Cependant, il s'agit d'une méthode longue, car elle nécessite de produire plusieurs échantillons différents pour une seule analyse. Elle nécessite également de posséder le composé étudié sous forme pure, afin de préparer les ajouts.

La méthode choisie dans le cadre de nos expériences est la méthode d'étalonnage externe, qui est la plus simple à mettre en œuvre. Etant donné que les expériences de photocatalyse portent sur la dégradation de solutions de colorants à une concentration de 10  $\mu\text{M}$ , des échantillons de chaque colorant à des concentrations de 10  $\mu\text{M}$ , 1  $\mu\text{M}$ , 0,1  $\mu\text{M}$  et 0,01  $\mu\text{M}$  ont été préparés et utilisés pour tracer les courbes d'étalonnage.

Les courbes d'étalonnage obtenues sont présentées Figure A5-1 et Figure A5-2, respectivement pour le BM et l'AR14. La courbe d'étalonnage du BM est basée sur l'aire du pic chromatographique correspondant au rapport  $m/z$  284, celui de plus forte intensité dans le spectre de masse du BM. Le spectre de masse de l'AR 14 contenant plusieurs pics d'intensité similaire, plusieurs courbes ont été tracées afin de déterminer laquelle donne les résultats les plus précis, qui sera la courbe sur laquelle les calculs de concentration se baseront.

La courbe d'étalonnage du BM montre que les points correspondants à des concentrations de 10  $\mu\text{M}$ , 0,1  $\mu\text{M}$  et 0,01  $\mu\text{M}$  sont bien alignés, mais que le point de concentration 1  $\mu\text{M}$  est décalé par rapport à la courbe, avec une aire de pic plus élevée que celle attendue. Il faudra donc faire attention au fait que la concentration restante de BM sera peut-être surestimée lorsque son ordre de grandeur sera de 1  $\mu\text{M}$ .

Le spectre de masse de l'échantillon de concentration 0,01  $\mu\text{M}$  ne présente plus les pics caractéristiques de l'AR 14, et les pics chromatographiques correspondants n'étaient pas au-dessus de la limite de quantification, il n'a donc pas été possible de faire un point pour l'échantillon à cette concentration.

La Figure A5-2 montre que la courbe possédant le meilleur coefficient de détermination est la courbe du pic de  $m/z$  228, ce sera donc cette courbe et l'aire de ce pic qui seront utilisées pour calculer la concentration en AR 14 restant au cours de l'expérience.

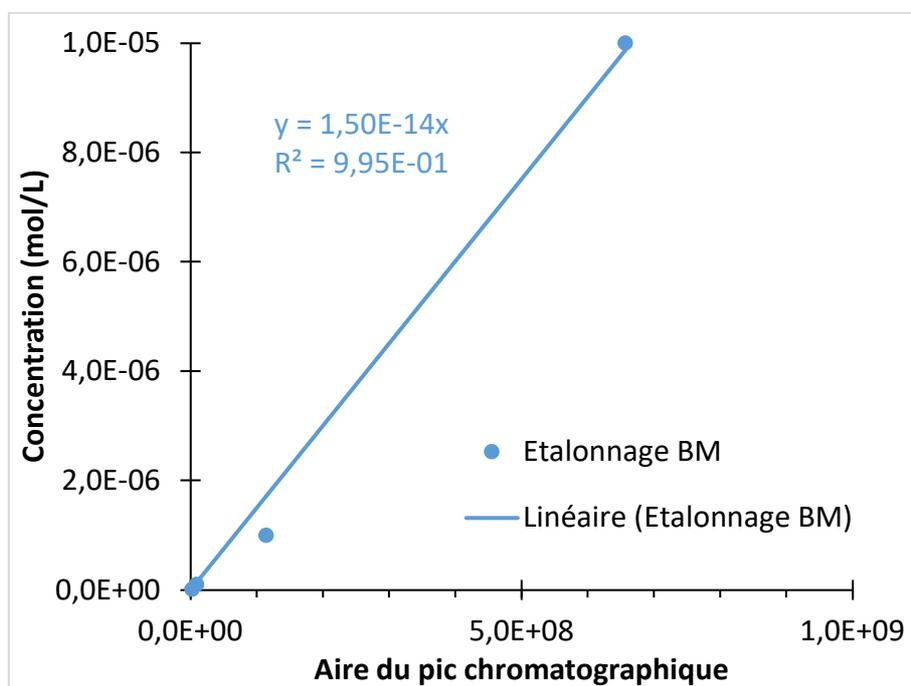


Figure A5-1. Courbe d'étalonnage du BM pour analyse HPLC.

