



HAL
open science

Synthèse et décoration à l'or d'oxydes alternatifs au TiO₂ pour la dégradation photocatalytique du NO et du NO₂ dans des conditions proches d'un environnement intérieur : Evaluation de l'efficacité et de la contribution de la décoration sur l'activité photocatalytique

Kevin Castelló Lux

► **To cite this version:**

Kevin Castelló Lux. Synthèse et décoration à l'or d'oxydes alternatifs au TiO₂ pour la dégradation photocatalytique du NO et du NO₂ dans des conditions proches d'un environnement intérieur : Evaluation de l'efficacité et de la contribution de la décoration sur l'activité photocatalytique. Chimie de coordination. INSA de Toulouse, 2022. Français. NNT : 2022ISAT0025 . tel-03923384

HAL Id: tel-03923384

<https://theses.hal.science/tel-03923384>

Submitted on 4 Jan 2023

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

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de
Toulouse

Présentée et soutenue par
Kevin CASTELLÓ LUX

Le 12 juillet 2022

**Synthèse et décoration à l'or d'oxydes alternatifs au TiO_2 pour
la dégradation photocatalytique du NO et du NO_2 dans des
conditions proches d'un environnement intérieur : Evaluation
de l'efficacité et de la contribution de la décoration sur
l'activité photocatalytique**

Ecole doctorale : **MEGEP - Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés**

Spécialité : **Génie civil**

Unité de recherche :

LMDC - Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse

LCC- Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse

Thèse dirigée par
Alexandra BERTRON et Julie HOT

Jury

M. Frédéric Thévenet, Rapporteur
M. Jean-Yves Piquemal, Rapporteur
Mme Chantal Guillard, Présidente et Examinatrice
M. Matthieu Horgnies, Examineur
M. Driss Lahem, Invité

Mme Alexandra Bertron, Directrice de thèse
Mme Julie Hot, Co-directrice de thèse
Mme Katia Fajerweg, Encadrante
M. Pierre Fau, Encadrant
M. Erick Ringot, Invité

« Notre équipe n'avait aucun objectif, aucune idée de ce que nous allions trouver en mission. Si en tant qu'explorateur j'avais su ce que je ferais. Si j'avais su ce que j'allais trouver, je n'y serais pas allé. De la même manière, le scientifique s'aventure dans la cellule, l'atome ou le cosmos sans savoir ce qui l'attend.»

L'homme, la pieuvre et l'orchidée

Jacques-Yves Cousteau

« 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 fée. »

Marie Curie

Remerciements

Ce doctorat résulte d'une collaboration entre le Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Construction (LMDC) et le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), ainsi qu'un partenariat industriel avec la société LRVision. C'est à ce titre que je remercie les deux laboratoires ainsi qu'Erick Ringot et Guillaume Lemaire de LRVision pour les apports financiers et humains apportés à ce projet. Je remercie également le Fond Européen de Développement Régional (FEDER) et la Région Occitanie et le dispositif GRAINE pour avoir permis le développement de ce projet d'un point de vue financier.

Je remercie très sincèrement monsieur Frédéric Thévenet de IMT Nord Europe Lille et monsieur Jean-Yves Piquemal de l'Université Paris Cité qui ont accepté avec enthousiasme d'être les rapporteurs de mon travail de thèse et qui ont fourni des rapports très complets et détaillés. Je remercie également Madame Chantal Guillard Directrice de Recherche au CNRS, Monsieur Matthieu Horgnies de Holcim Innovation Center et Monsieur Driss Lahem de Materia Nova (Mons, Belgique) d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse ainsi que pour la riche discussion qu'y en a découlé.

Merci aussi à toutes les personnes rencontrées tout au long de la route avec qui j'ai eu la chance de collaborer, ponctuellement ou dans la durée, et avec qui cette thèse s'est révélée une expérience scientifique riche et humaine.

Merci à tous les permanents du LMDC et du LCC qui m'ont aidé lors des différentes caractérisations mises en place lors de ce projet, et avec qui j'ai eu le plaisir de discuter de manière informelle et amicale. Merci à Vanessa Mazars (GC-MS), Maud Schiettekate (HPLC, ICP), Marc Begue (service Physique), Sylvain Dos Santos, Yann Bouaskeur, Vincent Collière (Microscope électronique TEM & MEB), Yannick Coppel (RMN liquide et solide), Laure Vendier (DRX), Jean-François Meunier (UV-Vis, BET, ATG), Lionel Rechignant (RPE). À vous tous, merci d'avoir été là et prêts à m'aider avec un sourire.

Merci à toutes les personnes extérieures aux laboratoires qui ont mis à ma disposition leurs techniques de caractérisations, leurs analyses et leur temps afin d'enrichir ce projet. Merci à Benoit Lantin (LAPLACE-CNRS) pour sa confiance en nous prêtant son microscope optique KEYENCE. À Frédéric Averseng (UPMC) pour ces explications et son aide sur les analyses RPE. À Philippe Bazin (ENSICAEN) pour son énorme travail de caractérisation FTIR *statique et operando*, et sa sympathie. À Stéphane Loridant et Anne Bonhommé (IRCELYON) pour leurs caractérisations et analyses Raman *in situ* très détaillées et riches. Merci également au Réseau National METSA, Thierry Epicier et Mimoun Aouine (IRCELYON) avec qui j'ai pu réaliser des essais de microscopie électronique à transmission sous atmosphère passionnantes et très instructives. Enfin merci au Centre de microcaractérisation Raimond Castaing de Toulouse pour les analyses TEM, MEB et ARM et à Sophie Gouy du même centre pour son énorme travail et ses analyses sur la microsonde électronique. À vous tous, merci pour votre aide et pour avoir toujours su répondre à mes interrogations avec sympathie et pédagogie.

Merci à tous les autres non-permanents et stagiaires actuels ou passés que j'ai eu la chance de rencontrer dans les deux laboratoires et avec qui ces trois années ont été remplies de rire et d'agréables conversations autour d'une soupe froide de céréales fermentées :

Merci à Clément, Adrian, Jade, Nicchi, Martin, Guillaume, Clémence, Maxime, Ons, Aurélien, Aurèle, Valentin, Noah, Adèle, Dimitri, Léonie, Michel, Hélian, et tous les autres.

Je tiens à vivement remercier mes encadrants et ma Directrice de thèse : Julie Hot, Katia Fajerweg, Pierre Fau et Alexandra Bertron. Je vous remercie pour votre confiance, vos qualités humaines et pour avoir su orienter mes recherches aux moments opportuns tout en me donnant une grande liberté et autonomie pendant ces trois années. Merci pour vos conversations scientifiques et autres, votre soutien et aide, vos encouragements et votre disponibilité à chaque fois que j'en ai eu besoin. Je garderai un excellent souvenir de ces trois années passées avec vous.

Je tiens aussi à remercier tous mes amis rencontrés pendant mes études, dont certains m'accompagnent (ou plutôt me supportent) maintenant depuis plus de 10 ans, et sans qui mon parcours aurait été bien triste et monotone. Merci à vous tous rencontrés à Toulouse, Montpellier ou Poitiers pour les moments d'évasion, les conversations et votre joie de vivre qui ont rendu toutes ces années heureuses et inoubliables. Enfin, j'aimerais remercier mes parents, mon frère et Elena pour votre soutien permanent, vos conseils, vos mots de réconfort et votre aide quand j'en avais le plus besoin. Vivre à vos côtés est une chance que je m'efforce de me remémorer et un plaisir quotidien dont je suis le seul privilégié. Je vous aime.

Sommaire

Abréviations scientifiques	5
Résumé	7
Abstract	8
Introduction générale	9
Références bibliographiques.....	11
Chapitre I : Assainissement de l'air intérieur par photocatalyse	12
1.1 Qualité de l'air intérieur : gaz polluants, mesures et méthodes de remédiation	13
1.1.1 La qualité de l'air.....	13
1.1.1.1 Contexte, définitions et problématiques de la qualité de l'air	13
1.1.1.2 La qualité de l'air intérieur	16
1.1.1.3 Les oxydes d'azote : sources d'émissions et effets sur l'environnement et la santé ..	18
1.1.1.4 Généralités sur les procédés existant pour le traitement des NOx.....	20
1.2 La photocatalyse	22
1.2.1 Définitions et mécanismes photocatalytiques.....	22
1.2.1.1 Définitions	22
1.2.1.2 Mécanismes et réactions photocatalytiques.....	22
1.2.2 Facteurs expérimentaux et environnementaux influençant le processus de	
photocatalyse en phase gaz.....	25
1.2.2.1 Concentration, nature du polluant et composition de l'air	25
1.2.2.2 Débit du mélange gazeux	25
1.2.2.3 Masse de photocatalyseur	25
1.2.2.4 Température et pression	26
1.2.2.5 Humidité relative	26
1.2.2.6 Intensité lumineuse	26
1.2.2.7 Application et support accueillant le revêtement photocatalytique	27
1.2.3 Techniques d'amélioration des propriétés photocatalytiques des OSC	28
1.2.3.1 Mise en forme des OSC	28
1.2.3.2 Amélioration des propriétés par modification des OSC	28
1.3 Etat de l'art des OSC : TiO ₂ , ZnO & WO ₃	36
1.3.1.1 L'oxyde de titane : TiO ₂	36
1.3.1.2 TiO ₂ comme photocatalyseur	37
1.3.1.3 L'oxyde de Zinc : ZnO.....	39
1.3.1.4 ZnO comme photocatalyseur	41
1.3.1.5 L'oxyde de tungstène : WO ₃	43
1.3.1.6 WO ₃ comme photocatalyseur	46
1.4 Dégradation photocatalytique des NOx.....	47
1.4.1.1 Normes et réglementation pour la dépollution photocatalytique des NOx dans l'air	
intérieur	47
1.4.1.2 Mécanismes réactionnels de dégradation des NOx	47
1.4.1.3 Etudes d'abattement des NOx par photo-oxydation à l'échelle du laboratoire	48
1.4.1.4 Exemples d'applications à l'échelle réelle	49
Conclusion	51

Références bibliographiques.....	52
Tableau des illustrations du chapitre I	64
Chapitre II : Matériels et méthodes	65
2.1 OSC commerciaux, réactifs et gaz utilisés pour la synthèse et décoration des OSC.....	66
2.1.1 Oxydes commerciaux.....	66
2.1.2 Réactifs et matériel utilisés pour la synthèse des OSC	66
2.1.2.1 Réactifs et solvants.....	66
2.1.2.2 Réacteur à atmosphère contrôlée.....	66
2.1.3 Matériel et réactifs utilisés pour la décoration des OSC par des nanoparticules d'or	67
2.1.3.1 Matériel et réactifs utilisés pour la décoration par photodéposition	67
2.1.3.2 Matériel et réactifs utilisés pour la décoration par dépôt précipitation à l'urée	67
2.2 Essais d'abattement par photocatalyse pour l'abattement des NOx.....	68
2.2.1 Dispositif expérimental à l'échelle du laboratoire	68
2.2.1.1 Description du dispositif.....	68
2.2.1.2 Protocole	69
2.2.1.3 Réacteur cylindrique.....	70
2.2.2 Chambre expérimentale de 10 m ³	71
2.2.3 Supports des matériaux photocatalytiques	73
2.2.3.1 Support en mortier	73
2.2.3.2 Support en verre.....	73
2.2.3.3 Application des revêtements photocatalytiques sur les supports	73
2.2.4 Sources lumineuses	74
2.2.4.1 Lumière artificielle UV-A.....	74
2.2.4.2 Lumière artificielle visible.....	74
2.3 Outils et techniques de caractérisation.....	75
2.3.1 Instrumentation et outils de caractérisation des photocatalyseurs.....	75
2.3.1.1 Spectroscopie UV-visible	75
2.3.1.2 Spectroscopies vibrationnelles (IR, Raman et Raman-T).....	75
2.3.1.3 Spectroscopie RMN	75
2.3.1.4 Diffraction aux Rayons X.....	76
2.3.1.5 Microsonde électronique	76
2.3.1.6 Spectroscopie à résonance paramagnétique électronique.....	76
2.3.1.7 Analyses thermogravimétriques (ATG-DSC).....	77
2.3.1.8 Microscopie électronique.....	77
2.3.1.9 Physisorption	78
2.3.2 Instrumentation pour la caractérisation des sources lumineuses.....	78
2.3.2.1 Spectrophotomètre	78
2.3.2.2 Optomètre	78
2.3.2.3 Filtre UV.....	78
Conclusion	80
Références bibliographiques.....	81
Table des illustrations du chapitre II	82
Chapitre III : Synthèse et activité photocatalytique des OSC	83
3.1 Synthèse des nanopétales de WO ₃ et du nano-composite ZnWO ₄ /WO ₃	84
3.1.1 Synthèse des nanopétales de WO ₃ ·2H ₂ O.....	84
3.1.2 De la phase WO ₃ ·2H ₂ O à la phase WO ₃ monoclinique	85
3.1.3 Synthèse des nanopétales de WO ₃	86
3.1.4 Synthèse du nano-composite ZnWO ₄ /WO ₃	88

3.2 Synthèses des OSC ZnO, TiO ₂ par hydrolyse de précurseurs organométalliques	99
3.2.1 Réaction d'hydrolyse sous atmosphère contrôlée	99
3.2.2 TiO ₂ obtenu par hydrolyse du TEMAT.....	100
3.2.3 ZnO obtenu par hydrolyse du Zn(Cy) ₂	103
3.3 Comparaison des activités photocatalytiques des OSC	106
3.3.1 Essais sur support en verre	106
3.3.1.1 Essais sous NO	106
3.3.1.2 Essais sous NO ₂	109
3.3.1.3 Identification des paramètres physico-chimiques influant l'activité photocatalytique	110
3.3.2 Essais sur support en mortier	115
3.3.2.1 Dégradation du NO.....	115
3.3.2.2 Dégradation du NO ₂	120
Conclusion	121
Références bibliographiques.....	123
Annexe III	128
Table des illustrations du chapitre III	130
Chapitre IV : Synthèses et activités photocatalytiques des OSC décorés à l'or	133
4.1 Synthèse des matériaux composites OSC décorés à l'or.....	135
4.1.1 Décoration des OSC par photodéposition	136
4.1.2 Décoration des OSC par dépôt précipitation à l'urée	141
4.1.3 Propriétés physico-chimiques des TiO ₂ et ZnO décorés à l'or	143
4.2 Performances photocatalytiques des OSC décorés sur verre.....	148
4.2.1 Essais photocatalytiques sur verre des OSC seuls comparés aux matériaux composites décorés.....	148
4.2.1.1 TiO ₂ vs Au/TiO ₂	148
4.2.1.2 ZnO vs Au/ZnO.....	152
4.2.2 Contribution de l'effet de séparation de charges et de l'effet résonance plasmon sur l'activité photocatalytique	156
4.2.3 Etude comparative des performances de Au/TiO ₂ et Au/ZnO pour la dépollution photocatalytique du NO et du NO ₂	160
4.2.3.1 Abattement du NO	160
4.2.3.2 Abattement du NO ₂	162
4.3 Essais d'abattement photocatalytique sur support mortier.....	164
4.3.1 Dégradation du NO	164
4.3.2 Dégradation du NO ₂	169
4.4 Etude des propriétés photocatalytiques des oxydes Au/ZnO	173
4.4.1 Evaluation de la génération de charges des Au/ZnO	173
4.4.2 Evaluation de l'interface Au-ZnO.....	175
4.4.3 Essais photocatalytiques sous exposition de NO de longue durée.....	177
Conclusion	181
Références bibliographiques.....	183
Annexe IV	189
Table des illustrations du chapitre IV.....	191

Chapitre V : Passage vers un système à échelle réelle : Au/ZnO pour l'élimination des NOx de l'air

intérieur.....	194
5.1 Influence des paramètres de synthèse clefs du Au/ZnO sur le taux de dégradation du NO	196
5.1.1 Influence de la quantité d'or déposée sur ZnO	196
5.1.2 Influence du temps d'irradiation de la photodéposition	200
5.2 Influence des conditions expérimentales sur les performances photocatalytiques du Au/ZnO	203
5.2.1 Influence de la masse déposée	203
5.2.1.1 Dégradation du NO	204
5.2.1.2 Dégradation du NO ₂	205
5.2.2 Influence de l'humidité relative.....	206
5.2.2.1 Dégradation du NO sur mortier	207
5.2.2.2 Dégradation du NO ₂ sur mortier	208
5.2.2.3 Dégradation du NO ₂ sur verre	209
5.2.3 Influence de la concentration en polluant.....	210
5.2.3.1 Dégradation du NO sur mortier	210
5.2.3.2 Dégradation du NO ₂ sur mortier	213
5.3 Essais à échelle intermédiaire dans la chambre de 10 m ³	215
5.3.1 Changement d'échelle de la synthèse Au/ZnO.....	215
5.3.2 Conditions d'illumination UV-A dans la chambre	218
5.3.3 Essais d'abattement photocatalytique	221
5.3.3.1 Dégradation du NO.....	221
5.3.3.2 Dégradation du NO ₂	225
Conclusion	230
Références bibliographiques.....	232
Table des illustrations du chapitre V.....	235
Conclusion générale et perspectives	238

Abréviations scientifiques

ATD	Analyse thermodifférentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CMR	Agents chimiques cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction
COV	Composé organiques volatils
DPU	Technique de décoration par dépôt précipitation
DR UV-Vis	Spectroscopie d'absorption en réflexion diffuse
DRX	Diffraction aux rayons X
Eg	Gap énergétique
e ⁻ -h ⁺	Paire électron - trou
FT	Analyse par transformée de Fourier
HAuCl ₄	Sel métallique d'or, acide chloraurique (+III)
LSPR	Effet de résonance plasmon de surface
Me-amd(Au)	Précurseur organométallique d'or, N,N'-diisopropylacetamidinate [Au(iPrN) ₂ CMe] ₂
MEB-BSE	Microscopie électronique à balayage (MEB) équipé d'un détecteur à électrons rétrodiffusés (BSE)
NO _x	Oxydes d'azote
NP Au	Nanoparticules d'or
NP	Nanoparticule
OSC	Oxyde semi-conducteur
PD	Technique de décoration par photodéposition
PL	Photoluminescence
RMN	Résonance paramagnétique nucléaire
RPE	Spectroscopie à résonance paramagnétique électronique
STEM-HAADF	Microscopie à balayage en transmission à champ sombre
TEM	Microscopie électronique en transmission
ε	Constante diélectrique
η	Viscosité en mPa/s
ζ	Rendement quantique

Résumé

L'utilisation d'oxydes métalliques semi-conducteurs (OSC) sous forme de revêtements photo-actifs est prometteuse pour lutter contre la pollution chimique et biologique de l'air tant intérieur qu'extérieur. L'oxyde de titane (TiO_2), matériau de référence dans ce type d'applications se doit d'être substitué. Considéré depuis 2020 en France comme un composé cancérigène de catégorie 2 par inhalation, l'oxyde est photo-actif sous lumière UV-A ce qui pose un problème pour son application en intérieur.

L'objectif de ce travail de thèse est de mettre au point des matériaux photocatalytiques permettant de lutter contre la pollution de l'air dans des conditions se rapprochant de celles d'un environnement intérieur (50% humidité relative, faible intensités d'irradiation UV-A et visible, faible quantité de matériau) et offrant une alternative au TiO_2 , produit de référence dans ce domaine. Dans ce but, trois oxydes métalliques semi-conducteurs, TiO_2 , WO_3 et ZnO , et le nano-composite $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ ont été synthétisés et leur activité photocatalytique a été évaluée par rapport à la dégradation des NO_x sur des échantillons de verre et mortier à l'échelle d'un réacteur de laboratoire. Les oxydes les plus performants, TiO_2 et ZnO , ont été ensuite décorés par des nanoparticules métalliques d'or (Au) par photodéposition afin d'améliorer leur activité photocatalytique (séparation des charges photogénérées) et leur propriété d'absorption (effet de résonance plasmon), et les rendre ainsi actifs sous lumière visible artificielle.

Les performances des oxydes décorés, Au/TiO_2 et Au/ZnO , et non décorés, TiO_2 et ZnO , ont été comparées sur verre et sur mortier pour l'abattement du NO et du NO_2 . Les résultats ont montré l'intérêt qu'offre le matériau Au/ZnO par rapport au TiO_2 avec des performances de dégradation accrues sous NO_2 et une sélectivité supérieure sous NO . Enfin, des essais dans une chambre expérimentale de 10 m^3 , servant ici de réacteur à une échelle intermédiaire, ont été réalisés pour comparer les performances du TiO_2 et de l' Au/ZnO sous lumière artificielle (tubes fluorescents UV-A et visible) et lumière solaire indirecte (rayonnement à travers la surface vitrée).

Les études ont permis de montrer que la séparation des charges est l'effet prédominant à l'origine de l'exaltation des propriétés photocatalytiques de l'oxyde décoré Au/ZnO dans nos conditions d'essais. L'utilisation d'une irradiation uniquement dans le domaine visible (400 – 800 nm) de faible intensité ($6 \text{ W}/\text{m}^2$) ne permet pas d'activer la photocatalyse de manière significative. Elle permet cependant d'exacerber l'efficacité de dépollution pour de très faibles irradiations UV ($\leq 0,1 \text{ W}/\text{m}^2$, 315 – 400 nm), montrant ainsi la possibilité d'utiliser le matériau Au/ZnO en intérieur sous irradiation solaire indirecte et/ou avec certains illuminants d'intérieur émettant une irradiation UV-A de très faible intensité.

Mots-clefs : QAI, photocatalyse, UV, Visible, TiO_2 , ZnO , WO_3 , $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$, mortier, oxydes d'azote (NO_x), Au/TiO_2 , Au/ZnO .

Abstract

The use of semiconductor metallic oxide in the form of photo-active coatings is promising to fight against chemical and biological pollution of indoor and outdoor air. Titanium oxide (TiO₂), the reference material in this type of application, must be substituted. Considered since 2020 in France as a category 2 carcinogenic compound by inhalation, the oxide is photo-active under UV-A light which poses a problem for its application indoors.

The objective of this thesis is to develop photocatalytic materials to fight against air pollution in conditions close to those of an indoor environment (50% relative humidity, low UV-A and visible irradiation intensities, small quantity of material) and offering an alternative to TiO₂, reference product in this field. For this purpose, three semiconducting metal oxides, TiO₂, WO₃ and ZnO, and the nanocomposite material ZnWO₄/WO₃ were synthesized, and their photocatalytic activity was evaluated in relation to NO_x degradation on glass and mortar samples at laboratory reactor scale. The best performing oxides, TiO₂ and ZnO, were then decorated with gold (Au) metal nanoparticles by photodeposition to improve their photocatalytic activity (separation of photogenerated charges) and their absorption property (plasmon resonance effect), and thus make them active under artificial visible light.

The performances of decorated oxides, Au/TiO₂ and Au/ZnO, and undecorated oxides, TiO₂ and ZnO, were compared on glass and on mortar for NO and NO₂ abatement. The results showed the interest of the Au/ZnO material compared to TiO₂ with increased degradation performances under NO₂ and a higher selectivity under NO. Finally, tests in an experimental chamber of 10 m³, used here as an intermediate scale reactor, were carried out to compare the performances of TiO₂ and Au/ZnO under artificial light (UV-A and visible fluorescent tubes) and indirect solar light (radiation through the glass surface).

The studies showed that charge separation is the predominant effect causing the exaltation of the photocatalytic properties of the decorated Au/ZnO oxide under our test conditions. The use of an irradiation only in the visible range (400 - 800 nm) of low intensity (6 W/m²) does not allow to activate the photocatalysis significantly. It does, however, exacerbate the depollution efficiency for very low UV irradiation (≤ 0.1 W/m², 315-400 nm), thus showing the possibility of using the Au/ZnO material indoors under indirect solar irradiation and/or with some indoor illuminants emitting very low intensity UV-A irradiation.

Keywords: IAQ, photocatalysis, UV, Visible, TiO₂, ZnO, WO₃, ZnWO₄/WO₃, mortar, nitrogen oxides (NO_x), Au/TiO₂, Au/ZnO.

Introduction générale

Respirer est une activité réalisée 100% du temps. Or, aujourd'hui, nous subissons plus que nous ne choisissons l'air que nous respirons. La pollution de l'air atmosphérique est une problématique bien connue de notre société et des métropoles depuis la grande et rapide industrialisation de la fin du 18^{ème} siècle [1,2]. Bien plus méconnue, l'amélioration de la qualité de l'air intérieur (QAI) est une des préoccupations majeures des pays industrialisés en raison de la grande diversité d'aérocontaminants présents en intérieur et de la proportion du temps que nous y passons, estimée à plus de 80% [1]. Toutefois, une prise de conscience générale a été récemment et indirectement exacerbée par la pandémie de Covid-19. L'air intérieur, 2 à 5 fois plus pollué qu'à l'extérieur, est majoritairement contaminé par des polluants biologiques (moisissures, bactéries, virus, etc.) et chimiques (composés organiques volatils (COV), oxydes d'azote (NOx), etc.). Les polluants chimiques proviennent des matériaux de construction, meubles, produits de décoration et d'entretien, mais aussi des réactions de combustion en intérieur (encens et bougies, tabagisme, gazinières, etc.) et par les contaminants du milieu urbain (trafic routier et activités industrielles) s'infiltrant à l'intérieur [1–5].

Parmi les technologies existantes pour l'assainissement de l'air, la photocatalyse est un procédé passif facilement applicable sous forme de revêtements d'oxydes semi-conducteurs (OSC) et qui ne nécessite qu'une irradiation UV-A ainsi que la présence d'oxygène et d'eau (présents naturellement dans l'air) pour être activée. Cette technologie, à faible coût économique et de maintenance, permet l'élimination de polluants gazeux de l'air (COV dont le formaldéhyde, NOx, etc.) [4–6]. De plus, ces revêtements possèdent des propriétés autonettoyantes mais également antifongiques, anti-odorantes et antibactériennes avérées [6].

Deux contraintes majeures limitent aujourd'hui l'utilisation de ce procédé en intérieur. Tout d'abord, l'efficacité du processus de dépollution photocatalytique est fortement dépendante du type et de l'intensité lumineuse reçue par les particules de l'OSC utilisé. Cette irradiation est le plus souvent située dans le domaine de l'ultra-violet (UV et notamment les UV-A), ce qui limite grandement l'utilisation du procédé en environnement intérieur [4,5]. L'autre contrainte majeure provient de la capacité du semi-conducteur à générer et conserver pendant une durée de vie suffisamment longue les porteurs de charges électroniques (excitons électron-trou (e--h+)) photogénérés qui permettent d'obtenir l'effet dépolluant [4,5].

Le travail de thèse proposé est consacré à l'amélioration des propriétés de dépollution de l'air de revêtements photocatalytiques en tenant compte de l'offre disponible des OSC et des évolutions réglementaires et sociétales. Actuellement, le dioxyde de titane (TiO₂) domine exclusivement les applications de dépollution photocatalytique (dans l'air ou dans l'eau). Cependant, son utilisation est soumise à de plus en plus de restrictions. La dernière réglementation en date du 18 février 2020 classe officiellement le TiO₂ comme un cancérigène de catégorie 2 par inhalation [8] et interdit son utilisation dans les secteurs de l'agro-alimentaire et des cosmétiques, par exemple. Nos travaux se sont donc intéressés à cet oxyde (TiO₂ P25), référence dans les applications de dépollution de l'air, mais également à la formulation de nouvelles compositions d'oxydes photocatalytiques alternatives au TiO₂, à

savoir, l'oxyde de zinc (ZnO), le trioxyde de tungstène (WO₃) ou encore l'oxyde mixte ZnWO₄/WO₃. La décoration par des nanoparticules métalliques d'or (NP Au) est la modification retenue et utilisée dans ce projet afin de remplir notre objectif, à savoir, obtenir des photocatalyseurs alternatifs au TiO₂ offrant une dépollution efficace directement induite par les conditions d'éclairage rencontrées en intérieur.

Dans un premier chapitre bibliographique, nous présentons la problématique liée à la pollution de l'air extérieur et intérieur. On s'intéresse plus précisément aux oxydes d'azote (NO_x), polluants chimiques choisis pour tester les propriétés de dépollution des OSC. Leurs sources d'émission, leurs effets sur la santé et les principales techniques existantes pour leur élimination de l'air sont abordés. Ensuite, la technique de photocatalyse, les mécanismes et les paramètres expérimentaux qui régissent ce procédé sont présentés plus en détail. Enfin, la mise en œuvre des OSC et leurs modifications permettant d'améliorer les performances photocatalytiques, l'état de l'art des OSC choisis (TiO₂, ZnO et WO₃) ainsi que les mécanismes de dépollution photocatalytique des NO_x sont décrits.

Dans un deuxième chapitre, nous présentons les matériaux et appareils utilisés pour la synthèse et la décoration des OSC choisis. Nous détaillons les protocoles, dispositifs expérimentaux, supports et illuminants utilisés lors des études photocatalytiques d'abattement des NO_x menées aux chapitres III, IV et V. Enfin, les différents appareillages utilisés pour caractériser les OSC et les sources lumineuses utilisés sont décrits.

Dans un troisième chapitre, nous testons les OSC TiO₂, ZnO et WO₃ commerciaux et ceux synthétisés dans ce projet (dont le matériau nano-composite ZnWO₄/WO₃) sous différentes conditions lumineuses artificielles (UV-A et visible) afin d'évaluer leur efficacité respective sous des intensités lumineuses représentatives d'un environnement intérieur. Une caractérisation préalable des divers OSC permet d'identifier les paramètres physico-chimiques préférentiels pour la dégradation du NO et du NO₂ et de les classer en termes d'efficacité sur un support en verre inerte. Ceux offrant les meilleures performances sont ensuite testés sur un support en mortier afin d'évaluer l'influence de ce dernier sur les propriétés de dépollution des NO_x.

Dans un quatrième chapitre, nous décorons les OSC les plus performants (OSC commerciaux) selon deux méthodes de décoration en voie liquide : la photodéposition (PD) et le dépôt précipitation à l'urée (DPU). L'augmentation des propriétés optiques dans le visible et l'amélioration de la génération des charges photogénérées en fonction de la décoration obtenues par ces deux méthodes y sont discutées. Les performances photocatalytiques de ces matériaux composites pour abattre les NO_x sont aussi évaluées sur des supports en verre et en mortier sous les deux illuminants artificiels UV-A et visible.

Enfin, dans un dernier chapitre, le matériau composite Au/ZnO, offrant des performances accrues pour l'abattement du NO et du NO₂, une stabilité importante et une facilité de préparation, est choisi pour les essais photocatalytiques dans la chambre expérimentale de 10 m³, échelle d'étude intermédiaire entre le réacteur de laboratoire et les conditions réelles. Le Au/ZnO est appliqué sur mortier et ses performances sont comparées à celles du TiO₂ P25 pour la dégradation du NO et du NO₂ sous trois sources lumineuses différentes : UV-A, visible et irradiation solaire naturelle indirecte.

Références bibliographiques

- [1] Kirchner S, Buchmann A, Cochet C, Dassonville C, Derbez M, Leers Y, et al. Qualité d'air intérieur, qualité de vie. 10 ans de recherche pour mieux respirer. Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB); 2011.
- [2] Billionnet C. Pollution de l'air intérieur et santé respiratoire : prise en compte de la multi-pollution. phdthesis. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [3] Woodcock A, Custovic A. Avoiding exposure to indoor allergens. *BMJ* 1998;316:1075.
- [4] Mamaghani AH, Haghghat F, Lee CS. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;203:247–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.037>.
- [5] Raza N, Kim KH, Agbe H, Kailasa SK, Szulejko JE, Brown RJC. Recent advances in titania-based composites for photocatalytic degradation of indoor volatile organic compounds. *Asian Journal of Atmospheric Environment* 2017;11:217–34. <https://doi.org/10.5572/ajae.2017.11.4.217>.
- [6] Schaming D, Remita H, Colbeau-justin C. Photocatalyse : des matériaux nanostructurés aux réacteurs photocatalytiques. *Techniques de l'ingénieur* 2017;33.
- [7] Hot J, Topalov J, Ringot E, Bertron A. Investigation on parameters affecting the effectiveness of photocatalytic functional coatings to degrade NO : TiO₂ amount on surface , illumination and substrate roughness 2017;2017:1–35.
- [8] COMMISSION DELEGATED REGULATION (EU) 2020/217 of 4 October 2019 amending, for the purposes of its adaptation to technical and scientific progress, Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council on classification, labelling and packaging of substances and mixtures and correcting that Regulation n.d. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R0217&from=EN> (accessed January 3, 2022).

Chapitre I : Assainissement de l'air intérieur par photocatalyse

1.1	Qualité de l'air intérieur : gaz polluants, mesures et méthodes de remédiation	13
1.1.1	<i>La qualité de l'air</i>	13
1.2	La photocatalyse	22
1.2.1	<i>Définitions et mécanismes photocatalytiques</i>	22
1.2.2	<i>Facteurs expérimentaux et environnementaux influençant le processus de photocatalyse en phase gaz</i>	25
1.2.3	<i>Techniques d'amélioration des propriétés photocatalytiques des OSC</i>	28
1.3	Etat de l'art des OSC : TiO ₂ , ZnO & WO ₃	36
1.4	Dégradation photocatalytique des NOx.....	47
	Conclusion.....	51
	Références bibliographiques.....	52
	Tableau des illustrations du chapitre I	64

Après avoir présenté la problématique de la qualité de l'air extérieur et intérieur, ce chapitre se consacrera à la pollution de l'air d'origine chimique, et de façon plus spécifique sur les oxydes d'azote (NOx) et d'une façon générale les procédés de dépollution de l'air existant pour les éliminer.

Le procédé de photocatalyse, les facteurs expérimentaux et environnementaux ainsi que les matériaux permettant son utilisation (oxydes métalliques semi-conducteurs) et les techniques permettant d'améliorer leurs propriétés photocatalytiques y seront exposés. Un état de l'art des oxydes choisis comme futur candidat pour obtenir un photocatalyseur idéal pour l'assainissement de l'air intérieur (TiO₂, ZnO et WO₃) a aussi été réalisé.

Cet état des connaissances se terminera par une étude du procédé de dégradation photocatalytique des polluants gazeux, au travers des normes et réglementations en vigueur ainsi que les mécanismes de dégradation spécifiques aux NOx. Enfin des exemples de dépollution à l'échelle du laboratoire et à l'échelle réelle y ont été cités.

1.1 Qualité de l'air intérieur : gaz polluants, mesures et méthodes de remédiation

1.1.1 La qualité de l'air

1.1.1.1 Contexte, définitions et problématiques de la qualité de l'air

L'air que nous respirons est composé à 78% d'azote, à 21% d'oxygène et à 1% de divers gaz chimiques. Il contient également des micro-organismes, des particules fines solides et des particules d'origine biologique. Les concentrations des constituants actifs se trouvant dans ce 1% s'expriment le plus souvent en partie par milliard (ppb soit un rapport de 10^{-9} ou encore $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Mais les concentrations peuvent fluctuer sur une gamme très large allant de la partie par trillion (ppt soit un rapport de 10^{-12} ou encore $1 \text{ ng}/\text{m}^3$) à la partie par million (ppm soit un rapport de 10^{-6} ou encore $1 \text{ mg}/\text{m}^3$) en fonction du constituant. La pollution atmosphérique touche les basses couches de l'atmosphère, notamment ce qu'on appelle la *couche limite* de quelques kilomètres d'altitude, et au sein de laquelle les polluants peuvent se mélanger et se disperser [1,2]. Le fameux smog de Londres de 1952 ou les pluies acides qui ont contaminé les lacs et forêts de montagne en Allemagne, Autriche, et dans les pays scandinaves dans les années 1970, sont des événements qui ont conduit à une prise de conscience collective des effets négatifs induits par la pollution atmosphérique à court et long terme et des enjeux de protection de la santé humaine et des écosystèmes [1–3].

Des directives nationales et internationales ont alors été mises en place avec la définition et l'instauration d'objectifs environnementaux à respecter, ainsi que la mise en œuvre de plans d'action de réduction des émissions. En 2018, l'Assemblée des Nations Unies a reconnu la pollution de l'air comme un des facteurs de risque des maladies non transmissibles au même rang que le tabagisme, le manque d'activité physique, une mauvaise alimentation et l'abus d'alcool [4]. La pollution atmosphérique entraîne également des conséquences économiques importantes liées à l'augmentation de la mortalité, de la morbidité, et à une diminution des activités économiques (touristique, agricole, industriel, etc.).

Les émissions mondiales de polluants rejetés dans l'air proviennent principalement des activités humaines : activités industrielles, agricoles, transport, secteur résidentiel. Les polluants ainsi émis sont dits d'origine anthropique. La biosphère produit aussi naturellement des gaz et des particules qui se retrouvent dans l'atmosphère, on parle alors de sources d'émissions *biogéniques*. C'est le cas des rejets volcaniques et hydrothermaux, de l'érosion éolienne, des productions de gaz provenant des décompositions, etc. [1–3]. La pollution atmosphérique a des origines multiples et les polluants peuvent être classés par rapport à leur nature *physique*, *chimique* ou *biologique*.

On ne développera ici que les polluants de nature chimique qui font l'objet de notre étude. On retrouve parmi les polluants chimiques le dioxyde de soufre (SO_2), l'ammoniac (NH_3) les oxydes d'azote (NO_x), l'ozone (O_3), le monoxyde de carbone (CO), et la famille des composés organiques volatils (COV). On y récite également des métaux lourds, dont l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le nickel (Ni) et le plomb (Pb) à des concentrations réglementées [1,5].

Des réactions entre polluants chimiques ainsi que la photolyse avec la lumière peuvent également produire d'autres polluants chimiques (produits de la réaction), de l'ozone et des aérosols organiques. Les principaux secteurs d'émission de ces polluants en France sont le transport avec 63% des émissions de NOx, le secteur résidentiel avec 46% des émissions de COV, l'industrie avec 80% des émissions de SO₂ ainsi que l'agriculture et l'élevage avec 97% des émissions de NH₃ [1,6]. Les effets de la pollution chimique sont divers et concernent aussi bien la santé humaine que les écosystèmes naturels, le patrimoine et les monuments historiques.

- La pollution chimique de l'atmosphère induit des effets néfastes sur les bâtiments et les monuments historiques. D'un point de vue esthétique, elle cause le noircissement et l'encrassement des bâtiments par les particules issues de la combustion en synergie avec les facteurs environnementaux (humidité, micro-organismes, ensoleillement, gel, etc.). Un autre facteur d'altération important des bâtis est l'érosion causée par les oxydes d'azote et de soufre qui, en donnant des acides minéraux par dissolution dans l'eau, induisent une corrosion importante à la surface des matériaux (ciment, mortier, calcaire, etc.), notamment pour ceux qui sont les plus exposés au ruissèlement de l'eau de pluie [1].

- L'impact sur l'environnement se traduit par une acidification de plus en plus visible des sols et des eaux de surface. La pollution de l'air peut également entraîner une réduction de la croissance des plantes, même sans dommages visibles, ou une résistance amoindrie des plantes à certains agents infectieux. L'étude de Mills et Harmens [7] estime qu'en Europe, en 2000, la pollution atmosphérique à l'ozone fut à l'origine d'une perte de production de blé d'environ 13%. La valeur de cette production perdue, évaluée sur la base des prix de vente, s'élevait à plus de 3 milliards d'euros (plus de 800 millions d'euros en France) [1,7].

- L'impact pour la santé humaine se traduit par des manifestations respiratoires (toux, essoufflement, rhinite, conjonctivite, asthme, etc.) après une exposition à court terme (quelques jours, semaines). A long terme, les effets induisent le développement de processus pathogènes (diminution des fonctions respiratoires, maladies chroniques, cancers, etc.) qui peuvent conduire à une morbidité de l'individu ou même à son décès [2,3]. L'exposition à de l'air pollué impacte la fertilité et le développement du fœtus chez les femmes enceintes. Les preuves apportées montrent que la pollution atmosphérique serait également associée au diabète de type 2 chez l'adulte, l'obésité, le vieillissement prématuré de l'individu, la maladie d'Alzheimer et même la démence [6]. La vulnérabilité de l'individu doit également être considéré face à la pollution et peut varier en fonction de l'âge, les conditions de vie et les habitudes de chacun. Selon le rapport de l'Agence Européenne de l'Environnement [8], les individus avec un statut social plus bas ont tendance à vivre dans un environnement plus pollué. Les effets des polluants atmosphériques sur la santé sont avérés et la pollution de l'air extérieur en 2013 a été reconnue comme cancérogène pour l'homme par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [2].

D'après une étude publiée en 2019 dans *European Heart Journal* [9], la pollution atmosphérique serait responsable du décès prématuré de 8,8 millions de personnes dans le monde. Ce chiffre atteint plus de 550 000 décès prématurés pour les pays situés dans la zone Euro.

Divers organismes de prévention comme l'Agence Santé publique France ou l'Agence Européenne de l'Environnement (EEA) estiment à plus de 40 000 le nombre de décès prématurés chaque année en France directement liés à la pollution atmosphérique [10]. Bien qu'il soit complexe de calculer le coût social, économique et sanitaire de cette pollution, de tels calculs sont cependant régulièrement réalisés par des économistes, des épidémiologistes et des spécialistes de l'air. En 2015 par exemple, le coût économique pour la France lié à la pollution de l'air a été estimé entre 68 et 97 milliards d'euros par an [11].

Face à cet enjeu économique, politique et sanitaire, les initiatives se multiplient pour combattre la pollution atmosphérique et se situent sur toutes les échelles législatives. On y retrouve des initiatives internationales, comme la première convention de l'OMS sur la pollution de l'air et la santé à Genève en 2018, des initiatives européennes, comme les normes Euro (de 0 à IV) qui depuis 1999 régulent les rejets gazeux pour les véhicules [12], nationales et régionales, comme l'étiquetage et classification en 2013 des produits de construction en termes d'émission de polluants [13] ou encore les aides financières pour la rénovation thermique [14]. Les plans d'actions menés principalement dans les secteurs industriels et des transports ont permis la réduction des émissions et des concentrations d'un bon nombre de polluants (par rapport aux émissions de l'année 2000) pour l'ensemble de l'Union Européenne, comme illustré dans la Figure I-1. Néanmoins, les valeurs limites fixées par les directives européennes ne sont pas respectées dans beaucoup de grandes villes et capitales européennes.

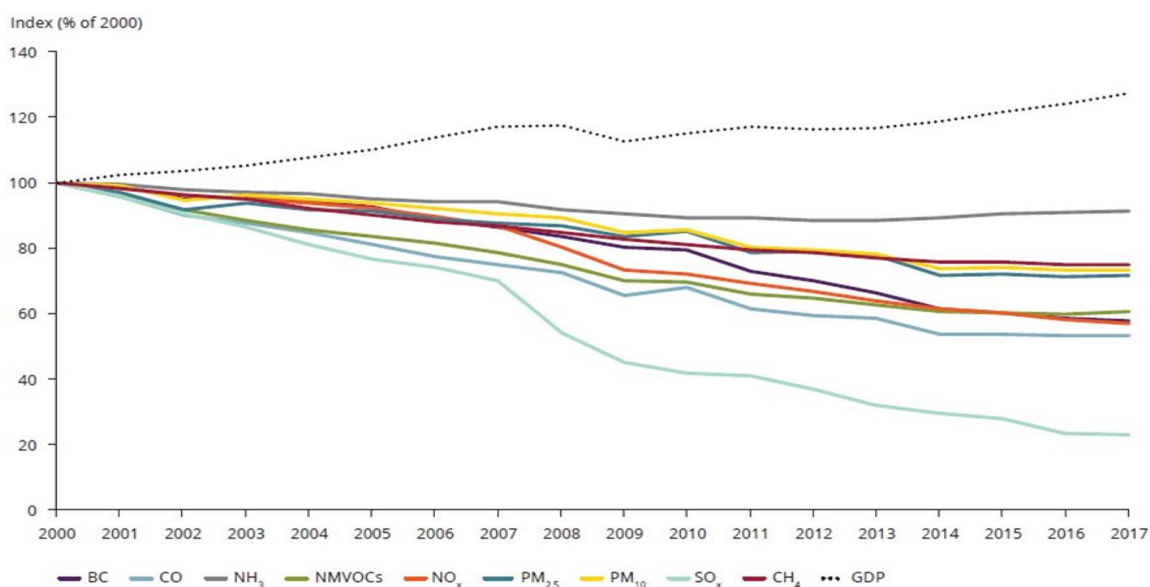


Figure I-1 : Evolution des taux d'émissions 2000-2017 (par rapport au pourcentage d'émissions de l'année 2000) de certains polluants réglementés sur le territoire européen. BC correspond aux particules de noir de charbon, CO au monoxyde de carbone, CH₄ au méthane, NH₃ à l'ammoniac, NMVOCs aux composés organiques volatils non méthaniques, NO_x aux oxydes d'azote, PM₁₀ et PM_{2,5} aux particules fines de diamètre compris entre 2,5 et 10 µm, SO₂ au dioxyde de soufre, et GDP au produit intérieur brut de l'ensemble des pays. L'axe des ordonnées correspond à l'indice base 100 des émissions enregistrées en 2000 [10]

Par ailleurs, il ne faut pas oublier la problématique de la pollution de l'air intérieur rencontrée dans des espaces clos (logements, bureaux, véhicules et moyens de transport, etc.), objet de la partie suivante de ce chapitre.

1.1.1.2 La qualité de l'air intérieur

Depuis les années 1970, la qualité de l'air intérieur est devenue une problématique majeure de santé publique. En effet, l'air d'intérieur est sujet à une pollution d'origine avec une grande diversité d'aérocontaminants physiques, biologiques et chimiques comme illustré dans la Figure I-2. Les composés chimiques, qui comprend plus de 1000 composés chimiques différents parmi lesquels les composés organiques volatils (COV) ou encore les oxydes d'azote (NOx) sont présents dans l'air intérieur à de très faibles concentrations. Viens s'ajouter à cela l'importante portion de temps que nous passons à l'intérieur des locaux, et le manque d'aération[2].

L'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) est créé en 2001, à l'initiative du Ministère Français du logement, dans le but de mieux connaître la pollution intérieure, ses origines et dangers, à travers la réalisation de campagnes de mesures (logements, crèches et écoles, bureaux, bâtiment performants en énergie, etc.). En 2005, les campagnes menées ont permis de mettre en place une hiérarchisation des polluants chimiques d'intérieur en termes de concentration et de dangerosité [2]. D'après l'OQAI, les Français passeraient en moyenne 16 heures par jour dans leurs logements [2]. L'OMS estime que le temps moyen passé dans un environnement clos est supérieur à 80% pour un adulte, voire supérieur à 90% pour les enfants et les nouveaux nés.

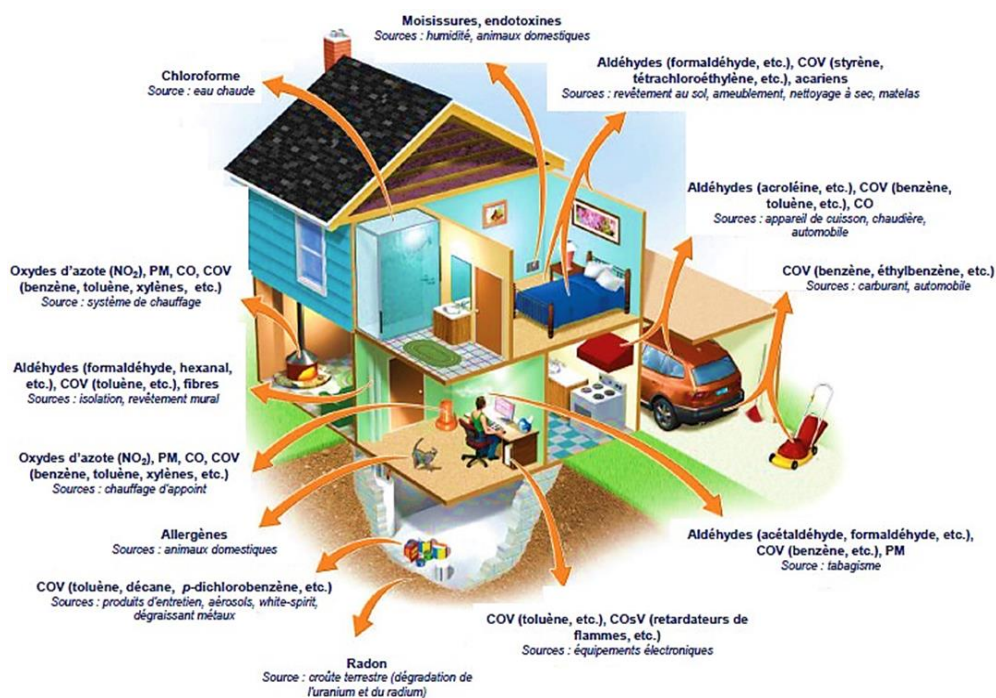


Figure I-2 : Polluants de nature physique, biologique et chimiques retrouvés dans l'air intérieur et certaines de leurs sources d'émissions respectives [6]

D'après les estimations de l'OMS, en 2012, près de trois milliards de personnes principalement dans les pays à faible revenu par habitant, n'avaient pas accès à des services énergétiques propres ou modernes pour cuisiner, entraînant 4,3 millions de décès prématurés dans le monde [15]. Dans les pays plus développés, c'est le confinement de l'air lié à l'étanchéité du bâti qui a entraîné une augmentation de la pollution de l'air intérieur [2]. Les réglementations thermiques successives ont conduit à la mise en place de bâtiments imperméables à l'air, du fait notamment d'une meilleure isolation thermique et d'une ventilation mécanique contrôlée (VMC).

La consommation énergétique a ainsi été grandement réduite, le confort thermique s'est amélioré mais la qualité de l'air intérieur s'est fortement dégradée. Dans le même temps, des technologies et des matériaux de construction se développent, permettant des constructions rapides, apportant des avantages techniques et économiques évidents. Cependant, les composés chimiques largement utilisés dans ces matériaux et produits de consommation sont une des sources principales de pollution à l'intérieur.

Les divers composés chimiques polluants, dont la température d'évaporation est souvent faible, se dégagent naturellement des produits et des matériaux. Ils peuvent être également émis à plus haute température lors de processus de combustion ou de cuisson des aliments. Viennent s'ajouter à ces polluants ceux de l'air extérieur par infiltration et ceux émis directement par l'occupant qui sont liés à son mode de vie et habitudes (tabagisme, parfums et encens d'intérieur, nettoyage et entretien, manque de ventilation, etc.) [1,6,16]. Les émissions peuvent fluctuer dans le temps et être de durées variables. On peut les classer en fonction du type d'émission, à savoir continue ou discontinue.

Les sources *discontinues* émettent des composés polluants de manière ponctuelle ou périodique tandis que les sources de pollution *continues*, dont les concentrations des émissions décroissent au cours du temps, peuvent émettre pendant des durées allant de quelques jours à quelques mois, voire quelques années [6]. Parmi les sources *continues*, on retrouve les matériaux de construction (produits dérivés du bois, colles et adhésifs) et d'isolation (mousses isolantes à base d'urée-formol), les produits de décoration (peintures, revêtements textiles, vernis), les équipements électroniques (téléviseurs, ordinateurs, appareils audio-vidéo), entre autres [6]. On retrouve parmi les sources *discontinues* les produits de consommation (nettoyants et produits d'entretien, désodorisants, aérosols, etc.), les réactions de combustion (combustion du bois, de biomasse, de gaz, de fioul, de kérosène, de bougies et d'encens) et les activités des individus (tabagisme, cuisson des aliments, parfums d'intérieurs, etc.) [6]. Les composés émis par ces sources sont principalement des COV, dont les aldéhydes (*n*-hexanal, *n*-pentanal, etc.), le formaldéhyde (polluant cible de l'air intérieur) et les BTEXS (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, (o-m-p)-Xylènes, et Styrène) classés CMR (cancérogène, mutagène ou toxique pour la reproduction), et des composés inorganiques, comme les oxydes d'azote et de soufre.

La pollution de l'air intérieur est notamment responsable de pathologies respiratoires, telles que l'asthme et les allergies [3,6]. Les problèmes de santé qu'elle engendre ont des répercussions économiques importantes. En 2013, une étude de l'Anses (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) et du CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment) estime le coût socio-économique annuel de la pollution de l'air intérieur pour la collectivité à 19 milliards d'euros [17].

Ce projet de thèse consiste à étudier des revêtements photocatalytiques pour l'abattement des oxydes d'azote (NOx) de l'air intérieur. Les deux paragraphes suivants s'intéresseront donc de manière plus détaillée à cette famille de polluants, leurs effets sur la santé et l'environnement ainsi que les procédés existants pour diminuer leur concentration dans l'air.

1.1.1.3 Les oxydes d'azote : sources d'émissions et effets sur l'environnement et la santé

Les oxydes d'azote sont constitués de l'ensemble des espèces chimiques dans lesquelles l'azote est lié à au moins un atome d'oxygène et dont le nombre d'oxydation est au moins égal à 2. La famille des oxydes d'azote comprend le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO₂), le protoxyde d'azote (N₂O), le tétraoxyde de diazote (N₂O₄) et le trioxyde d'azote (N₂O₃), qui sont tous des *gaz inorganiques*. Les composés les plus étudiés dans cette famille, et considérés comme les principaux polluants, sont le NO qui se transforme rapidement en NO₂ et le NO₂ lui-même, composé le plus stable et le plus présent dans l'atmosphère. On se réfère à eux sous l'appellation générale d'oxydes d'azote (NO_x) [18]. Dans une plus faible mesure, le protoxyde d'azote N₂O est aussi considéré comme un polluant car il agit comme un gaz à effet de serre et comme destructeur de la couche d'ozone. Une fois émis, les NO_x sont dispersés plus ou moins efficacement dans l'air en fonction des conditions météorologiques (vent, humidité, hauteur de la couche de mélange, changements thermiques, etc. Leurs concentrations se situent dans la gamme des parties par milliard (ppb ou µg/m³). Le NO₂ est quarante fois plus toxique que le monoxyde de carbone (CO) et quatre fois plus toxique que le NO [19]. Les effets de ces deux gaz sur l'environnement et la santé sont considérables, ce qui explique l'importance accordée pour réduire les sources d'émissions et la recherche de méthodes de réduction de leur concentration dans l'air [19].

Le NO et le NO₂ sont émis lors de phénomènes de combustion. Ces composés sont le résultat de l'oxydation de l'azote de l'air par combustion de carburant (NO_x combustibles), de la combinaison chimique de l'azote de l'air avec des radicaux hydrocarbonés (ex : ·CH et ·CH₂) qui se recombinent avec l'oxygène de l'air (NO_x précoces). Ils peuvent aussi être formés par combinaison chimique de l'oxygène et de l'azote de l'air lors d'une combustion à très haute température (NO_x thermiques) [18,19].

Les sources principales d'émissions sont à 77% d'origine anthropique contre 23% d'origine biogénique [20], due majoritairement de la décomposition bactérienne dans le sol avec des émissions prédominantes en NO. On retrouve parmi les sources anthropiques, le trafic routier (37% des émissions en Europe) [10] et les installations de combustion industrielles, comme les centrales électriques à charbon, les incinérateurs d'ordures, etc. Les NO_x se retrouvent également à l'intérieur des locaux où fonctionnent des appareils au gaz (gazinières, chauffe-eau, etc.) ou lors de la cuisson des aliments au gaz avec des taux d'émissions pouvant aller jusqu'à 752 µg/m³ (soit 400 ppb) [6]. Le NO₂ peut aussi se retrouver dans l'habitat par infiltration de l'air extérieur pollué, notamment en zone urbaine, et par le tabagisme [18,21].

Les NO_x jouent un rôle très important dans les réactions physico-chimiques dans l'air entraînant une pollution photochimique, la formation d'aérosols secondaires et de brouillards photochimiques (*smog*). Associés aux composés organiques volatils et sous l'effet du rayonnement solaire, les NO_x participent à l'appauvrissement de l'ozone stratosphérique en partie responsable du réchauffement climatique. En présence d'eau et de composés oxydants, le NO et le NO₂ se transforment en acides (HNO₃ nitrique et HNO₂ nitreux). Le smog, générateur d'ozone O₃, et les pluies acides peuvent avoir des effets directs, en milieu urbain, sur le patrimoine architectural. Les NO_x contribuent aux phénomènes des pluies acides et, de ce fait, à l'acidification et à l'eutrophisation des milieux aquatiques [18].

Le NO n'est pas considéré comme toxique aux concentrations dans l'air ambiant pour l'homme ce qui explique qu'aucune valeur limite d'exposition à long terme soit aujourd'hui prescrite, à l'inverse du NO₂. Cependant, le NO a la capacité de s'oxyder à l'air ambiant pour former du NO₂, ce qui explique l'intérêt et le contrôle régulier des concentrations émises en NO. A fortes concentrations, le NO est irritant pour les bronches et réduit le pouvoir oxygénateur du sang [21]. Le NO₂ est un gaz jaunâtre, très irritant, qui pénètre dans les ramifications les plus fines des voies respiratoires. Il peut favoriser l'accroissement de la sensibilité des bronches aux infections chez l'enfant et provoquer des difficultés respiratoires ou une hyperréactivité bronchique chez les personnes sensibles.

Des études toxicologiques sur divers animaux montrent des changements au niveau de la structure pulmonaire, du métabolisme pulmonaire et des mécanismes de défense pulmonaire contre les infections pour des organismes exposés pendant 1 à 6 mois à des concentrations de NO₂ de l'ordre de 100 à 500 ppb (190 à 950 µg/m³) [21]. Depuis 2004, l'ANSES a défini une valeur guide en air intérieur (VGAI) en accord avec les valeurs préconisées par l'OMS et l'Union Européenne en 2019. La VGAI du NO₂ à court terme (1 heure) est de 200 µg/m³ (≈ 110 ppb) et celle à long terme (moyenne annuelle) de 40 µg/m³ (≈ 20 ppb) [10,21].

L'évaluation à l'échelle internationale, des niveaux d'exposition au NO₂ dans un environnement intérieur est bien illustrée par H. Salonen *et al.* [20]. L'étude se base sur une lecture étendue de 47 publications scientifiques entre 1986 et 2018, concernant plus de 963 classes dans 354 établissements différents dans le monde. Elle recoupe également les informations de 42 publications scientifiques entre 1991 et 2018 qui concernent 2760 pièces à air échantillonné dans 2032 bâtiments de bureaux. Il est important de souligner que diverses méthodes de mesures ont été utilisées dans les publications et que de nombreux paramètres influent sur la qualité de l'air (zone géographique, saison de l'année, habitude des individus, température des salles, etc.). Il est montré que la concentration médiane en NO₂ dans l'air intérieur de salles de classes est de 26,1 µg/m³ avec une disparité importante en fonction de la ville et de la saison allant de 6,0 µg/m³ (in Uppsala, Suède, printemps/été) à 68,5 µg/m³ (Santiago, Chili, hiver). Malgré cette valeur inférieure à la limite d'exposition moyenne annuelle (40 µg/m³), des valeurs supérieures variant de 40 à 262 µg/m³ ont été reportées dans les salles de divers établissements. Les salles les plus polluées, comme les salles de travaux pratiques, n'ont pas été prises en compte dans l'étude à cause de l'utilisation de composés chimiques émissifs en NO₂ et de sources de combustion, comme les becs Bunsen.

La pollution en NO₂ provient aussi de l'infiltration de l'air extérieur. Ainsi, pour les écoles proches d'autoroutes ou de sites industriels des valeurs moyennes entre 12,9 et de 32,1 µg/m³ ont été mesurées. Des variations de concentrations de 17,6 à 113 µg/m³ et de 13 à 55 µg/m³ ont été reportées pour les établissements urbains et les écoles en périphérie des zones urbaines respectivement. Elles sont sensiblement plus élevées que celle recensées pour les écoles en zones rurales et faiblement exposées au trafic routier, qui varient entre 6,3 et 13,9 µg/m³. Dans les bureaux, la concentration médiane calculée est de 22,7 µg/m³ avec une disparité allant de 3,4 µg/m³ (Athènes, Grèce, hiver) à 56,4 µg/m³ (Kocaeli, Turquie, hiver). Cependant, la valeur médiane dans les bureaux de six pays européens est inférieure à la valeur réglementaire de 40 µg/m³ [20]. Des mesures ont aussi été réalisées dans l'air à l'intérieur des véhicules et ont donné des concentrations six fois supérieures à celle de l'extérieur, ce qui correspondrait à 30% de l'exposition journalière en NO₂ pour un adulte [22].

1.1.1.4 Généralités sur les procédés existant pour le traitement des NOx

La réduction par réaction sélective non catalytique (RSNC)

Ce procédé destructif permet le traitement des NOx en les convertissant en diazote (N₂) et en H₂O par une réaction chimique non catalytique. Pour effectuer cette réduction, les NOx réagissent d'abord avec un agent réducteur, le plus souvent l'ammoniac ou l'urée (l'hydrolyse donne de l'ammoniac). L'ammoniac sera ainsi mené à réagir avec les NOx à des températures de 850 à 1100°C. Le procédé de RSNC est peu encombrant, facile à mettre en place et à entretenir. Toutefois, l'efficacité de la réduction atteinte est modérée et est valable pour les cas où les émissions de NOx sont faibles. De plus, les coûts de maintenance et la température élevées fait que cette technologie n'est utilisée que pour des petits systèmes de production de NOx (ex : chauffe-eau industriel) [18,23]. Les performances de dénitrification de la technologie RSNC sont généralement moins élevées que celles de la technologie RCS (décrite ci-après), mais les avantages qu'elle possède, comme un coût d'investissement plus faible, l'absence d'empoisonnement du catalyseur, le faible encombrement et colmatage du réacteur, en font une technologie encore utilisée.

Réduction par réaction chimique catalytique sélective (RCS)

Cette technique repose sur la technique RSNC, mais un catalyseur est rajouté et mis en place pendant le processus pour réduire les NOx de manière sélective. Le fait que la réaction se fasse sur la surface du catalyseur (catalyse hétérogène) rend possible un abaissement de la température nécessaire à la réaction entre 250 et 450 °C, et permet l'utilisation de cette technologie à plus grande échelle. Cette température dépend du catalyseur et de l'agent réducteur utilisé. L'utilisation d'ammoniac liquéfié est l'option la plus économique, cependant sa manipulation est réglementée. Une proportion optimale doit être fixée, en plus de tous les paramètres liés à la catalyse, pour obtenir le meilleur abattement de NOx. La chimie catalytique sélective est la technique au rendement d'abattement de NOx le plus élevé parmi les procédés existants. Des essais sur les NOx émis par des pots d'échappement avec un catalyseur composé d'oxyde de vanadium (V₂O₅) et d'oxyde de tungstène (WO₃) ont montré une efficacité d'environ 90 % pour des gaz d'échappement entre 200 et 500°C, soit la température de fonctionnement du catalyseur [18]. Ces deux technologies présentent un inconvénient à savoir la génération d'émissions de NH₃, de l'ordre de quelques mg/m³ [18].

Absorption par voie liquide

Ce procédé de *transfert-récupératifs* consiste en l'absorption des NOx par une réaction chimique en phase liquide utilisant, généralement, de l'acide sulfurique. Celui-ci réagit avec les NOx et forme l'acide nitrosylsulfurique (HSO₄NO), qui reste dans la phase liquide sous forte pression (2 bars) et basse température (35 °C). La solution est ensuite séparée sous forme d'acide nitrique et d'acide sulfurique, qui peut ensuite être réutilisé dans le processus. L'inconvénient principal de cette méthode est la manipulation de réactifs chimiques corrosifs et dangereux. De plus, les efficacités obtenues ne sont pas élevées et elle requiert de l'espace, c'est pourquoi la technique est recommandable pour de faibles charges (mg/m³) de NOx [23].

La photocatalyse

La photocatalyse peut être utilisée dans des milieux peu concentrés et multi-polluants, à faibles et moyens débits qui permet de traiter des polluants de nature diverses (inorganiques, organiques, microbiologiques) en milieu aqueux et gazeux [16,24,25]. La photocatalyse est un procédé passif offrant une dépollution facilement applicable sous forme de revêtement [24,26,27]. Ces revêtements possèdent également des propriétés autonettoyante, antifongiques, anti-odorantes et antibactériennes avérées [16]. Elle présente plusieurs avantages pour le traitement de polluants comparée aux autres méthodes exposées ci-dessus.

La dépollution par photocatalyse se produit par irradiation d'un photocatalyseur, à température ambiante et pression atmosphérique. Les agents oxydants (oxygène et eau de l'air) sont disponibles en grande quantité et, dans ces conditions, s'adsorbent naturellement en surface du matériau [18,26,28]. Ce procédé d'oxydation avancé permet la minéralisation totale du NO et du NO₂ en HNO₃ [16,24–26,29,30]. Cependant en fonction du photocatalyseur et des conditions expérimentales utilisées la réaction peut produire une quantité non négligeable NO₂ [31,32]. La réaction de minéralisation du NO₂ est moins étudiée dans la littérature. Les études rendent compte d'une minéralisation du NO₂ en NO₃⁻ [30,33–35], mais signalent aussi la production de NO ainsi que d'autres produits secondaires comme l'acide nitreux (HONO) et les peroxyde d'azote (N₂O) [36–39] dangereux pour l'homme et l'environnement [37]. La production des gaz dépend fortement de l'humidité relative [34,37], la présence d'oxygène dans le gaz [36,37], du support sur lequel est déposé le produit photocatalytique [34] et de l'intensité de l'irradiation UV [35]. Un contrôle des paramètres expérimentaux est donc crucial pour obtenir un photocatalyseur efficace pour assainir l'air des NOx.

De plus, deux contraintes techniques majeures limitent aujourd'hui l'application de cette technologie de dépollution sous forme de revêtement dans un environnement intérieur. Tout d'abord, l'efficacité du processus de dépollution photocatalytique est fortement dépendant de l'énergie lumineuse reçue et il est généralement située dans l'UV-A [37,40]. L'autre contrainte majeure provient de la capacité intrinsèque du semi-conducteur à générer et conserver pendant suffisamment longtemps les charges électroniques (excitons (e^-h^+)) photogénérés, afin qu'ils puissent réagir avec l'oxygène et eau de l'air adsorbés sur le photocatalyseur pour former les espèces oxydantes (radicaux oxydants).

De nombreux efforts sont donc mis en place aujourd'hui pour lever ces deux verrous. Le photocatalyseur idéal devra avoir une efficacité et une sélectivité de minéralisation élevée, être actif sous irradiation visible tout en étant performant sous des intensités lumineuses rencontrées en intérieur.

Afin de mieux comprendre et améliorer la dépollution de l'air par ce procédé le principe de la photocatalyse, les divers facteurs expérimentaux influençant le procédé et les photocatalyseurs utilisés seront décrits plus en détail dans les parties suivantes. Les mécanismes de la réaction de minéralisation détaillée des NOx sont présentés plus loin dans la partie 4.1.2 de ce chapitre.

1.2 La photocatalyse

1.2.1 Définitions et mécanismes photocatalytiques

1.2.1.1 Définitions

Le terme « photocatalyse » se réfère plus généralement à la photocatalyse hétérogène pour laquelle le catalyseur est un semi-conducteur. Pour une particule solide, c'est-à-dire un cluster composé de plusieurs atomes, on peut considérer que les niveaux discrets d'énergie de chaque atome se superposent pour former des bandes d'énergie. En physique quantique des solides, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci.

La théorie des bandes permet de classer les matériaux en tant que conducteurs, semi-conducteurs ou isolants [24,25]. Sous irradiation, ces semi-conducteurs sont capables de générer une séparation des charges internes au sein du matériau. Ces charges, aux potentiels d'oxydoréduction élevés, peuvent engendrer de nombreuses réactions d'oxydoréduction si elles rencontrent des espèces chimiques adsorbées en surface du matériau [25]. Le phénomène de photocatalyse comporte, dans un premier temps, l'absorption de photons de lumière après irradiation, comme illustré sur la Figure I-4.

L'adsorption se produit lorsque l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie du gap, notée E_g , caractéristique d'un semi-conducteur. Ce gap représente la différence d'énergie entre la bande de valence BV (la dernière bande totalement ou partiellement occupée par des électrons dans la théorie des bandes) et la bande de conduction BC (la première bande non occupée par des électrons). Cette absorption d'énergie entraîne le passage « d'électrons e^- » de la BV vers la BC en créant des lacunes électroniques, communément appelées « trous h^+ » dans la BV. La séparation de charge créée au sein d'un semi-conducteur est appelée paire électron-trou (e^-h^+) ou exciton, cette séparation et la création est de l'ordre de la femtoseconde (10^{-15} s) [41].

Les trous diffusent alors dans la BV et les électrons dans la BC jusqu'à la surface du matériau [24,25,41,42]. L'efficacité photocatalytique dépend du nombre et du temps de vie des porteurs de charges, des vitesses d'adsorption/désorption des composés en surface, des vitesses des réactions redox mises en jeu et de la régénération des sites actifs en surface du catalyseur [41–43].

1.2.1.2 Mécanismes et réactions photocatalytiques

La Figure I-3 met en scène les différents processus et réactions se produisant au sein d'un semi-conducteur après la formation d'un exciton (e^-h^+). La somme des différents processus est appelée rendement quantique (ζ) de la particule semi-conductrice et est défini comme le nombre de charges générées effectives divisé par le flux de photons. Ce rendement caractérise l'efficacité photocatalytique d'un matériau.

Les charges formées peuvent se recombiner, soit directement, soit indirectement, par des processus radiatifs ou non, sans donner lieu à une réaction chimique. Cette recombinaison est fortement dépendante de la présence de défauts qui agissent comme sites actifs de recombinaison. Après rencontre (recombinaison), une compensation totale des charges se produit et la charge photogénérées disparaît.

Les recombinaisons de charges correspondent à une diminution de la densité des excitons (e^-h^+) (par unité de volume) et une diminution de la densité des séparations de charges générées (par unité de volume). Le temps caractéristique des recombinaisons est de l'ordre de la picoseconde (10^{-12} s) à la nanoseconde (10^{-9} s) [25,41,44].

D'une part la recombinaison indirecte ou de surface (cf. Figure I-3) se produit lorsque le porteur de charge migre jusqu'à la surface du semi-conducteur pour y retrouver un porteur de charge de signe opposé. Le plus souvent les recombinaisons se réalisent sur des défauts structuraux de surface ou des lacunes en surface du matériau. D'autre part, la recombinaison directe ou de volume (cf. Figure I-3) se produit au cœur du semi-conducteur et est favorisée par une mauvaise cristallinité et par la présence de lacunes électroniques et de défauts internes au sein du matériau.

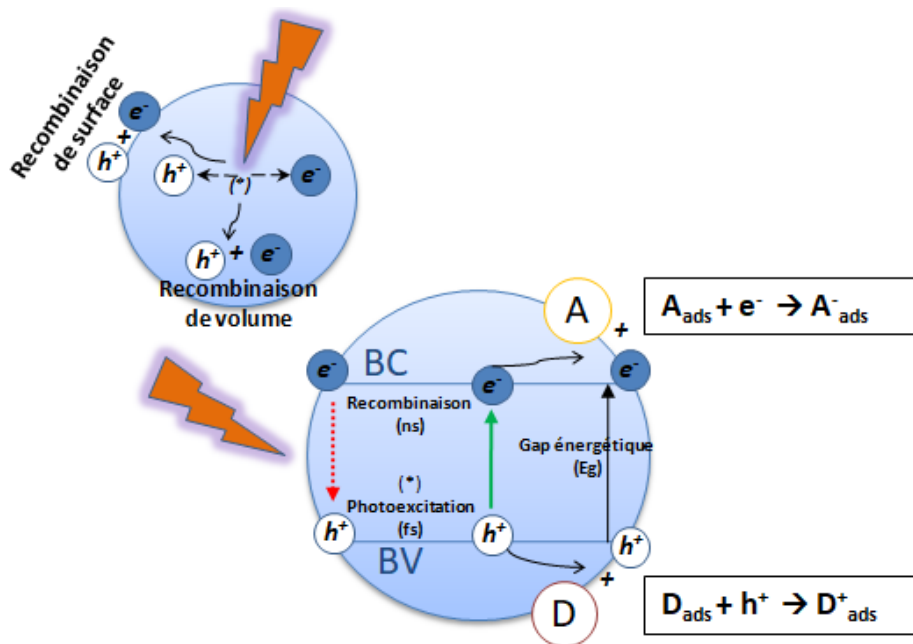


Figure I-3 : Schéma représentant la formation d'une paire électron-trou au sein d'un semi-conducteur sous irradiation, les réactions de recombinaison et la réaction des charges photogénérées avec l'accepteur (A) et le donneur (D) d'électrons adsorbés en surface du semi-conducteur

En revanche, si les charges photogénérées persistent, elles vont conduire à la formation de sites chargés (Ti^{3+} et O dans le cas du TiO_2). Les charges vont alors migrer jusqu'en surface pour initier des réactions de transfert électronique avec les composés adsorbés en surface du matériau et des réactions d'oxydoréduction s'y produisent. Thermodynamiquement, la réaction redox aura lieu dans des conditions expérimentales données (température, solvant, pH, concentration en réactifs) à des potentiels standards redox situés entre les niveaux d'énergie de la BC (E_{BC}) et l'énergie de la BV (E_{BV}).

Les réactions oxydantes auront lieu à des potentiels inférieurs à E_{BV} ($E_{ox} < E_{BV}$), tandis que les réactions réductrices auront lieu à des potentiels supérieurs à E_{BC} ($E_{red} > E_{BC}$). La réaction entre la charge et le composé chimique adsorbé conduit alors à la formation d'espèces radicalaires [25,44].

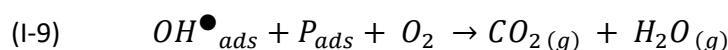
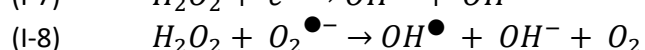
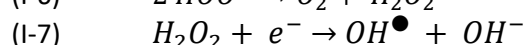
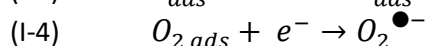
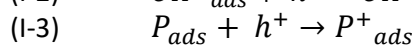
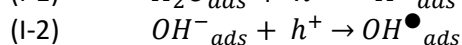
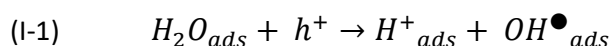
Les électrons réagiront avec un accepteur (A) et les trous avec un donneur d'électron (D) adsorbés à la surface (cf. Figure I-3). Dans le cas de la photocatalyse pour la dépollution de l'air, le dioxygène et l'eau (humidité de l'air) sont respectivement l'accepteur d'électrons (O_2) et le donneur d'électrons (H_2O).

L'interaction des électrons et des trous formés avec O_2 ($E^{\circ}_{O_2/O_2^{\bullet-}} = -0,28V$ vs NHE pH = 0) [26] et H_2O ($E^{\circ}_{OH^{\bullet}+H^+/H_2O} = 2,72V$ vs NHE pH = 0) [26] aboutit à la formation de radicaux. Les radicaux sont des espèces chimiques possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur leurs couches externes. La présence d'un électron célibataire confère aux radicaux une grande instabilité qui est à l'origine d'une forte réactivité. On retrouve parmi les radicaux hydroperoxyde (HOO^{\bullet}), hydroxyle (OH^{\bullet}), superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) et l'oxygène singulet (1O_2) [45].

Les différentes réactions redox possibles après formation de paires (e^-h^+) dans des conditions d'air intérieur (O_2 et humidité) sont expliquées par les équations (I-1) à (I-9). Les trous (h^+) photogénérés vont pouvoir oxyder l'eau adsorbée en surface de l'OSC pour donner le radical hydroxyle (OH^{\bullet}) (Eq. I-1)). Ce radical réagit 10^6 à 10^{12} fois plus vite que l'ozone (O_3), agent amplement connu pour ses propriétés oxydantes, mettant ainsi en évidence le grand potentiel oxydant de la photocatalyse [26].

Les h^+ vont aussi pouvoir réagir avec les hydroxyles de surface (OH) pour donner le radical OH^{\bullet} (Eq. I-2). Enfin, les composés organiques ou les polluants (P) adsorbés sur le semi-conducteur qui ont un potentiel standard d'oxydoréduction supérieur à E_{BV} peuvent se comporter en donneurs d'électrons, ce qui conduit généralement à la formation du radical cation $P^{\bullet+}$ (Eq. I-3). Ce dernier est susceptible de réagir ensuite avec H_2O , $O_2^{\bullet-}$ et O_2 , voire de se déprotoner s'il est très acide [42,43].

D'un autre côté, le dioxygène est réduit par les électrons en anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) (Eq. I-4). En présence de protons H^+ (donc en fonction du pH), une réaction entre $O_2^{\bullet-}$ et H^+ formera le radical hydroperoxyde (HOO^{\bullet}) (Eq. I-5), qui lui-même réagira avec un autre radical hydroperoxyde pour former du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (Eq. I-6). Le H_2O_2 pourra enfin réagir avec un e^- ou avec $O_2^{\bullet-}$ pour redonner, respectivement, OH^- et OH^{\bullet} (Eq. I-7), ou OH^{\bullet} , OH^- et O_2 (Eq. I-8). La réaction de minéralisation à proprement dite et généralement répertoriée correspond à l'équation (Eq. I-9) avec OH^{\bullet} comme principal agent oxydant [25,26,29,41]. Toutefois les radicaux $O_2^{\bullet-}$ sont également impliqués dans la réaction de minéralisation de certains polluants comme le NO par exemple [46].



1.2.2 Facteurs expérimentaux et environnementaux influençant le processus de photocatalyse en phase gaz

1.2.2.1 Concentration, nature du polluant et composition de l'air

L'air d'intérieur présente de nombreux polluants chimiques (COV, NO_x, SO_x, H₂S, etc.) à des concentrations souvent très variées (de la dizaine de ppb à une ppm) et d'autres gaz, comme l'eau ou le CO₂, à des concentrations très élevées (plusieurs milliers de ppm) [47,48]. Le mélange des gaz et leurs concentrations sont donc des paramètres à considérer [49]. La nature du polluant est également un paramètre important.

D'après les travaux de A.H. Mamaghani *et al.* [47] et de Hodgson *et al.* [50], l'abattement des COV par le TiO₂ serait plus efficace en fonction du type de composé : alcools et éthers de glycol > aldéhydes, cétones et terpènes > hydrocarbures aromatiques > alcanes > hydrocarbures aliphatiques halogénés. Ce classement semble dépendre de l'affinité d'adsorption du composé à la surface du TiO₂ [51]. L'augmentation de la concentration augmente la cinétique réactionnelle. Cependant, elle peut aussi diminuer l'abattement par blocage des sites actifs ou par empoisonnement du catalyseur [47,52]. La réaction de photocatalyse étant un processus multi-étapes, l'effet de compétition en surface augmente le nombre de sous-produits et diminue le rendement de dépollution par minéralisation [47].

1.2.2.2 Débit du mélange gazeux

L'adsorption en surface du semi-conducteur des composés chimiques dépend grandement du temps de contact entre les polluants et la surface. Ce temps est inversement proportionnel à la vitesse de l'air qui parcourt la surface. Ainsi, pour une faible vitesse, le temps de contact sera maximisé et l'adsorption favorisée. Au contraire, à grande vitesse, c'est la désorption des produits qui sera favorisée par une augmentation du transfert de masse des composés entre les deux phases (solide et gaz). Dans un milieu dispersé comme l'air, le temps de contact entre sous-produits et sites actifs est un des facteurs principaux influençant l'activité photocatalytique [50,52,53]. La diminution de ce temps entraîne une augmentation de la génération de sous-produits réactionnels et donc empêche une minéralisation totale. C'est pourquoi, pour un réacteur à volume et à forme donnés, le débit d'air devra être optimisé afin d'assurer une bonne réactivité et une bonne désorption des produits de réaction. L'influence de la vitesse de l'air sur l'efficacité d'oxydation photocatalytique peut varier en fonction de la concentration en polluants, de l'intensité lumineuse et des propriétés d'adsorption du photocatalyseur et du support [47,49,52].

1.2.2.3 Masse de photocatalyseur

L'augmentation de la masse de photocatalyseur déposée sous forme de revêtement sur le support accroît le nombre de sites de surface et, par conséquent, augmentera la cinétique réactionnelle, le rendement quantique et le nombre de sites d'adsorption. Cependant, à partir d'une valeur seuil, ce paramètre n'aura plus d'influence et pourra même dans certains cas diminuer l'activité [24,50,52]. Si la surface est surchargée en catalyseur, les effets de recouvrement et d'agglomération des particules diminueront la pénétration des photons et la quantité de sites disponibles en surface. Un optimum de la masse déposée devra donc être établi en fonction du support afin d'éviter une surcharge inutile en catalyseur et d'assurer une absorption efficace des photons de lumière reçus [49,52].

1.2.2.4 Température et pression

La réaction photocatalytique ne nécessite que l'irradiation du photocatalyseur pour être activée à température ambiante, dont l'optimum se situe entre 20°C et 80°C. Les mécanismes d'adsorption, qui dépendent de la température, diminuent l'activité photocatalytique au-delà de 80°C et en dessous de 0°C [49]. Généralement en catalyse hétérogène, la pression est également un facteur important puisqu'elle affecte le rendement des réactions de surface par adsorption décrites par les équations de Langmuir-Hinshelwood. Toutefois, d'après la littérature, la photocatalyse dans l'air à pression atmosphérique (1013,25 hPa) présente très peu de changement de pression lors de son fonctionnement, et son influence n'est importante que pour des réacteurs à faible volume. Pour une application sous forme de revêtement à échelle réelle ce facteur est négligeable et la pression est considérée comme étant constante [49].

1.2.2.5 Humidité relative

La présence d'eau en surface s'avère essentielle pour la régénération des groupements hydroxyles de surface (OH) mais aussi pour la formation de radicaux hydroxyle (OH^{*}) mis en jeu dans la réaction d'oxydation. L'eau agit comme un donneur d'électrons, elle permet d'augmenter la séparation et la pérennité des excitons en attrapant les trous photogénérés. Sa présence s'avère donc nécessaire pour la dépollution de certains polluants comme le toluène ou le formaldéhyde [47,49]. L'humidité relative (HR%) influence aussi la capacité d'adsorption-désorption des polluants en formant une barrière physique en surface des oxydes.

Goodman *et al.* [54] ont calculé par étude infrarouge le recouvrement de la surface du TiO₂ P25[®] en fonction de l'humidité relative. D'après leurs résultats, une monocouche d'eau se forme pour HR=11% et une bicouche pour HR=57%. Les liaisons hydrogène formées entre H₂O et TiO₂ augmentent donc la distance entre les polluants et la surface. L'adsorption des polluants est principalement régie par des interactions de type Van der Waals. Leur intensité varie avec l'inverse de la distance à la puissance 6 et sera donc grandement affectée par cette séparation qui empêchera l'adsorption des polluants sur le photocatalyseur, diminuant ainsi son activité. L'influence de cet effet dépend du type de polluant, du photocatalyseur et du support [49,52].

1.2.2.6 Intensité lumineuse

La photocatalyse dépend fortement du flux de photons et croît avec l'augmentation de l'irradiance lumineuse reçue [49,52]. Cependant, une intensité lumineuse trop importante aura des effets néfastes sur l'activité photocatalytique. L'intensité lumineuse appliquée doit être corrélée au type de polluant, à la concentration en réactifs (polluants, O₂ et H₂O) et au temps de résidence des polluants. Pour un temps de résidence adapté et suffisamment long, une faible concentration en réactifs et une trop forte irradiance produira une baisse du rendement quantique par amplification des réactions de recombinaison au sein de l'OSC, les charges produites ayant tendance à réagir entre elles plutôt qu'avec les espèces chimiques adsorbés.

Au contraire, pour une forte concentration en réactifs et sous irradiance modérée, les réactions redox en surface seront privilégiées aux réactions de recombinaison [52]. Enfin, une trop forte irradiance située dans l'ultraviolet (UV-A et UV-B) peut favoriser la polymérisation des radicaux des COV ayant réagi en surface du photocatalyseur produisant sa désactivation [55].

Un échauffement excessif de la surface peut également se produire, notamment dans le cas d'une irradiation par laser [56]. L'intensité lumineuse utilisée doit donc être soigneusement choisie afin d'éviter la diminution du rendement quantique, une désactivation du photocatalyseur et une consommation d'énergie inutile.

1.2.2.7 *Application et support accueillant le revêtement photocatalytique*

Le support accueillant l'OSC est aussi un paramètre important en photocatalyse et plus encore lorsque le polluant est un gaz. Les propriétés physiques (porosité, rugosité de surface) et chimiques (environnement chimique en surface, pH) du support sont les paramètres les plus influents [57]. La nature chimique du gaz et son affinité chimique pour le support et l'oxyde influera aussi sur l'activité. Pour les NO_x, des effets importants sur l'activité et la sélectivité photocatalytique en fonction de la nature et de la mise en œuvre du support ont été rapportés [24,24,57–60]. L'application de revêtements photocatalytiques sur une surface lisse (ex : verre) offre des abattements photocatalytiques similaires sur de courtes durées mais une désactivation plus rapide en comparaison avec un support poreux, comme le ciment [61], le mortier [58] ou les zéolites [57].

La sélectivité lors de la réaction de minéralisation du NO est aussi grandement influencée par le support. L'émission de NO₂ lors de l'abattement du NO peut ainsi être supprimée avec des supports poreux [57]. Elle est au contraire exaltée avec des surfaces lisses (ex : verre, surfaces peintes) ne pouvant pas stocker par adsorption le NO₂ généré [24].

La nature chimique et le pH de surface du support sont aussi à prendre en compte. La mise à disposition de groupements OH et un pH basique (pH > 10) de surface, comme pour le mortier, favorisera la réaction photocatalytique oxydative, l'adsorption des ions nitrites (NO₂⁻) et nitrates (NO₃⁻) en surface et l'oxydation des nitrites en nitrates [57,62,63].

En effet, le dioxyde d'azote peut se dissoudre aisément en milieu basique et se transformer en composés ioniques (nitrites et nitrates). Cette réaction est favorisée lorsque des pâtes de ciment hydratées, composées majoritairement d'hydrates fortement alcalins de type C-S-H (CaO)_x(SiO₄)_y(H₂O)_z avec $0,6 < x/y < 2$ et $1 < z < 4$ et les Ca(OH)₂ sont exposés au NO₂ [64]. Le gaz se dissout alors au sein de l'eau interstitielle présente dans les pores du mortier et sur les monocouches moléculaires d'eau en surface. Au contraire, les composés anhydres (x CaO·SiO₂ (x = 2 ou 3), 3 CaO·Al₂O₃ et 4 CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃) ainsi que les pâtes de ciment après carbonatation (CaCO₃) adsorbent beaucoup moins de NO₂ [64].

Les nitrates (NO₃⁻) et nitrites (NO₂⁻) qui peuvent être élués du substrat à l'eau, peuvent ensuite être analysés par chromatographie ionique (HPIC) comme décrit dans la norme ISO 17168-1:2018 [65].

La concentration en nitrites mesurée sur un support verre, mortier et ciment montrent une présence plus conséquente d'ions nitrates (> 90%) [59,66,67]. Les analyses ont permis de montrer que la quantité d'ions NO₃⁻ et NO₂⁻ mesurés correspond à la quasi-totalité du NO photo-oxydés [24,59,62,66,67]. Le bilan azoté n'est pas totalement vérifié, une différence (< 10%) qui s'explique par les incertitudes cumulées des manipulations et des appareils. Une fraction de cette perte pourrait également provenir de la formation d'acide nitreux (HNO₂) et acide nitrique (HNO₃) gazeux en faibles proportions.

1.2.3 Techniques d'amélioration des propriétés photocatalytiques des OSC

1.2.3.1 Mise en forme des OSC

Les photocatalyseurs les plus utilisés aujourd'hui sont les oxydes métalliques semi-conducteurs (OSC) (TiO_2 , ZnO , WO_3 etc.). Ces oxydes possèdent un gap relativement élevé à température ambiante et à pH neutre ($2,5 \text{ eV} < E_g < 3,5 \text{ eV}$). Ils ont été largement étudiés ces dernières années du fait de leur capacité à générer des paires électrons-trous sous irradiation UV. Ces charges possèdent des potentiels d'oxydoréduction suffisamment élevés pour former des espèces radicalaires oxydantes (OH^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$) qui sont adaptées à la minéralisation totale des polluants [53].

La plupart de ces semi-conducteurs utilisés en photocatalyse oxydante sont dits intrinsèques de type-n, c'est-à-dire qu'ils présentent des propriétés de conductivité de type-n (négatif) dues à la présence naturelle de défauts lacunaires en oxygène et donc d'une charge globale négative, ce qui se traduit par une densité en électrons et une mobilité des électrons élevées au sein du matériau. Les semi-conducteurs sont souvent de taille nanométrique, taille adaptée à la formation et la diffusion efficace des excitons et qui permet d'augmenter considérablement la surface spécifique et la réactivité des OSC [53].