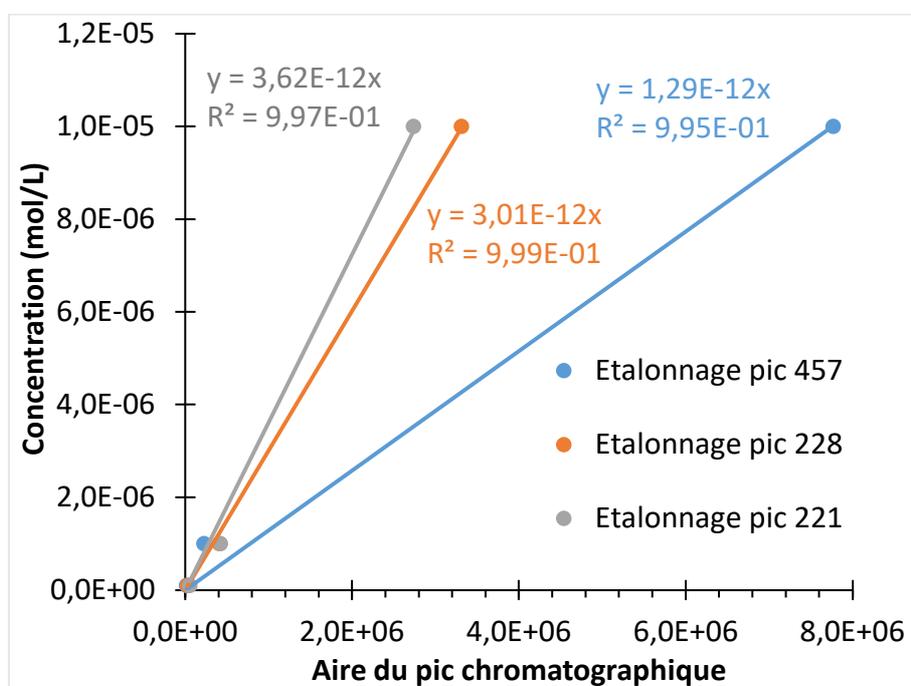


Figure A5-2. Courbes d'étalonnage de l'AR 14 pour analyse HPLC.



## Liste de publications

### Publications dans des revues internationales à comité de lecture

- N. Martin, M. Capochichi-Gnambodoe, M. Le Pivert et Y. Leprince-Wang, *A comparative study of the photocatalytic efficiency of ZnO nanowires doped by different transition metals*, Acta Physica Polonica A, **135**, 471-474, (2019).
- 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 of water pollutants*, Microsystems & Nanoengineering, **5**, 57, (2019).
- Y. Leprince-Wang, N. Martin, Y. G. Habba, M. Le Pivert, M. Capochichi-Gnambodoe, *ZnO nanostructure based photocatalysis for water purification*, Nanoworld journal, **6**, 1-6, (2020).
- 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 and building materials, **257**, 119592, (2020).
- N. Martin, V. Lacour, C. M. Perrault, E. Roy, Y. Leprince-Wang, *High flowrate microreactors integrating in situ grown ZnO nanowires for photocatalytic degradation*, Lab on chip, en soumission

### Communications à des conférences : posters

- N. Martin, M. Le Pivert, M. Capochichi-Gnambodoe, Y. Leprince-Wang, *Enhanced photocatalytic activity of metal-doped ZnO nanowires*, 10<sup>th</sup> international Workshop on zinc oxide and related materials (IWZnO 2018), 11-14 Septembre 2018.
- M. Capochichi-Gnambodoe, M. Le Pivert, Y. J. Kim, N. Martin, A. Fathy, T. Bourouina, Y. Leprince-Wang, *Photocatalytic activity of ZnO nanowires for air purification: effect on VOCs degradation*, 10<sup>th</sup> international Workshop on zinc oxide and related materials (IWZnO 2018), 11-14 Septembre 2018.
- M. Le Pivert, M. Capochichi-Gnambodoe, N. Martin, P. Dubot, Y. Leprince-Wang, *Study of the carbon doped ZnO nanowires for gas sensing applications*, 10<sup>th</sup> international Workshop on zinc oxide and related materials (IWZnO 2018), 11-14 Septembre 2018.