À l'échelle nano, du fait du confinement quantique, le gap énergétique de certains oxydes semi-conducteurs croît lorsque la taille de la particule diminue et les valeurs des potentiels d'oxydoréduction associés aux charges photogénérées croît également [53]. Ainsi, la taille et la forme des particules doivent être soigneusement choisies afin que le gap énergétique soit adapté à l'énergie lumineuse appliquée (UV-visible), avec un rendement quantique élevé ainsi que des potentiels d'oxydoréduction adaptés pour minéraliser les polluants [45].

En plus de la taille et de la morphologie, la distribution en taille, la dimension (0D, 1D, 2D, 3D), la composition chimique, la cristallinité, la pureté et les défauts intrinsèques des nano-objets sont autant de paramètres physico-chimiques qui agissent sur la structure électronique et la réactivité de surface du matériau. La modification de forme ou de structure peut être contrôlée par la voie de synthèse et les méthodes de synthèse utilisées (dépôt par laser, dépôt par plasma, réduction de précurseurs métalliques, synthèse sol-gel, synthèse hydro/solvothermale, synthèse en microémulsion, etc.) [26,50,52,53]. Ainsi, des nanoparticules sous diverses formes et structures peuvent être obtenues (sphères, bâtonnets, rubans, étoiles, fleurs, couches minces, tubes, structures poreuses, etc.) [50,68,69].

1.2.3.2 Amélioration des propriétés par modification des OSC

La plupart des OSC possèdent un large gap énergétique (E_g) activable sous irradiation UV (UV-C ($200 \text{ nm} \leq \lambda \leq \text{UV-A}$ (400 nm))), ce qui ne représente que 3 à 4% du spectre solaire total ($\approx 50 \text{ W/m}^2$) [70,71]. Beaucoup de travaux sont aujourd'hui menés afin d'étendre la gamme d'absorption des photocatalyseurs vers de plus grandes longueurs d'ondes, moins énergétiques et situées dans le visible. L'objectif est d'obtenir une réponse dans le domaine UV-visible (320 nm à 800 nm), qui constitue 55% de l'irradiation solaire, et augmenter ainsi l'efficacité dépolluante de la photocatalyse [71] tout en permettant son application en environnement intérieur, sans avoir recours à une source UV supplémentaire. Une activation avec des ampoules de type halogène, fluorescent ou LED (couramment utilisées et peu énergivores) serait alors

possible. Les solutions suivantes sont envisageables afin d'accroître les performances des photocatalyseurs dans le visible (les numérotations correspondent à la Figure I-4) :

1. Induire la formation de niveaux discrets d'énergie juste au-dessus de la bande de valence, de façon à réduire le gap énergétique (dopage type p).
2. Utiliser un semi-conducteur à gap plus faible et potentiels redox adaptés.
3. Induire la formation de niveaux discrets d'énergie juste en-dessous de la bande de conduction, de façon à réduire le gap énergétique (dopage type n).
4. Créer des états d'énergie discriminés activables sous visible dans le band gap.
5. Modifier la surface du photocatalyseur par un autre semi-conducteur à gap plus faible qui sera activé par irradiation et dont les charges seront transférées au photocatalyseur grâce à l'hétérojonction formée par le couplage.

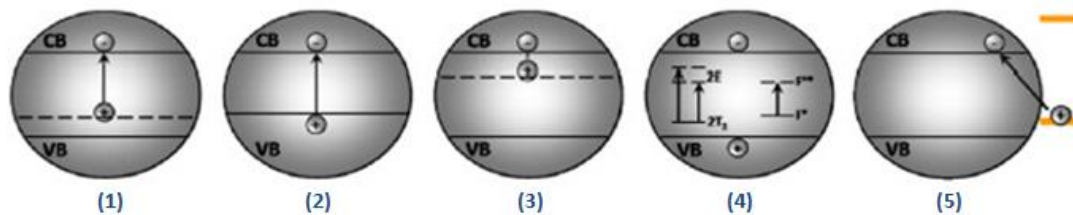


Figure I-4. Les cinq modifications possibles du band gap pour étendre la gamme d'absorption des photocatalyseurs vers les longueurs d'ondes élevées. Les chiffres correspondent aux effets énoncés ci-dessus [70]

Cette variation du band gap est induite par différentes modifications des photocatalyseurs comme :

- Le dopage par un métal ou un non-métal, ou les matériaux composites (oxydes mixtes, matériaux hybrides).
- La modification de la surface et/ou de la morphologie (réduction des défauts de structure composites, sphères creuses, matériaux 3D mésoporeux, etc.).
- Le couplage avec un colorant activable sous lumière visible ou par dépôt en surface d'un matériau absorbant dans le visible (ex : OSC à plus faible gap, décoration par des métaux nobles) permettant la génération d'excitons et le transfert de charges sous irradiation visible.
- La combinaison de plusieurs de ces effets (ex : co-dopage).

L'intérêt ici est donc de jouer avec ces différents effets afin d'obtenir un matériau activable sous irradiation visible de faible intensité, à surface spécifique élevée, ayant une forte affinité pour les gaz envisagés, et une séparation de charges et rendement quantique accru. Par la suite, les différentes modifications seront décrites de façon plus détaillée.

- **État de surface et surface spécifique**

La valeur de la surface spécifique est directement liée à la taille des particules, la morphologie et à la taille des pores des oxydes métalliques. La surface spécifique est un paramètre clef pour la dégradation des polluants dans l'air (milieu très dispersé qui nécessite donc un grand nombre de sites actifs et de zones de contact). Une surface spécifique accrue fournira davantage de sites d'adsorption, plus de sites hydroxyle (OH^-) en surface et une surface plus exposée au flux de photons permettant ainsi la formation d'un plus grand nombre de paires (e^-h^+) [52].

La présence de micropores (pores dont la taille est inférieure à 2 nm) facilitera la diffusion des excitons vers la surface du photocatalyseur, la distance de parcours en sera plus courte ce qui diminuera le taux de recombinaison des charges de volume. La surface spécifique augmente aussi la faculté du matériau à capter des photons et favorise la diffusion des polluants de petite taille (ex : formaldéhyde) à l'intérieur des pores connectés entre eux, ce qui permet d'augmenter considérablement le temps de contact entre polluant et de l'OSC [52].

La chimie de surface est un paramètre également très important pour la dépollution par photocatalyse. La présence de groupes hydroxyles (OH^-) en surface de l'OSC est fondamentale pour la réaction de dépollution puisque ceux-ci agissent comme des pièges à trous et fournissent les radicaux OH^\bullet . De même, une bonne affinité et une réactivité avec le O_2 permettra la formation du radical O_2^\bullet . Ces réactions permettent une séparation des charges diminuant ainsi les réactions de recombinaison. De plus, il a été démontré, dans le cas du TiO_2 , que les liaisons Ti-OH en surface, les liaisons pontées Ti-OH-Ti et les liaisons hydrogène OH sont fondamentales pour la dégradation photocatalytique des polluants (ex : les liaisons pontées Ti-OH-Ti pour l'oxydation photocatalytique de l'acétone et des aldéhydes) [70,72].

La littérature décrit aussi une amélioration des performances d'abattement de certains polluants et une diminution de la désactivation du catalyseur induite par la présence en surface d'espèces ioniques [73] (ex : Cl^- [55], SO_4^{2-} [29], Na^+ [74]). Ces mécanismes restent cependant encore mal connus et dépendent fortement du type de polluant, de leurs concentrations et de la variété des polluants mis en jeu. La présence de sites acides de type Lewis et/ou de Brønsted en surface exercent une influence sur l'oxydation photocatalytique en fonction de la nature du polluant et de ces propriétés acido-basiques. Ces paramètres influenceront sur les propriétés d'adsorption et moduleront ainsi son interaction avec les différents polluants gazeux [75]. Le support sur lequel sera appliqué le revêtement photocatalytique est également un facteur de grande importance. Il devra posséder une grande surface spécifique, une photostabilité au rayonnement, une structure poreuse permettant une bonne dispersion des OSC et une affinité accrue avec les polluants [70].

- **Les défauts de surface**

Les défauts du matériau jouent un rôle majeur sur l'activité photocatalytique. Ils agissent sur les propriétés d'absorption du rayonnement et celles des composés chimiques en surface de l'oxyde, qui sont différentes de celles du matériau parfait [76]. La présence élevée de lacunes dans le matériau (généralement les lacunes d'oxygène notées $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) aboutit à la formation de niveaux d'énergie intermédiaires dans le gap énergétique. Ces derniers provoquent des réactions photo-induites supplémentaires pouvant donner lieu à la création de paires e^-h^+ pour des longueurs d'onde situées dans le spectre du visible. Yaghoubi *et al.* [77] ont montré que la synthèse du TiO_2 non-dopé en solution à basse température ne possède pas un unique gap énergétique de 3,1 eV mais possède une absorption secondaire, calculée à 2,2 eV, engendrée par les lacunes d'oxygène. D'autre part, il est bien connu que les lacunes peuvent aussi être des centres majeurs de recombinaisons en réagissant avec h^+ et e^- en fonction de la nature de la lacune (ex : $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} + e^- \rightarrow \text{V}_\text{O}^\bullet$ et $\text{V}_\text{Zn}^{2+} + h^+ \rightarrow \text{V}_\text{Zn}^-$) [78]. De plus, sous irradiation, les ions métalliques situés à proximité d'une lacune d'oxygène pourront être réduits et agiront à leur tour comme des pièges à électrons (ex : $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$).

- **Le dopage**

La modification des OSC par dopage consiste à introduire une très faible quantité d'impuretés (<2% atomique) lors de la synthèse. Les éléments étrangers rajoutés dans la maille cristalline vont engendrer des niveaux d'énergie intermédiaires dans le gap énergétique, comme précédemment pour le cas des défauts. Les modifications induites par le dopage changent la structure électronique de l'OSC. Ce changement est reflété par la modification de la valeur énergétique du niveau de Fermi qui se rapproche soit de la bande de conduction, soit de la bande de valence en fonction du dopage (n ou p). Le dopage modifie donc *la densité d'électrons* (concentration d'électrons-trou par unité de volume) de l'OSC. Cela introduit de nouveaux états discrets d'énergie intermédiaires qui diminuent la taille du gap énergétique et qui par conséquent déplace le spectre d'absorption du photocatalyseur de l'UV vers le visible [45].

La modulation du gap énergétique induit une modification des propriétés électriques, magnétiques et optiques de l'OSC et affecte ses propriétés d'absorption lumineuse, de transport de charge, et ses potentiels d'oxydoréduction. Le dopage induit également des modifications structurales jouant sur la morphologie, la cristallinité, la structure cristallographique et la surface spécifique [45,70]. L'efficacité du dopage dépend de la concentration en dopant, du niveau d'énergie du dopant au sein du réseau cristallin, de la configuration électronique du dopant, de sa distribution, et de la température du traitement thermique appliquée lors de la synthèse. On distingue deux types de dopage en fonction de la nature du dopant : le dopage cationique et le dopage anionique.

Le dopage cationique ou les matériaux de seconde génération [45,70]

Ce type de dopage repose sur le remplacement des ions métalliques M^{x+} (Ti^{4+} , Zn^{2+} ou W^{6+}) des OSC par des ions métalliques de métaux de transition (Fe, Cu, Co, Ni, Cr, V, Mn, etc.), de lanthanides (La, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, etc.) ou de métaux alcalins (Li, Na, K).

Le dopage anionique ou les matériaux de troisième génération [45,70]

Le dopage des OSC peut aussi être réalisé par des hétéro-éléments comme les non-métaux (C, N, F, S, B, Cl, Br). Dans ce cas les impuretés vont remplacer certains atomes d'oxygène (O^{2-}) et non les atomes métalliques dans la matrice.

La modification par dopage des photocatalyseurs, si elle est maîtrisée, peut ainsi faciliter la formation et la séparation des électrons ou des trous générés sous lumière visible [25,45,70,79]. Néanmoins, le dopage peut aussi induire des effets antagonistes limitant de ce fait les améliorations en photocatalyse. Tout d'abord, ces ions peuvent se réduire ou s'oxyder, et sont susceptibles de devenir des sites de recombinaison des porteurs de charges photo-induits s'ils sont introduits en trop grand nombre (ex : piège à trou induit par la réduction du lithium en Li^0) [79].

Les ions peuvent bloquer les réactions interfaciales des porteurs de charges tout en modifiant la stabilité thermique de l'OSC [79]. De plus, en diminuant le gap énergétique et en introduisant des bandes d'énergie absorbant dans le visible, une baisse de l'activité photocatalytique peut être engendrée car les charges photogénérées par ces bandes ne possèdent pas le potentiel oxydant et/ou réducteur nécessaire pour la réaction de minéralisation.

Enfin, l'introduction d'impuretés à rayon ionique différent de celui du métal initial peut avoir un effet sur la structure cristalline du OSC obtenu en favorisant la cristallisation d'autres phases qui peuvent s'avérer être moins photoactives (ex : la phase rutile est favorisée par rapport à la phase anatase lors du dosage cationique du TiO_2 (rayon $\text{Ti}^{4+} = 0,064 \text{ nm}$) par des ions Sn^{4+} (rayon = $0,069 \text{ nm}$) [80] [71]. Ces impuretés peuvent aussi influencer la cristallinité et la morphologie des OSC et, par conséquent, la surface spécifique du matériau peut diminuer fortement.

L'amélioration des OSC par dopage est un exercice compliqué qui requiert une optimisation et une étude fine des effets induits afin d'améliorer les propriétés photocatalytiques du matériau de manière efficace [45].

- **Les OSC composites**

L'efficacité photocatalytique peut être grandement améliorée par l'utilisation de matériaux adsorbants nanostructurés couplés au photocatalyseur. Ceux-ci peuvent être de natures différentes : nanostructures de carbone [76,81], structures tridimensionnelles auto-assemblées (MOF) [82] et structures aluminosilicatées naturelles ou de synthèse (zéolithes) [83]. Les structures allotropes de carbone nanométriques (fullerène, nanotubes de carbone (CNTs en anglais), et graphène) présentent des propriétés très intéressantes en photocatalyse grâce à leurs propriétés d'adsorption des polluants gazeux et leur grande surface spécifique ($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$)

Ceci leur confère d'excellentes propriétés d'adsorption, propriété d'autant plus importante que les composés carbonés possèdent une grande affinité pour un grand nombre de composés chimiques polaires et apolaires, comme les NO_x et les COV. De plus, les nanostructures de carbone possèdent un grand nombre de sites de surface, qui peuvent être activés chimiquement (ex : création d'OH, C-O-OH, C-OH de surface supplémentaire par traitement à l'acide), ce qui leur permet d'avoir une grande sélectivité et réactivité de surface vis-à-vis des polluants [45,70].

- **La décoration des OSC par des métaux nobles**

Les nanoparticules métalliques (NP) de métaux, telles que Au, Ag, Cu, de taille allant généralement de 2 à 200 nm, possèdent des effets dits de *plasmon localisé de résonance de surface* (LSPR en anglais) [78,84,85]. L'effet LSPR dépend de la taille et de la forme des NP de l'environnement diélectrique (indice optique), de l'OSC sur lequel elles sont déposées (défauts de structure et lacunes électroniques) ainsi que de leur quantité [86,87].

La petite taille des NP par rapport à la longueur d'onde du rayonnement visible provoque l'oscillation collective de son nuage électronique sous l'effet de l'onde électromagnétique de la lumière, comme schématisé en Figure I-5.a. Le nuage électronique se polarise et une partie du rayonnement est absorbé par la particule. Cette absorption génère des paires électron-trou au sein de la NP, comme illustré en Figure I-5.b, mais également des phonons produisant une élévation très localisée de la température [84,85]. Le dépôt des NP sur un OSC permet de modifier les propriétés optiques du matériau qui absorbera alors dans la gamme spectrale du visible. Cette modification créera également une interface métal-oxyde métallique au sein de laquelle les charges photogénérées pourront être transférées de l'oxyde au métal et inversement.

Le transfert de charges est permis à l'interface entre les deux matériaux par la création d'une différence de potentiel (Φ_{SB}) comme illustré en Figure I-6.b [85] entre la bande de conduction de l'oxyde et le niveau de Fermi (E_F) de la NP. Cette zone est aussi appelée zone de déplétion (*space charge region* en anglais) comme illustré en Figure I-6 (A).

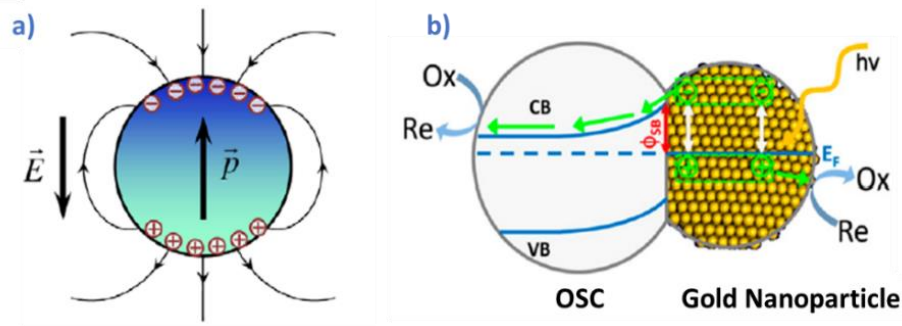


Figure I-5. a) Schéma de la polarisation du nuage électronique d'une NP sphérique sous l'influence d'une onde électromagnétique. b) Génération de charges et transfert vers l'OSC lors de l'irradiation d'une NP d'or [85]

Les NP peuvent être directement déposées en surface des OSC grâce aux propriétés photocatalytiques des matériaux par réduction des sels métalliques (photodéposition ou dépôt par photoréduction) [71]. De nombreuses autres méthodes existent pour déposer les métaux en surface comme le dépôt par imprégnation, par réduction-précipitation, aux ultrasons, par hydrogénolyse, etc. [84–86]. Les transferts de charges aux interfaces sont fortement dépendants de la nature chimique de l'oxyde et du métal, mais aussi de l'état de surface de l'oxyde accueillant les NP.

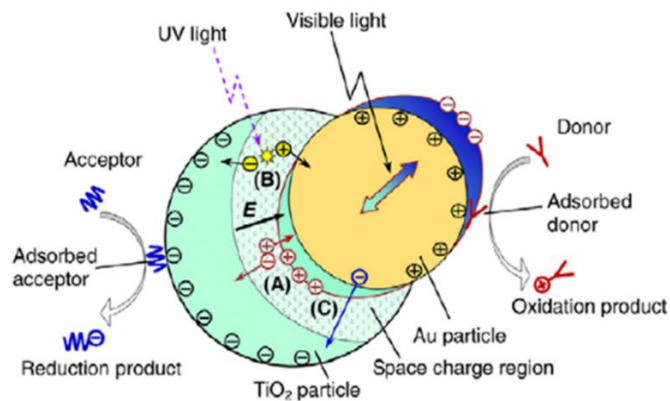


Figure I-6. Schéma représentatif des réactions sous irradiation au sein d'un matériau composite Au-TiO₂ avec (A) la zone de déplétion se formant à l'interface du TiO₂ de type-n et une NP d'or. (B) Création d'une paire e^-h^+ lors de l'irradiation UV du TiO₂ et le transfert des trous vers la NP, et la création d'une paire e^-h^+ lors de l'irradiation visible de la NP d'or et (C) le transfert des électrons vers le TiO₂ [85]

On prendra ici le cas le plus commun en photocatalyse oxydative, à savoir la décoration d'un OSC de type-n. Il est important de le préciser car la nature de la charge transférée dépend de la différence de potentiel Φ_{SB} et donc de la charge globale de l'OSC [85]. Dans le cas illustré sur la Figure I-6, les NP sont soumises à une irradiation visible. Des électrons nommés *électrons chauds* pourront être alors transférés et injectés dans la bande de conduction de l'oxyde, ce qui permettra l'activation des réactions d'oxydation photocatalytique dans le visible (cf. Figure I-6 (C)).

D'autre part, sous irradiation UV, les charges générées par l'OSC, et plus précisément les trous h^+ photogénérés, seront transférés vers les NP (cf. Figure I-6 (B)). Le transfert de charges diminue efficacement les réactions de recombinaison. Les trous accumulés sur les NP peuvent oxyder les molécules d'eau adsorbées en surface [84]. La décoration de l'oxyde par des NP permet ainsi d'augmenter fortement les propriétés photocatalytiques de l'oxyde sous lumière UV, tout en rendant le nouveau matériau actif sous irradiation visible.

- **Les oxydes mixtes**

Les composites de semi-conducteurs représentent un axe d'intérêt majeur pour augmenter l'efficacité de dépollution et accroître les performances de la photocatalyse. Un grand nombre de photocatalyseurs mixtes à jonction hétérogène sont recensés dans la littérature. Des combinaisons binaires, ternaires et même quaternaires d'OSC (V_2O_5 , Fe_2O_3 , CdO , Pb_2O_3 , Bi_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , etc.) ou semi-conducteurs chalcogénures (CdS , ZnS , Ag_2S , $CdSe$, etc.), ont été réalisées [44,70,88]. Le couplage d'OSC de type-n avec des OSC de type-p ou type-n absorbant dans le visible (ex : WO_3 , CdS , Bi_2S_3 , Cu_2O) [70,88,89] permet d'étendre le domaine d'action du composite dans le visible.

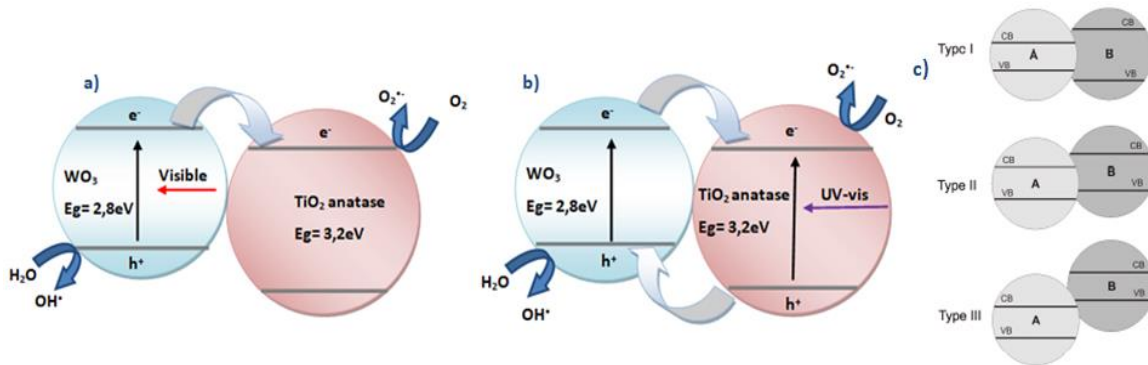


Figure I-7. Schéma représentatif de la combinaison d'oxydes mixtes formant une hétérojonction de type II pour a) oxyde mixte de WO_3 - TiO_2 activé sous lumière visible avec le transfert d'électrons de la BC du WO_3 vers la BC du TiO_2 et b) activé sous UV-visible avec le double transfert des électrons et des trous photogénérés. c) Le schéma représentatif des hétérojonctions I, II et III réalisables par couplage d'oxydes [89]

Il permet également le transfert de charges photogénérées entre les deux semi-conducteurs par création d'une hétérojonction pouvant limiter les phénomènes de recombinaison des paires électron-trou. En fonction des bandes de conduction des OSC trois types d'hétérojonction (I, II et III) (Figure I-7.c) peuvent être distingués. C'est l'hétérojonction de type II qui possède un intérêt en photocatalyse car elle fournit la position de bande idéale entre les deux OSC pour une séparation de charge efficace. Cette séparation est rendue possible par le bon positionnement des bandes énergétiques [89]. Afin d'obtenir ces structures hétérogènes, différentes méthodes de synthèse ont été mises en place. Les plus utilisées sont les méthodes de synthèse par voie chimique, comme la synthèse sol-gel hydrothermale ou solvothermale, sol-gel par dip-coating, par microémulsion, par ultrasons, etc. [45,70,88].

Pour exemple, on prendra le cas de l'oxyde mixte WO_3 - TiO_2 . Sous lumière visible, comme illustré en Figure I-7.a, les électrons photogénérés passent dans la bande de conduction du WO_3 absorbant dans le visible et sont transférés dans la bande de conduction du TiO_2 plus basse en énergie. Il y a moins de recombinaison de charges et les composés donneur ou accepteur

d'électrons peuvent alors réagir en surface du TiO_2 . Sous irradiation UV-visible comme illustré en Figure I-7.b, les deux OSC sont activés. Des électrons et trous sont générés dans les deux OSC, ce qui entraîne un double transfert électronique entre les deux OSC. Les oxydes TiO_2 , le ZnO et le WO_3 ayant été choisis dans ce projet comme candidat potentiels pour obtenir un photocatalyseur efficace pour la dépollution de l'air intérieur.

L'état de l'art de chacun des deux OSC ainsi que le ZnO et leurs applications comme photocatalyseurs seront développés dans la partie suivante.

1.3 Etat de l'art des OSC : TiO₂, ZnO & WO₃

1.3.1.1 L'oxyde de titane : TiO₂

L'oxyde de titane (TiO₂) est un oxyde métallique semi-conducteur se présentant sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau, non-combustible et non-odorante. Dans la nature, le dioxyde de titane cristallise principalement sous les trois formes, la phase anatase, la phase rutile et la phase brookite. Les particules de taille de l'ordre de 250 à 350 nm de TiO₂ sont chimiquement inertes et non toxique [90]. Son abondance et son faible coût de fabrication font que ce composé est très utilisé et se retrouve dans les divers secteurs industriels : pigment blanc pour la confection des peintures ou en papeterie, colorant (E171) dans l'industrie agro-alimentaire, cosmétique ou encore comme opacifiant [16,29,90].

Cependant, son utilisation est soumise à de plus en plus de restrictions. La dernière réglementation en date du 18 février 2020 classe officiellement le TiO₂ comme un cancérigène de catégorie 2 par inhalation et interdit son utilisation dans les produits agro-alimentaires [91].

Parmi les onze polymorphes connus du TiO₂, seuls le rutile, l'anatase et la brookite sont étudiés en photocatalyse. D'un point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane dans les conditions standard. Les phases anatase et brookite sont métastables à température ambiante et se transforment en rutile sous l'élévation de la température (>600°C) [92].

Les trois phases semi-conductrices (Figure I-8) sont composées d'octaèdres [TiO₆] et [OTi₆], les différences structurelles résident dans leurs dispositions et leurs déformations dans la matrice. La bande de conduction est composée par les orbitales 3d du Ti⁴⁺ et la bande de valence par les orbitales 2p du O²⁻ [26,90].

Il est généralement admis que la phase anatase possède une valeur de band gap telle que E_g = 3,2 eV, et pour la phase rutile E_g = 3,0 eV. Les mesures expérimentales du gap pour la phase brookite sont plus variées et lui attribuent une valeur allant de E_g = 3,1 eV à 3,4 eV [93].

Toutes ces phases absorbent donc principalement dans l'ultraviolet et légèrement dans le visible pour la phase rutile (390 nm < λ ≤ 410 nm). Cette interaction importante avec les rayonnements ultraviolets lui confère deux applications majeures. Tout d'abord, des propriétés d'absorption des UV très utilisées dans les crèmes solaires ou les plastiques anti-UV, et des propriétés photo-électrolytiques permettant son application comme photocatalyseur [26,92,94].

Les propriétés photo-oxydantes, bien que retrouvées pour des particules micrométriques (>100nm), présentent des effets photocatalytiques très inférieurs à celles obtenues pour les tailles nanométriques. Ceci est expliqué par la plus faible surface spécifique des poudres micrométriques et par la plus grande distance que doivent parcourir les charges photogénérées afin d'atteindre la surface [95].

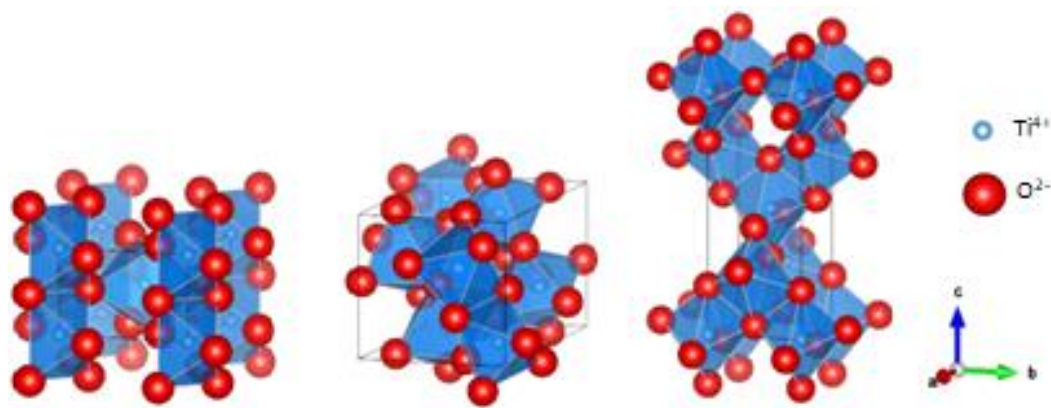


Figure I-8. Schémas représentatifs des structures cristallographiques des polymorphes de TiO_2 et des octaèdres $[\text{TiO}_6]$. De gauche à droite : structure quadratique Rutile [96], structure orthorhombique Brookite [97] et structure quadratique Anatase [98] (logiciel Vesta).

La phase rutile possède une structure quadratique de groupe d'espace $P42/mnm$ (groupe d'espace numéro 136) et possède les paramètres de maille suivants : $a = b = 4,590 \text{ \AA}$ et $c = 2,960 \text{ \AA}$. Dans le rutile, les octaèdres $[\text{TiO}_6]$ étant ordonnés parallèlement à l'axe c , chaque octaèdre partage une arête avec son voisin et forme ainsi une chaîne. Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommets formant ainsi des tunnels à section carrée selon l'axe c .

La phase brookite cristallise dans le groupe d'espace $Pbca$ (groupe d'espace numéro 61) et possède les paramètres de maille suivants : $a = 9,185 \text{ \AA}$, $b = 5,447 \text{ \AA}$ et $c = 5,145 \text{ \AA}$. Les octaèdres sont reliés les uns aux autres par trois sommets et une arête, donnant lieu à une structure orthorhombique.

L'anatase a une structure quadratique de groupe d'espace $I41/amd$ (groupe d'espace numéro 141) et possède les paramètres de maille suivant : $a = b = 3,730 \text{ \AA}$ et $c = 9,370 \text{ \AA}$. Les octaèdres sont reliés en zigzag selon l'axe c par le partage de quatre arêtes. La projection sur a ou b donne lieu à une structure en « hélice » [90].

La phase rutile présente une plus grande stabilité thermodynamique à haute température. Cependant, il a été démontré que cette stabilité peut diminuer quand les cristaux sont de taille nanométrique. L'anatase devient alors plus stable quand la taille des grains est inférieure à 14 nm [95,99,100].

1.3.1.2 TiO_2 comme photocatalyseur

En 1972, Fujishima et Honda réalisent des travaux déterminants dans l'histoire de la photocatalyse. Ils rapportent la production de dihydrogène à partir d'eau sur une photo-anode en TiO_2 irradiée sous UV [26]. Depuis, la photocatalyse a connu un essor considérable, d'abord pour la production de dihydrogène, puis pour la photo-dégradation de polluants en phase aqueuse et gazeuse. Le dioxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé pour l'assainissement de l'air grâce à sa photo-réactivité accrue (son rendement quantique (ζ) étant le plus souvent égal à 10% [45]), sa disponibilité et abondance, son faible coût économique, son faible taux de recombinaison de charges, sa photostabilité dans l'air et dans l'eau, et son inertie chimique et biologique.

Parmi les trois phases photoactives, seuls le rutile thermodynamiquement stable et l'anatase métastable sont aujourd'hui employés dans des applications pratiques en photocatalyse. Ces phases sont plus faciles à synthétiser à l'état pur que la phase brookite, qui est souvent un sous-produit réactionnel de synthèse [99,100]. De ce fait, la phase brookite est beaucoup moins étudiée. Cependant, la synthèse de la phase pure est réalisable et peut être obtenue par voie sol-gel [101,102], synthèse hydrothermale [103] ou encore par hydrolyse de précurseur organométallique [93]. Grâce à ces avancées, la phase brookite gagne de plus en plus d'intérêt et certaines études reportent une activité photocatalytique avérée [93,100,102].

La phase anatase est reconnue comme étant la plus efficace en photocatalyse [16,29,102,104]. D'un point de vue thermodynamique, l'anatase, le rutile et la brookite sont aptes à initier des réactions d'oxydation photocatalytique sous irradiation UV. Leur gap énergétique est suffisamment grand et les potentiels d'oxydoréduction associés suffisants pour réduire l'eau en ions hydroxyle (OH^\bullet). Le dioxygène peut facilement être oxydé en anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) par l'anatase et la brookite. La phase rutile, de par son gap énergétique et son potentiel d'oxydation plus faible ($E_g \approx 3,0 \text{ eV}$, $E \approx -0,37 \text{ V}$ à $\text{pH} = 7$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$), est à la limite du potentiel d'oxydation du dioxygène ($E^\circ_{\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}} = -0,28 \text{ V}$ à $\text{pH} = 7$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) [105]. Outre les potentiels d'oxydoréduction induits par la différence du gap énergétique, d'autres paramètres jouent aussi un rôle pour différencier l'activité des trois variétés allotropiques [44,106,107] :

- La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO_2 sous l'impact des photons (masse effective des charges générées) et la nature du gap des phases (direct ou indirect).
- La taille des grains, la forme des particules, la taille et la profondeur des pores, le nombre et la densité de défauts, et la teneur en hydroxyle de surface.
- L'affinité d'adsorption et de désorption des réactifs avec la phase considérée.
- L'absorption des photons UV qui dépend de la taille et la texture des particules.

Des travaux de photoconductivité comparant l'anatase et le rutile ont montré que la durée de vie des porteurs de charges est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile [106,107]. Cet effet est causé par la plus petite masse effective, et donc plus grande mobilité, des électrons générés dans l'anatase. De plus, le gap énergétique indirect de l'anatase limite les recombinaisons directes des électrons excités photogénérés avec les trous de la bande de valence, ce qui prolonge leur durée de vie et augmente également leur mobilité. Enfin, il a été prouvé que le niveau de Fermi légèrement supérieur ($\approx 0,2 \text{ eV}$) de l'anatase par rapport au rutile lui confère une meilleure affinité pour l'oxygène et augmente le nombre de groupements hydroxyle de surface [44].

L'association anatase-rutile ($\approx 70:30$), comme pour la poudre commerciale Degusa P25[®], a été largement étudiée dans la littérature, et permet d'obtenir de meilleurs résultats de dégradation par rapport à la phase anatase et la phase rutile pure à surface spécifique égale [44,45]. Cet effet serait induit par le transfert de charges (*hétérojonction de type II* vue précédemment) entre les deux phases facilitant ainsi leur séparation.

Les travaux de Allen *et al.* [93] suggèrent une amélioration de l'activité photocatalytique induite par la présence d'une hétérojonction brookite-anatase. Leurs études sur ce système biphasé prouvent un effet non négligeable de la phase brookite sur l'activité photocatalytique pour un ratio anatase-brookite de 60:40. Ils y exposent aussi une diminution de l'activité lorsque le système devient triphasé (anatase-rutile-brookite) par synthèse à température plus élevée. Cette amélioration est expliquée en partie par le potentiel légèrement plus cathodique reporté pour la phase brookite ($E_g \approx 3,4$ eV) permettant une oxydation de l'oxygène en super anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$) plus facile.

Afin de promouvoir les effets catalytiques, il est bien connu que certaines faces des catalyseurs solides ont une réactivité plus élevée par leurs différences de structures atomiques et électroniques [73,92,108]. La réactivité des faces dépend de la morphologie et la taille des nanoparticules [108]. Pour des particules sphériques (Degusa P25®), les faces (001) et (011) de l'anatase ont été reportées comme étant les plus photoactives, la première comme site d'oxydation et la deuxième comme site de la réduction. De même, pour la phase rutile, la face (011) a un effet oxydant et la face (110) un effet réducteur. Enfin, pour la phase brookite, les calculs théoriques de type DFT (density functional theory) réalisés par X.Q. Gong *et al.* [109] exposent les faces (101), (210) comme réductrices sous irradiation et (201) comme oxydante. Ces résultats ont été confirmés sur des nano-feuillets de brookite par H. Lin *et al.* [103]. Au contraire, pour des nano-bâtonnets de brookite, les faces (210) et (101) sont réductrice et oxydante, respectivement [92].

1.3.1.3 L'oxyde de Zinc : ZnO

Ce n'est qu'à partir des années 1990 que les études sur ce composé semi-conducteur ont réellement pris de l'importance pour ses propriétés photocatalytiques sous irradiation solaire sur les peintures et le bleu de Prusse (1911) [110]. Un bon indicateur de l'intérêt grandissant que le ZnO représente est l'ensemble des quelques 2000 publications le concernant entre 2005 et 2006, contre les 100 écrites en 1970 [110]. Son gap direct (E_g compris entre 3,2 et 3,4 eV) activable sous UV ($\lambda \leq 370$ nm) [111] qui lui confère sa couleur blanche. Sa grande énergie de liaison d'excitons ($E = 60$ meV) permettant la génération efficace de paires e^-h^+ et lui confère une grande stabilité thermique et électrique [110,112–114].

En modifiant les conditions de synthèse, une grande variété de morphologies, de dimensions et de tailles du ZnO nanométriques peut être obtenue [114] (nanoparticules de ZnO sphériques [115,116], rectangulaires [115], des nano-fils [117], des nano-tubes [118], des nano-fleurs [69], des tétrapodes [69,110], des nano-bâtonnets [118], etc.). Cette versatilité de formes est possible grâce à la polarisation selon l'axe c parallèle à z du ZnO qui facilite la croissance épitaxiale et qui permet la fabrication de divers nano-objets [110,118]. On peut ainsi aboutir à des nano-objets aux propriétés différentes qui peuvent répondre aux besoins spécifiques dans de nombreux domaines scientifiques d'envergure comme l'optique, l'électronique et la catalyse [110,113]. Contrairement à certains éléments du groupe II-IV stables qui, à pression et température ambiantes, présentent des phases sous les formes cristallographiques hexagonale Würtzite et cubique blende (ex : ZnS), le ZnO est thermodynamiquement stable à température ambiante uniquement sous sa forme hexagonale Würtzite. Les structures cristallographiques cubiques blende et « *Rocksalt* » du ZnO peuvent également être obtenues par croissance sur substrat cubique à affinité accrue ou sous de hautes pressions [113].

La coordination tétraédrique semblable à celle du diamant du zinc blende (ZnS blende) et de l'hexagonale Würtzite (ZnS Würtzite) est caractéristique des liaisons covalentes d'hybridation sp^3 . Cependant, par la forte ionicité de la liaison ($Zn^{2+}-O^{2-}$) et la différence d'électronégativité de ces deux éléments, le ZnO possède des liaisons à nature iono-covalente qui augmente la taille de son gap énergétique. La bande de conduction est composée par les orbitales $4s$ vides du Zn^{2+} et la bande de valence par les orbitales $2p$ du O^{2-} avec une coordinance tétraédrique sp^3 . Les tétraèdres résultants sont tous de même taille mais légèrement déformés par rapport au cas idéal (déformation observable en Figure I-9) ; et causée par la polarisation selon son axe c entre les faces $[1000]$ composés d'ions Zn^{2+} et $[0001]$ d'atomes O^{2-} .

La structure cubique dite « *Rocksalt* » c'est-à-dire du type *Na-Cl*, n'a pu être obtenue que sous haute pression (≈ 10 GPa). Cette structure cubique face centrée appartient au groupe d'espace *Fm-3m* (numéro 225) et possède les paramètres de maille suivants : $a = b = c = 4,280$ Å. La maille contient quatre atomes O^{2-} et quatre atomes Zn^{2+} . Chaque atome possède une coordinance 6 et forme des octaèdres $[ZnO_6]$ et $[OZn_6]$.

La structure blende n'a pu être stabilisée que par croissance épitaxiale sur un substrat lui-même cubique et avec lequel il possède une certaine affinité (ex : support en ZnS/GaAs ou l'or Au) [113]. Cette structure cubique appartient au groupe d'espace *F-43m* (numéro 216) et possède les paramètres de maille suivants : $a = b = c = 4,6290$ Å.

La structure cristallographique forme des tétraèdres $[ZnO_4]$. La maille élémentaire contient elle aussi quatre atomes par maille de O^{2-} et de Zn^{2+} . Elle peut également être décrite par deux sous-réseaux cubiques faces centrées d'ions Zn^{2+} et d'ions O^{2-} décalés l'un par rapport à l'autre d'une distance égale à $1/4$ de c . De plus, cette structure, qui est n'est pas centrosymétrique, possède des propriétés piézoélectriques [113].

La structure hexagonale compacte (HC) Würtzite est la plus thermodynamiquement stable à pression et température ambiantes, ce qui en fait la phase la plus intéressante d'un point de vue technologique et industriel. Elle sera plus amplement décrite que les polymorphes précédents. Cette structure cristallographique appartient au groupe d'espace *P63mc* (numéro 186) et possède les paramètres de maille suivants : $a = b = 3,2490$ Å et $c = 5,2052$ Å. La structure cristallographique du ZnO décrit des cations (Zn^{2+}) entourés par quatre oxygènes (O^{2-}) formant un tétraèdre $[ZnO_4]$ et, inversement, chaque anion est entouré par quatre cations pour donner le tétraèdre $[OZn_4]$.

Elle peut également être décrite par deux sous réseaux hexagonaux d'ions Zn^{2+} et d'ions O^{2-} décalés l'un par rapport à l'autre d'une distance égale à $3/8$ de c , ce qui correspond également à la distance entre deux ions plus proches voisins ($u = 3/8 \times c$) [110]. Cette structure ne possédant pas de centre d'inversion présente également des propriétés piézoélectriques. Si on considère la structure Würtzite « idéale », le rapport de la taille de la maille élémentaire (c) sur la longueur de l'arrête (a) de l'hexagone est égal à $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1,633$. Dans le cas réel, la structure diverge des valeurs idéales de c/a et de la distance u , se traduit par des déformations des tétraèdres. L'expérimentation a montré que la valeur du ratio c/a inférieure à celui du cas « idéal » (oscillant entre 1,593 et 1,6035), et une augmentation du paramètre u (oscillant entre 0,382 et 0,3856) est généralement observée [113].

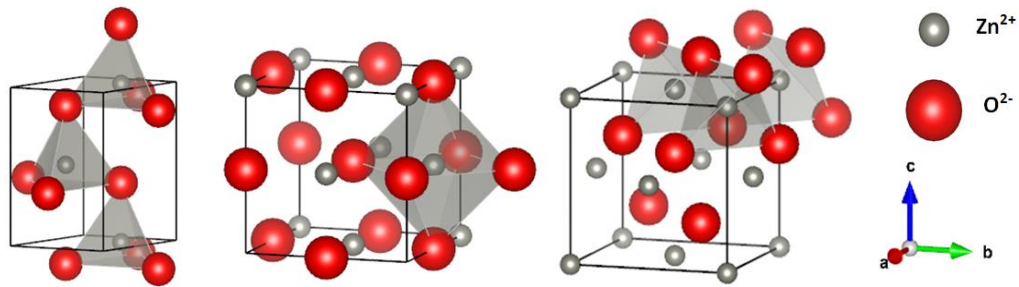


Figure 1-9. Schémas représentatifs des structures cristallographiques des polymorphes de ZnO et des tétraèdres $[ZnO_4]$. De gauche à droite : structure hexagonale Würtzite [119] avec les tétraèdres déformés c/a , structure cubique faces centrées « Rocksalt » [120] et structure cubique blende [121]. Représentations réalisées à partir du logiciel Vesta

Les études optiques réalisées par Rana *et al.* [122] sur des nanoparticules de ZnO avec une distribution moyenne de 50 nm de diamètre obtenu par précipitation illustrent bien les propriétés optiques du semi-conducteur. Les analyses par spectroscopie UV-visible ont confirmé l'absorbance des nanoparticules de ZnO dans l'UV, avec un pic situé à $\lambda \leq 377$ nm uniquement. Les études par spectroscopie de fluorescence prouvent que le confinement des électrons et que les défauts de surface des nanoparticules de ZnO exercent une influence sur les propriétés optiques de ce photocatalyseur. Les analyses montrent l'existence de plusieurs pics d'émission. Le premier situé à 377 nm (3,28 eV) correspond à l'absorbance dans l'UV.

Trois autres bandes avec une absorbance significative peuvent être repérées. La première, située entre 418 nm et 444 nm (2,97–2,79 eV) dans le violet-bleu de la gamme spectrale, correspond à la recombinaison des électrons de la bande de conduction avec les trous attrapés dans les lacunes en zinc V_{Zn} . La deuxième de plus faible intensité, située entre 444-459 nm (2,79-2,70 eV) dans le bleu-vert de la gamme spectrale, correspond à la recombinaison des électrons avec les lacunes d'oxygène ($V_{O^{2-}}$) et les défauts de structure en surface. Enfin, la troisième située à 484-542 nm (2,54-2,29 eV) correspond à la recombinaison directe et radiative des électrons de la bande de conduction du Zn_{3d} et des trous dans la bande de valence du O_{2p} .

Cependant, l'absence de pic significatif entre 400 et 600 nm dans le spectre obtenu par spectroscopie UV-visible montre la faible contribution des défauts dans l'absorbance dans le visible et la formations de paires e^-h^+ [122]. Les défauts agissent donc principalement comme des centres de recombinaisons des charges.

1.3.1.4 ZnO comme photocatalyseur

Les techniques industrielles pour synthétiser le ZnO sont déjà bien implantées avec une production de plus de 10^5 tonnes par an [110], et des coûts de production 75% moins chers que pour le TiO_2 [123]. Ce composé, à nature non-toxique, est aujourd'hui considéré comme un photocatalyseur alternatif au TiO_2 . Cependant, il faut souligner que la différence de travaux à l'égard de ces deux oxydes est très significative, et la plupart des essais d'abatement de polluants répertoriés avec du ZnO sont réalisés en milieu aqueux. Beaucoup d'études doivent encore être réalisées pour les applications de dégradation photocatalytique dans l'air.

Le ZnO Würtzite possède des potentiels d'oxydoréduction similaires à ceux du TiO_2 et présente, grâce à son gap énergétique, une gamme spectrale d'absorption un peu plus large que celle du TiO_2 [123].

Ces potentiels sont donc adaptés aux réactions d'oxydation par photocatalyse, et sont suffisamment grands pour réduire l'eau en ions hydroxyle (OH^\bullet) et oxyder l'oxygène en anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) [124]. De plus, ses bonnes propriétés d'absorption en font un photocatalyseur encourageant pour la dépollution de certains gaz là où le TiO_2 rencontre des limites.

Cependant, des études soulignent une plus faible efficacité de formation des paires électroniques en comparaison du TiO_2 [123] car le processus de recombinaison radiative au sein du ZnO est plus important que pour la phase anatase en raison de son gap direct [111,123]. Grâce à la pluralité des nanomatériaux qui peut être obtenue par les diverses méthodes de synthèse et de modifications existantes, l'amélioration des performances actuelles du ZnO comme catalyseur pour la dégradation de polluants est réalisable.

Une des approches les plus étudiées est la préparation de ZnO à diverses dimensions (0D, 1D, 2D, 3D) [123]. Les nano-feuillets et les nano-bâtonnets de ZnO (2D) offrent, par exemple, une surface spécifique suffisamment grande ainsi que des faces polaires à grande affinité pour certains polluants qui seraient très prometteuses pour leur application en photocatalyse [110,123]. Il a également été démontré que des structures 3D sous forme de nano-fleurs poreuses auraient un potentiel encore plus prometteur, offrant une meilleure absorption lumineuse ainsi qu'une meilleure adsorption des espèces chimiques [123]. Des couplages d'oxydes, de colorants photosensibles ou la décoration par des métaux nobles (effet LSPR) peuvent aussi augmenter son activité photocatalytique sous rayonnement visible [125].

Une autre voie prometteuse est le dopage ou le co-dopage du ZnO par des métaux de transition (Ag, Fe, Co, Cu, Cr, Mn, V, Ru), des métaux pauvres comme Sn, des terres rares (Ce, Sm, Ta), des métaux alcalins (K, Li, Na) et des éléments non-métalliques (S, N, C, F, P) [126]. Les plus prometteurs et efficaces étant le soufre, l'azote et le carbone. Le dopage au soufre du ZnO, à cause de son rayon ionique supérieur à celui de l'oxygène, induit des modifications structurelles de la maille cristalline et par conséquent de la structure électronique elle-même. Cela introduit la formation de centres énergétiques absorbant dans le jaune-vert (507 nm). Ce dopage augmente également le nombre lacunes d'oxygènes ce qui augmente la conductivité électrique du ZnO. La présence de ces lacunes d'oxygène en surface fournit des sites de coordination pour le O_2 de l'air améliorant ainsi leur réduction en anion superoxyde. Ils servent également à la régénération des OH^\bullet de surface, effet qui est d'autant plus important à des pH alcalins ($\text{pH} > 8$) [126].

Un autre dopage longuement rapporté dans la littérature est le dopage du ZnO par l'azote. Ce dopage de type p, n'induit quasiment pas de modifications sur la maille cristalline, les rayons ioniques de N^{3-} et O^{2-} étant de tailles similaires. En revanche, les orbitales 2p de l'azote introduit, dont le niveau énergétique est moins élevé que celui de l'oxygène, vont créer une diminution du gap énergétique en formant des niveaux intermédiaires pouvant absorber dans la gamme spectrale du visible [126]. L'introduction des ions d'azote en faible quantité favorisera également la formation de lacunes d'oxygène pour maintenir l'électroneutralité, ce qui induira une meilleure adsorption des ions OH^\bullet et du dioxygène, comme pour le dopage au soufre. De plus, la formation des niveaux intermédiaires induite par les défauts favorisera la séparation de charges par piégeage des trous et augmentera ainsi la durée de vie des porteurs de charges [126].

Enfin, le dopage au carbone (C^{4-}) permet lui aussi de former des centres énergétiques colorés et favorisera la formation de lacunes d'oxygène. Son utilisation apporte cependant des changements de structure des nanoparticules de ZnO [126]. Le carbone est aussi utilisé sous forme de nanomatériaux pour être combiné avec les NPs de ZnO. Les plus utilisés étant les nanotubes de carbone (CNTs), le fullerène (C_{60}), le graphène oxydé (GO) ou le graphène oxydé puis réduit pour être fractionné (rGO) [113,123]. L'utilisation de l'oxyde de graphène réduit (rGO, structure 2D synthèse) s'avère très intéressante du fait d'une grande surface spécifique ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), d'une grande résistance mécanique (Module de Young $\approx 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{g}^{-1}$), et d'une très bonne conductivité électrique permettant un déplacement plus facile des charges ($\approx 200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

De plus, sa grande capacité d'absorption lumineuse, sa grande adsorbance de divers produits chimiques (grâce aux liaisons π - π conjuguées et liées à la polarité des faces du ZnO) et sa structure mésoporeuse ($\phi > 2 \text{ nm}$ et $< 50 \text{ nm}$) font du ZnO-rGO un matériau d'avenir prometteur en photocatalyse [123]. Le transfert des électrons photogénérés du ZnO vers le rGO permet de diminuer très fortement les réactions de recombinaison. Enfin, il a été reporté que le GO, grâce à ces groupements $-\text{COOH}$, $-\text{C}-\text{OH}$ et époxy de surface, permet une meilleure adhésion entre le graphène et les particules d'oxydes métalliques [127].

1.3.1.5 L'oxyde de tungstène : WO_3

L'intérêt pour le trioxyde de tungstène, WO_3 , date du 17^{ème} siècle où les premières synthèses et études des propriétés des pérovskites LiWO_3 et NaWO_3 ont été menées [128]. Depuis, le WO_3 et les différentes solutions-solides possibles (WO_x) ont été très étudiés. Suivant leur degré d'oxydation, la conductivité des oxydes de tungstène passe d'un comportement semi-conducteur (WO_3), à celui de conducteur pour WO_2 et même à celui de supraconducteur pour certains sous-oxydes [128]. Tous ces oxydes, WO_3 et WO_x , ne diffèrent pas seulement par leurs compositions stœchiométriques mais aussi par leurs structures cristallographiques.

Grâce aux avancées dans les méthodes de synthèse et d'analyse, de nombreuses nanostructures de WO_3 et de WO_x ont été réalisées (sphères, bâtonnets, rubans, pales, fleurs, couches-minces, fibres, structures poreuses, etc.) [128–130]. Ces objets nanostructurés représentent un élément clef pour le développement de nouveaux matériaux fonctionnels aux applications très diversifiées. Comparés à d'autres oxydes, comme le TiO_2 , le ZnO ou encore le NiO, ces oxydes non-stœchiométriques ont été largement étudiés pour leurs propriétés électrochromiques et pour leurs applications comme couches sensibles pour les capteurs de gaz (H_2 , CO, NO_2 , CO_2 , O_3 , H_2S , NH_3 , etc.) [128].

A présent le WO_3 est convoité pour ses propriétés photocatalytiques. Les applications visées sont la production de dihydrogène par réduction de l'eau, la dégradation de polluants organiques (COV, acides organiques, colorants, produits pharmaceutiques, etc.) [129,131,132] ainsi l'amélioration des performances des panneaux photovoltaïques [128]. Le WO_3 pour la dégradation de polluants est moins étudié que la plupart des autres oxydes (TiO_2 , ZnO, CuO, etc.) car il est plus cher à produire, thermiquement moins stable et possède une plus faible efficacité photocatalytique comparé aux autres oxydes activables sous rayonnement UV.

Il regagne de l'intérêt depuis deux décennies car il est non-toxique, très stable en milieu acide et son gap énergétique compris entre 2,4 et 2,8 eV pour le WO₃ monoclinique [129] et de 3,25 eV [128] pour le WO₃ amorphe, lui permettent d'absorbé dans le bleu et d'utiliser 30% de l'énergie solaire en plus comparé aux autres OSC [129,130]. Malgré une efficacité photocatalytique inférieure, dominée par les réactions de recombinaison, de nombreuses études cherchent à présent à améliorer ses performances et à décaler son absorption spectrale vers les longueurs d'ondes du rouge du spectre visible. La bande de valence est constituée par les orbitales 2p des atomes d'oxygène et la bande de conduction est assurée par les orbitales 5d vides du tungstène [128]. L'état d'oxydation du tungstène dans WO₃ sous sa configuration électronique est 5d⁰, correspondant à un degré d'oxydation +VI. Cependant, cette affirmation n'est vraie que pour le WO₃ parfaitement stœchiométrique qui, à température ambiante, est un isolant avec un gap d'environ 2,62 eV [133]. Par son caractère intrinsèque de type-n, les défauts de volume et de surface du cristal influencent fortement les propriétés électriques de l'oxyde, ce qui rend le WO₃ semi-conducteur à température ambiante.

La structure cristallographique du WO₃ est dérivée de la structure cubique à faces centrées de l'oxyde de rhénium (IV) (ReO₃) dans laquelle les atomes de tungstène sont situés aux sommets d'un cube alors que les atomes d'oxygène sont situés au milieu des arêtes du cube [128,133]. Chaque atome de tungstène est entouré de six atomes d'oxygène formant un réseau tridimensionnel d'octaèdres [WO₆] reliés entre eux par leurs sommets. Les structures obtenues sont légèrement distordues par rapport à la structure idéale cubique de type ReO₃ donnant ainsi lieu à différents polymorphes stables dans des domaines de température bien définis (Figure I-10). D'un point de vue cristallographique, les atomes de tungstène se décalent par rapport aux centres des octaèdres, et ces distorsions qui ne sont pas locales, se répètent dans les trois directions du réseau. Le déplacement des atomes dans la structure est dépendant de la température et induit le changement de symétrie de WO₃.

Les transitions de phases des différents polymorphes de WO₃ (cf. Figure I-10) ont été largement étudiées en fonction de la température : monoclinique II (ϵ -WO₃, <- 43°C) → triclinique (δ -WO₃, - 43°C à 17°C) → monoclinique I (γ -WO₃, 17°C à 330°C) → orthorhombique (β -WO₃, 330°C à 740°C) → quadratique (α -WO₃, >740°C). La phase cubique c-WO₃ étant supposée stable à très haute température est difficile à observer dans la pratique [128]. A température ambiante, c'est la phase monoclinique I (γ -WO₃) qui est considérée comme la phase la plus stable avec souvent la présence de la phase secondaire δ -WO₃ triclinique. Les phases β -WO₃ et α -WO₃ sont stables mais observables qu'à haute température. Des nanoparticules de β -WO₃ (40-80nm) ont également pu être synthétisées et stabilisées à température ambiante [128].

La structure monoclinique γ -WO₃ largement étudiée appartient au groupe d'espace *P21/n* (numéro 14) et possède les paramètres de maille suivants : $a = 7,306 \text{ \AA}$, $b = 7,540 \text{ \AA}$, $c = 7,692 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,892^\circ$ [128].

La phase triclinique δ -WO₃ est décrite par le groupe d'espace *P-1* (numéro 2) et possède les paramètres de maille suivants : $a = 7,309 \text{ \AA}$, $b = 7,52 \text{ \AA}$, $c = 7,69 \text{ \AA}$ et $\alpha = 88,810^\circ$ $\beta = 90,892^\circ$ $\gamma = 90,930^\circ$ [128].

La phase orthorhombique β -WO₃ est décrite par le groupe d'espace *Pnma* (numéro 62) et possède les paramètres de maille suivants : $a = 7,570 \text{ \AA}$, $b = 7,3410 \text{ \AA}$, $c = 7,754 \text{ \AA}$ [128]

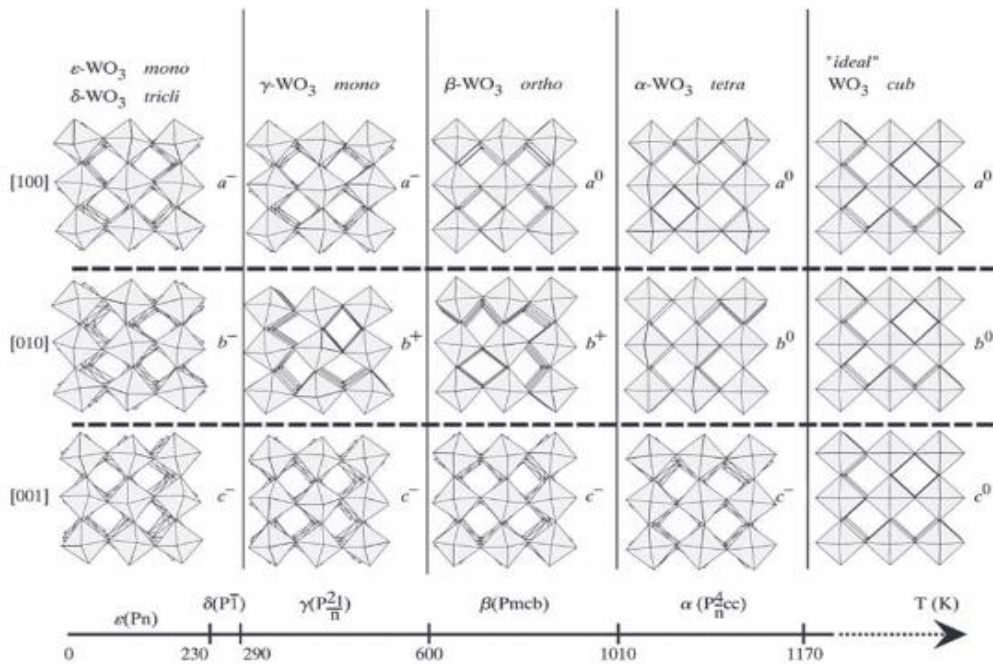


Figure I-10. Schéma représentatif des différents domaines de température des polymorphes stables de WO_3 [128]

La structure hexagonale h-WO_3 appartient au groupe d'espace $P6/mmm$ (numéro 191) et possède les paramètres de maille suivants : $a = b = 7,289 \text{ \AA}$, et $c = 3,899 \text{ \AA}$. Le réseau du h-WO_3 est également formé par des octaèdres $[\text{WO}_6]$ disposés en anneaux de 6 et de 3 octaèdres dans le plan ab [128] qui conduisent à une structure à canaux triangulaires et hexagonaux selon l'axe c (Figure I-11) pouvant accueillir de gros cations, tels que K^+ , Ca^{2+} , Na^+ et Pb^{2+} [133]. Ces phases n'ont pas de compositions fixes et sont notées M_xWO_3 . Elles sont appelées bronze de tungstène et peuvent dériver des différentes structures cristallographiques du WO_3 .

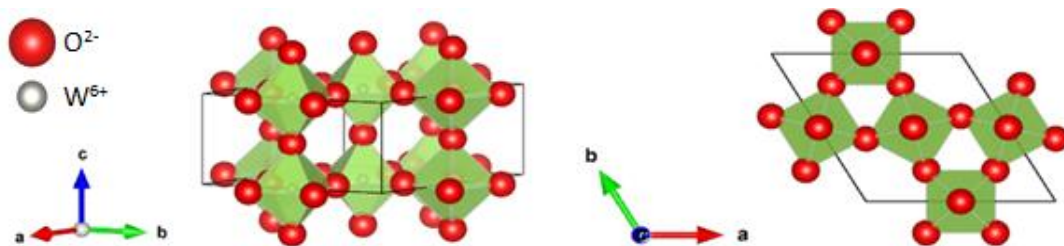


Figure I-11. Schéma représentatif de la structure cristallographique hexagonale du WO_3 [134] (h-WO_3), et projection selon l'axe c montrant la formation des canaux triangulaires et hexagonaux. Représentations réalisées à partir des coordonnées atomiques publiées et grâce au logiciel Vesta.

La présence de ces ions semble stabiliser le réseau des octaèdres de la structure hexagonale. La gamme de composition pour laquelle la structure du bronze de tungstène est stable varie d'un type d'élément inséré à un autre mais se situe typiquement entre $x = 0,15$ et $x = 0,33$ [133]. La phase hexagonale h-WO_3 a toutefois été stabilisée à température ambiante. Cette phase métastable redevient la phase $\gamma\text{-WO}_3$ pour des températures supérieures à 400°C [128]. A la différence des structures stables, elle ne peut être obtenue simplement en changeant de température à partir d'une autre forme de WO_3 . Elle est essentiellement synthétisée à partir de la déshydratation de l'hydrate de tungstène, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, lui-même préparé par traitement

hydrothermal à partir d'un gel d'acide tungstique ou d'un sel de tungstate. Elle peut être aussi obtenue par voie indirecte en chauffant des nanotubes de tungstène à 800°C sous une atmosphère de vapeur d'eau et d'argon, par dépôt en phase vapeur, par synthèse hydrothermale ou encore à partir de la déshydratation du bronze de tungstène hexagonal d'hydrogène (H_xWO_3) [128,133].

1.3.1.6 WO_3 comme photocatalyseur

L'intérêt majeur de se photocatalyseur est son activité photocatalytique dans le bleu contrairement aux oxydes les plus utilisés activables sous UV. Les grandes propriétés d'adsorption de gaz font du WO_3 un oxyde prometteur en photocatalyse, il est un des matériaux envisagés pour la dégradation de polluants organiques et de bactéries sous rayonnement visible [130]. De bonnes performances photocatalytiques quant à l'abattement de polluants ont été obtenues pour les différents polymorphes h- WO_3 , β - WO_3 , δ - WO_3 , γ - WO_3 et α - WO_3 , mais aussi pour les mélanges γ - WO_3 /h- WO_3 , γ - WO_3 / β - WO_3 , γ - WO_3 / δ - WO_3 et h- WO_3 / β - WO_3 [130].

Le WO_3 peut aussi être réduit par chauffage sous atmosphère inerte ou sous vide et donner lieu à différents sous-oxydes WO_x . Les défauts de surface dont les lacunes d'oxygène représentent des sites d'adsorption pour H_2O et O_2 , et expliquent les bonnes propriétés comme détecteur de gaz sous forme de films minces du WO_3 ainsi que ses propriétés envisagées en photocatalyse [128,129].

Les phases h- WO_3 , β - WO_3 , γ - WO_3 sont les plus étudiées en photocatalyse, même si les phases α - WO_3 et δ - WO_3 offrent aussi des propriétés photo-oxydantes. Pour les mélanges, le couple γ - WO_3 / δ - WO_3 est le plus étudié [130]. Cependant, il est important de signaler que la plupart de ces études présentent des tests de dépollution photocatalytiques en milieu aqueux et les publications dans l'air sont encore limitées en nombre. Si on s'intéresse aux potentiels redox, le WO_3 possède une bande de conduction légèrement plus positive ($E_{red} \approx 0,1V$ vs NHE à pH = 7) que la réaction de réduction H_2/H_2O ($E_{H_2/H_2O}^0 = 0V$ vs NHE à pH = 7) et sa bande de valence ($E_{red} \approx 2,6V$ vs NHE à pH = 7) est bien plus positive que la réaction d'oxydation O_2/H_2O ($E_{O_2/H_2O}^0 = 1,23V$ vs NHE à pH = 7), ce qui explique les capacités photo-oxydantes du WO_3 permettant la minéralisation des produits organiques.

L'étude des potentiels redox montre aussi une des limites majeures du WO_3 à savoir son incapacité à réduire le dioxygène en radical $O_2^{\bullet-}$ ($E_{O_2/O_2^{\bullet-}}^0 = -0,28V$ vs NHE à pH = 7) [130]. L'impossibilité de générer ce radical diminue fortement l'activité de l'oxyde comme photocatalyseur car cette réaction agit comme un piège à électron et diminue les réactions de recombinaison. Les radicaux $O_2^{\bullet-}$ sont aussi à l'origine d'autres réactions donnant lieu à des composés oxydants impliqués dans la dégradation catalytique (H_2O_2 , OH^- ou OH^{\bullet}).

La modification chimique du WO_3 sous forme d'oxydes mixtes TiO_2 - WO_3 [135], WO_3 - Ag_2O [129], les matériaux composites $WO_3@GO$ [136], $TiO_2/WO_3@GO$ [137], le dopage N- WO_3 [138], La- WO_3 [139], Yb- WO_3 [140] ou encore la décoration de surface par des métaux nobles Pt [141], Ag [142], permettent de diminuer les réactions de recombinaison. Ces modifications cherchent à préserver et même à améliorer la faculté d'activation du WO_3 dans le visible, tout en augmentant la séparation de charges photogénérées afin d'augmenter leur durée de vie [129].

1.4 Dégradation photocatalytique des NOx

1.4.1.1 Normes et réglementation pour la dépollution photocatalytique des NOx dans l'air intérieur

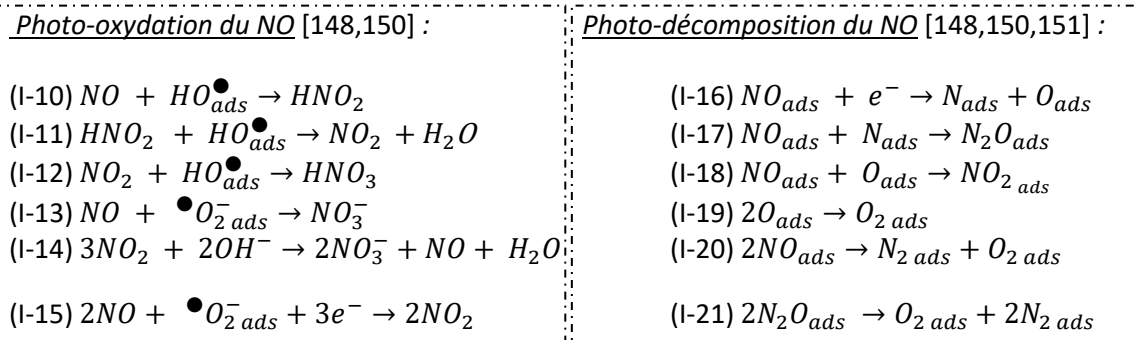
Les difficultés techniques liées à la mesure d'un cocktail de polluants de nature chimique différente (alcools, aldéhydes, composés aromatiques volatils, NOx, SOx, etc.) et, pour la grande majorité, à de très faibles concentrations (< 15 ppb) ont conduit à la réalisation de normes françaises, européennes et internationales (ISO) décrivant les techniques et les protocoles à mettre en place pour quantifier et discriminer les différents polluants d'un volume d'air échantillonné. Différentes techniques analytiques sont nécessaires en fonction de la nature chimique du gaz étudié. Ces normes sont donc une piste prometteuse pour quantifier la dégradation des polluants par divers procédés dont celui de la photocatalyse. Le dispositif expérimental utilisé dans ce projet pour l'étude de la dépollution des NOx par photocatalyse à l'échelle de laboratoire est adapté de la série de normes ISO 22197-1:2016 [143] et ISO 17168-1:2018 [65].

Il existe également des normes pour l'évaluation de la dégradation photocatalytique des composés organiques volatils (NF EN 16849-1:2017 [144] inspirée des normes ISO 16000-3 et 16000-6:2012) et l'évaluation des performances photocatalytiques des OSC pour le formaldéhyde ISO 22197-4:2021 [145], le toluène 22197-3:2019 [146] ou l'acétaldéhyde 22197-2:2019 [147].

1.4.1.2 Mécanismes réactionnels de dégradation des NOx

Trois procédés d'abattement des NOx par photocatalyse à partir du TiO₂ sont cités dans la littérature [148] : (1) l'oxydation photocatalytique du NO en HNO₃ à température ambiante, (2) la photodécomposition du NO en N₂ et O₂, et (3) la réduction catalytique photo-selective (photo-SCR) par le biais d'agents réducteurs comme le CO ou le NH₃.

La réduction catalytique photo-selective appartient davantage à la catalyse thermique qu'à la photocatalyse puisqu'elle nécessite un apport énergétique sous forme de chaleur pour fonctionner. On s'intéressera ici de plus près aux réactions photocatalytiques d'oxydation et de décomposition. La réaction d'oxydation du NO est la plus documentée. Les radicaux OH[•] et O₂^{•-} vont oxyder le NO pour donner de l'acide nitreux (HNO₂) (Eq. I-10), du dioxyde d'azote (NO₂) (Eq. I-11 et I-15), de l'acide nitrique (HNO₃) (Eq. I-12) et des ions nitrates (NO₃⁻) issus de la réaction de minéralisation (Eq. I-13 et I-14). L'acide nitreux, particulièrement instable, se dismute à température ambiante en NO et ions nitrate NO₃⁻ [148,149]. Il reste alors en surface les nitrates (NO₃⁻) et nitrites (NO₂⁻).



La réaction de minéralisation dépend des paramètres expérimentaux et des propriétés intrinsèques du matériau cités précédemment (débit d'air, concentration en polluants, intensité lumineuse, RH%, sélectivité de la réaction de minéralisation, lacunes d'oxygènes de l'OSC, etc.). La mauvaise maîtrise de ces paramètres pourra entraîner la formation de sous-produits réactionnels dont certains peuvent s'avérer plus toxiques que les polluants initialement oxydés (O_3 , N_2O et HN_2O) [57]. L'étude des divers mécanismes réactionnels de chaque polluant est donc essentielle pour la mise en place d'un assainissement de l'air sain et efficace. De plus, certains de ces produits intermédiaires sont susceptibles de rester adsorbés en surface provoquant une diminution d'efficacité, voire une désactivation totale du catalyseur [152].

La réaction de décomposition du NO en N_2 et O_2 (Eq. I-20) est moins documentée dans la littérature et la plupart des travaux ont été menés par l'équipe de M. Anpo *et al.* La réaction dépend fortement des conditions expérimentales (humidité, pression, photocatalyseur, longueur d'onde et intensité lumineuse, etc.) et notamment de la présence à forte concentration de gaz oxydants (O_2 et H_2O) [148]. Lorsque ces conditions ne sont pas correctement respectées, le photocatalyseur peut générer des produits réactionnels intermédiaires, tels que le N_2O (Eq. I-17) et le NO_2 (Eq. I-18).

M. Anpo *et al.* [153] ont mis en place la réaction de décomposition du NO en N_2 et N_2O sur des zéolithes imprégnées par échange ionique d'ions Ti^{4+} formant l'oxyde TiO_2 . Ils ont démontré la forte corrélation entre les facultés de décomposition et de sélectivité du NO en N_2 et la faible coordination des ions Ti^{4+} (coordination d'ordre 4, tétraédrique) pour des faibles quantités de TiO_2 (< 3 wt%) très dispersés au sein de la zéolithe [148,153,154].

1.4.1.3 Etudes d'abattement des NOx par photo-oxydation à l'échelle du laboratoire

De nombreuses études d'abattement par photo-oxydation du NO en utilisant des réacteurs à flux continu sont retrouvées dans la littérature. La plupart des études sont basés sur le modèle décrit par les normes ISO 22197-1:2016 [143] et ISO 17168-1:2018 [65]. Elles préconisent des essais dans des réacteurs à flux continu et laminaires, pour une concentration en NO de l'ordre du ppm, à 50% d'humidité relative, avec des débits de 1 à 3 L/min et une irradiation UV-A de 10 W/m².

A l'échelle du laboratoire, la plupart des études utilisent le TiO_2 et des taux de dégradations du NO compris entre 20% et 99% en fonction des conditions expérimentales (intensité UV-A, concentration en NO, débit d'air, humidité relative, etc.), de la nature et la mise en forme du TiO_2 [127,155] sont retrouvés. Le matériau a été testé sous différentes formes comme des revêtement à base de lasures [24,58], de peintures [40,156], dans la masse cimentaire [59,62,63,66,67], ou encore en synergie avec des matériaux adsorbants [157], inorganiques [39] et photosensibles [158]. Des exemples à partir de TiO_2 dopé [31,159–164] et décorés à l'or ou au platine [165–169] permettant l'obtention d'OSC activables sous lumière visible est offrant des dégradations du NO plus performantes et moins émissifs en NO_2 que leur homologue non décoré.

Des exemples de dégradation du NO en utilisant le ZnO peuvent également être retrouvés mais en nombre bien moins important. Des études montrant des améliorations de la dégradation du

NO par une mise en forme particulière des nanoparticules [170–172], la mise en place de matériaux composites [173], le dopage permettant d'obtenir de abatement dans le visible [174], ou la synergie avec un support inorganique [175] ou adsorbant [176]. Ainsi des dégradation du NO allant de 20% à 60% moins émissif en NO₂ ont été retrouvées. Des exemples sont également retrouvés en associant et en comparant le TiO₂ et le ZnO introduits directement dans des blocks en ciment [177,178] ou fonctionnalisés sur des matériaux de construction[175], ou encore utilisés comme des matériaux composites TiO₂/ZnO [179]. Enfin, des exemples de dégradation du NO et du NO₂ en utilisant le WO₃ sont également retrouvés dans la littérature. L'OSC est le plus souvent associé à d'autres matériaux (g-C₃N₄[180,181], β-Fe₂O₃[182], TiO₂ [183–185]) afin de former des matériaux composites avec des propriétés photocatalytiques accrues.

Le nombre de publication s'intéressant à la dégradation du NO₂ sont plus rares et ne concernent majoritairement que le TiO₂[30,33,39]. Des taux de dégradations moins élevé allant de 20% à 50%[32] sont généralement retrouvés. Les résultats obtenus sont souvent décevants l'a dégradation du NO₂ conduisant à l'émission de NO, HONO (acide nitreux) et N₂O (peroxyde d'azote) à des ratio différents en fonction de l'humidité relative[34,36,38], de la teneur d'oxygène[36,37] dans l'air et de l'intensité lumineuse[35] utilisés.

1.4.1.4 Exemples d'applications à l'échelle réelle

Des revêtements en extérieur utilisant la lumière UV-A du soleil existent et représentent la principale utilisations des produits photocatalytiques à l'échelle réelle. Dans le secteur de la construction, des exemples d'application sont retrouvés pour lesquels des bâtiments officiels ou de culte ont été recouverts d'un revêtement photocatalytique (TiO₂) assurant une pérennité des surfaces traitées face à la pollution (NO_x, COV, poussières de combustion, prolifération des micro-organismes, etc. ex : Église de la Miséricorde de Rome, cité de la musique de Chambéry) [25,29]. Des revêtements étanches pour toitures formulés à base de TiO₂ sont aussi employés et permet l'abattement photocatalytique des NO_x et leur élimination sous forme de sels (ex : NO_x-Activ®, Siplast à Dijon et Ajaccio) [186]. D'autres sociétés (ex : Bioclean de Saint-Gobain France, Activ de Pilkington Royaume-Uni) proposent des revêtements sur des vitres afin de leur conférer des propriétés dépolluantes et autonettoyantes. Une faible couche de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur en TiO₂ transparent à l'œil nu, est déposé en surface des vitres exposées à l'air extérieur. Le principe de fonctionnement de ces vitres autonettoyantes est basé sur la capacité du TiO₂ dégrader par oxydation ou réduction les salissures sous l'action de la lumière et la propriété superhydrophile photo-induite par irradiation UV du TiO₂. Cette propriété confère une mouillabilité de la surface, et un film d'eau se forme alors sur toute la surface de la vitre. Les polluants qui seront dégradés pourront ensuite être facilement rincés lors d'averses et emportant avec elle tous les polluants.

Dans la littérature des exemples d'applications à l'échelle réelle de revêtements photocatalytiques pour l'abattement des NO_x sous forme de lasures, peintures et de ciments riches en TiO₂. Les surfaces appliquées pouvant être différenciées en trois catégories : asphaltes et chaussées, murs verticaux de rues et d'immeubles et murs d'espaces mi-clos, comme les tunnels et les parcs de stationnement [57]. Ci-après sont cités quelques exemples.

A Copenhague en 2015, 100 mètres de chaussée ont été recouverts par des pavés contenant du TiO₂ et les valeurs de NO_x ont été enregistrées pendant 14 mois. Les résultats montrent un

abattement de la concentration de NO d'environ 22% (valeur pour un mois) pour toute la durée avec un pic d'efficacité obtenu lors du solstice d'été à midi (abattement de 45% du NO et de 30% pour les NOx) [57]. En 2011, à Tsitsihar en Chine [187], des supports en mortier ont été recouverts par spray avec du TiO₂ dopé au carbone. Les essais préliminaires à l'échelle du réacteur ont montré de très bons résultats d'abattement (> 78% pour NO et > 58% pour le NO₂) sous irradiation UV-A. Ensuite, 50 mètres de route (sur 100 m) ont été traités et les résultats ont été analysés tous les trois mois par prélèvement sur cartouche. Les résultats obtenus montrent une forte baisse des abattements des NOx à l'échelle réelle, entre 12 et 24% en fonction des conditions environnementales. Cette diminution est attribuée à la présence de COV et l'encrassement de la surface qui nuisent à la réaction de minéralisation.

En 2017, à Austin au Texas, N. Crain *et al.* [61] ont testé différents produits (une peinture, deux lasures et du ciment) contenant du TiO₂ à divers taux massiques et les ont appliqués sur des dalles en béton et des barrières d'autoroutes en béton. D'après leurs essais à l'échelle du laboratoire dans une chambre expérimentale, les produits actifs pour l'abattement des NOx ont été le ciment photocatalytique comme meilleur candidat (> 42%) suivi des deux lasures (> 12%). La peinture semble inefficace avec des abattements inférieurs à 3%. Les essais réalisés à l'échelle réelle ont montré que seul le ciment était efficace mais une diminution des performances d'environ 70% a été observée au bout de deux ans (dégradation de 14% à 10% contre 42% initialement).

L'application de revêtements photocatalytiques dans des tunnels est particulièrement intéressante car elle offre un espace ouvert avec un ratio surface sur volume important. Entre septembre 2011 et janvier 2013, une portion de 160 mètres du tunnel Leopold-II de Bruxelles a été recouverte par du ciment contenant du TiO₂ et irradiée sous UV-A [188]. Une diminution du taux de dégradation d'un facteur 12, permettant en fin de mesure un abattement inférieur à 2%, et une augmentation des émissions de NO₂ de 50% ont été constatées entre le début et la fin de la campagne. Les causes évoquées sont le recouvrement de la surface active par des particules solides (poussières, suie, etc.) et par l'adsorption en surface de COV [188].

Enfin, des exemples de d'application sous forme de revêtements à base de TiO₂ pour des applications à l'intérieur existent (FNNano[®], ProtectGuard[®] Dtox, DtoxGuard[®] Int, etc.). Ces revêtements applicables directement sur les murs, et les matériaux de construction (bois, pierre, métaux, etc.). Le système pour être efficace requiert une application sur des matériaux exposés pendant plusieurs heures de la journée à la lumière du soleil le procédé étant optimum pour une longueur d'onde de 365 nm (UV-A). Il peut être utilisé dans les bureaux, les centres de soins, les crèches, écoles maternelles et primaires pour l'assainissement de l'air intérieur.

En 2019 par exemple, Hot *et al.* [189] ont étudiés la variation des niveaux de NOx dans un open-space (400 m²) du centre-ville de Manchester au Royaume Uni. Le produit a été appliqué sur un mur avec une surface de moins de 3 m² et les concentrations en NOx ont été constamment enregistrées. Les résultats par comparaison entre les 84 jours avant application et les 30 jours après application montrent la diminution des concentrations en NOx (4,5 fois pour NO et 2,5 fois pour NO₂) au sein de la pièce dès l'application du produit et sur toute la durée de l'essai.

Conclusion

Dans ce premier chapitre bibliographique, la qualité de l'air et plus précisément la qualité de l'air intérieur (QAI) ont été abordés. La pollution de l'air par les oxydes d'azote (NOx), leurs sources d'émission et leurs effets sur la santé ainsi que les différentes techniques et procédés existant pour l'assainissement de l'air des NOx ont ensuite été présentés.

La photocatalyse qui est une technique très prometteuse, car ne nécessitant qu'une source d'irradiation et des molécules d'oxygène et d'eau (présentent naturellement dans l'air) pour assurer la dépollution dans un milieu peu concentré en polluants y a été décrite plus en détail. Son principe de fonctionnement et les mécanismes mis en jeu afin de permettre la dépollution ont été abordés. Néanmoins, le procédé rencontre aujourd'hui encore deux limites principales pour son utilisation en intérieur.

Tout d'abord, l'efficacité du processus de dépollution photocatalytique activé par irradiation UV-A est difficilement applicable en intérieur. De nombreux efforts sont donc mis aujourd'hui en place afin d'améliorer leur activité dans le visible. L'autre contrainte majeure provient de la capacité intrinsèque de l'oxyde semi-conducteur (OSC) pour générer, séparer et conserver pendant une durée de vie suffisamment longue les porteurs de charges électroniques (paires électron-trou (e^-h^+)) photogénérés. C'est pourquoi une liste exhaustive des différentes techniques permettant de lever ces deux barrières et permettant d'obtenir un photocatalyseur performant et activable sous irradiation visible ont été listées.

Ce projet ayant pour objectif de lever ces verrous et de fabriquer un photocatalyseur idéal pour l'air intérieur. Un état de l'art détaillé des OSC choisis à savoir le dioxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de zinc (ZnO) et le trioxyde de tungstène (WO₃) ainsi que leurs applications comme photocatalyseurs pour la dépollution photocatalytique a été réalisé. Enfin, les mécanismes de dégradation des NOx par photocatalyse, polluants chimiques cibles choisis dans ce projet et des exemples de dépollution à l'échelle du laboratoire et à l'échelle réelle ont été donnés.

Afin de réaliser notre objectif, le chapitre suivant abordera les techniques analytiques et expérimentales mises en place dans ce projet pour caractériser et tester les performances photocatalytiques des OSC commerciaux et de synthèse ainsi que les OSC décorés à l'or réalisés dans ce projet.

Références bibliographiques

- [1] Responsabilité & Environnement N° 96 - Octobre 2019 - La pollution de l'air. Les Annales Des Mines 2019.
- [2] Kirchner S, Buchmann A, Cochet C, Dassonville C, Derbez M, Leers Y, et al. Qualité d'air intérieur, qualité de vie. 10 ans de recherche pour mieux respirer. Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB); 2011.
- [3] Billionnet C. Pollution de l'air intérieur et santé respiratoire : prise en compte de la multi-pollution. phdthesis. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [4] Political declaration of the third high-level meeting of the General Assembly on the prevention and control of non-communicable diseases. NCD Alliance 2018. <https://ncdalliance.org/resources/political-declaration-of-the-third-high-level-meeting-of-the-general-assembly-on-the-prevention-and-control-of-non-communicable-diseases> (accessed January 3, 2022).
- [5] Bilan de la qualité de l'air extérieur en France en 2018. Données et études statistiques pour le changement climatique, l'énergie, l'environnement, le logement, et les transports n.d. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/bilan-de-la-qualite-de-lair-exterieur-en-france-en-2018> (accessed January 3, 2022).
- [6] Roda C. Exposition domestique à des polluants chimiques de l'air intérieur : modélisation et évaluation de l'impact sur la santé respiratoire chez le jeune enfant : Bilan au terme d'une année de suivi de la cohorte de nouveau-nés PARIS. phdthesis. Université René Descartes - Paris V, 2012.
- [7] Mills G, Harmens H, Harmens H, Harmens H. Ozone Pollution: A hidden threat to food security 2011.
- [8] Unequal exposure and unequal impacts — European Environment Agency n.d. <https://www.eea.europa.eu/publications/unequal-exposure-and-unequal-impacts> (accessed January 3, 2022).
- [9] Cardiovascular disease burden from ambient air pollution in Europe reassessed using novel hazard ratio functions | European Heart Journal | Oxford Academic n.d. <https://academic.oup.com/eurheartj/article/40/20/1590/5372326> (accessed January 3, 2022).
- [10] Air quality in Europe 2019 — European Environment Agency n.d. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2019> (accessed January 3, 2022).
- [11] Pollution de l'air : le coût de l'inaction - Sénat n.d. <https://www.senat.fr/notice-rapport/2014/r14-610-1-notice.html> (accessed January 3, 2022).
- [12] Normes euros d'émissions de polluants pour les véhicules lourds - Véhicules propres. Ministère de la Transition écologique n.d. <https://www.ecologie.gouv.fr/normes-euros-demissions-polluants-vehicules-lourds-vehicules-propres> (accessed January 3, 2022).
- [13] Étiquetage des produits de construction. Ministère de la Transition écologique n.d. <https://www.ecologie.gouv.fr/etiquetage-des-produits-construction> (accessed January 3, 2022).
- [14] Aides financières 2020. La librairie ADEME n.d. <https://librairie.ademe.fr/urbanisme-et-batiment/3888-aides-financieres-2020.html> (accessed January 3, 2022).
- [15] Lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air intérieur : consommation domestique de combustibles : résumé d'orientation n.d. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/144311> (accessed January 3, 2022).
- [16] Ledoux MJ. La photocatalyse pour dépolluer l'air intérieur. La Chimie et l'habitat 2010:55–64.
- [17] AVIS et RAPPORT de l'Anses relatif à une caractérisation des transferts de pollution de l'air extérieur vers l'intérieur des bâtiments | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail n.d.