- R. Poupart, M. Le Pivert, N. Martin, M. Capochichi-Gnambodoe, Y. Leprince-Wang, *ZnO nanowires growth onto civil engineering materials: Application for new depolluting roads*, 10<sup>th</sup> international Workshop on zinc oxide and related materials (IWZnO 2018), 11-14 Septembre 2018.
- Y. Leprince-Wang, N. Martin, M. Le Pivert, M. Capochichi-Gnambodoe, *ZnO nanostructures based photocatalysis for water purification*, Nanoworld Conference March 2019, 4-6 Mars 2019.
- Y. Leprince-Wang, N. Martin, M. Le Pivert, M. Capochichi-Gnambodoe, *Photocatalytic activity of nanostructured ZnO for water purification*, The 5<sup>th</sup> edition of the Nanomaterials for Energy and Environment 2019 (NanoMatEn 2019), 26-28 Juin 2019.
- 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 band around 1730 cm<sup>-1</sup>*, The 5<sup>th</sup> edition of the Nanomaterials for Energy and Environment 2019 (NanoMatEn 2019), 26-28 Juin 2019.
- M. Le Pivert, B. Zerelli, M. Capochichi-Gnambodoe, N. Martin, M. Erfan, Y. Leprince-Wang, *Natural sunlight photocatalysis efficiency of ZnO nanowires for water purification*, The 5<sup>th</sup> edition of the Nanomaterials for Energy and Environment 2019 (NanoMatEn 2019), 26-28 Juin 2019.

#### Participation à des conférences : présentation orale

- N. Martin, M. Le Pivert, M. Capochichi-Gnambodoe et Y. Leprince-Wang, *Durability study of the photocatalytic efficiency of Fe and Ag-doped ZnO nanowires*, The 5<sup>th</sup> edition of the Nanomaterials for Energy and Environment 2019 (NanoMatEn 2019), 26-28 Juin 2019.



## Résumé

La photocatalyse est un procédé peu coûteux et renouvelable, permettant de dégrader les polluants organiques, notamment les polluants dits « émergents », dont la détection est récente et qui ne sont pas correctement éliminés par les stations d'épuration actuelles. Pour permettre les réactions de photocatalyse, il est nécessaire de passer par un photocatalyseur, souvent un oxyde métallique. Les nanofils de ZnO ont prouvé leur efficacité en tant que photocatalyseur, malgré quelques obstacles à leur utilisation. Le développement de nouvelles méthodes de synthèse permettant d'augmenter l'efficacité du ZnO est donc une piste prometteuse pour le développement de nouveaux procédés permettant d'éliminer ces polluants émergents de la nature, et donc améliorer la qualité de l'eau.

La première partie de cette thèse s'intéresse au dopage métallique des nanofils de ZnO. La meilleure efficacité des échantillons dopés est démontrée sur trois colorants : l'acid red 14, le bleu de méthylène et l'orangé de méthyle, qui sont dégradés plus rapidement par ceux-ci, comparés aux échantillons non dopés. Elle présente également une étude d'une méthode alternative de croissance des nanofils. La deuxième partie analyse la dégradation de l'acid red 14 et du bleu de méthylène par HPLC/MS, dans le but de déterminer la quantité de colorant restante après la photocatalyse, et d'obtenir des informations sur le mécanisme de dégradation.

Finalement, la troisième partie présente le développement d'un réacteur microfluidique contenant du ZnO, afin de dégrader en continu des polluants organiques à haut-débit. Les paramètres de synthèse de la croissance *in situ* utilisée ont été étudiés en détails afin d'obtenir la meilleure efficacité photocatalytique possible, permettant de dégrader l'acid red 14 de manière plus efficace que la méthode photocatalytique classique.

**Mots clés :** Nanofils de ZnO ; Photocatalyse ; Dépollution de l'eau ; Dopage métallique ; HPLC/MS ; Microfluidique

## Summary

Photocatalysis is a cost-effective and renewable process, able to degrade organic pollutants, namely the new "emergent pollutants". Those emergent pollutants are chemical compounds which were not detected in water until recently, and thus, they are not efficiently removed from wastewater by the current water treatment plants. To perform photocatalysis, it is necessary to use a photocatalyst, often a metallic oxide. ZnO nanowires have proven their efficiency as photocatalysts, despite a few problems with their use. ZnO is thus a promising solution to develop innovative processes, able to degrade those emergent pollutants from the environment, and so improving the quality of accessible water.

The first part of this thesis focuses on metallic doping of the ZnO nanowires. The doped samples demonstrated their efficiency on three different dyes: acid red 14, methylene blue and methyl orange, which are degraded more quickly compared to undoped samples. It also presents an alternative method of synthesis. The second part uses HPLC/MS to investigate the degradation of acid red 14 and methylene blue, to calculate the quantity of dye after the photocatalysis, and obtain some information about the degradation mechanism.

Finally, the third part describes the development of a microfluidic reactor containing ZnO nanowires, to perform a high-flowrate and continuous degradation of organic pollutants. The synthesis parameters of the performed *in situ* growth have been deeply studied to obtain the best photocatalytic efficiency, allowing to degrade acid red 14 with a better efficiency than the usual method.

**Keywords:** ZnO nanowires; Photocatalysis; Water purification; Metallic doping; HPLC/MS; Microfluidics