- <https://www.anses.fr/fr/content/avis-et-rapport-de-lances-relatif-%C3%A0-une-caract%C3%A9risation-des-transferts-de-pollution-de-lair> (accessed January 3, 2022).
- [18] Morisseau K. Traitement combiné de polluants atmosphériques par filtration et adsorption pour limiter leur transfert dans l’habitat urbain. These de doctorat. Nantes, Ecole des Mines, 2016.
- [19] Définition, sources d’émission et impacts. ADEME n.d. <https://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/oxydes-dazote-nox/definition-sources-demission-impacts> (accessed January 4, 2022).
- [20] Salonen H, Salthammer T, Morawska L. Human exposure to NO₂ in school and office indoor environments. *Environment International* 2019;130:104887. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.05.081>.
- [21] « Air – données de base pour le plan » Chapitre 8. Oxydes d’azotes (NO_x) sur données Environnement n.d. https://document.environnement.brussels/opac_css/elecfile/Air_Labo_o3_no2.PDF (accessed January 4, 2022).
- [22] Norbäck D. Future Directions of Research on Indoor Environment, Indoor Air Quality (IAQ), and Health. In: Kishi R, Norbäck D, Araki A, editors. *Indoor Environmental Quality and Health Risk toward Healthier Environment for All*, Singapore: Springer; 2020, p. 321–33. https://doi.org/10.1007/978-981-32-9182-9_17.
- [23] Delachaux F. Étude de la faisabilité d’un procédé d’adsorption gaz-solide pour le traitement des NO_x et CO en présence d’eau : application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés. phdthesis. Université de Lorraine, 2018.
- [24] Martinez T, Bertron A, Coutand M, Escadeillas G, Ringot E, Simon V. Revêtements photocatalytiques pour les matériaux de construction : formulation, évaluation de l’efficacité de la dépollution de l’air et de l’écotoxicité. 2012.
- [25] Schaming D, Remita H, Colbeau-justin C. Photocatalyse : des matériaux nanostructurés aux réacteurs photocatalytiques. *Techniques de l’ingénieur* 2017;33.
- [26] Nakata K, Fujishima A. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews* TiO₂ photocatalysis : Design and applications 2012;13:169–89. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>.
- [27] Martinez T, Bertron A, Escadeillas G, Ringot E, Simon V. BTEX abatement by photocatalytic TiO₂-bearing coatings applied to cement mortars. *Building and Environment* 2014;71:186–92. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.10.004>.
- [28] GUILLARD C, KARTHEUSER B, Lacombe S. La photocatalyse : dépollution de l’eau ou de l’air et matériaux autonettoyants. *Techniques de l’Ingénieur* n.d. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/gestion-durable-des-dechets-et-des-polluants-42495210/la-photocatalyse-depollution-de-l-eau-ou-de-l-air-et-materiaux-autonettoyants-j1270/> (accessed January 4, 2022).
- [29] Lacombe S, Tran-thi T, Guillard C, Herrmann J, Keller-spitzer V, Keller N, et al. La photocatalyse pour l’ élimination des polluants. *Techniques de l’ingénieur* 2007:79–93.
- [30] Ohko Y, Nakamura Y, Fukuda A, Matsuzawa S, Takeuchi K. Photocatalytic Oxidation of Nitrogen Dioxide with TiO₂ Thin Films under Continuous UV-Light Illumination. *J Phys Chem C* 2008;112:10502–8. <https://doi.org/10.1021/jp802959c>.
- [31] Bloh JZ, Folli A, Macphee DE. Photocatalytic NO_x abatement: why the selectivity matters. *RSC Adv* 2014;4:45726–34. <https://doi.org/10.1039/C4RA07916G>.
- [32] Patzsch J, Bloh JZ. Modeling and evaluation of DeNO_x photocatalysts under real world conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020;8:104062. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104062>.
- [33] Ohko Y, Nakamura Y, Negishi N, Matsuzawa S, Takeuchi K. Unexpected release of HNO₃ and related species from UV-illuminated TiO₂ surface into air in photocatalytic

- oxidation of NO₂. *Environ Chem Lett* 2010;8:289–94. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0219-9>.
- [34] Gandolfo A, Bartolomei V, Truffier-Boutry D, Temime-Roussel B, Brochard G, Bergé V, et al. The impact of photocatalytic paint porosity on indoor NO_x and HONO levels. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2020;22:589–98. <https://doi.org/10.1039/C9CP05477D>.
- [35] Gandolfo A, Bartolomei V, Gomez Alvarez E, Tlili S, Gligorovski S, Kleffmann J, et al. The effectiveness of indoor photocatalytic paints on NO_x and HONO levels. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015;166–167:84–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.011>.
- [36] Monge ME, D'Anna B, George C. Nitrogen dioxide removal and nitrous acid formation on titanium oxide surfaces—an air quality remediation process? *Phys Chem Chem Phys* 2010;12:8991–8. <https://doi.org/10.1039/B925785C>.
- [37] Bedjanian Y, El Zein A. Interaction of NO₂ with TiO₂ Surface Under UV Irradiation: Products Study. *J Phys Chem A* 2012;116:1758–64. <https://doi.org/10.1021/jp210078b>.
- [38] Dyson JE, Boustead GA, Fleming LT, Blitz M, Stone D, Arnold SR, et al. Production of HONO from NO₂ uptake on illuminated TiO₂ aerosol particles and following the illumination of mixed TiO₂/ammonium nitrate particles. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2021;21:5755–75. <https://doi.org/10.5194/acp-21-5755-2021>.
- [39] Zouzelka R, Rathousky J. Photocatalytic abatement of NO_x pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;217:466–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.009>.
- [40] Song YW, Kim MY, Chung MH, Yang YK, Park JC. NO_x-Reduction Performance Test for TiO₂ Paint. *Molecules* 2020;25:4087. <https://doi.org/10.3390/molecules25184087>.
- [41] Binas V, Venieri D, Kotzias D, Kiriakidis G. Modified TiO₂ based photocatalysts for improved air and health quality. *Journal of Materiomics* 2017;3:3–16. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.11.002>.
- [42] Lin L, Chai Y, Zhao B, Wei W, He D, He B, et al. Photocatalytic oxidation for degradation of VOCs 2013;2013:14–25.
- [43] Ohama Y, Gemert D van, editors. Applications of titanium dioxide photocatalysis to construction materials: state-of-the-art report of the RILEM technical committee 194-TDP. Springer EBooks 2011. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1297-3>.
- [44] Verma R, Gangwar J, Srivastava AK. Multiphase TiO₂ nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health. *RSC Adv* 2017;7:44199–224. <https://doi.org/10.1039/C7RA06925A>.
- [45] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem Rev* 2014;114:9919–86. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
- [46] Devahasdin S, Fan C, Li K, Chen DH. TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2003;156:161–70. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00005-4).
- [47] Mamaghani A, Haghghat F, Lee C-S. Performance of various commercial TiO₂ in photocatalytic degradation of a mixture of indoor air pollutants: Effect of photocatalyst and operating parameters. *Science and Technology for the Built Environment* 2019;25:600–14. <https://doi.org/10.1080/23744731.2018.1556051>.
- [48] Pichat P. A brief survey of the practicality of using photocatalysis to purify the ambient air (indoors or outdoors) or air effluents. *Applied Catalysis B: Environmental* 2019;245:770–6. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.027>.
- [49] Lin L, Chai Y, Zhao B, Wei W, He D, He B, et al. Photocatalytic oxidation for degradation of VOCs. *Open Journal of Inorganic Chemistry* 2013;3:14–25. <https://doi.org/10.4236/ojic.2013.31003>.
- [50] Hodgson AT, Destailats H, Sullivan DP, Fisk WJ. Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications. *Indoor Air* 2007;17:305–16. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2007.00479.x>.

- [51] Zhong L, Lee C-S, Haghghat F. Adsorption performance of titanium dioxide (TiO₂) coated air filters for volatile organic compounds. *J Hazard Mater* 2012;243:340–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.042>.
- [52] Mamaghani AH, Haghghat F, Lee C-S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;203:247–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.037>.
- [53] Raza N, Kim KH, Agbe H, Kailasa SK, Szulejko JE, Brown RJC. Recent advances in titania-based composites for photocatalytic degradation of indoor volatile organic compounds. *Asian Journal of Atmospheric Environment* 2017;11:217–34. <https://doi.org/10.5572/ajae.2017.11.4.217>.
- [54] Goodman AL, Bernard ET, Grassian VH. Spectroscopic Study of Nitric Acid and Water Adsorption on Oxide Particles: Enhanced Nitric Acid Uptake Kinetics in the Presence of Adsorbed Water. *J Phys Chem A* 2001;105:6443–57. <https://doi.org/10.1021/jp003722l>.
- [55] d’Hennezel O, Pichat P, Ollis DF. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂: by-products and mechanisms. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1998;118:197–204. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(98\)00366-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(98)00366-9).
- [56] Mukherjee S, Libisch F, Large N, Neumann O, Brown LV, Cheng J, et al. Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H₂ on Au. *Nano Lett* 2013;13:240–7. <https://doi.org/10.1021/nl303940z>.
- [57] Russell HS, Frederickson LB, Hertel O, Ellermann T, Jensen SS. A Review of Photocatalytic Materials for Urban NO_x Remediation. *Catalysts* 2021;11:675. <https://doi.org/10.3390/catal11060675>.
- [58] Hot J, Topalov J, Ringot E, Bertron A. Investigation on parameters affecting the effectiveness of photocatalytic functional coatings to degrade NO : TiO₂ amount on surface , illumination and substrate roughness 2017;2017:1–35.
- [59] Pérez-Nicolás M, Balbuena J, Cruz-Yusta M, Sánchez L, Navarro-Blasco I, Fernández JM, et al. Photocatalytic NO_x abatement by calcium aluminate cements modified with TiO₂: Improved NO₂ conversion. *Cement and Concrete Research* 2015;70:67–76. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.011>.
- [60] Chen J, Poon C. Photocatalytic Cementitious Materials: Influence of the Microstructure of Cement Paste on Photocatalytic Pollution Degradation. *Environ Sci Technol* 2009;43:8948–52. <https://doi.org/10.1021/es902359s>.
- [61] Crain N, Juenger M, Cros C, Terpeluk A, Sullivan D, Kimura Y, et al. Laboratory and field studies of photocatalytic NO_x and O₃ removal by coatings on concrete. 2017.
- [62] Lee BY, Jayapalan AR, Bergin MH, Kurtis KE. Photocatalytic cement exposed to nitrogen oxides: Effect of oxidation and binding. *Cement and Concrete Research* 2014;60:30–6. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.03.003>.
- [63] Kaja AM, Brouwers HJH, Yu QL. NO_x degradation by photocatalytic mortars: The underlying role of the CH and C-S-H carbonation. *Cement and Concrete Research* 2019;125:105805. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105805>.
- [64] Krou NJ, Batonneau-Gener I, Belin T, Mignard S, Horgnies M, Dubois-Brugger I. Mechanisms of NO_x entrapment into hydrated cement paste containing activated carbon — Influences of the temperature and carbonation. *Cement and Concrete Research* 2013;53:51–8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.006>.
- [65] ISO 17168-1:2018. ISO n.d. <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/06/40/64037.html> (accessed January 29, 2022).
- [66] Jin Q, Saad EM, Zhang W, Tang Y, Kurtis KE. Quantification of NO_x uptake in plain and TiO₂-doped cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 2019;122:251–6. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.010>.

- [67] Jin Q, Hordern SL, Tang Y, Kurtis KE. NO_x sequestration by calcium aluminate cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 2021;142:106381. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106381>.
- [68] Lavand AB, Malghe YS. Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped zinc oxide nanospheres. *Journal of Asian Ceramic Societies* 2015;3:305–10. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.06.002>.
- [69] Wang Z. Novel Nanostructures of ZnO for Nanoscale Photonics, Optoelectronics, Piezoelectricity, and Sensing. *Applied Physics A* 2007;88:7–15. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-3942-8>.
- [70] Ameta R, Solanki MS, Benjamin S, Ameta SC. 6.1 introduction. 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>.
- [71] Nyamukamba P, Tichagwa L, Mamphweli S, Petrik L. Silver/Carbon Codoped Titanium Dioxide Photocatalyst for Improved Dye Degradation under Visible Light. *International Journal of Photoenergy* 2017;2017:e3079276. <https://doi.org/10.1155/2017/3079276>.
- [72] Bianchi CL, Gatto S, Pirola C, Naldoni A, Di Michele A, Cerrato G, et al. Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014;146:123–30. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.047>.
- [73] Al-hetlani E, Amin MO, Madkour M. Detachable photocatalysts of anatase TiO₂ nanoparticles : Annulling surface charge for immediate photocatalyst separation. *Applied Surface Science Detachable photocatalysts of anatase TiO₂ nanoparticles : Annulling surface charge for immediate photocatal. Applied Surface Science* 2017;411:355–62. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.151>.
- [74] Nie L, Yu J, Jaroniec M, Tao FF. Room-temperature catalytic oxidation of formaldehyde on catalysts. *Catal Sci Technol* 2016;6:3649–69. <https://doi.org/10.1039/C6CY00062B>.
- [75] Don JM, Pen A. Applied Catalysis B : Environmental FTIR study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different TiO₂ catalysts 2009;89:204–13. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.11.027>.
- [76] Ovcharov ML, Mishura AM, Shvalagin VV, Granchak VM. Semiconductor Nanocatalysts for CO₂ Photoconversion Giving Organic Compounds: Design and Physicochemical Characteristics: A Review. *Theor Exp Chem* 2019;55:2–28. <https://doi.org/10.1007/s11237-019-09591-9>.
- [77] Yaghoubi H, Li Z, Chen Y, Ngo HT, Bhethanabotla VR, Joseph B, et al. Toward a Visible Light-Driven Photocatalyst: The Effect of Midgap-States-Induced Energy Gap of Undoped TiO₂ Nanoparticles. *ACS Catal* 2015;5:327–35. <https://doi.org/10.1021/cs501539q>.
- [78] Bora T, Myint MTZ, Al-Harhi SH, Dutta J. Role of surface defects on visible light enabled plasmonic photocatalysis in Au-ZnO nanocatalysts. *RSC Advances* 2015;5:96670–80. <https://doi.org/10.1039/c5ra16569e>.
- [79] Bessekhoud Y. Propriétés photocatalytiques de TiO₂ nanocristallins dopés par des cations (Li⁺, Na⁺ et K⁺) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques / TiO₂. phdthesis. Université Paul Verlaine - Metz, 2003.
- [80] Fu G, Yang Y, Wei G, Shu X, Qiao N, Deng L. Influence of Sn Doping on Phase Transformation and Crystallite Growth of Nanocrystals. *Journal of Nanomaterials* 2014;2014:e835450. <https://doi.org/10.1155/2014/835450>.
- [81] Mohamed EF. Nanotechnology: Future of Environmental Air Pollution Control. *Environmental Management and Sustainable Development* 2017;6:429–54. <https://doi.org/10.5296/emsd.v6i2.12047>.
- [82] Di Credico B, Redaelli M, Bellardita M, Calamante M, Ceppek C, Cobani E, et al. Step-by-Step Growth of HKUST-1 on Functionalized TiO₂ Surface: An Efficient Material for CO₂ Capture and Solar Photoreduction. *Catalysts* 2018;8:353. <https://doi.org/10.3390/catal8090353>.

- [83] Liao G, He W, He Y. Investigation of Microstructure and Photocatalytic Performance of a Modified Zeolite Supported Nanocrystal TiO₂ Composite. *Catalysts* 2019;9:502. <https://doi.org/10.3390/catal9060502>.
- [84] Augustynski J, Bienkowski K, Solarska R. Plasmon resonance-enhanced photoelectrodes and photocatalysts. *Coordination Chemistry Reviews* 2016;325:116–24. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.04.008>.
- [85] Zhang X, Chen YL, Liu R-S, Tsai DP. Plasmonic photocatalysis. *Rep Prog Phys* 2013;76:046401. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046401>.
- [86] Panayotov DA, Frenkel AI, Morris JR. Catalysis and Photocatalysis by Nanoscale Au/TiO₂: Perspectives for Renewable Energy. *ACS Energy Lett* 2017;2:1223–31. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00189>.
- [87] Yu Y, Wen W, Qian X-Y, Liu J-B, Wu J-M. UV and visible light photocatalytic activity of Au/TiO₂ nanoforests with Anatase/Rutile phase junctions and controlled Au locations. *Sci Rep* 2017;7:41253. <https://doi.org/10.1038/srep41253>.
- [88] Shah KW, Li W. A Review on Catalytic Nanomaterials for Volatile Organic Compounds VOC Removal and Their Applications for Healthy Buildings. *Nanomaterials* 2019;9:910. <https://doi.org/10.3390/nano9060910>.
- [89] Janczarek M, Kowalska E. On the origin of enhanced photocatalytic activity of copper-modified titania in the oxidative reaction systems. *Catalysts* 2017;7. <https://doi.org/10.3390/catal7110317>.
- [90] Trequesser QL. Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane de morphologies contrôlées : localisation, quantification et aspects toxicologiques de la cellule à l'organisme pluricellulaire. phdthesis. Université de Bordeaux, 2014.
- [91] COMMISSION DELEGATED REGULATION (EU) 2020/217 of 4 October 2019 amending, for the purposes of its adaptation to technical and scientific progress, Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council on classification, labelling and packaging of substances and mixtures and correcting that Regulation n.d. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R0217&from=EN> (accessed January 3, 2022).
- [92] Ohno T, Higo T, Saito H, Yuajn S, Jin Z, Yang Y, et al. Dependence of photocatalytic activity on aspect ratio of a brookite TiO₂ nanorod and drastic improvement in visible light responsibility of a brookite TiO₂ nanorod by site-selective modification of Fe³⁺ on exposed faces. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2015;396:261–7. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.09.036>.
- [93] Allen NS, Mahdjoub N, Vishnyakov V, Kelly PJ, Kriek RJ. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂). *Polymer Degradation and Stability* 2018;150:31–6. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.008>.
- [94] Štengl V, Králová D. Photoactivity of brookite–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of hydrothermally prepared brookite. *Materials Chemistry and Physics* 2011;129:794–801. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.006>.
- [95] Zhu K-R, Zhang M-S, Hong J-M, Yin Z. Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal. *Materials Science & Engineering A* 2005;1–2:87–93. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.029>.
- [96] Khitrova VL, Bundule MF, Pinsker ZG. An electron-diffraction investigation of titanium dioxide in thin films. *Kristallografiya* 1977;22:1253–8.
- [97] Pauling L, Sturdivant JH. XV. The crystal structure of brookite. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 1928;68:239–56. <https://doi.org/10.1524/zkri.1928.68.1.239>.
- [98] Parker RL. Zur Kristallstruktur von Anatas und Rutil. (II. Teil. Die Anatasstruktur). *Zeitschrift fuer Krist, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* 1924;59:1–54.

- [99] Gribb AA, Banfield JF. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. *American Mineralogist* 1997;82:717–28. <https://doi.org/10.2138/am-1997-7-809>.
- [100] Zhang H, Banfield JF. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J Mater Chem* 1998;8:2073–6. <https://doi.org/10.1039/A802619J>.
- [101] Bhavé RC, Lee BI. Experimental variables in the synthesis of brookite phase TiO₂ nanoparticles. *Materials Science and Engineering A* 2007;467:146–9. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.092>.
- [102] Komaraiah D, P. Madhukar, Vijayakumar Y, Ramana Reddy MV, Sayanna R. Photocatalytic degradation study of methylene blue by brookite TiO₂ thin film under visible light irradiation. *Materials Today: Proceedings* 2016;3:3770–8. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.11.026>.
- [103] Lin H, Li L, Zhao M, Huang X, Chen X, Li G, et al. Synthesis of high-quality brookite TiO₂ single-crystalline nanosheets with specific facets exposed: Tuning catalysts from inert to highly reactive. *Journal of the American Chemical Society* 2012;134:8328–31. <https://doi.org/10.1021/ja3014049>.
- [104] Schindler KM, Michael, Kunst Marinus. Charge-carrier dynamics in titania powders. *J Phys Chem* 1990;94:8222–6. <https://doi.org/10.1021/j100384a045>.
- [105] Di Paola A, Bellardita M, Palmisano L. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts* 2013;3:36–73. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>.
- [106] Moss B, Lim KK, Beltram A, Moniz S, Tang J, Fornasiero P, et al. Comparing photoelectrochemical water oxidation, recombination kinetics and charge trapping in the three polymorphs of TiO₂. *Sci Rep* 2017;7:2938. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03065-5>.
- [107] Vequizo JJM, Matsunaga H, Ishiku T, Kamimura S, Ohno T, Yamakata A. Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite TiO₂ Powders: Comparison with Anatase and Rutile TiO₂ Powders. *ACS Catalysis* 2017;7:2644–51. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00131>.
- [108] Ohno T, Sarukawa K, Matsumura M. Crystal faces of rutile and anatase TiO₂ particles and their roles in photocatalytic reactions. *New J Chem* 2002;26:1167–70. <https://doi.org/10.1039/B202140D>.
- [109] Gong XQ, Selloni A. First-principles study of the structures and energetics of stoichiometric brookite TiO₂ surfaces. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 2007;76:1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.235307>.
- [110] Klingshirn C. ZnO: Material, Physics and Applications. *ChemPhysChem* 2007;8:782–803. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700002>.
- [111] Preston ARH, Ruck BJ, Piper LFJ, DeMasi A, Smith KE, Schleife A, et al. Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy. *Phys Rev B* 2008;78:155114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.155114>.
- [112] Raja K, Ramesh PS, Geetha D. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Fe doped ZnO nanopowder by co-precipitation method. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2014;131:183–8. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.047>.
- [113] Özgür Ü, Avrutin V, Morkoç H. Chapter 16 - Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy. In: Henini M, editor. *Molecular Beam Epitaxy (Second Edition)*, Elsevier; 2018, p. 343–75. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812136-8.00016-5>.
- [114] Zehani M. Optimisation du procédé polyol pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc : mise à l'échelle du procédé et applications photovoltaïques. phdthesis. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2014.
- [115] Jeong J, Li C, Kwon Y, Lee J, Kim SH, Yun R. Particle shape effect on the viscosity and thermal conductivity of ZnO nanofluids. *International Journal of Refrigeration* 2013;36:2233–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.07.024>.

- [116] Mezni A, Kouki F, Romdhane S, Warot-Fonrose B, Joulié S, Mlayah A, et al. Facile synthesis of ZnO nanocrystals in polyol. *Materials Letters* 2012;86:153–6. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.07.054>.
- [117] Lyu SC, Zhang Y, Ruh H, Lee H-J, Shim H-W, Suh E-K, et al. Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires. *Chemical Physics Letters* 2002;363:134–8. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01145-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01145-4).
- [118] Kahn ML, Glaria A, Pages C, Monge M, Macary LS, Maisonnat A, et al. Organometallic chemistry: an alternative approach towards metal oxide nanoparticles. *J Mater Chem* 2009;19:4044–60. <https://doi.org/10.1039/B818935H>.
- [119] Albertsson J, Abrahams SC, Kvick Å. Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO. *Acta Crystallographica Section B* 1989;45:34–40. <https://doi.org/10.1107/S0108768188010109>.
- [120] Bates CH, White WB, Roy R. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide. *Science* 1962;137:993. <https://doi.org/10.1126/science.137.3534.993>.
- [121] Bragg WL, Darbyshire JA. The structure of thin films of certain metallic oxides. *Trans Faraday Soc* 1932;28:522–9. <https://doi.org/10.1039/TF9322800522>.
- [122] Rana SB, Bhardwaj VK, Singh S, Singh A, Kaur N. Influence of surface modification by 2-aminothiophenol on optoelectronics properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience* 2014;9:877–91. <https://doi.org/10.1080/17458080.2012.736640>.
- [123] Ong CB, Ng LY, Mohammad AW. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018;81:536–51. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.
- [124] Rosset A. Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire To cite this version : HAL Id : tel-01566139 *Énergie Environnement E² Présentée par Aurélie ROSSET Synthèse et caractérisation de nanoparticules catal 2017*.
- [125] Rodrigues J, Pimentel A, Fortunato E, Monteiro T, Costa FM. Photocatalytic Activity of Laser-Processed ZnO Micro/Nanocrystals. *Physica Status Solidi (a)* 2018;215:1800155. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800155>.
- [126] Kumari V, Mittal A, Jindal J, Yadav S, Kumar N. S-, N- and C-doped ZnO as semiconductor photocatalysts: A review. *Frontiers of Materials Science* 2019;13. <https://doi.org/10.1007/s11706-019-0453-4>.
- [127] Yu L, Wang L, Sun X, Ye D. Enhanced photocatalytic activity of rGO/TiO₂ for the decomposition of formaldehyde under visible light irradiation. *Journal of Environmental Sciences* 2018;73:138–46. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.01.022>.
- [128] Zheng H, Ou JZ, Strano MS, Kaner RB, Mitchell A, Kalantar-Zadeh K. Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials* 2011;21:2175–96. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>.
- [129] Tahir MB, Ali S, Rizwan M. A review on remediation of harmful dyes through visible light-driven WO₃ photocatalytic nanomaterials. *Int J Environ Sci Technol* 2019;16:4975–88. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02385-5>.
- [130] Singh S, Srivastava VC, Lo SL. Surface Modification or Doping of WO₃ for Enhancing the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant Containing Wastewaters: A Review. *Materials Science Forum* 2016;855:105–26. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.855.105>.
- [131] Wicaksana Y, Liu S, Scott J, Amal R. Tungsten trioxide as a visible light photocatalyst for volatile organic carbon removal. *Molecules* 2014;19:17747–62. <https://doi.org/10.3390/molecules191117747>.
- [132] Aslam M, Tahir Soomro M, Ismail IMI, Salah N, Waqar Ashraf M, Qari HA, et al. The performance of silver modified tungsten oxide for the removal of 2-CP and 2-NP in

- sunlight exposure: Optical, electrochemical and photocatalytic properties. *Arabian Journal of Chemistry* 2015. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.05.001>.
- [133] Bruyère S, De C. Structure et Croissance de nanophases supportées d'oxyde de tungstène Stéphanie Bruyère To cite this version : HAL Id : tel-00547618 2011.
- [134] Gerand B, Nowogrocki G, Guenot J, Figlarz M. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *Journal of Solid State Chemistry France* 1979;29:429–34. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90199-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90199-3).
- [135] Prabhu S, Nithya A, Mohan SC, Jothivenkatachalam K. Synthesis, Surface Acidity and Photocatalytic Activity of WO₃/TiO₂ Nanocomposites – An Overview. *MSF* 2014;781:63–78. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.781.63>.
- [136] Jeevitha G, Abhinayaa R, Mangalaraj D, Ponpandian N. Tungsten oxide-graphene oxide (WO₃-GO) nanocomposite as an efficient photocatalyst, antibacterial and anticancer agent. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2018;116:137–47. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.01.021>.
- [137] Hao X, Li M, Zhang L, Wang K, Liu C. Photocatalyst TiO₂/WO₃/GO nano-composite with high efficient photocatalytic performance for BPA degradation under visible light and solar light illumination. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2017;55:140–8. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.038>.
- [138] Huang Y, Guo Z, Liu H, Zhang S, Wang P, Lu J, et al. Heterojunction Architecture of N-Doped WO₃ Nanobundles with Ce₂S₃ Nanodots Hybridized on a Carbon Textile Enables a Highly Efficient Flexible Photocatalyst. *Advanced Functional Materials* 2019;29:1903490. <https://doi.org/10.1002/adfm.201903490>.
- [139] Wu Y, Wei Y, Guo Q, Xu H, Gu L, Huang F, et al. Solvothermal fabrication of La-WO₃/SrTiO₃ heterojunction with high photocatalytic performance under visible light irradiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2018;176:230–8. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.12.005>.
- [140] Liew SL, Zhang Z, Goh TWG, Subramanian GS, Seng HLD, Hor TSA, et al. Yb-doped WO₃ photocatalysts for water oxidation with visible light. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014;39:4291–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.204>.
- [141] Li J-J, Zhang M, Weng B, Chen X, Chen J, Jia H-P. Oxygen vacancies mediated charge separation and collection in Pt/WO₃ nanosheets for enhanced photocatalytic performance. *Applied Surface Science* 2020;507:145133. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145133>.
- [142] Zhang J, Fu X, Hao H, Gan W. Facile synthesis 3D flower-like Ag@WO₃ nanostructures and applications in solar-light photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds* 2018;757:134–41. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.068>.
- [143] ISO 22197-1:2016. ISO n.d. <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/06/54/65416.html> (accessed January 29, 2022).
- [144] NF EN 16846-1. Afnor EDITIONS n.d. <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-168461/photocatalyse-mesure-de-lefficacite-des-dispositifs-photocatalytiques-serva/fa185277/59464> (accessed January 29, 2022).
- [145] ISO 22197-4:2021. ISO n.d. <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/08/09/80915.html> (accessed January 29, 2022).
- [146] ISO 22197-3:2019. ISO n.d. <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/07/23/72348.html> (accessed January 29, 2022).
- [147] ISO 22197-2:2019. ISO n.d. <https://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/07/23/72347.html> (accessed January 29, 2022).

- [148] Lasek J, Yu Y-H, Wu JCS. Removal of NO_x by photocatalytic processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2013;14:29–52. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.08.002>.
- [149] Sleiman M, Conchon P, Ferronato C, Chovelon JM. Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009;86:159–65. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.08.003>.
- [150] Boyjoo Y, Sun H, Liu J, Pareek VK, Wang S. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chemical Engineering Journal* 2017;310:537–59. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.090>.
- [151] Bowering N, Walker GS, Harrison PG. Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006;62:208–16. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.07.014>.
- [152] Ao CH, Lee SC, Mak CL, Chan LY. Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003;2:119–29. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00219-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00219-9).
- [153] Anpo M, Tae-Ho Kim, Matsuoka M. The design of Ti-, V-, Cr-oxide single-site catalysts within zeolite frameworks and their photocatalytic reactivity for the decomposition of undesirable molecules—The role of their excited states and reaction mechanisms. *Catalysis Today* 2009;142:114–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.11.006>.
- [154] Anpo M, Takeuchi M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis* 2003;216:505–16. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00104-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00104-5).
- [155] Wang A, Wu Q, Han C, Yang H, Xue X. Significant influences of crystal structures on photocatalytic removal of NO_x by TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2021;407:113020. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.113020>.
- [156] Ângelo J, Andrade L, Mendes A. Highly active photocatalytic paint for NO_x abatement under real-outdoor conditions. *Applied Catalysis A: General* 2014;484:17–25. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.005>.
- [157] An T, Chen J, Nie X, Li G, Zhang H, Liu X, et al. Synthesis of carbon nanotube-anatase TiO₂ sub-micrometer-sized sphere composite photocatalyst for synergistic degradation of gaseous styrene. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2012;4:5988–96. <https://doi.org/10.1021/am3016476>.
- [158] Papailias I, Todorova N, Giannakopoulou T, Yu J, Dimotikali D, Trapalis C. Photocatalytic activity of modified g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites for NO_x removal. *Catalysis Today* 2017;280:37–44. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.032>.
- [159] Pérez-Nicolás M, Navarro-Blasco I, Fernández JM, Alvarez JI. Atmospheric NO_x removal: Study of cement mortars with iron- and vanadium-doped TiO₂ as visible light-sensitive photocatalysts. *Construction and Building Materials* 2017;149:257–71. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.132>.
- [160] Pérez-Nicolás M, Navarro-Blasco Í, Fernández JM, Alvarez JI. The Effect of TiO₂ Doped Photocatalytic Nano-Additives on the Hydration and Microstructure of Portland and High Alumina Cements. *Nanomaterials* 2017;7:329. <https://doi.org/10.3390/nano7100329>.
- [161] Tseng Y-H, Huang B-K. Photocatalytic Degradation of Using Ni-Containing TiO₂. *International Journal of Photoenergy* 2012;2012:e832180. <https://doi.org/10.1155/2012/832180>.
- [162] Todorova N, Vaimakis T, Petrakis D, Hishita S, Boukos N, Giannakopoulou T, et al. N and N,S-doped TiO₂ photocatalysts and their activity in NO_x oxidation. *Catalysis Today* 2013;209:41–6. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.019>.

- [163] Kotzias D, Binas V, Kiriakidis G. Smart Surfaces: Photocatalytic Degradation of Priority Pollutants on TiO₂-Based Coatings in Indoor and Outdoor Environments-Principles and Mechanisms. *Materials (Basel)* 2022;15:402. <https://doi.org/10.3390/ma15020402>.
- [164] Abdelsalam EM, Mohamed YMA, Abdelkhalik S, El Nazer HA, Attia YA. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides (NO_x) using Ag- and Pt-doped TiO₂ nanoparticles under visible light irradiation. *Environ Sci Pollut Res* 2020;27:35828–36. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09649-5>.
- [165] Luna M, Gatica JM, Vidal H, Mosquera MJ. One-pot synthesis of Au/N-TiO₂ photocatalysts for environmental applications: Enhancement of dyes and NO_x photodegradation. *Powder Technology* 2019;355:793–807. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.07.102>.
- [166] Luna M, Gatica JM, Vidal H, Mosquera MJ. Au-TiO₂/SiO₂ photocatalysts with NO_x depolluting activity: Influence of gold particle size and loading. *Chemical Engineering Journal* 2019;368:417–27. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.167>.
- [167] Luna M, Gatica JM, Vidal H, Mosquera MJ. Use of Au/N-TiO₂/SiO₂ photocatalysts in building materials with NO depolluting activity. *Journal of Cleaner Production* 2020;243:118633. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118633>.
- [168] Hernández Rodríguez MJ, Pulido Melián E, García Santiago D, González Díaz O, Navío JA, Doña Rodríguez JM. NO photooxidation with TiO₂ photocatalysts modified with gold and platinum. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;205:148–57. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.006>.
- [169] Hernández-Fernández J, Aguilar-Elguezabal A, Castillo S, Ceron-Ceron B, Arizabalo RD, Moran-Pineda M. Oxidation of NO in gas phase by Au–TiO₂ photocatalysts prepared by the sol–gel method. *Catalysis Today* 2009;148:115–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.019>.
- [170] Wei Y, Huang Y, Wu J, Wang M, Guo C, Qiang D, et al. Synthesis of hierarchically structured ZnO spheres by facile methods and their photocatalytic deNO_x properties. *Journal of Hazardous Materials* 2013;248–249:202–10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.012>.
- [171] Kowsari E, Bazri B. Synthesis of rose-like ZnO hierarchical nanostructures in the presence of ionic liquid/Mg²⁺ for air purification and their shape-dependent photodegradation of SO₂, NO_x, and CO. *Applied Catalysis A: General* 2014;475:325–34. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.046>.
- [172] Nava Núñez MY, Martínez-de la Cruz A. Nitric oxide removal by action of ZnO photocatalyst hydrothermally synthesized in presence of EDTA. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2018;81:94–101. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.012>.
- [173] Qian G, Zhu X, Yu H, Shi C, Yao D. The oil pollution and nitric oxide photocatalytic degradation evaluation of composite nanomaterials for asphalt pavement. *Construction and Building Materials* 2022;314:125497. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125497>.
- [174] Nguyen SN, Truong TK, You S-J, Wang Y-F, Cao TM, Pham VV. Investigation on Photocatalytic Removal of NO under Visible Light over Cr-Doped ZnO Nanoparticles. *ACS Omega* 2019;4:12853–9. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01628>.
- [175] Le Pivert M, Kerivel O, Zerelli B, Leprince-Wang Y. ZnO nanostructures based innovative photocatalytic road for air purification. *Journal of Cleaner Production* 2021;318:128447. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128447>.
- [176] Pastor A, Balbuena J, Cruz-Yusta M, Pavlovic I, Sánchez L. ZnO on rice husk: A sustainable photocatalyst for urban air purification. *Chemical Engineering Journal* 2019;368:659–67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.012>.
- [177] Amor F, Baudys M, Racova Z, Scheinherrová L, Ingrisova L, Hajek P. Contribution of TiO₂ and ZnO nanoparticles to the hydration of Portland cement and photocatalytic

- properties of High Performance Concrete. *Case Studies in Construction Materials* 2022;16:e00965. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00965>.
- [178] Bica BO, de Melo JVS. Concrete blocks nano-modified with zinc oxide (ZnO) for photocatalytic paving: Performance comparison with titanium dioxide (TiO₂). *Construction and Building Materials* 2020;252:119120. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119120>.
- [179] Van Viet P, Hoang The Vinh T, Thi Ngoc Dung N, Minh Thi C. Facile ball-milling synthesis of TiO₂ modified ZnO for efficient photocatalytic removal of atmospheric nitric oxide gas under solar light irradiation. *Chemical Physics Letters* 2021;775:138642. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138642>.
- [180] Van Pham V, Truong TK, Le HV, Nguyen HT, Tong HD, Cao TM. Enhancing Green Product Generation of Photocatalytic NO Oxidation: A Case of WO₃ Nanoplate/g-C₃N₄ S-Scheme Heterojunction. *Langmuir* 2022;38:4138–46. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00371>.
- [181] Kowalkińska M, Fiszka Borzyszkowska A, Grzegórska A, Karczewski J, Głuchowski P, Łapiński M, et al. Pilot-Scale Studies of WO₃/S-Doped g-C₃N₄ Heterojunction toward Photocatalytic NO_x Removal. *Materials* 2022;15:633. <https://doi.org/10.3390/ma15020633>.
- [182] Fragoso J, Barreca D, Bigiani L, Gasparotto A, Sada C, Lebedev OI, et al. Enhanced photocatalytic removal of NO_x gases by β-Fe₂O₃/CuO and β-Fe₂O₃/WO₃ nanoheterostructures. *Chemical Engineering Journal* 2022;430:132757. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132757>.
- [183] Liu G, Xia H, Niu Y, Yan M, Li H, Song L. Preparation and performance of photocatalytic NO degradation superhydrophobic coatings for tunnel. *Environ Sci Pollut Res* 2022. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19653-6>.
- [184] Paula LF, Hofer M, Lacerda VPB, Bahnemann DW, Patrocinio AOT. Unraveling the photocatalytic properties of TiO₂/WO₃ mixed oxides†. *Photochem Photobiol Sci* 2019;18:2469–83. <https://doi.org/10.1039/c9pp00163h>.
- [185] Luévano-Hipólito E, Martínez-De La Cruz A, Yu QL, Brouwers HJH. Precipitation synthesis of WO₃ for NO_x removal using PEG as template. *Ceramics International* 2014;40:12123–8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.052>.
- [186] BMI France | NO_x-Activ® : un toit dépolluant pour le bâtiment durable HQE améliorer la qualité de l'air n.d. https://www.bmigroup.com/fr/inspirations/dossiers-thematiques/toiture-depolluante-nox-activ/?utm_campaign=dxbr-redirects&utm_medium=%20referral-redirect&utm_source=siplast.fr (accessed January 4, 2022).
- [187] Chen M, Chu J-W. NO_x photocatalytic degradation on active concrete road surface — from experiment to real-scale application. *Journal of Cleaner Production* 2011;19:1266–72. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.03.001>.
- [188] Gallus M, Akylas V, Barmpas F, Beeldens A, Boonen E, Boréave A, et al. Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NO_x abatement results. *Building and Environment* 2015;84:125–33. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.10.032>.
- [189] Hot J, Bradley P, Cooper J, Wayser B, Ringot E. In situ investigation of NO_x photocatalytic degradation: Case study in an open space office in Manchester, UK. 1 2020;1:28–37. <https://doi.org/10.25082/HE.2019.01.003>.

Tableau des illustrations du chapitre I

Figure I-1 : Evolution des taux d'émissions 2000-2017 (par rapport au pourcentage d'émissions de l'année 2000) de certains polluants réglementés sur le territoire européen. BC correspond aux particules de noir de charbon, CO au monoxyde de carbone, CH ₄ au méthane, NH ₃ à l'ammoniac, NMVOCs aux composés organiques volatils non méthaniques, NO _x aux oxydes d'azote, PM ₁₀ et PM _{2,5} aux particules fines de diamètre compris entre 2,5 et 10 µm, SO ₂ au dioxyde de soufre, et GDP au produit intérieur brut de l'ensemble des pays. L'axe des ordonnées correspond à l'indice base 100 des émissions enregistrées en 2000 [10].....	15
Figure I-2 : Polluants de nature physique, biologique et chimiques retrouvés dans l'air intérieur et certaines de leurs sources d'émissions respectives [6]	16
Figure I-3 : Schéma représentant la formation d'une paire électron-trou au sein d'un semi-conducteur sous irradiation, les réactions de recombinaison et la réaction des charges photogénérées avec l'accepteur (A) et le donneur (D) d'électrons adsorbés en surface du semi-conducteur	23
Figure I-4. Les cinq modifications possibles du band gap pour étendre la gamme d'absorption des photocatalyseurs vers les longueurs d'ondes élevées. Les chiffres correspondent aux effets énoncés ci-dessus [59]	29
Figure I-5. a) Schéma de la polarisation du nuage électronique d'une NP sphérique sous l'influence d'une onde électromagnétique. b) Génération de charges et transfert vers l'OSC lors de l'irradiation d'une NP d'or [74]	33
Figure I-6. Schéma représentatif des réactions sous irradiation au sein d'un matériau composite Au-TiO ₂ avec (A) la zone de déplétion se formant à l'interface du TiO ₂ de type-n et une NP d'or. (B) Création d'une paire e ⁻ h ⁺ lors de l'irradiation UV du TiO ₂ et le transfert des trous vers la NP, et la création d'une paire e ⁻ h ⁺ lors de l'irradiation visible de la NP d'or et (C) le transfert des électrons vers le TiO ₂ [74]	33
Figure I-7. Schéma représentatif de la combinaison d'oxydes mixtes formant une hétérojonction de type II pour a) oxyde mixte de WO ₃ -TiO ₂ activé sous lumière visible avec le transfert d'électrons de la BC du WO ₃ vers la BC du TiO ₂ et b) activé sous UV-visible avec le double transfert des électrons et des trous photogénérés. c) Le schéma représentatif des hétérojonctions I, II et III réalisables par couplage d'oxydes [78]	34
Figure I-8. Schémas représentatifs des structures cristallographiques des polymorphes de TiO ₂ et des octaèdres [TiO ₆]. De gauche à droite : structure quadratique Rutile [85], structure orthorhombique Brookite [86] et structure quadratique Anatase [87] (logiciel Vesta).	37
Figure I-9. Schémas représentatifs des structures cristallographiques des polymorphes de ZnO et des tétraèdres [ZnO ₄]. De gauche à droite : structure hexagonale Würtzite [108] avec les tétraèdres déformés c/a, structure cubique faces centrées « Rocksalt » [109] et structure cubique blende [110]. Représentations réalisées à partir du logiciel Vesta.....	41
Figure I-10. Schéma représentatif des différents domaines de température des polymorphes stables de WO ₃ [117].....	45
Figure I-11. Schéma représentatif de la structure cristallographiques hexagonale du WO ₃ [123] (h-WO ₃), et projection selon l'axe c montrant la formation des canaux triangulaires et hexagonaux. Représentations réalisées à partir des coordonnées atomiques publiées et grâce au logiciel Vesta.	45

Chapitre II : Matériels et méthodes

2.1	OSC commerciaux, réactifs et gaz utilisés pour la synthèse et décoration des OSC.....	66
2.1.1	<i>Oxydes commerciaux</i>	66
2.1.2	<i>Réactifs et matériel utilisés pour la synthèse des OSC</i>	66
2.1.3	<i>Matériel et réactifs utilisés pour la décoration des OSC par des nanoparticules d'or</i> .	67
2.2	Essais d'abattement par photocatalyse pour l'abattement des NOx.....	68
2.2.1	<i>Dispositif expérimental à l'échelle du laboratoire</i>	68
2.2.2	<i>Chambre expérimentale de 10 m³</i>	71
2.2.3	<i>Supports des matériaux photocatalytiques</i>	73
2.2.4	<i>Sources lumineuses</i>	74
2.3	Outils et techniques de caractérisation.....	75
2.3.1	<i>Instrumentation et outils de caractérisation des photocatalyseurs</i>	75
2.3.2	<i>Instrumentation pour la caractérisation des sources lumineuses</i>	78
	Conclusion.....	80
	Références bibliographiques.....	81
	Table des illustrations du chapitre II.....	82

La stratégie de recherche suivie dans ce projet consiste dans un premier temps à la synthèse d'oxydes semi-conducteurs (OSC) TiO_2 , ZnO , WO_3 et $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ en espérant trouver un OSC alternatif au TiO_2 P25 (oxyde de référence en photocatalyse pour la dépollution de l'air) de plus en plus réglementé. Les oxydes synthétisés et leurs homologues commerciaux seront caractérisés et testés dans un réacteur à l'échelle du laboratoire afin d'établir leurs performances photocatalytiques respectives pour l'abattement du NO et du NO_2 dans des conditions d'intérieurs (faible quantité d'OSC (20 mg), faibles intensités d'irradiation UV-A et visible, humidité relative de 50% et concentrations en polluants élevées de 400 ppb). Les oxydes les plus performants seront par la suite décorés à l'or (1% en masse) par deux techniques de décorations distinctes. L'efficacité de cette modification pour améliorer les performances photocatalytique sera étudiée et un classement des différents matériaux composites obtenus en termes de performances pour l'abattement des NOx (NO et NO_2) sera établie.

Le meilleur candidat sera ensuite choisi pour réaliser des essais dans une chambre expérimentale de 10 m^3 avec des conditions proches de celles rencontrées en intérieur et qui servira d'échelle intermédiaire entre le réacteur de laboratoire et les essais à échelle réelle. Ses performances seront comparées à celles du TiO_2 P25 dans les mêmes conditions afin d'évaluer ses performances comme photocatalyseurs pour l'assainissement de l'air intérieur et de proposer une alternative au TiO_2 .

Ce chapitre est dédié à la présentation des matériaux et appareils utilisés pour la synthèse et la décoration à l'or des oxydes semi-conducteurs. Les protocoles, dispositifs expérimentaux, supports et illuminants utilisés lors des études photocatalytiques des NOx menées aux chapitres III, IV et V y sont également décrits. Sont enfin présentés les différentes techniques et appareillages utilisés pour caractériser les oxydes semi-conducteurs et les sources lumineuses. La décoration par le précurseur organométallique méthyl-amidinate d'or (Me-amd(Au)) n'ayant pas été développée lors des travaux cette thèse, mais seulement utilisée, sera présentée en Annexe du chapitre IV.

2.1 OSC commerciaux, réactifs et gaz utilisés pour la synthèse et décoration des OSC

2.1.1 Oxydes commerciaux

Des nanoparticules (<100nm) avec une pureté >99% ont été obtenues auprès de Sigma-Aldrich. Les trois oxydes métalliques étudiés : TiO₂ P25®(Anatase 75%/Rutile 25%), ZnO et WO₃ sous forme de poudres ont été utilisés sans plus de purification.

2.1.2 Réactifs et matériel utilisés pour la synthèse des OSC

2.1.2.1 Réactifs et solvants

Les oxydes TiO₂ et ZnO ont été synthétisés par hydrolyse de précurseurs organométalliques. Le précurseur utilisé pour la synthèse du TiO₂ est le tetrakis(éthylméthylamido)titane (IV) à 99,99% obtenu auprès de Sigma-Aldrich. Le précurseur pour la synthèse du ZnO utilisé est le dicyclohexyl zinc (II), acquis auprès de la société Nanomeps SA. Ces composés sensibles à l'air et à l'humidité sont stockés en boîte à gants à -35°C. Les réactifs ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le toluène anhydre utilisé lors des synthèses est obtenu auprès de Sigma-Aldrich et purifié à l'aide d'un purificateur MBraun®. Les solvants sont séchés avant utilisation sur tamis moléculaire activé pendant une durée minimum de 24 h. L'eau utilisée pour l'hydrolyse est de l'eau distillée préalablement dégazée à l'argon pendant 4 heures minimum. Le toluène D8 deutéré utilisé en ¹H-RMN est obtenu auprès de Sigma-Aldrich et séché sur tamis moléculaire avant son utilisation. Les nanopétales de WO₃·2H₂O ont été obtenues par précipitation de l'acide tungstique H₂WO₄ en solution grâce à un procédé impliquant une colonne échangeuse de protons H⁺ (DOWEX-50WX2 100-200 mesh, 125cm³ Sigma-Aldrich). L'acide tungstique est obtenu par échange cationique entre la colonne échangeuse de protons H⁺ et le tungstate de sodium (Na₂WO₄·2H₂O) à 99% obtenu auprès de Sigma-Aldrich et utilisé sans purification supplémentaire.

2.1.2.2 Réacteur à atmosphère contrôlée

Le réacteur en verre utilisé pour les réactions d'hydrolyse est présenté sur la Figure II-1. Il s'agit d'un réacteur en verre étanche, comportant en son centre un compartiment annexe en verre dédié à accueillir la goutte d'eau et à l'isoler du solvant organique, en l'occurrence, le toluène. Au-dessus du réacteur, un bouchon équipé d'un septum étanche permet l'introduction de la goutte d'eau dans le compartiment en évitant l'entrée d'air et d'humidité dans le réacteur. Le système permet une hydrolyse lente par diffusion de l'eau dans la phase gaz et par réaction à l'interface gaz-solvant. Ce dispositif permet de contrôler la quantité exacte d'eau introduite dans le réacteur sous une atmosphère d'argon (Ar) exempte de dioxygène et de dioxyde de carbone.

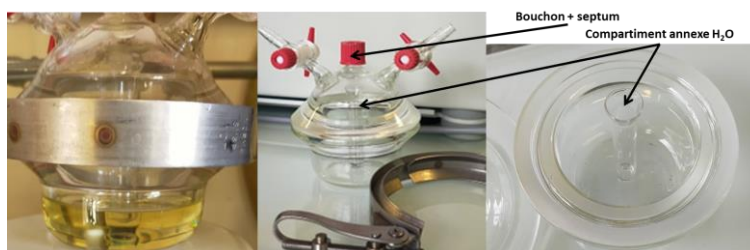


Figure II- 1. Photos du réacteur en verre utilisé lors des réactions d'hydrolyse des précurseurs organométalliques

2.1.3 Matériel et réactifs utilisés pour la décoration des OSC par des nanoparticules d'or

2.1.3.1 Matériel et réactifs utilisés pour la décoration par photodéposition

Les réactions de photodéposition ont été réalisées dans un réacteur en quartz de 250 mL illustré sur la Figure II-2.a). Le réacteur peut être rendu étanche lorsque le mélange à décorer est sensible à l'air ou à l'humidité. La solution contenant l'oxyde et le précurseur métallique est maintenue sous agitation pendant toute la durée de l'irradiation UV. La lampe UV utilisée est une lampe xénon de 100 W. Dans les conditions expérimentales, i.e. avec une distance de 15 cm entre le réacteur et la lampe, l'irradiation mesurée était de 17 W/m². Le spectre d'émission de la lampe Figure II-2.b) montre la présence d'un seul pic à 365 nm. Les réactifs utilisés sont les oxydes commerciaux TiO₂, ZnO et WO₃ présentés précédemment, utilisés sans purification. Les décorations à l'or dans l'eau ont été réalisées à partir de l'acide chloraurique (HAuCl₄·3H₂O, >99%) obtenu au près de Sigma Aldrich®. Les décorations dans le toluène ont été réalisées à partir du N,N'-diisopropylacetamidinate [Au(iPrN)₂CMe]₂ appelé aussi methyl-amidinate d'or (noté Me-amd(Au)), précurseur organométallique de synthèse dont la synthèse est décrite en Annexe IV.

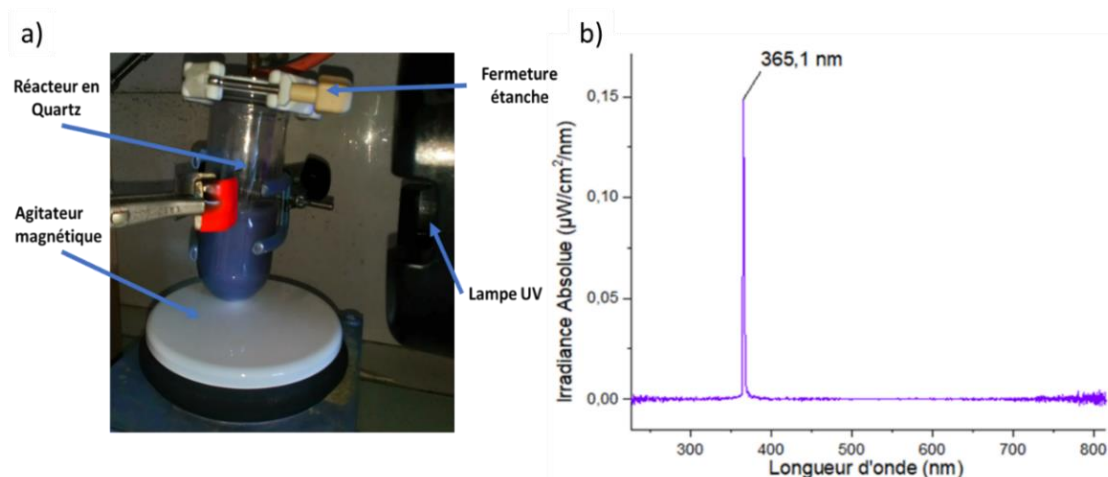


Figure II-2. a) Système expérimental utilisé lors des décorations par photodéposition des OSC et b) spectre d'émission de la lampe UV utilisée pour la photodéposition

2.1.3.2 Matériel et réactifs utilisés pour la décoration par dépôt précipitation à l'urée

La réaction par dépôt précipitation à l'urée est réalisée dans un réacteur en verre de 500 mL. Un bain d'huile équipé d'un thermostat et d'un agitateur magnétique ont été utilisés la réaction du mélange à 80°C pendant 16H. La décoration à l'or est obtenue à partir de la du précurseur d'acide chloraurique (HAuCl₄·3H₂O, >99%) et de la base retard à base d'urée (NH₂CONH₂, >99%) obtenus auprès de Sigma Aldrich®. L'eau utilisée pour la synthèse est de l'eau distillée. Le gaz utilisé pour la réduction des nanoparticules au four est un mélange H₂/N₂ (10% en H₂) fourni par Air Liquide®.

2.2 Essais d'abattement par photocatalyse pour l'abattement des NO_x

2.2.1 Dispositif expérimental à l'échelle du laboratoire

2.2.1.1 Description du dispositif

Les essais d'abattement photocatalytique ont été réalisés grâce au dispositif expérimental présenté en Figure II-3, qui a été utilisé lors de travaux antérieurs [1,2].

Un air sec et exempt de polluants est fourni par un générateur d'air (ZAG7001 Environnement SA®) (1). La concentration désirée en NO est obtenue en délivrant un débit de gaz contrôlé à l'aide d'un régulateur de débit massique connecté à la bouteille de NO ou NO₂ (fournies par AirLiquide® B20 à 16 ppm dans de l'azote) (2). Le flux d'air est contrôlé par trois régulateurs de débit massique (El-Flow Series BRONKHORST®) (3) qui permettent d'ajuster le niveau de dilution du mélange étalon, le débit du flux d'air passant dans le réacteur ainsi que le niveau d'humidité dans l'air injecté. L'air humide est généré en faisant buller l'air sec du générateur dans de l'eau ultra-pure (H₂O MiliQ, 1L) (4). La voie de gaz rejoint les deux voies d'air (sec et humide) dans une chambre de mélange en verre (5) où le mélange est homogénéisé. Le flux d'air pollué est alors soit dirigé dans le réacteur (6) où prennent place les réactions de photocatalyse, soit dirigé dans la ligne secondaire (by-pass) (8) afin de contrôler les paramètres d'entrée en gaz et permettre de court-circuiter le réacteur et l'illuminant (7). En fin de chaîne, la sortie du réacteur est connectée à un débitmètre haute précision (9) (Low DeltaP Series BRONKHORST®) qui permet le contrôle du débit réel et de l'étanchéité du système. Il est suivi d'un système analytique (10) dépendant du polluant analysé. Dans notre cas, il s'agit d'un analyseur de NO_x (AC32M Environnement SA®). Ce système de mesure par chimiluminescence permet une mesure quasi instantanée (toutes les minutes) de la concentration en NO_x, NO₂ et NO dans le réacteur. Il présente une limite de détection de 0,4 ppb et effectue un échantillonnage continu à 1 L.min⁻¹ à l'aide d'un groupe de pompage externe qui prélève le flux d'air dans la conduite en sortie de réacteur. L'air pollué est finalement éjecté du système par un évent équipé d'un clapet anti-retour (11). Les valeurs d'humidité relative et de température dans le réacteur peuvent être mesurées par une sonde thermo-hygrométrique (HD4817T01 DeltaOHM®) reliée à un enregistreur de données (KT200AO KIMO®). Aucune augmentation notable de la température n'a été enregistrée lors des essais sous irradiation.

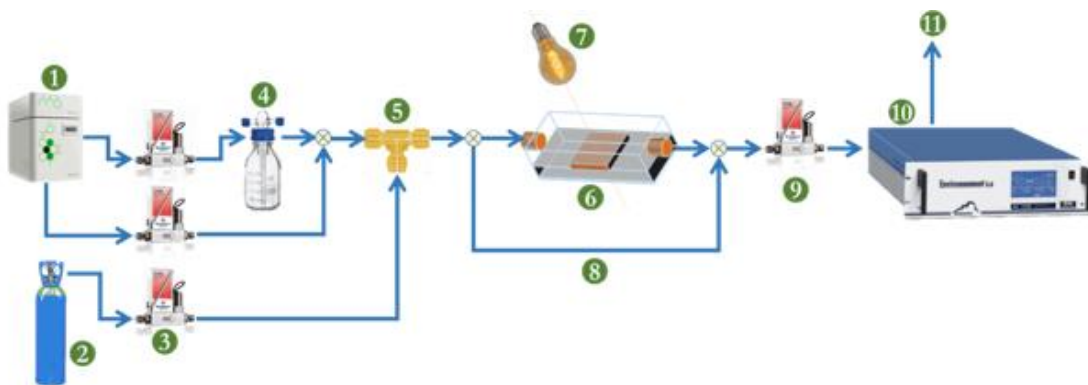


Figure II-3. Schéma représentatif du banc expérimental utilisé pour les essais d'abattement photocatalytique de gaz polluants sous irradiation visible et UV.

2.2.1.2 Protocole

Le protocole comprend 6 phases illustrées en Figure II-4 reproduites pour chaque essai :

- **Phase 1** : Stabilisation de la concentration en polluant dans un circuit fermé (By-pass) avec homogénéisation du polluant et de l'air au sein d'un mélangeur de gaz (10 minutes).
- **Phase 2** : Injection du polluant dans le réacteur sans illuminant (OFF) jusqu'à stabilisation de la concentration à la valeur de consigne. Cette étape permet d'estimer l'adsorption des polluants. En fonction de la nature du support (poreux ou non) et des propriétés du gaz, les équilibres d'adsorption ont une durée de stabilisation variable. Les observations sur un grand nombre d'essais ont permis d'établir que les temps de stabilisation étaient, pour le NO, de 10 minutes pour les supports non-poreux et de 20 minutes pour les supports poreux ; pour NO₂, de 20 minutes pour les supports non-poreux et de 90 minutes pour les supports poreux.
- **Phase 3** : Irradiation visible du support (20 minutes) permettant d'évaluer les performances photocatalytiques des divers OSC sous l'illuminant visible artificiel
- **Phase 4** : Irradiation UV-A du support (20 minutes) permettant d'évaluer les performances photocatalytiques des divers OSC sous l'illuminant UV-A artificiel
- **Phase 5** : Evolution de la concentration dans le réacteur sans illuminant (désorption).
- **Phase 6** : Vérification de la concentration en polluant injecté (by-pass) à la fin de l'essai (10 minutes). Cette étape permet de s'assurer que la concentration de polluant en entrée est restée stable pendant tout l'essai.

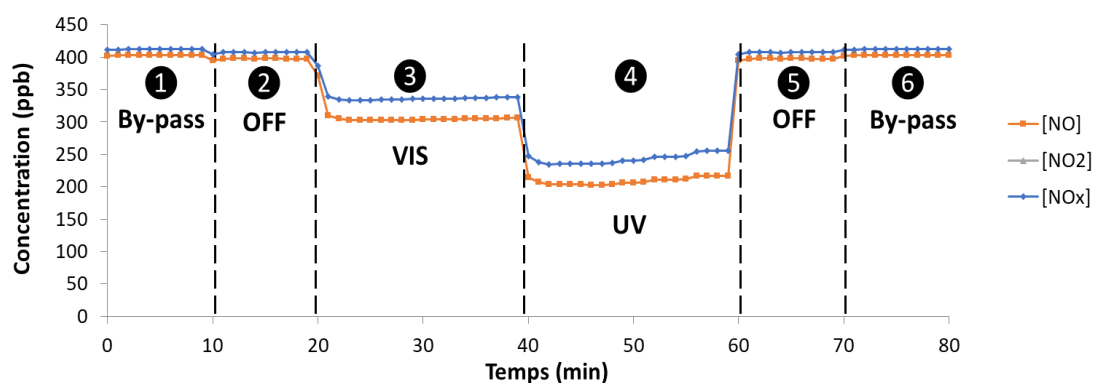


Figure II-4. Essai photocatalytique d'abatement du NO par l'oxyde commercial ZnO sur support mortier sous irradiation Visible et UV illustrant le protocole d'essai utilisé.

Le suivi des valeurs de NO, NO₂ et NO_x en fonction du temps permet de calculer l'efficacité de dépollution mais aussi le taux de NO dégradé et de NO₂ généré. Le taux de dégradation de NO (eq.II-1), de NO₂ (eq. II-2) et des NO_x (NO+NO₂) (eq.II-3), la sélectivité (eq. II-4) de la réaction de minéralisation du NO et NO₂ en NO₃⁻, ainsi que la génération de NO₂ (eq. II-5) lors de l'abattement du NO ont été calculés en utilisant les équations ci-dessous.

$$\text{Dégradation NO (\%)} = 100 \times \frac{[NO]_{\text{initial}} - [NO]_{\text{final}}}{[NO]_{\text{initial}}} \quad (\text{eq. II-1})$$

$$\text{Dégradation NO}_2 (\%) = 100 \times \frac{[NO_2]_{\text{initial}} - [NO_2]_{\text{final}}}{[NO_2]_{\text{initial}}} \quad (\text{eq. II-2})$$

$$\text{Dégradation NO}_x (\%) = 100 \times \frac{[NO_x]_{\text{initial}} - [NO_x]_{\text{final}}}{[NO_x]_{\text{initial}}} \quad (\text{eq. II-3})$$

$$\text{Sélectivité NO}_3^- (\%) = 100 \times \frac{[NO_x]_{\text{initial}} - [NO_x]_{\text{final}}}{[NO]_{\text{initial}} - [NO]_{\text{final}}} \quad (\text{eq. II-4})$$

$$\text{Génération NO}_2 (\%) = 100 \times \frac{[NO_2]_{\text{final}} - [NO_2]_{\text{initial}}}{[NO_2]_{\text{initial}}} \quad (\text{eq. II-5})$$

Où [NO], [NO₂] et [NO_x] sont les concentration mesurées initiales ou finales de NO, NO₂ et NO_x, respectivement. Les valeurs données en pourcentage correspondent à la moyenne des valeurs sur toute la durée de l'essai (20 minutes par illuminant). Les écarts types mesurés et présentés lors des essais photocatalytiques correspondent à l'écart type de 3 échantillons (OSC appliqué sur support) d'un même batch de poudre.

2.2.1.3 Réacteur cylindrique

Le réacteur cylindrique présenté Figure II-5 a été utilisé. De diamètre 60 mm et de longueur 300 mm, il est en verre borosilicate, ce qui permet aux longueurs d'ondes UV-A et visibles de le traverser (50 % transmittance à 300 nm, 90 % pour les longueurs d'onde > 350nm). En présence du porte-échantillon et de l'échantillon, le volume disponible au gaz est de 424 cm³ et la surface de l'échantillon se trouve dans le plan médian du réacteur, ce qui permet d'avoir un flux de gaz laminaire au-dessus de l'échantillon. Les essais réalisés dans ce réacteur ont été menés à un débit fixe d'air pollué de 1,5 L.min⁻¹ et une humidité relative de 50%.

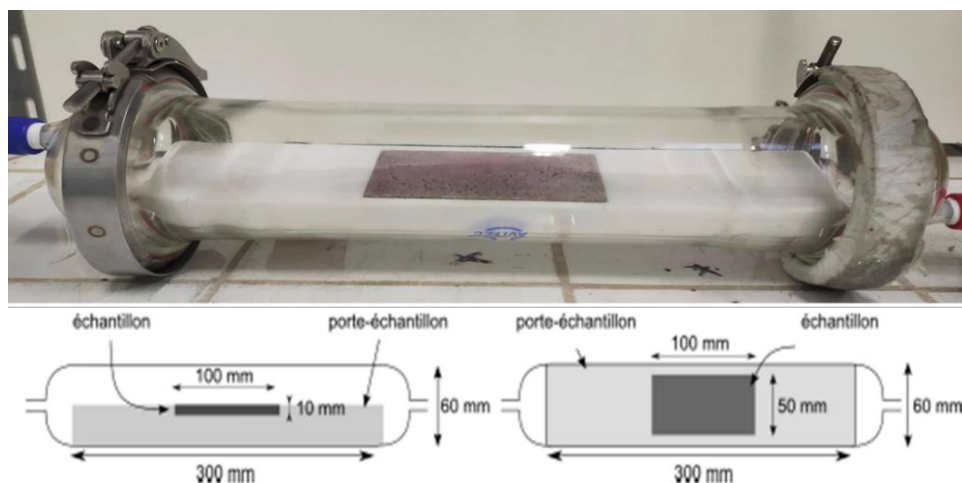


Figure II-5. Photo et schémas du réacteur cylindrique utilisé pour les essais photocatalytiques. Schémas issus de [1]

2.2.2 Chambre expérimentale de 10 m³

La chambre expérimentale est illustrée en Figure II-6. Il s'agit d'une salle d'environ 20 m³ située dans un espace vert à l'arrière du laboratoire. La salle est divisée en deux chambres de volume identique (cf. Figure II-a) : la chambre expérimentale dont les murs sont équipés pour recevoir des plaques amovibles fonctionnalisées avec des OSC (cf. Figure II-b) ainsi qu'équipé du système d'illuminants, et la chambre annexe contenant l'équipement analytique.

La chambre expérimentale sera utilisée en tant que réacteur photocatalytique de 10 m³ avec un air chargé en polluant dont la dépollution peut être étudiée au cours du temps. Ce réacteur déjà utilisé lors de travaux précédents [3–5] permet de réaliser des essais à une échelle intermédiaire et de se rapprocher un peu plus des conditions à échelle réelle.

Chaque pièce possède une porte et une porte-fenêtre (fermées en permanence) équipée de stores. Les pièces sont reliées par deux tuyaux en inox (diamètre 6 mm) qui traversent la cloison intérieure séparative. Un tuyau en hauteur (flèche bleue) est utilisé pour injecter artificiellement du polluant dans la chambre expérimentale à partir d'une bouteille de gaz de 45 ppm en NO ou NO₂ (Air Liquide®, gaz porteur : azote). L'autre tube inox à 20 cm du sol sert à échantillonner l'air dans la chambre expérimentale. Des plaques de mortier de 30 x 30 cm² fonctionnalisées en surface par 360 mg d'OSC sont placées dans la chambre expérimentale sur le mur Nord et recouvrent 540 cm² des parois intérieures (6 plaques de mortier). Le polluant est injecté pendant environ 30 minutes à 1,5 L/min pour atteindre une concentration dans la chambre d'environ 200 ppb en NO ou NO₂. Du fait de la forte concentration en oxydes d'azote de l'air injecté (bouteilles à 45 ppm dans l'azote), une homogénéisation de la pollution dans la chambre expérimentale via un ventilateur est nécessaire.

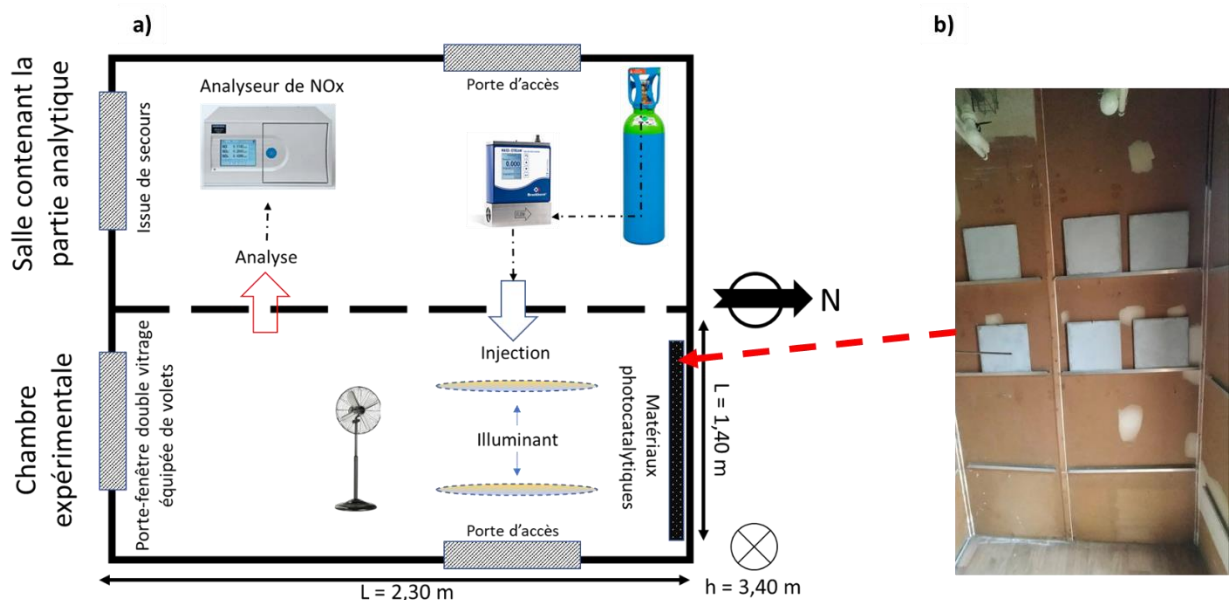


Figure II-6. a) Schéma représentatif de la chambre expérimentale de 10 m³ utilisée pour les essais photocatalytiques à échelle intermédiaire. La flèche avec le N indique l'orientation Nord-Sud de la chambre. b) photo montrant les plaques de mortier 30 cm x 30 cm fonctionnalisées utilisées ainsi que leur disposition.

La chambre expérimentale est perméable à l'air et présente une fuite naturelle qui apparaît lorsque l'injection est arrêtée à 200 ppb [4,5]. Cette fuite dépend fortement du vent et de son intensité lors des essais. C'est pourquoi les essais ont été réalisés les jours ensoleillés sans vent.

La chambre expérimentale n'étant pas équipée d'un système de chauffage, la température et l'humidité seront dépendantes des conditions ambiantes. Une sonde KT200AO KIMO® permet de relever leurs valeurs avant et après chaque injection. Au cours des campagnes d'essais réalisées, des températures minimales et maximales de 10 °C et 20°C ont été mesurées, respectivement. Lors d'un essai type, la variation maximale ne dépasse pas les 5°C. De même, les humidités relatives minimales et maximales enregistrées varient de 40 à 60 %, la variation maximale ne dépassant pas 10 % lors d'un essai type. Les illuminants fluorescent UV-A et visible utilisés sont les mêmes que lors des essais en réacteur cylindrique. Les tubes utilisés sont plus longs (60 cm au lieu de 30 cm) et deux tubes ont été utilisés contre un seul lors des essais dans le réacteur. Des essais supplémentaires dits « solaires » ont été réalisés en exposant les plaques de mortier directement à la lumière solaire à travers la porte-fenêtre double vitrage. Le spectre d'émission de l'irradiation solaire est illustré sur la Figure II-7.

Un analyseur de NOx fonctionnant par chimiluminescence (APNA-370 HORIBA®) a été utilisé pour les mesures, avec la mesure d'une valeur instantanée toutes les secondes et affichant la concentration moyenne de NO, NO₂ et NOx toutes les 5 minutes.

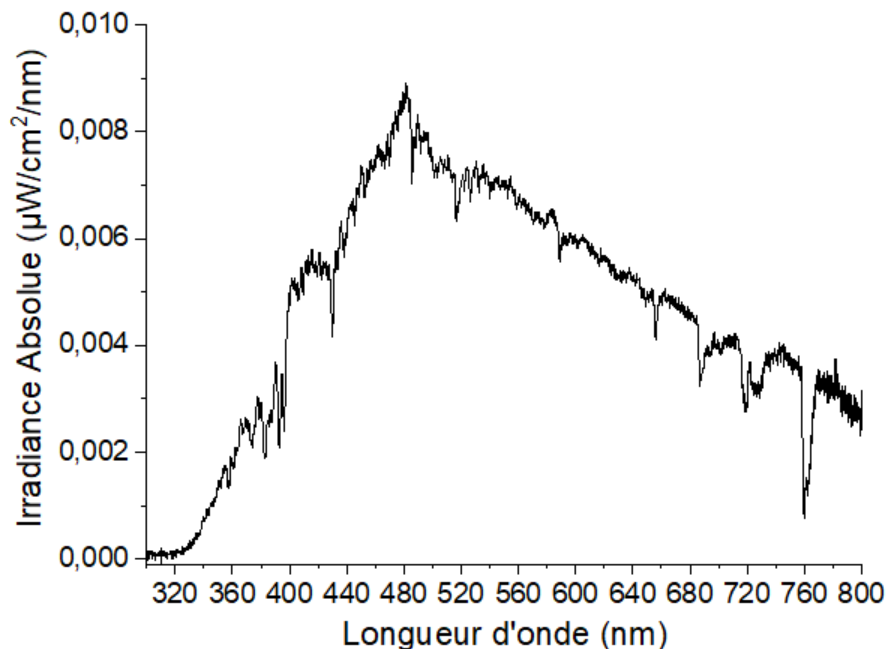


Figure II-7. Spectre d'émission solaire reçu sur les plaques à travers le double vitrage.

2.2.3 Supports des matériaux photocatalytiques

2.2.3.1 Support en mortier

Des échantillons de mortier ont été utilisés comme support des poudres photocatalytiques. Ce support possède le désavantage d'être hygroscopique. Les 100 grammes que représentent les plaquettes utilisées dans le réacteur ($5 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$) en Figure II-8.a peuvent gagner ou perdre jusqu'à 200 mg en fonction des conditions d'humidité ambiante, ce qui rend difficile la mesure de la quantité effective d'oxyde déposé ($20 \text{ mg pour } 4 \text{ g/m}^2$) en surface du mortier. Les supports cimentaires ont été réalisés en respectant la norme NF EN 196-1 (2006) [6]. Le ciment (CEM I 32,5 N) est mélangé avec du sable à granulométrie normalisée. Le rapport eau sur ciment (E/C) est de 0,5. La gâchée obtenue est coulée dans un moule en fonte de $30 \times 30 \times 1 \text{ cm}^3$ recouvert d'une fine couche d'huile minérale pour faciliter le démoulage. Le moule est déposé dans une salle à humidité contrôlée (50 % d'HR) pendant 48 heures. Après décoffrage, la plaque de mortier obtenue est sciée sous eau. La surface en contact avec le fond du coffrage, qui sera la surface fonctionnalisée, et les bordures de cette dernière ont été poncés sous eau avec du papier abrasif ($d=120 \text{ }\mu\text{m}$) grâce une polisseuse à rotation planétaire. Cette étape permet d'enlever les résidus d'huile de décoffrage.

2.2.3.2 Support en verre

Des plaquettes en verre borosilicaté aux dimensions adaptées au réacteur cylindrique ($5 \times 10 \times 0,5 \text{ cm}^3$) en Figure II-8.c ont été utilisées afin d'étudier les activités des divers photocatalyseurs sur un support non-poreux. Ce support permet de contrôler la masse de catalyseur déposé en surface, contrairement au mortier.

2.2.3.3 Application des revêtements photocatalytiques sur les supports

Les revêtements photocatalytiques ont été appliqués grâce à un spray de 30 mL en vente dans le commerce. Une solution à 10 mg/mL contenant l'OSC dans l'eau est préparée par sonication pendant 20 minutes jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. L'application sur tous les supports est mesurée par perte de masse du spray, sur les supports en verre, le dépôt est confirmé par mesure du support avant et après application. Typiquement, des dépôts à 4 g/m^2 ($20 \text{ mg pour } 50 \text{ cm}^2$) ont été réalisés pour les essais photocatalytiques à l'échelle du réacteur de laboratoire sur les supports en mortier et en verre. Lors des applications sur les plaquettes de mortier $30 \times 30 \text{ cm}^2$ présentées en Figure II-8.c destinés aux essais de la chambre expérimentale, le même protocole a été suivi et des dépôts de 4 g/m^2 ont été réalisés.

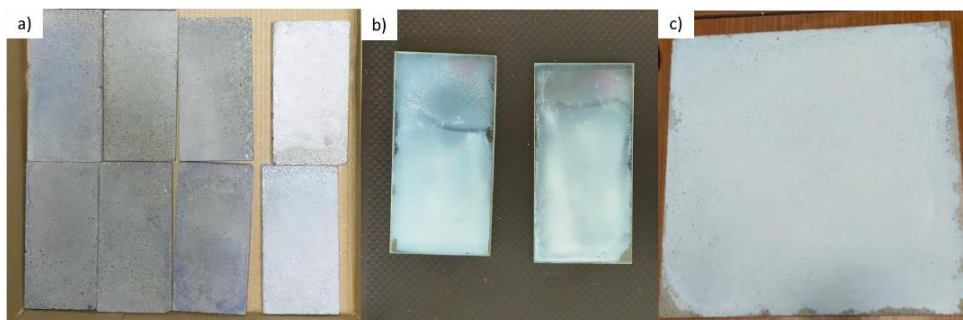


Figure II-8. a) Supports en mortier et b) en verre aux dimensions ($5 \times 10 \times 1 \text{ cm}^3$) utilisés pour les essais dans le réacteur cylindrique et c) support en mortier ($30 \times 30 \times 1 \text{ cm}^3$) utilisé pour les essais dans la chambre expérimentale

2.2.4 Sources lumineuses

2.2.4.1 Lumière artificielle UV-A

L'illuminant fluorescent UV utilisé est un tube BlackLight blue NARVA® 18 W caractérisé par un spectre d'émission avec deux pics d'intensité maximale situés à 365 nm et 370 nm et des pics de très faible intensité dans le visible à 404 nm et 760 nm comme illustré sur la Figure II-9.a). Dans nos conditions, l'illuminant délivre sur l'échantillon une irradiation de 1 W/m² dans la gamme [315-400 nm]. Un bulbe LED UV-A (CroLED®-75) a aussi été utilisé. Le spectre, montré en Figure II-8.b), présente un seul pic d'émission à 370 nm avec une irradiance de 1 W/m² dans nos conditions.

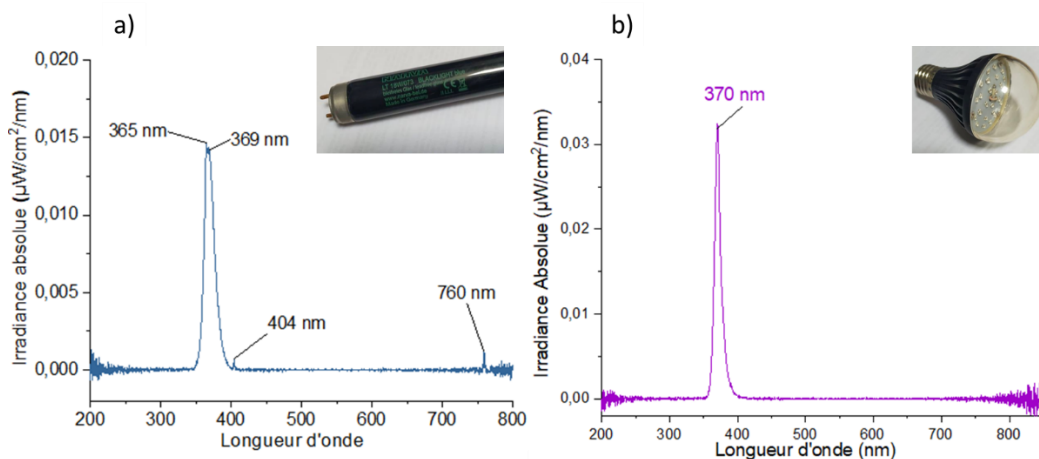


Figure II-9. Spectres d'émission a) du tube fluorescent UV-A et b) du bulbe LED UV-A utilisés

2.2.4.2 Lumière artificielle visible

Comme illustré sur la Figure II-10.a), l'illuminant visible utilisé est un tube fluorescent OSRAM 18 W - Lumilux®. Il présente un spectre d'émission avec divers pics de forte intensité entre 400 et 650 nm et délivre une irradiation de 6 W/m² dans la gamme [400-800 nm]. L'illuminant émet aussi dans l'UV-A avec un faible pic de 0,1 W/m² situé à 365 nm. Des bulbes LED visibles (A60 7W 2700 K - General-Electrics®) ont également été utilisés, leurs spectre d'émission couvre le spectre du visible entre 400 et 700 nm avec une irradiation de 6 W/m² dans nos conditions.

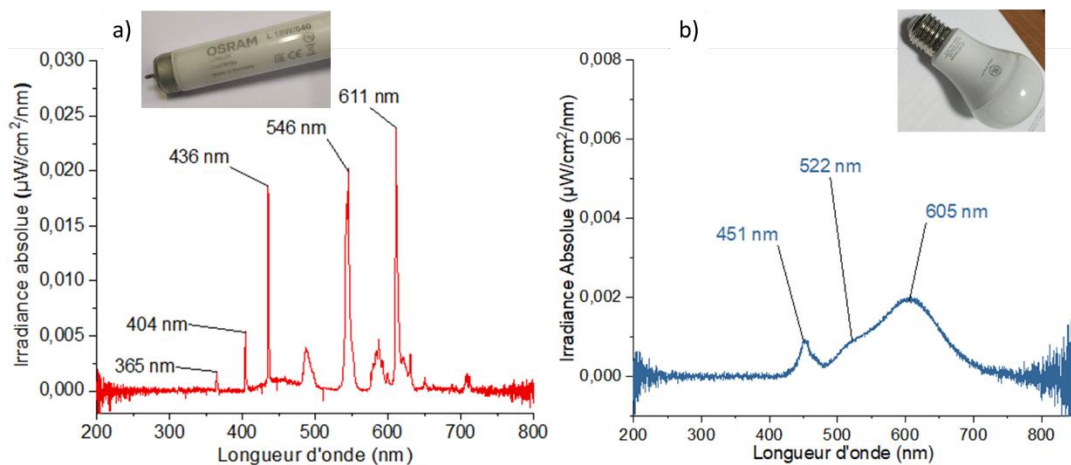


Figure II-10. Spectres d'émission a) du tube fluorescent visible et b) du bulbe LED visible utilisés

2.3 Outils et techniques de caractérisation

2.3.1 Instrumentation et outils de caractérisation des photocatalyseurs

2.3.1.1 Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorbance réalisés sur les différentes poudres des oxydes ont été obtenus par spectroscopie à réflexion diffuse UV-Visible, via un spectrophotomètre Perkin Elmer® Lambda 950 équipé d'une sphère d'intégration et calibré grâce à un standard en Spectralon®. Les poudres ont été placées entre deux lamelles en quartz afin d'être analysées. L'épaisseur de la couche formée est comprise entre 1 et 3 mm d'épaisseur.

La détermination des gaps énergétiques (E_g) des différents OSC ont été réalisés grâce à l'approximation Kubelka-Munk [7,8] décrite par les équations suivantes :

$$R_{\infty} = \frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} \quad (\text{eq. II-5})$$

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (\text{eq. II-6})$$

Où R_{∞} est la valeur de la réflexion diffuse obtenue lors des mesures par DR UV-Vis pour une couche d'épaisseur infinie ne permettant aucune transmission de lumière, K la constante d'absorption du matériau, S le coefficient de diffusion du matériau et $F(R_{\infty})$ la fonction Kubelka-Munk.

$$F(R_{\infty})h\nu = C_2(h\nu - E_g)^n \quad (\text{eq. II-7})$$

Où h est la constante de Plank ($\text{m}^2 \text{ kg} / \text{s}$), ν la fréquence (s^{-1}), C_2 une constante de proportionnalité et n le coefficient décrivant la nature de la transition électronique $n = \frac{1}{2}$ pour une transition directe et $n= 2$ pour une transition indirecte.

En représentant la fonction $(F(R_{\infty}) \times h\nu)^{1/n} = f(h\nu)$ et en traçant la tangente de la courbe obtenue, on obtient une approximation de E_g dont la valeur est égale à la valeur pour laquelle la tangente coupe l'axe des abscisses.

2.3.1.2 Spectroscopies vibrationnelles (IR, Raman et Raman-T)

Les analyses par spectroscopie infrarouge en transmission par transformée de Fourier (FTIR-ATR) ont été réalisées à l'aide un spectromètre GX 2000 Perkin Elmer® à température ambiante. Des mesures en spectroscopie Raman et Raman *in situ* en température ont été réalisées à l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON). Les analyses ont été menées sur un spectromètre LabRam HR Horiba® équipé d'une cellule THMS600 Linkam® permettant de chauffer ou refroidir l'échantillon sous flux gazeux.

2.3.1.3 Spectroscopie RMN

Les analyses ^1H -RMN liquides ont été réalisées sur un spectromètres Bruker Avance III 400. Les tubes RMN ont été préparés avec du toluène D8 séché sur tamis moléculaire.

2.3.1.4 Diffraction aux Rayons X

Les analyses par diffraction aux rayons X (DRX) sur les différentes poudres ont été menées au LCC. Les diffractogrammes ont été obtenus grâce à une MPDPro Panalytical® à température ambiante avec une longueur d'onde K-alpha Cu $\lambda=1,54 \text{ \AA}$. Les spectres ont été enregistrés pour des angles 2θ compris entre $10-80^\circ$ avec un pas de $0,016^\circ$ secondes avec un porte échantillon plat à 0 bruit de fond. Sur ce même appareillage équipé d'un port échantillon chauffant ont été réalisés les essais de diffraction aux rayons X en température (DRX-T).

La détermination du diamètre moyen a été réalisé grâce à l'approximation de l'équation de Scherrer et relie la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites. Elle est décrite par l'équation suivante :

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{eq. II-8})$$

Avec τ la taille moyenne des cristallites, qui peut être inférieure ou égale à la taille des grains, K est un facteur de forme sans dimension, avec une valeur proche de l'unité. Le facteur de forme a une valeur typique d'environ 0,9, mais varie avec la forme réelle du cristallite, λ est la longueur d'onde des rayons X ($1,54 \text{ \AA}$ pour une cathode en cuivre), β la largeur à mi hauteur du pic de diffraction maximal (FWHM) en radians, et θ est l'angle de Bragg du pic d'intensité maximale.

2.3.1.5 Microsonde électronique

Les analyses par microsonde électronique ont été réalisées au centre de micro-caractérisation Raimond Castaing de Toulouse sur une Microsonde Electronique SXFive CAMECA® travaillant à 15 kV avec un diamètre de faisceau de 600 nm, équipée de 5 spectromètres X avec des cristaux spécifiques pour les éléments légers (B, C, N,O). Elle permet de réaliser des analyses quantitatives *in situ* de la composition chimique de matériaux pour les éléments allant du béryllium (Be) à l'uranium (U) soit la quasi-totalité de la classification périodique avec des limites de détection de l'ordre de 0,01% en poids ou en pourcentage atomique. Les valeurs obtenus lors de cette étude sont la moyennes de 10 mesures sur une pastille d'OSC.

2.3.1.6 Spectroscopie à résonance paramagnétique électronique

Les mesures ont été réalisées grâce à un spectromètre à résonance paramagnétique électronique ELEXSYS-II E500 CW-EPR de la marque Bruker® à température ambiante et dans l'eau ultrapure. Les solutions ont été introduites dans des capillaires en quartz de 0,9 mm de diamètre pour un volume de 50 μ L. Toutes les mesures ont été réalisées sur une plage de champ de 100 G, avec un champ de modulation de 1G et 20 mW de puissance micro-onde. Les analyses ont été réalisées à température ambiante sous irradiation d'une lampe de mercure 100 W dont le spectre d'émission est présenté Figure II-11 ci-dessous. Plusieurs pics dans l'UV-B (entre 290 nm et 320 nm) avec un pic d'intensité maximale à 313 nm et dans l'UV-A (entre 320 et 400 nm) avec un pic maximal à 366 nm.

Les réactifs radicalaires utilisés pour les essais RPE sont l'oxyde 3,4-dihydri-2,3-dimethyl-2H-pyrrole (DMPO, >99%) et le composé radicalaire 1-Hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-2,5-dihydro-1H-pyrrole-3-acide carboxylique (CP•, >99%) obtenus chez Sigma-Aldrich® et utilisés sans purification supplémentaire.

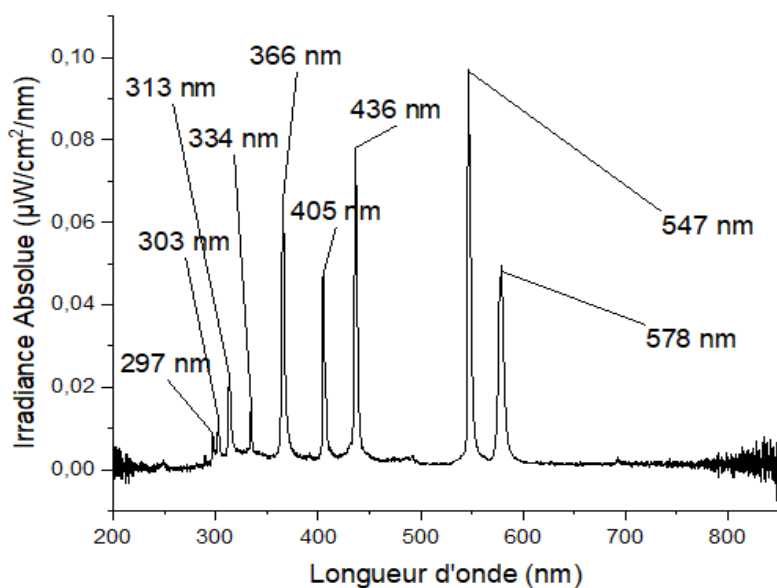


Figure II-11. Spectre d'émission de la lampe mercure utilisée lors des études par RPE

2.3.1.7 Analyses thermogravimétriques (ATG-DSC)

Les analyses thermogravimétriques couplées à l'analyse calorimétrique différentielle des échantillons ont été réalisées au LMDC grâce à un TGA/DSC 3+ Mettler Toledo®. Les analyses ont été réalisées dans de creuset en alumine de 70 μL , sous flux d'air synthétique ou d'azote (20mL/min) avec une rampe de 5°C/min.

2.3.1.8 Microscopie électronique

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur un microscope électronique de la marque JEOL JSM 7800F travaillant sous une tension de 5 kV ou 10 kV en fonction du mode utilisé, avec une résolution de 0,8 nm. Equipé d'un détecteur à analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX) et d'un détecteur à électrons rétrodiffusés (BSE) permettant la différenciation entre éléments à numéros atomiques différents. Dans notre cas les images capturées avec ce mode nous permettent de différencier les grosses nanoparticules d'or (> 10nm) déposées sur les oxydes plus légers (Ti, Zn, W). Les porte-échantillons utilisés sont en aluminium sur lequel est scotché un carreau de silicium dopé (ce qui explique les traces de Si sur les analyses EDX réalisées) permettant d'avoir un support lisse, et parfaitement conducteur.

Les observations en microscopie électronique en transmission (TEM) ont été réalisées sur un JEOL JEM 1400 ORIUS opérant à 120 kV. Les images obtenues par microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) ont été obtenues par un JEOL JEM-ARM200F à 200 kV avec une résolution de 1,9 Å équipé d'un détecteur EDX CENTURIO-X. Les images de microscopie électronique en transmission en mode balayage couplée à un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (STEM-HAADF), équipé d'une sonde correctrice (Cs) avec une résolution de 0,78 Å ont aussi été obtenues grâce à cet appareillage.

Des images HRTEM ont également été obtenues dans le cadre d'un projet du réseau METSA lors d'un appel à projets visant à réaliser des observations sous atmosphère (H_2O , NO, NO_2) et sous

élévation de température des échantillons. Les images obtenues ont été réalisées à l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON) grâce à un ETEM-FEI TITAN® opérant à 80 ou 300 kV avec une résolution de 0,6 Å avec une sonde correctrice (Cs) en mode HRTEM. Des essais sous atmosphère à 1 mbar de (NO + H₂O) et sous élévation de température ont été réalisés grâce à cet équipement.

Les différentes analyses par transformée de Fourier des images STEM-HAADF ont été réalisées grâce au logiciel DigitalMicrograph®. Les interprétations des SAED correspondant ont été réalisées grâce au logiciel développé par Thierry Epicier DifWshP, téléchargeable gratuitement (<https://www.clym.fr/fr/node/131>). Le logiciel génère les différents réseaux de diffraction à partir du groupe d'espace et des paramètres de maille insérés et les compare aux valeurs mesurées et définies sur notre cliché. Les différentes indexations avec le moins d'erreur par rapport aux mesures réalisées sur le cliché. Le logiciel permet ainsi de comparer jusqu'à 14 phases différentes en simultanée.

2.3.1.9 Physisorption

Les analyses de physisorption à l'azote (N₂) des différents oxydes ont été réalisées grâce à la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) à 77 K grâce à in ASAP2020 Micrometrics®. Les échantillons ont été dégazés sous vide poussé (1x10⁻⁸ bar) à 120°C pendant 12h avant analyse.

2.3.2 Instrumentation pour la caractérisation des sources lumineuses

2.3.2.1 Spectrophotomètre

Les spectres d'émission de 250 nm à 800 nm des différents illuminants utilisés lors des essais photocatalytiques en réacteur ou en chambre, lors de la synthèse par photodéposition et lors des analyses RPE présentés précédemment ont été caractérisés grâce à un spectrophotomètre miniaturisé et calibré FLAME-UV-Vis de la marque OCEAN Insight® et grâce au logiciel OceanView®.

2.3.2.2 Optomètre

Afin de mesurer la puissance UV reçue par les échantillons lors des différents essais, un optomètre (Gigahertz-Optik X1) équipé de deux sondes radiométriques (UV-3717, 315 < λ < 400nm et RW-3703, 400 < λ < 800 nm) a été utilisé pour mesurer l'irradiance des différents illuminants lors des essais photocatalytiques à l'échelle du réacteur de laboratoire. Il a aussi été utilisé pour mesurer l'irradiation lors des essais à différentes intensités avec les illuminants artificiels et lors des essais sous lumière solaire naturelle dans la chambre expérimentale.

2.3.2.3 Filtre UV

Afin de s'affranchir de la petite portion d'UV-A présente dans les tubes fluorescents visibles utilisés, un filtre UV a été utilisé. Il s'agit d'un fourreau en plastique pour tube fluorescent (T8 18w 590mm) permettant de recouvrir le tube et qui laisse passer l'intégralité des longueurs d'ondes supérieures à 400 nm avec une diminution d'intensité pour les pics situés entre 400 et 420 nm.

La Figure II-12 montre les spectres obtenus avec et sans ce filtre pour le tube fluorescent visible. Le pic à 365 nm a été supprimé avec le filtre et une intensité de $5,9\text{W/m}^2$ visible est mesurée lors de son utilisation dû à la légère diminution du pic à 404nm.

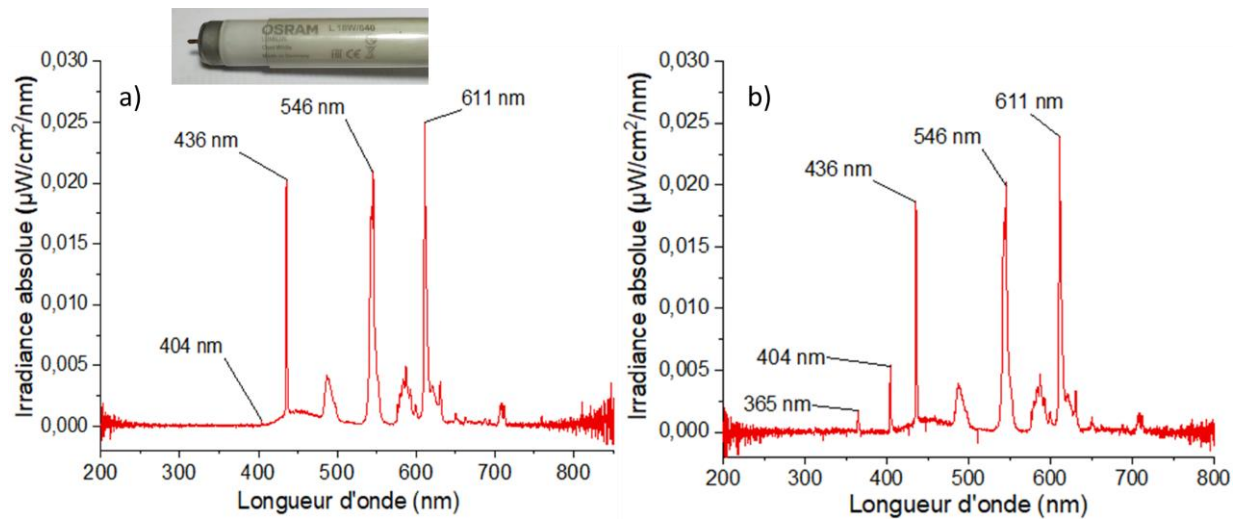


Figure II-12. Spectres d'émission a) du tube fluorescent visible équipé du fourreau filtre UV-400 et b) sans filtre.

Conclusion

Après la description du matériel et des appareils utilisés pour la synthèse et la décoration des oxydes semi-conducteurs, nous avons présenté l'ensemble des protocoles expérimentaux mis en place pour les essais photocatalytiques dans le réacteur cylindrique et dans la chambre expérimentale de 10 m³ sous injection de NO et NO₂. Nous avons aussi décrit les supports en verre et mortier, ainsi que la méthode d'application par spray utilisée. Les différents illuminants (LED, fluorescent UV-A et fluorescent visible) utilisés lors des essais photocatalytiques ont été présentés ainsi que leurs spectres d'émission. De même, les sources lumineuses utilisées lors de la décoration et des études par spectroscopie à résonance paramagnétique électronique ont été caractérisées. De plus, nous avons complété ce chapitre par la description des différents appareillages et paramétrages utilisés pour la caractérisation des oxydes synthétisés ainsi que ceux issus des décorations à l'or. Enfin, les appareils utilisés pour caractériser les illuminants et mesurer leur intensité ont été présentés ainsi que le filtre UV-400 et son influence sur le spectre du tube fluorescent visible.

Références bibliographiques

- [1] Martinez T, Bertron A, Coutand M, Escadeillas G, Ringot E, Simon V. Revêtements photocatalytiques pour les matériaux de construction : formulation, évaluation de l'efficacité de la dépollution de l'air et de l'écotoxicité. 2012.
- [2] Hot J, Topalov J, Ringot E, Bertron A. Investigation on Parameters Affecting the Effectiveness of Photocatalytic Functional Coatings to Degrade NO: TiO₂ Amount on Surface, Illumination, and Substrate Roughness. *International Journal of Photoenergy* 2017;2017:e6241615. <https://doi.org/10.1155/2017/6241615>.
- [3] Hot J, Martinez T, Wayser B, Ringot E, Bertron A. Photocatalytic degradation of NO/NO₂ gas injected into a 10-m³ experimental chamber. *Environmental Science and Pollution Research* 2017;24:12562–70. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7701-2>.
- [4] Hot J, Ringot E, Koufi L, Bertron A. Modelling of NO photocatalytic degradation in an experimental chamber. *Chemical Engineering Journal* 2021;408:127298. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127298>.
- [5] Hot J, Martinez T, Wayser B, Ringot E, Bertron A. Photocatalytic degradation of NO/NO₂ gas injected into a 10-m³ experimental chamber. *Environmental Science and Pollution Research* 2017;24:12562–70. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7701-2>.
- [6] NF EN 196-1. Afnor EDITIONS n.d. <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-1961/methodes-dessais-des-ciments-partie-1-determination-des-resistances/fa184622/57803> (accessed March 27, 2022).
- [7] Escobedo-Morales A, Ruiz-López II, Ruiz-Peralta M deL., Tepech-Carrillo L, Sánchez-Cantú M, Moreno-Orea JE. Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. *Heliyon* 2019;5:e01505. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01505>.
- [8] Landi S, Segundo IR, Freitas E, Vasilevskiy M, Carneiro J, Tavares CJ. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications* 2022;341:114573. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>.

Table des illustrations du chapitre II

Figure II- 1. Photos du réacteur en verre utilisé lors des réactions d'hydrolyse des précurseurs organométalliques	66
Figure II-2. a) Système expérimental utilisé lors des décorations par photodéposition des OSC et b) spectre d'émission de la lampe UV utilisée pour la photodéposition.....	67
Figure II-3. Schéma représentatif du banc expérimental utilisé pour les essais d'abattement photocatalytique de gaz polluants sous irradiation visible et UV.....	68
Figure II-4. Essai photocatalytique d'abattement du NO par l'oxyde commercial ZnO sur support mortier sous irradiation Visible et UV illustrant le protocole d'essai utilisé.	69
Figure II-5. Photo et schémas du réacteur cylindrique utilisé pour les essais photocatalytiques. Schémas issus de [1].....	70
Figure II-6. a) Schéma représentatif de la chambre expérimental de 10 m ³ utilisée pour les essais photocatalytiques à échelle intermédiaire. La flèche avec le N indique l'orientation Nord-Sud de la chambre. b) photo montrant les plaques de mortier 30 cm x 30 cm fonctionnalisées utilisées ainsi que leurs disposition.	71
Figure II-7. Spectre d'émission solaire reçu sur les plaques à travers le double vitrage.	72
Figure II-8. a) Supports en mortier et b) en verre aux dimensions (5 x 10 x 1 cm ³) utilisés pour les essais dans le réacteur cylindrique et c) support en mortier (30 x 30 x 1 cm ³) utilisé pour les essais dans la chambre expérimentale	73
Figure II-9. Spectres d'émission a) du tube fluorescent UV-A et b) du bulbe LED UV-A utilisés	74
Figure II-10. Spectres d'émission a) du tube fluorescent visible et b) du bulbe LED visible utilisés	74
Figure II-11. Spectre d'émission de la lampe mercure utilisée lors des études par RPE	77
Figure II-12. Spectres d'émission a) du tube fluorescent visible équipé du fourreau filtre UV-400 et b) sans filtre.	79

Chapitre III : Synthèse et activité photocatalytique des OSC

3.1 Synthèse des nanopétales de WO_3 et du nano-composite $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$	84
3.1.1 Synthèse des nanopétales de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	84
3.1.2 De la phase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à la phase WO_3 monoclinique.....	85
3.1.3 Synthèse des nanopétales de WO_3	86
3.1.4 Synthèse du nano-composite $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$	88
3.2 Synthèses des OSC ZnO , TiO_2 par hydrolyse de précurseurs organométalliques	99
3.2.1 Réaction d'hydrolyse sous atmosphère contrôlée	99
3.2.2 TiO_2 obtenu par hydrolyse du TEMAT	100
3.2.3 ZnO obtenu par hydrolyse du $\text{Zn}(\text{Cy})_2$	103
3.3 Comparaison des activités photocatalytiques des OSC	106
3.3.1 Essais sur support en verre.....	106
3.3.2 Essais sur support en mortier.....	115
Conclusion.....	121
Références bibliographiques.....	123
Annexe III	128
Table des illustrations du chapitre III	130

Ce chapitre est consacré à la description des protocoles de synthèse mis en place pour la préparation des oxydes WO_3 , TiO_2 , ZnO et du nano-composite $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$, ainsi que leur caractérisation. Leurs propriétés physico-chimiques ont été comparées à celles déterminées sur leurs homologues commerciaux.

Nous présentons par la suite les résultats d'abattement photocatalytique de dégradation des NO_x par les oxydes de synthèse et commerciaux déposés sur des supports en verre. Les essais ont été réalisés sous irradiation UV-A et visible, sous NO ou NO_2 . Enfin, les oxydes de synthèse et commerciaux les plus performants (TiO_2 et ZnO) ont été testés sur des supports en mortier. Les différences d'abattement de polluants obtenus selon la nature du support utilisé ont été analysés.

3.1 Synthèse des nanopétales de WO_3 et du nano-composite $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$

3.1.1 Synthèse des nanopétales de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

L'obtention de pétales de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à partir du tungstate de sodium passé sur une résine échangeuse d'ions a notamment été décrite par Choi et al.[1]. Une colonne contenant une résine acide échangeuse d'ions (Dowex WX8, Aldrich) est utilisée pour remplacer les ions sodium Na^+ du tungstate de sodium (Na_2WO_4) par des ions H^+ afin d'obtenir en sortie de colonne une solution d'acide tungstique H_2WO_4 .

Pour cela, une solution de 5 mL de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 0,4 M est introduite dans la colonne. Des ajouts successifs de 10 mL de H_2O (50 - 60 mL au total) sont effectués à intervalles réguliers afin de transformer tout le Na_2WO_4 à travers la colonne. La présence d'acide tungstique H_2WO_4 est contrôlée en sortie de colonne par des mesures de pH de l'éluant. L'acide tungstique est mis en évidence lorsque le pH de la solution recueillie devient acide ($\text{pH} < 2$), et la fraction est conservée. La collecte de l'éluant est stoppée lorsque le pH mesuré réaugmente et devient progressivement proche de celui du pH de l'eau distillée ($\text{pH} \approx 6$). Dans ces conditions, 30 mL d'une solution limpide ou légèrement jaune est recueillie. La solution obtenue est transférée dans un flacon avec bouchon et laissée sous agitation douce (agitateur planétaire 150 rpm) à température ambiante pour une maturation de 72 heures. Pendant la maturation, le H_2WO_4 (sous forme moléculaire), polymérise pour donner la phase cristallisée de $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sous forme de plaquettes de couleur jaune (nanopétales) non solubles dans l'eau. Ce produit est centrifugé et lavé trois fois à l'eau distillée afin de stopper la polymérisation et le séparer du H_2WO_4 moléculaire restant en solution. Enfin, la poudre récupérée est lavée une dernière fois à l'éthanol et séchée sous vide primaire pendant 1 heure. L'analyse de l'échantillon par diffraction des rayons X (DRX) (Figure III-1.a) montre la phase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinique $P2/m$ (JCPD 018-1420). La poudre, comme illustré par les images de microscopie électronique à balayage (MEB) en Figure III-1.b, est constituée de feuilletts oblongs d'une largeur de 500 ± 200 nm, une longueur $700 \text{ nm} \pm 200$ nm et d'une épaisseur de $30 \text{ nm} \pm 20$ nm. L'anisotropie sous forme de pétale est visible sur le diffractogramme X avec l'exaltation de la famille des plans (010) correspondant au plan basal des feuilletts. Le diamètre moyen des cristallites mesuré par la méthode de Scherrer sur le plan (020) du diffractogramme est de $25 \text{ nm} \pm 10$ nm. Une surface spécifique de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ a été mesurée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET).

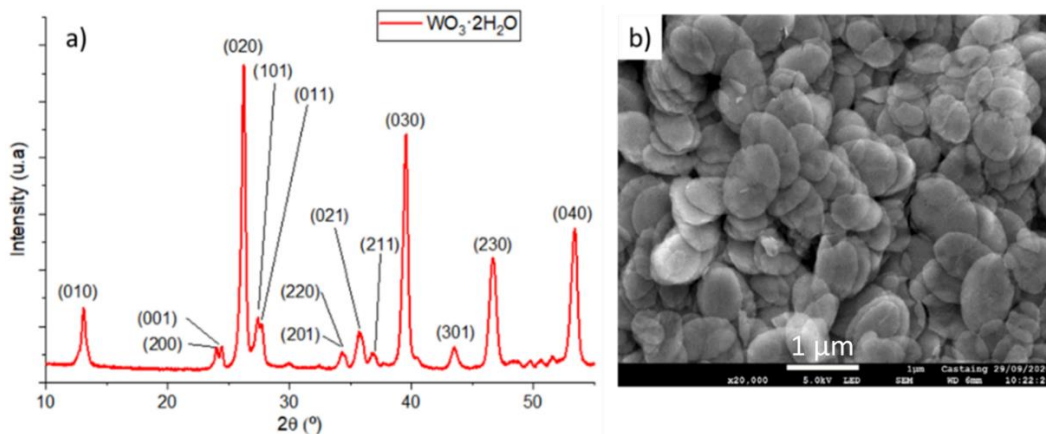


Figure III-1. a) Diffractogramme X et b) image MEB des nanopétales de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.1.2 De la phase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à la phase WO_3 monoclinique

La transformation par recuit sous air de la phase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinique vers une phase $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ orthorhombique à 100°C (JCPD 018-1418) et finalement vers la phase WO_3 monoclinique (JCPD 043-1035) au-delà de 300°C est décrite dans la littérature [1–3]. Les analyses DRX en température de 25°C à 350°C sous air statique sur la Figure III-2.a montrent les étapes de déshydratation des plaquettes et l'obtention de la phase anhydre WO_3 monoclinique au-delà d'un recuit à 350°C . La faible cristallinité de la phase WO_3 malgré le recuit à 350°C pendant 6H montre la nécessité d'augmenter la température jusqu'à au moins 400°C , voire au-delà, pour obtenir des plaquettes présentant une meilleure cristallinité.

L'analyse par spectroscopie Raman des bandes de vibration des molécules H_2O entre 3000 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} (Figure III-2.b) permet de différencier aisément les trois phases. La phase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ possède trois bandes d'élongations $\nu(\text{H}_2\text{O})$ à 3163 cm^{-1} , 3383 cm^{-1} et 3525 cm^{-1} . Une seule bande est retrouvée pour la phase monohydrate à 3370 cm^{-1} et aucune contribution pour la phase anhydre. La disparition de la bande de déformation $\delta(\text{H}_2\text{O})$ à 1650 cm^{-1} et les vibrations de second ordre associées sont également observées lors de la déshydratation (passage de la phase dihydrate vers la phase anhydre WO_3).

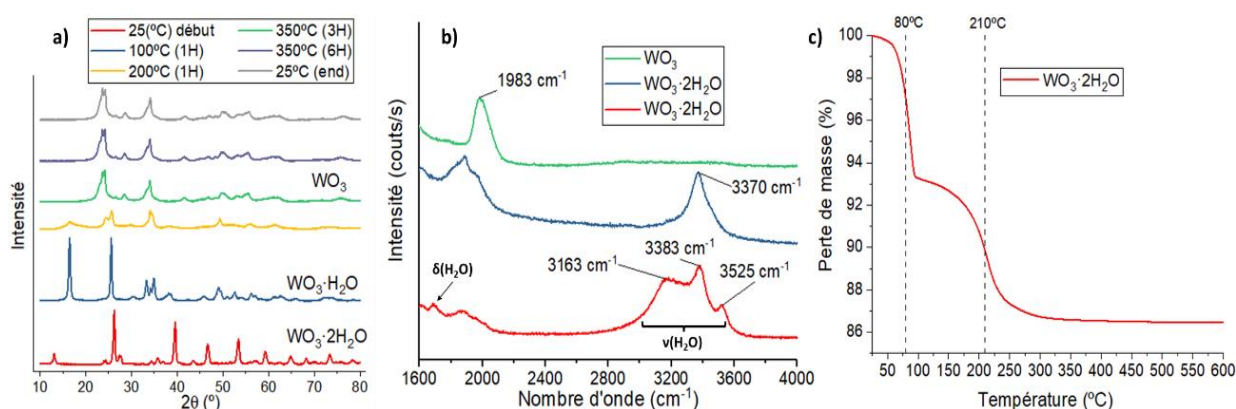


Figure III-2. a) Diffractogrammes de rayons X en température (25°C à 350°C) du $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. b) Spectres Raman des grands nombres d'ondes correspondant aux vibrations H_2O des trois phases $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 1, 2$). c) Analyses thermogravimétriques (ATG) du $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

L'analyse de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par thermogravimétrie (ATG) (Figure III-2.c) montre de manière très nette deux pertes de masse à environ 80°C (- 7,4%) et 210°C (- 8%) pour une perte totale de 15,4 %. Chacune de ces pertes correspond à la déshydratation de la phase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par le départ successif d'une molécule d' H_2O . La première perte à 80°C conduit à la formation de la phase $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et la deuxième à la formation de la phase WO_3 . Le calcul théorique du nombre de moles perdues lors du passage de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($3,5\ \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2\text{O}/\text{mg}$ $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est en accord avec les valeurs expérimentales de perte de masse obtenues ($\approx 4\ \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2\text{O}/\text{mg}$ de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour une perte de masse de 7,4%). Les valeurs obtenues sont également en accord avec celles recensées dans la littérature [2–4].

3.1.3 Synthèse des nanopétales de WO₃

Le recuit au four sous air à 500°C pendant 3 heures permet la transformation de la phase du WO₃·2H₂O vers la phase WO₃ monoclinique. L'image MEB (Figure III-3.a) des plaquettes après recuit montre que la morphologie des nanopétales est conservée après la transformation de phase. Certaines plaquettes se sont légèrement agrégées pendant le recuit et sont plus épaisses (de 20 nm à 100 nm). Cette agrégation se traduit par une diminution de la surface spécifique à 15 m²/g (Annexe III-Figure 1.).

L'image MEB (Figure III-3.b) montre la morphologie des particules WO₃ commerciales (WO₃ COM) de surface spécifique mesurée égale à 8 m²/g (Annexe III-Figure 1.). Ce sont des particules de forme polyédrique, dont la dispersion en taille est large. La plupart est constituée d'objets de l'ordre de 100 nm qui sont souvent agrégés autour de particules de plusieurs centaines de nanomètres.

La Figure III-3.c) montre les DRX obtenus suite au recuit des nanopétales (WO₃) et du WO₃ commercial (WO₃ COM). Les deux phases correspondent au WO₃ monoclinique *P21/n* (JCPD 00-043-1035). Les phases sont cristallines avec des pics DRX fins et bien définis. L'exaltation des pics (002) et (004) pour le WO₃ de synthèse est due à la forme anisotrope des nanopétales. Le diamètre moyen des cristallites est de 35 nm ± 25 nm pour les nanopétales et de 40 nm ± 10 nm pour la poudre commerciale.

Les mesures de spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DR UV-VIS) des différentes phases WO₃·xH₂O (x = 0 ; 1 ; 2) et du WO₃ COM sont présentés et comparés sur la Figure III-3.d. La phase WO₃·2H₂O présente un pic d'absorption centré vers 345 nm qui décroît jusqu'à 500 nm.

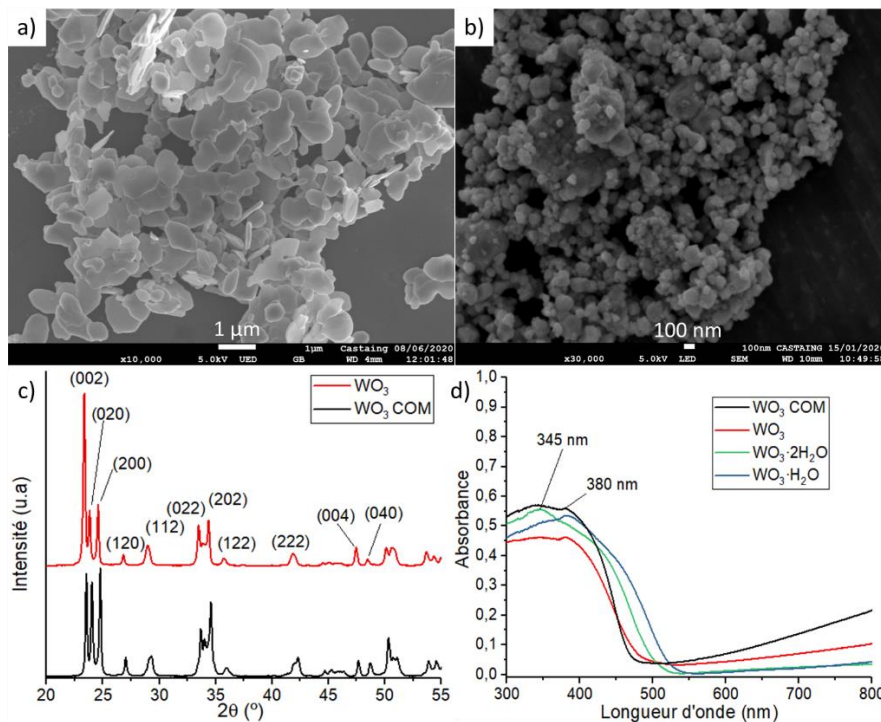


Figure III-3. Image MEB a) des nanopétales synthétisés après recuit à 500°C/3H et b) du WO₃ commercial. c) Diffractogramme X de la phase WO₃ obtenue par recuit de nanopétales de WO₃·2H₂O et du WO₃ commercial. d) Spectre UV-visible des différentes phases WO₃·xH₂O (x = 0 ; 1 ; 2) et du WO₃ commercial

A partir de cette longueur d'onde et jusqu'à 800 nm la phase est quasiment transparente au rayonnement. La phase $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ présente un pic d'absorption entre 300 et 380 nm puis l'absorption décroît fortement jusqu'à 540 nm, valeur à partir de laquelle l'absorption résiduelle est très faible jusqu'à 800 nm. Les phases du WO_3 commercial et de synthèse présentent un pic d'adsorption à 380 nm qui s'étale vers l'UV et une bande qui adsorbe jusqu'à 500 nm et une absorption résiduelle entre 600 nm et 800 nm légèrement plus élevée pour le WO_3 .

Les mesures des gaps énergétiques des deux poudres ont été réalisées par approximation Kubelka-Munk. Les trois phases sont décrites comme des OSC à transition de gap direct [5]. Le WO_3 monoclinique est généralement décrit par un band gap direct avec une valeur comprise entre 2,4 et 2,8 eV [6] et jusqu'à 3,2 eV pour la phase amorphe [7]. Des valeurs mesurées pour les transitions directes de 3,02 eV et 2,90 eV ont été retrouvées pour le WO_3 de synthèse et le WO_3 COM. Les gaps du $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et du $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ répertoriés dans la littérature sont respectivement de 2,9 eV et 2,5 eV [4,8]. Des valeurs de 2,78 eV et 2,68 eV ont été mesurées pour les phases $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de notre étude.

L'analyse par spectroscopie Raman des phases $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0 ; 1 ; 2$) en Figure III-4, montre l'apparition des bandes de structures de la phase WO_3 monoclinique à 803 cm^{-1} ; 710 cm^{-1} ; 323 cm^{-1} et 268 cm^{-1} caractéristiques de la phase en accord avec la littérature [9,10]. Elle confirme la forte cristallinité du WO_3 de synthèse et corrobore l'ensemble des analyses DRX et DR UV-Vis décrites précédemment. La différence d'intensité observé pour les bandes à 803 cm^{-1} ; 710 cm^{-1} par rapport au WO_3 COM est attribuée à la forme anisotrope des nanopétales de WO_3 .

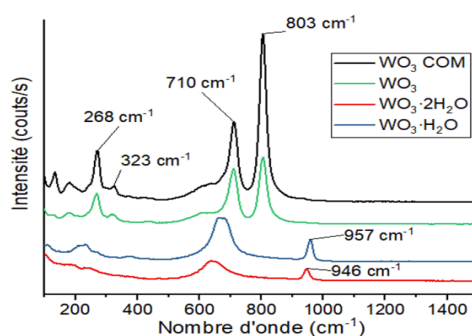


Figure III-4. Spectres Raman des trois phases $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 1, 2$)

Les nanopétales WO_3 de synthèse présentent des avantages par rapport au WO_3 COM pour leur application comme photocatalyseurs. Leur morphologie 1D sous forme de nanopétales, permet d'obtenir un dépôt très filmogène contrairement aux particules commerciales. Lorsqu'elles sont mélangées avec un solvant (eau ou toluène) les nanopétales sont plus faciles à disperser que celles de leur homologue commercial. La poudre commercial (grains sphériques de 100 nm de diamètre) flocule très rapidement du fait la masse molaire élevée (231,8 g/mol) et de la forme des grains. La forme de nanopétale permet de disperser et de maintenir la poudre en suspension pendant plus longtemps sous agitation magnétique. Cet avantage permet d'obtenir un fluide aux propriétés rhéoscopiques avec une mise en suspension aisée, ce qui facilite la modification du WO_3 par des procédés chimiques en solution comme la décoration par des nanoparticules. De plus, les nanopétales présentent une surface spécifique environ deux fois plus élevée (15 m^2/g contre 8 m^2/g) et un gap énergétique légèrement supérieur (3,02 eV contre 2,90 eV) ce qui en fait un candidat intéressant pour une application en photocatalyse.

3.1.4 Synthèse du nano-composite ZnWO₄/WO₃

La synthèse de nanoparticules de ZnO de taille et de forme contrôlée par la voie organométallique est généralement obtenue par l'hydrolyse en milieu organique d'un précurseur de zinc (comme Zn(Cy)₂) en présence de ligands à longue chaîne carbonée (amines ou acides carboxyliques) [10]. Toutefois, ces nanoparticules se présentent alors sous forme colloïdale accompagnées de leur cortège de ligands organiques. Dans la perspective de leur utilisation dans des réactions de type photocatalytique pour lesquelles la surface des semiconducteurs doit être facilement accessible aux réactifs, il est nécessaire d'éliminer ces ligands. Cette opération peut être réalisée par traitement thermique mais cela conduit souvent à la persistance de résidus carbonés et à la croissance ou à l'agrégation non contrôlée des oxydes métalliques de départ. Nous avons choisi pour notre étude d'étudier les effets de la décoration de WO₃ (oxyde support) par des nanoparticules de ZnO en tirant partie de la présence d'eau de constitution dans les oxydes supports WO₃. Cette méthodologie apporte trois avantages importants : i) les oxydes supports présentent une bonne surface spécifique et une géométrie en plaquette favorable pour stabiliser les nanoparticules de ZnO, ii) ils apportent la quantité d'eau nécessaire pour hydrolyser localement à leur surface le Zn(Cy)₂ et iii) on s'affranchit ainsi de l'utilisation de ligands organiques difficiles à éliminer par la suite.

La synthèse du nano-composite ZnO/WO₃ a été réalisée grâce à l'hydrolyse du précurseur organométallique dicyclohexyl zinc(II) dispersé dans du toluène anhydre et mis en contact avec les nanopétales de WO₃·2H₂O.

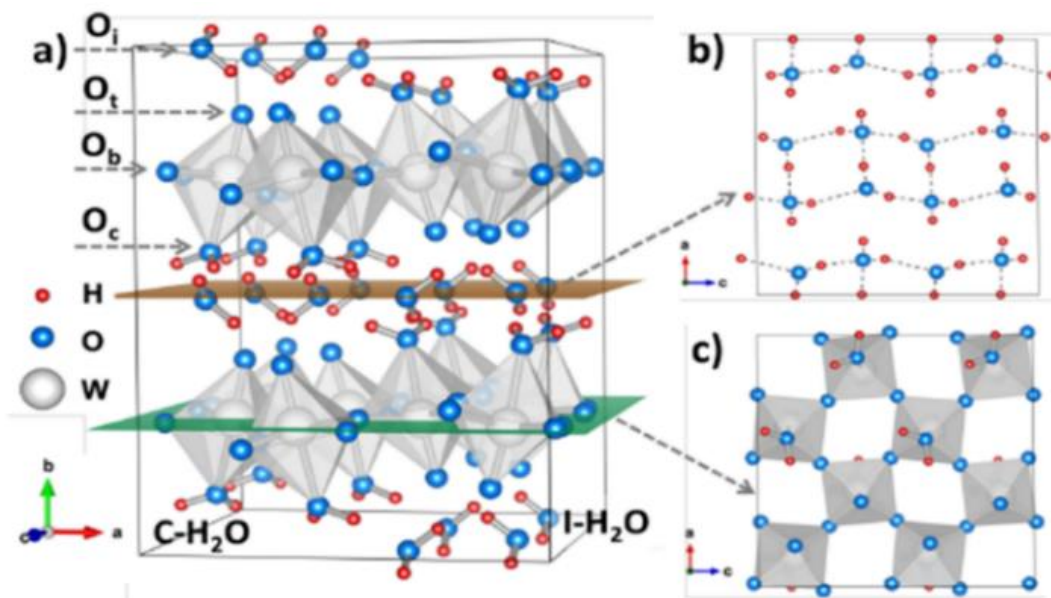
Dans la boîte à gants (BAG), le WO₃·2H₂O (400 mg, solution jaune **1**) est dispersé dans 20 mL de toluène anhydre. La dispersion des plaquettes de **1** dans leur solvant est obtenue par un traitement dans un bac à ultrasons pendant 20 minutes. Parallèlement, le précurseur de Zn(Cy)₂ (typiquement 0,5 équivalent en masse par rapport à **1**, soit 200 mg) est dissout dans 2 mL de toluène anhydre, et mis sous agitation jusqu'à dissolution totale des cristaux. La solution obtenue est nommée **2**. Finalement, en BAG, la solution **2** est versée lentement dans la solution **1** maintenue sous agitation. Un changement instantané de couleur se produit lors du mélange et la suspension devient verte. Le changement de couleur est attribué au caractère très oxophile du Zn(Cy)₂ et à la capacité du tungstène W(+VI) à se réduire en W(+V) pour donner des phases sous-stœchiométriques en oxygène, WO_{3-x} de couleur bleue [11,12].

La suspension obtenue est laissée sous agitation dans la BAG pendant 3 heures. Après ce temps d'agitation, la suspension flocule très rapidement (< 1 min). Le toluène du surnageant est alors retiré pour éliminer le Zn(Cy)₂ qui n'aurait éventuellement pas réagi, et la poudre est lavée par centrifugation trois fois avec du toluène anhydre. Afin d'éliminer le toluène adsorbé sur le matériau, ce dernier est lavé et centrifugé trois fois à l'éthanol. Lorsque le produit est redispersé dans l'alcool, la floculation disparaît et la dispersion redevient homogène. Enfin, l'alcool est retiré et le dépôt est séché sous vide primaire pendant 1 heure. Une poudre verte fortement électrostatique est obtenue. Un jaunissement progressif de la poudre a été constaté après exposition à l'air pendant 1 à 3 mois correspondant à la lente réoxydation de WO_{3-x} par l'oxygène de l'air.

La floculation observée à l'issue de la réaction avec $Zn(Cy)_2$ pourrait être causée par la modification des charges de surface des nanopétales. La formation de nanoparticules de ZnO provoquerait l'interaction entre les pétales, l'agrégation et la floculation de la poudre dans le toluène. Cependant la poudre se redisperse par la suite très facilement dans l'alcool. Les nanopétales se dispersent donc dans les solvants polaire et protiques (alcool, eau), et au contraire interagissent entre elles et floculent dans les solvants apolaires. Ces observations sont des indices suggérant la modification effective de la surface des nanopétales par des nanoparticules de ZnO.

On s'intéressera dans un premier temps à la maille cristallographique du $WO_3 \cdot 2H_2O$ et à la position qu'occupent les molécules d'eau au sein de la maille. Malgré l'utilisation de la JCPD 018-1420 pour décrire la phase, les études sur les propriétés de conduction protonique de la phase $WO_3 \cdot 2H_2O$, qui s'intéressent davantage à la position que prennent les molécules d'eau, attribuent au matériau une phase monoclinique $P21/n$ similaire à celle de la phase $MoO_3 \cdot 2H_2O$ bien plus étudiée et considérée isomorphe de la phase $WO_3 \cdot 2H_2O$.

La structure présentée Figure III-5 a été réalisée par H. Lin, *et al.* [13] d'après des calculs de densité électronique (DFT) inspirés de la phase cristalline $MoO_3 \cdot 2H_2O$ monoclinique. Ils attribuent à la phase $WO_3 \cdot 2H_2O$ une structure monoclinique $P21/n$ aux paramètres de maille $a = 10,57 \text{ \AA}$, $b = 14,12 \text{ \AA}$ et $c = 10,67 \text{ \AA}$ avec $\beta = 90,5^\circ$. D'autre part, Li *et al.* [4], se sont intéressés aux propriétés de conductivité protonique des phases $WO_3 \cdot 2H_2O$ et $WO_3 \cdot H_2O$. Les calculs Rietveld réalisés sur les analyses DRX de leurs $WO_3 \cdot 2H_2O$ correspondent à la phase monoclinique $P21/n$ avec des paramètres de maille $a = 10,48 \text{ \AA}$, $b = 13,80 \text{ \AA}$ et $c = 10,57 \text{ \AA}$ avec $\beta = 91,05^\circ$. La structure cristallographique ainsi décrite est constituée d'octaèdres $[WO_5 \cdot H_2O]$ en interaction avec des molécules d'eau. Il y a donc présence de deux types de molécules d'eau.



Les ions de tungstène (W) au degré d'oxydation +VI sont reliés à 5 ions d'oxygène O^{2-} et forme une pyramide à base carrée avec l'atome de tungstène au centre. Ce dernier est également en interaction avec l'oxygène d'une molécule d'eau H_2O qui vient se situer à l'opposé du sommet de la pyramide pour former l'octaèdre $[WO_5-H_2O]$. Cette première molécule d'eau dite de « coordination » est aussi en interaction avec les oxygènes des octaèdres juxtaposés par le biais de liaisons oxygène-hydrogène. Les autres molécules d'eau dites « eau inter-lamellaire » se situent sur le plan (020) et sont en interaction avec les oxygènes du sommet des octaèdres $[WO_5-H_2O]$ et avec les molécules H_2O du $[WO_5-H_2O]$ qui les précède. Le plan (020) (Figure III-5.b) (représenté par le plan marron en Figure III-5.a) est constitué exclusivement de molécules d'eau « inter-lamellaire ».

La comparaison en MEB des nanopétales bruts (Figure III-6.a) et ceux ayant réagi avec le $Zn(Cy)_2$, (Figure III-6.b et c) montre la conservation de la morphologie des feuillets après réaction avec $Zn(Cy)_2$ et la décoration de leur surface par des nanoparticules de ZnO.

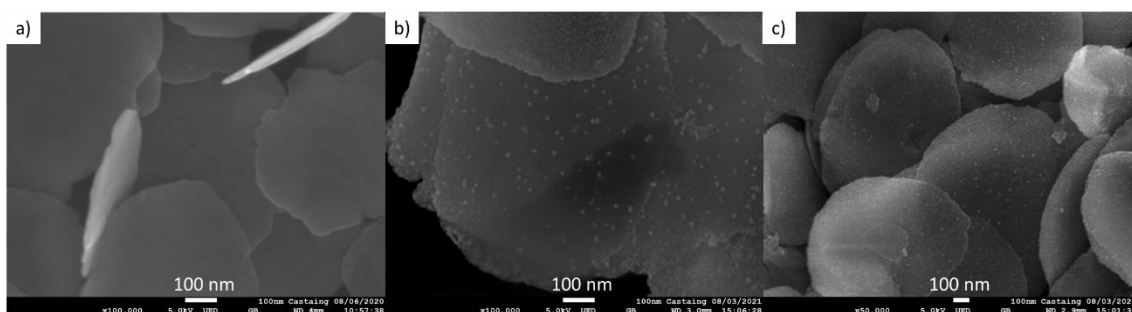


Figure III-6. Images MEB des nanopétales de $WO_3 \cdot 2H_2O$ avant (a) et après (b) et c) réaction avec 0,5 équivalent de $Zn(Cy)_2$.

Les images HRTEM du même échantillon en Figure III-7. montrent la croissance de nanoparticules cristallines de 4 à 8 nm sur toute la surface des plaquettes de WO_3 . On ne retrouve pas de nanoparticules isolées sur la grille de microscopie, ce qui indique que la réaction d'hydrolyse a exclusivement lieu de façon très localisée à la surface des feuillets de $WO_3 \cdot 2H_2O$. De plus, ces échantillons ayant subi un traitement de 10 minutes aux ultrasons lors de la préparation des grilles TEM, la préservation des nanoparticules de ZnO en surface et le fait qu'elles ne se soient pas décrocher, est un indicateur de la forte interaction des nano-objets générés avec leur support.

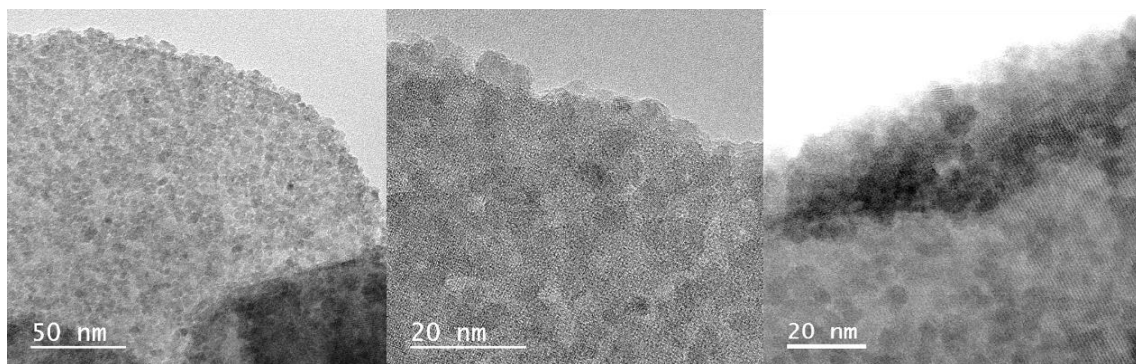


Figure III-7. Images HRTEM des nanopétales de $WO_3 \cdot 2H_2O$ après réaction avec 0,5 équivalent de $Zn(Cy)_2$.

La mesure de la distance interréticulaire des nanoparticules de ZnO sur l'image de microscopie à balayage en transmission à champ sombre (STEM-HAADF) sur la Figure III-8.a, montre l'existence des plans (101) de 0,238 nm (JCPD $d_{(101)} = 0,2476$ nm) et (002) de 0,259 nm (JCPD $d_{(002)} = 0,2603$ nm) attribués au ZnO hexagonal Würtzite. On remarque également la présence de points très brillants dans la maille du ZnO. Ces atomes plus lourds que le Zn doivent correspondre à l'inclusion de quelques atomes de tungstène (W) lors de la formation de la maille du ZnO hexagonal. On ne peut pas exclure que cette diffusion de tungstène dans les particules de ZnO soit éventuellement générée par l'observation de l'échantillon sous le faisceau électronique de forte intensité. L'analyse par transformée de Fourier (Figure III-8.b) (FT) réalisée sur une particule de ZnO en bordure de la plaquette support (carré rouge Figure III-8.a) révèle une maille de ZnO hexagonal observée selon le plan (001). L'inclusion d'atomes de tungstène au rayon ionique égal à 60 pm au degré d'oxydation +VI, alors que le rayon ionique de Zn (+II) est de 74 pm, peut rendre compte des valeurs moins élevées pour les distances interréticulaire mesurées relativement à celles décrites par la JPCD.

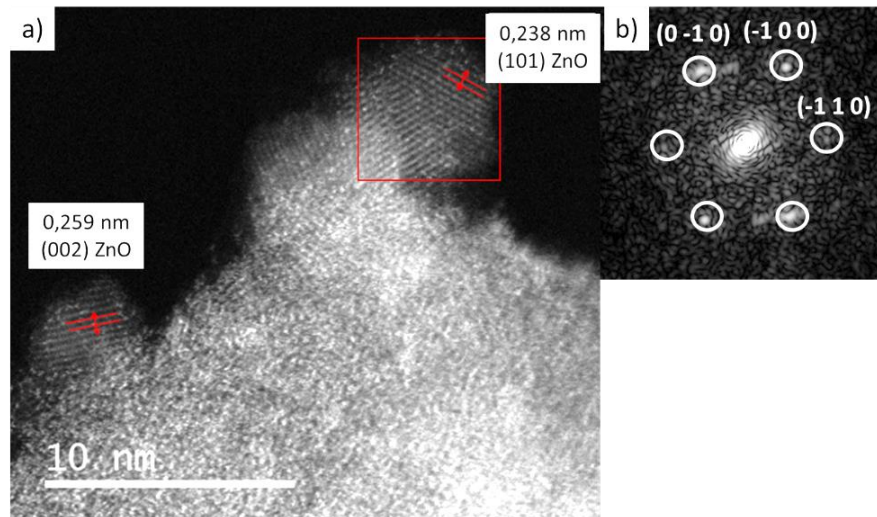


Figure III-8. a) Image STEM-HAADF du nano-composite ZnO/WO₃ avec indexation des plans (101) et (002) des particules de ZnO et b) le SAED d'une particule de ZnO en surface du nano-composite.

Les analyses DRX des nano-composites synthétisés à partir de 0,25 ; 0,5 et 1 équivalent en Zn(Cy)₂ en masse sont illustrés en Figure III-9.a. Les résultats montrent sans ambiguïté le changement de phase des nanopétales de WO₃·2H₂O vers la phase WO₃·H₂O après réaction avec le précurseur. Le zoom du pic à $2\theta = 13,2^\circ$ appartenant spécifiquement à la phase WO₃·2H₂O sur la Figure III-9.b montre la disparition progressive de ce pic pour 0,25 eq de Zn(Cy)₂ puis sa disparition complète dès 0,5 eq de Zn(Cy)₂. Aucune contribution des pics de diffraction du ZnO n'est observable sur les diffractogrammes, les particules étant sans doute trop petites pour générer un signal de diffraction des poudres.

Les analyses par spectroscopie Raman (Figure III-10) du ZnO/WO₃ à 0,5 eq et 1 eq en Zn(Cy)₂ s'appuient sur les observations précédentes et montrent la disparition des bandes vibrationnelles des molécules d'eau à 3170 et 3520 cm⁻¹ après réaction. L'allure du spectre obtenu pour les deux concentrations indique une transformation de la phase WO₃·2H₂O en WO₃·H₂O, et corrobore les observations faites à partir des analyses DRX.

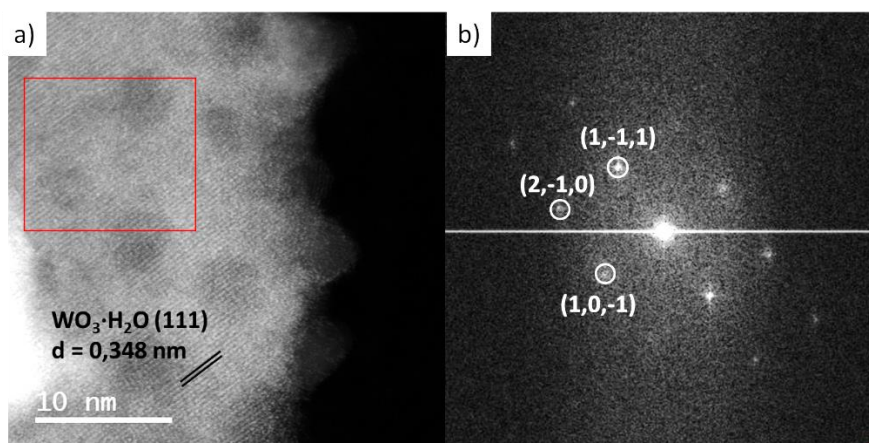


Figure III-11. a) Image STEM-HAADF du nano-composite obtenu par réaction avec 0,5 eq et b) la FT correspondant à la phase $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ selon l'axe (121)

Les analyses ATG sur la Figure III-11 des poudres de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ayant réagi avec 0,1; 0,25 ; 0,5 et 1 équivalent de $\text{Zn}(\text{Cy})_2$ montrent, à 80°C , une diminution progressive de la première perte de masse liée au départ d'eau faiblement liée. Une perte de 7,4% est mesurée pour le $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ brut. Cette perte est de plus en plus faible lorsque la quantité de $\text{Zn}(\text{Cy})_2$ augmente. Elle est de 3,5%, pour 0,1 eq; 2,2% pour 0,25 eq ; 1,5% pour 0,5 eq et 1% pour 1 eq. Les molécules d'eau responsables de la deuxième perte de masse apparaissant à 210°C ne subissent aucune variation malgré l'augmentation du nombre d'équivalents $\text{Zn}(\text{Cy})_2$. La perte de masse moyenne reste aux alentours de 8% à 210°C quel que soit l'échantillon analysé (cf. Tableau III-1).

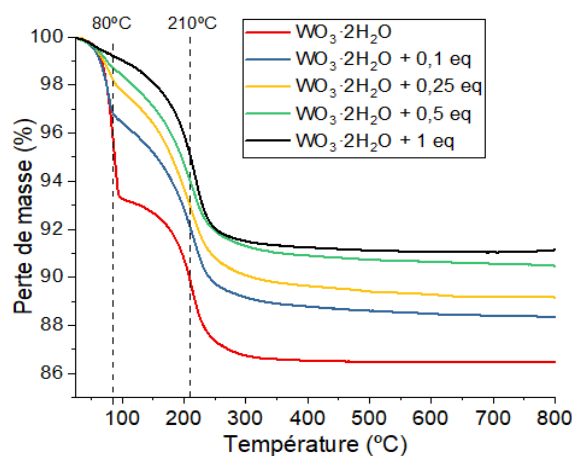


Figure III-12. Analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées sur les nanopétales $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et les mêmes plaquettes ayant réagi avec 0,1 ; 0,25 ; 0,5 et 1 équivalent en $\text{Zn}(\text{Cy})_2$.

Ces résultats mettent remarquablement en évidence la réactivité différente des deux espèces de molécules d'eau présentes au sein de l'oxyde de départ $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Seules les molécules d'eau dites « inter-lamellaire », qui sont les plus labiles (départ à 80°C), sont consommées pendant la réaction avec le $\text{Zn}(\text{Cy})_2$. Le réactif limitant étant les molécules d'eau ($\approx 3,5 \mu\text{mol}$ de $\text{H}_2\text{O}/\text{mg}$, calculs en Annexe III, soit $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol}$ pour 400 mg), les résultats ATG montrent que la réaction atteint un palier entre 0,5 et 1 équivalents en $\text{Zn}(\text{Cy})_2$. Lorsque 0,1 équivalent de $\text{Zn}(\text{Cy})_2$ est utilisé (40 mg, $M_w(\text{Zn}(\text{Cy})_2) = 231,7 \text{ g/mol}$ soit $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$) un excès de 8 équivalent de H_2O sont disponibles pour la réaction. Le ratio diminue à 3,7 pour 0,25 eq, 1,7 pour 0,5 eq et 0,8 pour 1eq.

La réaction est donc analogue à la réaction d'hydrolyse contrôlée réalisée classiquement (présentée au paragraphe suivant 3.2.2 de ce chapitre) pour laquelle on observe expérimentalement que 2 eq d'eau sont nécessaires pour hydrolyser totalement le précurseur de zinc. Les analyses élémentaires par microsonde électronique présentées au Tableau III-1 montrent des pourcentages massiques de Zn de 6,8% à 0,25 eq, de 11% à 0,5 eq et de 12 % pour 1 équivalent en poids de $Zn(Cy)_2$ et corroborent le plateau de décoration observé entre 0,5 eq et 1 eq.

Tableau III-1. Récapitulatif des valeurs obtenus pour les pertes de masse H_2O lors des analyses ATG et les valeurs de pourcentage en poids obtenus par microsonde électronique en fonction des équivalents $Zn(Cy)_2$ utilisés.

Equivalents en $Zn(Cy)_2$	Ratio molaire $H_2O/Zn(Cy)_2$	Première perte de masse H_2O (%)	Deuxième perte de masse H_2O (%)	Zn (% en masse)	W (% en masse)	O (% en masse)
0	-	7,4	8	-	76,6	19,9
0,1	8	3,5	7,8	-	-	-
0,25	3,4	2,2	8	6,8	65	23
0,5	1,7	1,5	7,9	11,2	61	24,2
1	0,8	1,2	8,1	12,2	60,5	23,7

La réaction d'hydrolyse avec 0,5 eq de précurseur $Zn(Cy)_2$ a été quantifiée par des mesures 1H -RMN liquide présentés sur la Figure III-13. Des essais d'hydrolyse avec les différentes phases de $WO_3 \cdot xH_2O$ ($x = 0 ; 1$ et 2) ont été réalisés et comparés à deux solutions (blancs) contenant la même concentration de précurseur de zinc ($Zn(Cy)_2$ I et II). Pour la phase $WO_3 \cdot 2H_2O$ nous avons consolidés les résultats avec trois essais différents. L'intégration du pic à 1,1 ppm du précurseur par rapport au pic du toluène à 2,15 ppm permet de quantifier la concentration du précurseur ayant réagi avec chacune des phases. Ces données sont présentées dans le Tableau III-2.

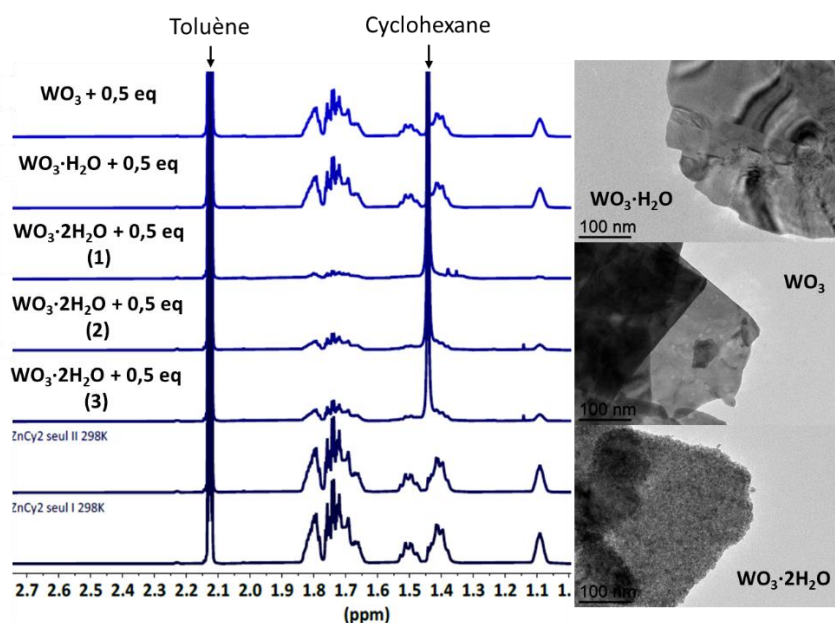


Figure III-13. Essais 1H -RMN liquide de la réaction du précurseur $Zn(Cy)_2$ avec les différentes phases $WO_3 \cdot xH_2O$ ($x = 0 ; 1$ et 2) et les images TEM des plaquettes de chacune des phases après réaction.

Le verdissement de la suspension, caractéristique de la réaction d'oxydo-réduction du $\text{Zn}(\text{Cy})_2$ en présence des phases support de $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, est observé pour les trois phases étudiées ($x=0$, 1, et 2). Les mesures montrent qu'environ un tiers du précurseur a réagi avec les phases $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et WO_3 (39% et 34% respectivement). De manière surprenante, aucune trace de cyclohexane n'est observée pour les spectres $^1\text{H-RMN}$ des deux phases après réaction. L'hypothèse avancée ici est que le $\text{Zn}(\text{Cy})_2$ a réagi avec les atomes d'oxygène de l'oxyde support et réduit en surface le WO_3 provoquant son changement de couleur. Cependant, l'absence du pic du cyclohexane (1,45 ppm) indique qu'en absence de protons H^+ disponibles, l'hydrolyse du précurseur en ZnO n'est pas réalisée.

Le précurseur de zinc réagit en se coordonnant à la surface du WO_3 mais sans former de nanoparticules de ZnO . Les résultats avec la phase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ montrent une consommation importante du $\text{Zn}(\text{Cy})_2$ lors de la réaction pour les trois essais réalisés et l'apparition systématique du pic de cyclohexane dans le milieu réactionnel qui confirme bien l'hydrolyse du $\text{Zn}(\text{Cy})_2$ en ZnO . La différence de réactivité des trois échantillons $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectivement 98%, 72%, et 81%, peut s'expliquer par la non-agitation lors de la réaction se déroulant dans les tubes RMN, et la présence d'agrégats de pétales de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ peut empêcher le précurseur d'avoir accès à toutes les molécules H_2O disponibles en surface. Les images TEM en Figure III-13 confirment cette hypothèse et montrent la présence de particules uniquement sur les nanopétales de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et leur absence sur les deux autres phases.

Tableau III-2. Concentrations du précurseur mesuré par $^1\text{H-RMN}$ liquide réalisés sur les différentes phases de $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0 ; 1$ et 2) ayant réagi avec 0,5eq en $\text{Zn}(\text{Cy})_2$

Composé	Concentration en $\text{Zn}(\text{Cy})_2$ après réaction	Pourcentage consommé par rapport au $\text{Zn}(\text{Cy})_2$	Apparition du pic de cyclohexane (1,45 ppm)
WO_3	9,5 mmol	34%	Non
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8,8 mmol	39%	Non
$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	0,3 mmol	98%	Oui
$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	2,7 mmol	72%	Oui
$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3)	1,3 mmol	81%	Oui
$\text{Zn}(\text{Cy})_2$ (1)	14,5 mmol	0	Non
$\text{Zn}(\text{Cy})_2$ (2)	14,5 mmol	0	Non

L'activité de la réaction photocatalytique et la quantité d'espèces photogénérées dépend fortement de la cristallinité du photocatalyseur. La faible cristallinité de la phase WO_3 après recuit à 350°C pendant 6 heures précédemment observée (DRX en température du $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en Figure III-2.a montre la nécessité d'augmenter la température de recuit à 500°C pour obtenir des nanopétales de WO_3 suffisamment cristallins. La phase WO_3 monoclinique obtenue à haute température ($> 350^\circ\text{C}$) est en effet plus active et donc plus intéressante en photocatalyse que la phase $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à faible gap (2,5 eV). Nous avons réalisé un recuit à 500°C pendant 1 heure de nanopétales enrichis avec 0,5 eq de $\text{Zn}(\text{Cy})_2$ pour favoriser la réaction photocatalytique avec des espèces suffisamment cristallines. Les analyses par DRX sur la Figure III-14.a confirment la présence de la phase WO_3 bien cristallisée après recuit mais aussi la présence d'une deuxième phase indexée comme étant du ZnWO_4 monoclinique P2/c (N=13) (JCPD 015-0774).

L'analyse Raman des bandes vibrationnelles des échantillons traités à 500°C, 525°C et 550°C (Figure III-14.b) correspond également aux WO₃ et ZnWO₄ monocliniques conformément aux valeurs reportées pour ces oxydes dans la littérature [13–18]. Les bandes observées pour les nombres d'ondes à 897 cm⁻¹; 525 cm⁻¹; 401 cm⁻¹; 320 cm⁻¹ et 185 cm⁻¹ correspondent aux elongation ν(W-O) des octaèdres WO₆ du ZnWO₄ monoclinique [14–16]. Les bandes observées à 791 cm⁻¹ et 693 cm⁻¹ correspondent aux modes d'elongation ν(W-O) des octaèdres WO₆ et celle à 257 cm⁻¹ au mode de déformation δ(O-W-O) de la phase WO₃ monoclinique [9,14,15]. Les analyses étant réalisées à haute température (>500 °C), les nombres d'ondes sont décalés par rapport à ceux retrouvés dans la littérature. Les analyses confirment donc l'obtention des deux phases WO₃ et ZnWO₄ cristallines à partir d'un recuit à 500°C en accord avec les analyses par DRX.

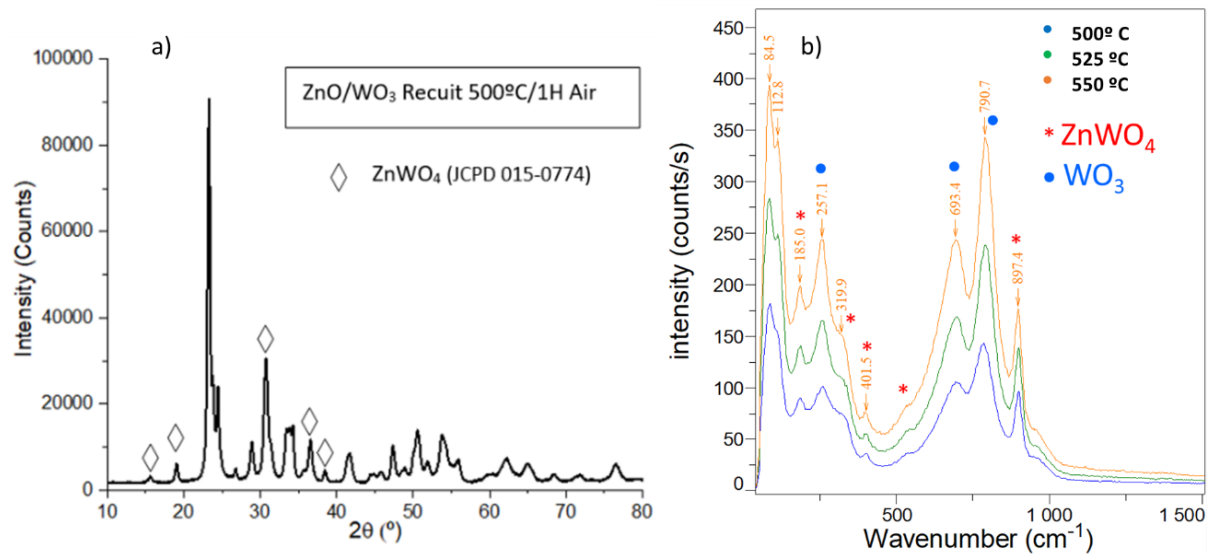


Figure III-14.a) Analyse DRX montrant les pics de diffraction de la phase ZnWO₄ et b) analyses Raman de 500 à 550°C du nano-composite ZnWO₄/WO₃ (0,5 équivalents Zn(Cy)₂).

Les images MEB en Figure III-15 et TEM en Figure III-16 montrent après le recuit l'apparition de gros grains de ZnWO₄ de 20 nm à 100 nm de diamètre supportés sur des plaquettes de WO₃.

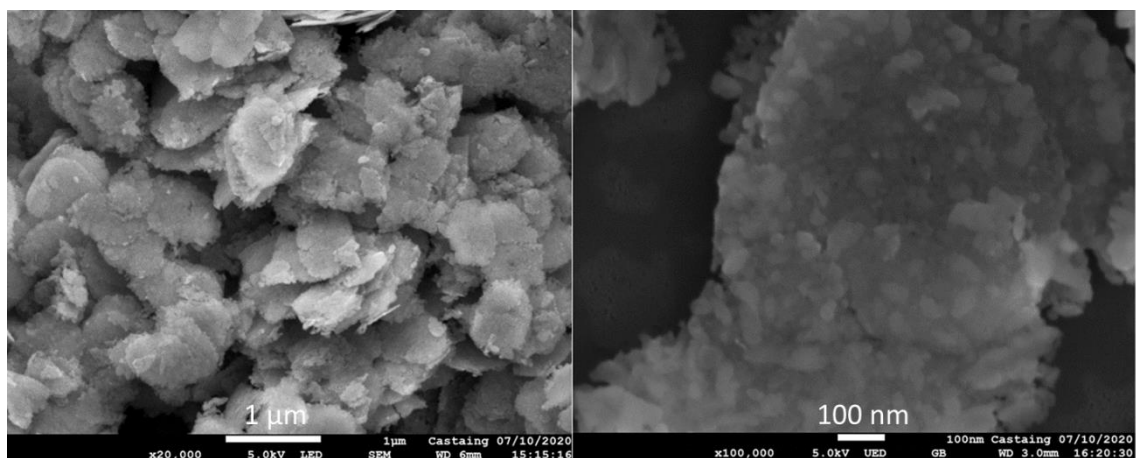


Figure III-15. Images MEB du nano-composite ZnWO₄/WO₃ obtenu.

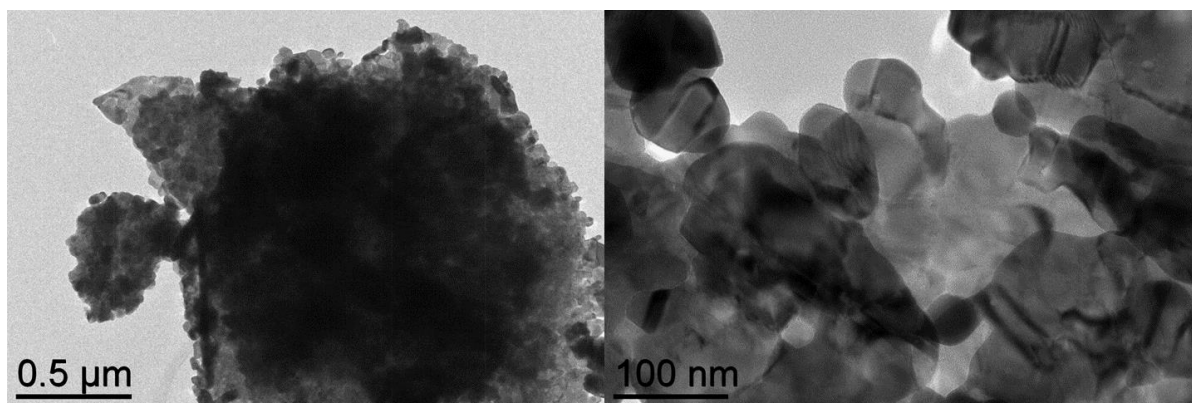


Figure III-16 Images TEM du nano-composite ZnWO₄/WO₃ obtenu

La formation de la phase ZnWO₄/WO₃ est obtenue lors du recuit au-delà 450°C, et confirmé par les analyses DRX et Raman en température. La méthodologie mise en place ici et le recuit destiné à la cristallisation du WO₃ permet alors d'obtenir des plaquettes cristallines de nano-composites ZnWO₄/WO₃.

L'objectif premier était cependant d'aboutir au nano-composite ZnO/WO₃ cristallin et non à l'oxyde ZnWO₄ à large gap énergétique qui est a priori moins intéressant pour notre application. Le gap énergétique du ZnWO₄ Eg = 3,0 eV à 3,7 eV [16–19] activable par la lumière UV, s'éloigne de notre objectif qui est d'améliorer les performances photocatalytiques d'un nano-composite activable sous lumière visible. Les études bibliographiques attribuent cependant à l'oxyde ZnWO₄ des capacités d'abattement du formaldéhyde dans l'air ou de colorants dans l'eau comme la Rhodamine B [16,17,19] ou le bleu de méthylène [20] sous irradiation UV-C. Le nano-composite ainsi obtenu sera tout de même mis en œuvre et ses performances en abattement photocatalytique des NO_x seront comparées avec celles des nanopétales WO₃ seuls. La surface spécifique mesurée expérimentalement pour le composite ZnWO₄/WO₃ est de l'ordre de 10 m²/g (Annexe III-Figure 1.).

La Figure III-17 présente les spectres d'absorption UV-Visible des poudres de WO₃ seules (obtenues par recuit à 500°C/3H) comparées aux absorptions du ZnO/WO₃·H₂O (brut de synthèse), et du ZnWO₄/WO₃ obtenu par recuit 500°C/3 heures. La bande centrée à 640 nm du ZnO/WO₃·H₂O est associée aux atomes W(+V) à la suite de la réaction d'oxydo-réduction entre le Zn(Cy)₂ et les oxygène du WO₃ déjà évoquée. L'allure du spectre ressemble fortement à celle de la phase WO₃·H₂O en accord avec les observations précédentes. Le pic disparaît lors du recuit sous air de la poudre. Un pic à 340 nm est retrouvé pour la phase ZnWO₄/WO₃ avec des valeurs de gap direct et indirect de 3,0 eV et 2,9 eV respectivement. Le nano-composite semble posséder un band gap proche de celui du WO₃ (3,02 eV) et éloigné de celui du ZnWO₄ dont le gap est généralement mesuré au-delà de 3,0 eV [16,17,19]. La même valeur de gap énergétique a été rapportée par Leonard *et al.* [19] pour leur nano-composite ZnWO₄/WO₃ (Zn 9% atomique soit 11% en masse comme dans notre cas).

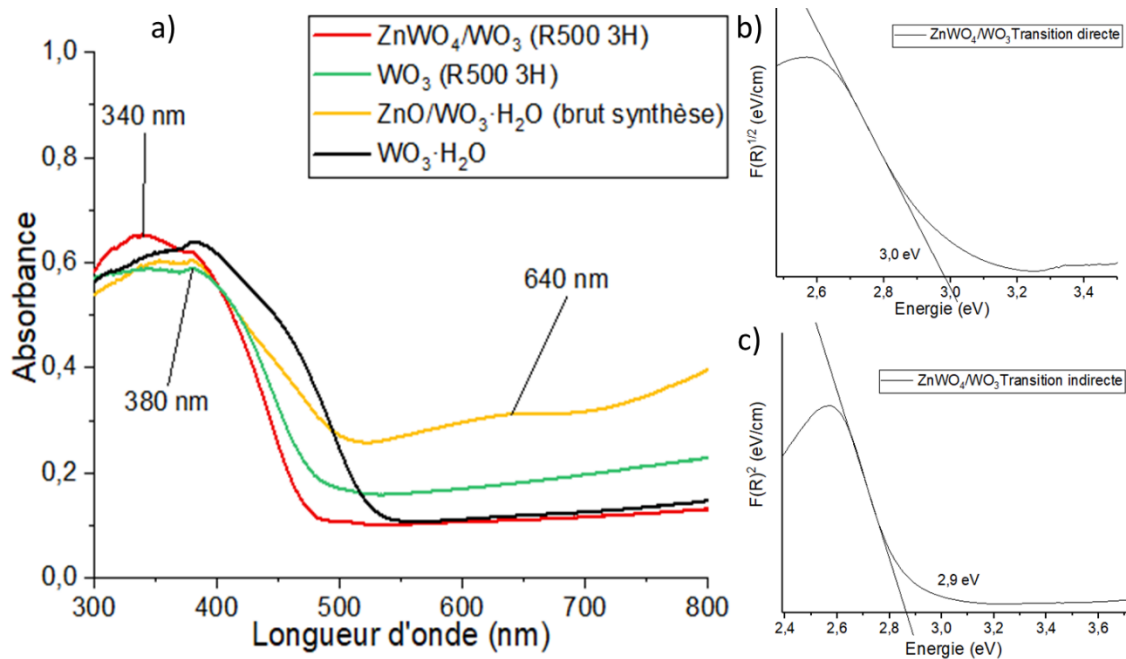


Figure III-17. Spectre UV-visible obtenus pour les phases WO₃·H₂O, WO₃, ZnO/WO₃·H₂O et ZnWO₄/WO₃. Approximation Kubelka-Munk réalisée à partir du spectre UV-visible du ZnWO₄/WO₃ pour une transition de gap directe b) et c) indirecte

Kang *et al.*[18] ont réalisé le nano-composite ZnWO₄/WO₃ 1% en masse de Zn et ont montré l'intérêt d'utiliser le nanocomposite ZnWO₄/WO₃ afin d'éliminer les polluants soufrés (dibenzothiophene (DBT)) dans l'eau par photocatalyse. Leur WO₃ obtenu par précipitation et recuit à 500°C/6 heures a ensuite été mis en contact avec le Zn par imprégnation du WO₃ avec le nitrate de zinc (Zn(NO₃)₂) suivit d'un traitement thermique à 500°C/ 3 heures. Les performances du nanocomposite ont ensuite été comparées à celles du WO₃ seul et du ZnWO₄ seul obtenu par coprécipitation des sels Zn(NO₃)₂ et Na₂WO₄ suivit d'un recuit à 500°C/24h. Malgré une surface spécifiques inférieure du ZnWO₄/WO₃ (6,7 m²/g) par rapport au WO₃ (8,5 m²/g) causé par le recuits à 500°C. Des valeurs de dégradation de 25% ; 18% et 62% ont été retrouvées pour le WO₃, le ZnWO₄ et le ZnWO₄/WO₃ 1% respectivement. La modification et la formation de l'hétérojonction ZnWO₄-WO₃ de type II en surface permet un transfert des charges et une efficacité accrue par rapport aux deux semi-conducteurs pris séparément. Les électrons photogénérés seront transférés du ZnWO₄ vers le WO₃ et les trous du WO₃ vers le ZnWO₄[18].

Par rapport à ces travaux, la technique mise en place dans notre étude permet d'avoir des nanopétales de ZnWO₄/WO₃ à surface spécifique plus élevée (10 m²/g). De plus, notre technique permet une décoration de l'intégralité de la surface par des nanoparticules de ZnO dans un premier temps qui se transforment en ZnWO₄ après recuit en offrant une proximité spatiale accrue entre le ZnWO₄ et le WO₃ ce qui n'est pas le cas de l'étude de Kang *et al.* pour laquelle les ZnWO₄ se retrouvent en bordure ou à côté des grains de WO₃ et non supporté comme dans notre cas. Notre méthode offre la possibilité de recouvrir le WO₃ avec une quantité plus importante de Zn en surface (9% en masse contre 3%). L'utilisation de la résine échangeuse et du précurseur organométallique permet également de s'affranchir des contre ions Na⁺ du Na₂WO₄ et des NO₃⁻ du Zn(NO₃)₂ pouvant s'avérer néfastes pour les réaction en catalyse hétérogène [21–24].

3.2 Synthèses des OSC ZnO, TiO₂ par hydrolyse de précurseurs organométalliques

3.2.1 Réaction d'hydrolyse sous atmosphère contrôlée

La réaction d'hydrolyse de précurseurs organométalliques solubilisés dans un solvant organique est une technique utilisée pour la synthèse contrôlée de nanoparticules d'oxydes métalliques semi-conducteurs (OSC) dans notre équipe au LCC [25]. Une quantité d'eau correspondant à un minimum de 2 équivalents molaire du précurseur est introduite dans un compartiment spécifique du réacteur (Figure III-18) sous atmosphère contrôlée décrit au chapitre II. A température ambiante, l'eau diffuse progressivement dans la phase gaz et réagit avec le précurseur organométallique présent dans la phase liquide organique. Un excès d'eau est indispensable pour que la réaction du précurseur organométallique soit complète. Des nanoparticules d'OSC de petit diamètre (<10nm) peuvent ainsi être obtenues à température ambiante sous agitation, pour des temps compris entre 24 h et 72 h en fonction du précurseur organométallique et de l'hydrophilie du solvant utilisé.

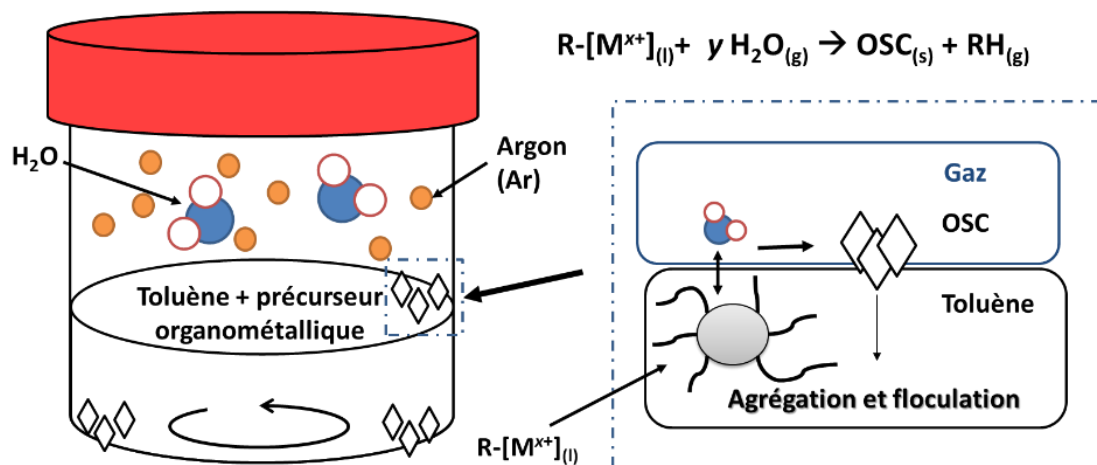


Figure III-18. Schéma représentatif de la méthode d'hydrolyse sous atmosphère contrôlée utilisée afin d'obtenir des oxydes métalliques semi-conducteurs (OSC) à partir de précurseurs organométalliques (R-[M^{x+}]) réagissant avec une molécule H₂O à l'interface Gaz-Solvant (Toluène).

En fin de réaction, le solvant contenant la poudre est récupéré en boîte à gants (BAG) et lavé trois fois avec du solvant anhydre afin d'éliminer les éventuelles traces de précurseur n'ayant pas réagi. Entre chaque lavage la poudre est centrifugée afin d'éliminer le surnageant. Enfin, deux derniers lavages à l'éthanol anhydre sont réalisés en dehors de la BAG afin d'éliminer le solvant organique adsorbé sur l'oxyde et de permettre un séchage facile de la poudre sous vide primaire pendant 1 heure.

3.2.2 TiO₂ obtenu par hydrolyse du TEMAT

Le précurseur organométallique utilisé est le tétrakis(éthylméthylamido)titane (IV) (TEMAT), son hydrolyse a été réalisée dans le réacteur à atmosphère contrôlée. L'équation de la réaction sur la Figure III-19 montre l'hydrolyse du précurseur par les molécules d'eau qui conduit à la formation du dioxyde de titane TiO₂ et de l'éthylméthylamine volatile, dont une grande partie se retrouve en phase gaz à la fin de la réaction.

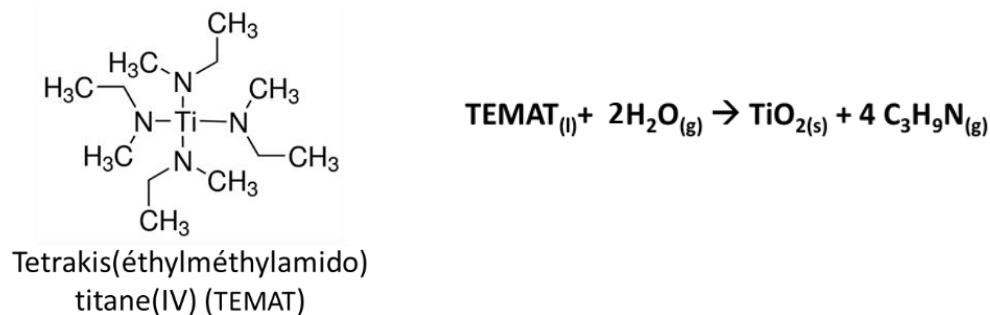


Figure III-19. Formule semi-développée du TEMAT et l'équation de la réaction d'hydrolyse permettant d'obtenir les nanoparticules de dioxyde de titane TiO₂

Un excès d'eau (4 eq.) est ici utilisé afin de s'assurer que tout le précurseur TEMAT réagisse. La quantité souhaitée de TEMAT (1 mL) est diluée dans du toluène (10 mg/mL). Avant l'introduction de l'eau la solution de toluène est limpide et de couleur jaune. Entre 30 minutes et 1 heure après ajout de l'eau, la solution devient jaune-orangé et perd sa translucidité pour devenir laiteuse. On constate l'apparition de poudre à l'interface toluène-argon sur les parois du réacteur. Après 24H la solution présente un aspect laiteux mais a perdu sa coloration jaunâtre. La poudre à l'interface toluène-argon présente une coloration jaune-orangée qui indique que la réaction n'est pas terminée. Une agitation manuelle permet de re-suspendre la poudre et de poursuivre la réaction. Après 48H la réaction est terminée, et de la poudre blanche de TiO₂ flocule en fond de réacteur après arrêt de l'agitation. L'utilisation de 1 mL de TEMAT permet d'obtenir environ 250 mg de TiO₂ avec un rendement de 92%.

Dans ces conditions la synthèse aboutit à des nanoparticules de très petite taille inférieures à 4 nm observables sur les images TEM (Figure III-20.a). Les particules s'agrègent entre elles pour former des amas de 20 à 50 nm de diamètre. Un recuit à 500°C / palier 1H / rampe 2°C/min sous air ambiant conduit à la formation de particules d'un diamètre moyen de 19 nm ± 6 nm (cf. Figure III-20.b). L'histogramme de distribution est présenté en Annexe III Figure-1.a.

A titre comparatif les nanoparticules du TiO₂ P25 commercial (TiO₂ P25 COM, Figure III-20.c) sont de plus gros diamètre que celles du TiO₂ R500. La poudre commerciale est composée d'un mélange 75% anatase / 25% rutile. Les particules d'anatase varient entre 10 et 30 nm de diamètre, la taille des particules de rutile oscille quant à elle entre 50 nm et 170 nm.

Les DRX obtenus pour les trois poudres sont reportés sur la Figure III-20.d. Nous n'observons pas de pics de diffraction pour le TiO_x obtenu après hydrolyse, la structure est amorphe dans ces conditions. Cette observation est en accord avec les images TEM et la très petite taille des grains observés ($< 4 \text{ nm}$). La réaction d'hydrolyse semble ne pas être suffisamment exothermique pour former des particules cristallines (comme pour le ZnO en 3.2.3) et nécessite un recuit ultérieur. Le recuit à $500^\circ\text{C}/1\text{H}$ montre la formation de la phase anatase (JCPD 021-1272). La taille moyenne des cristallites calculée par l'équation de Scherrer sur le pic à $2\theta = 25,5^\circ$ (facteur de forme $k = 0,9$) est alors d'environ $10 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$.

Le DRX du TiO_2 P25 COM montre la présence de la phase anatase et celle de la phase rutile (JCPD 021-1276). La taille moyenne des cristallites calculée grâce à l'équation de Scherrer est de $40 \text{ nm} \pm 22 \text{ nm}$ pour la phase anatase et de $60 \pm 38 \text{ nm}$ pour la phase rutile (calculée à partir du pic d'intensité maximale à $2\theta = 25,5^\circ$ pour l'anatase et $27,5^\circ$ pour le rutile).

Les mesures de physisorption par la méthode BET réalisés sur le TiO_2 R500 ont donné une surface spécifique d'environ $65 \text{ m}^2/\text{g}$. Le TiO_2 P25 COM affiche une surface spécifique d'environ $55 \text{ m}^2/\text{g}$ en accord avec les valeurs fournies par le fabricant.

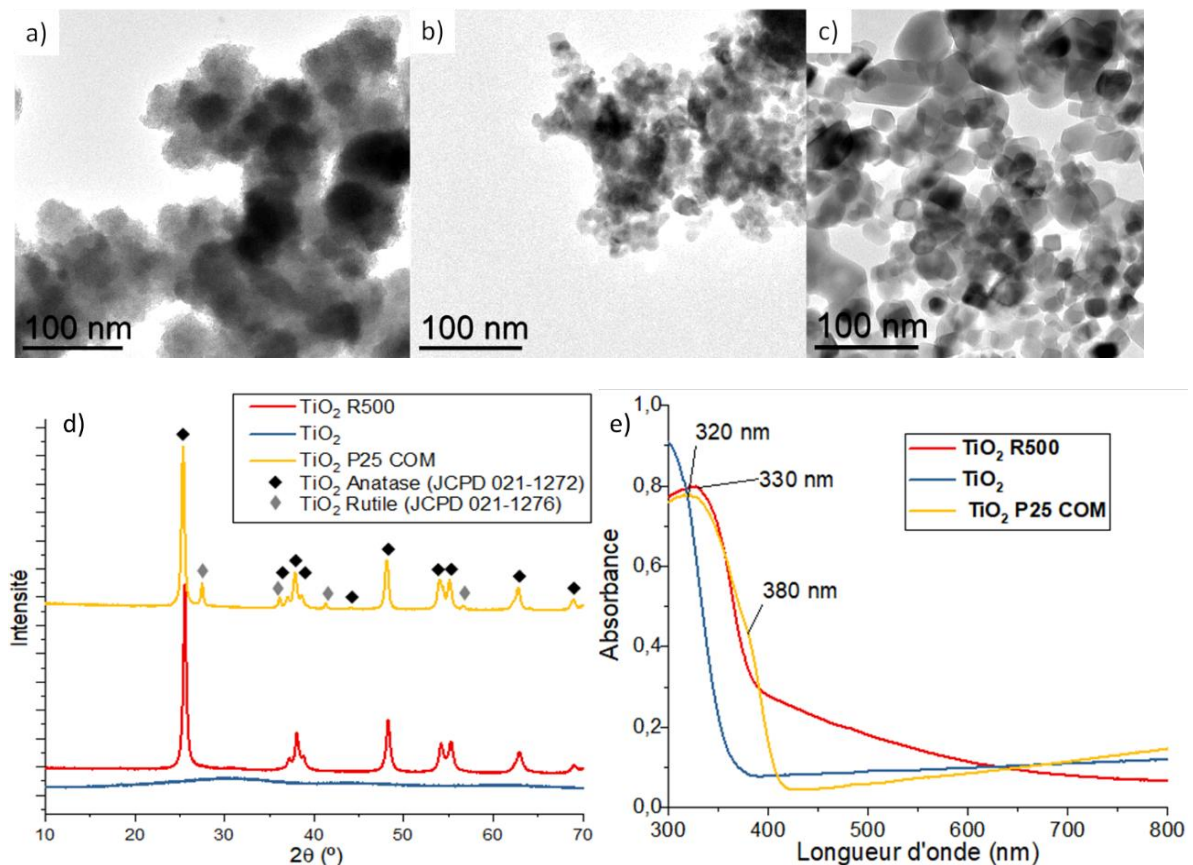


Figure III-20. Images TEM a) du TiO_2 , b) du TiO_2 calciné à 500°C 1H (air statique) et c) du TiO_2 P25 COM. d) Diffractogrammes aux rayons X et e) spectre UV-visible des trois composés.

Le TiO_2 sous la forme anatase et rutile, sont décrits comme des semi-conducteurs à transition de gap direct de 3,2 eV et 3,0 eV respectivement [26]. Le TiO_2 P25 est aussi décrit par un gap direct avec une valeur de gap comprise entre 3,0 et 3,3 eV pour une absorption comprise entre 310 - 350 nm [27–29].

Les mesures de spectroscopie DR UV-VIS des trois poudres sont illustrées sur la Figure III-20.e. Le TiO_2 obtenu par hydrolyse montre un pic d'absorbance intense pour des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm. Des valeurs de transition de gap directe et indirecte de $E_g = 3,51$ eV et 3,75 eV ont été mesurées. La grande différence par rapport au gap de la phase anatase s'explique par la petite taille des nanoparticules et leur faible cristallinité. Le TiO_2 R500 présente un pic d'absorbance à 330 nm qui s'étale jusqu'à 600 nm. Le TiO_2 P25 COM absorbe à 320 nm, pic attribué à la phase anatase. Le pic d'absorbance à 380 nm est attribué à l'absorption de la phase rutile. Des valeurs des gaps directs de 3,15 eV pour le TiO_2 R500 et de 3,02 eV pour le TiO_2 P25 COM ont été mesurées.

Les résultats ATG-ATD obtenus sous air (Annexe III - Figure 2) montrent l'apparition d'un pic exothermique à 455°C pour une perte de masse associée de 4%. Le pic est apparenté à la présence d'impuretés de carbone et d'azote provenant du précurseur. La présence de ces impuretés peut être responsable de la légère absorbance observée sur les spectres UV-vis entre 400 nm et 600 nm. .

Des mesures élémentaires par microsonde électronique sur des échantillons de TiO_x et de TiO_2 R500 ont confirmé la présence de traces de carbone. Les analyses des traces d'azote n'ont pas pu être mesurées par cette technique à cause des interférences entre les bandes X du titane (Ti) et de l'azote (N). Ces mesures indiquent la présence de carbone avec une teneur de $4\% \pm 0,2\%$ en poids pour le TiO_x brut de synthèse et $2,5\% \pm 0,1\%$ pour le recuit à 500°C/1H.

3.2.3 ZnO obtenu par hydrolyse du Zn(Cy)₂

La synthèse du ZnO a été réalisée par hydrolyse du dicyclohexyl zinc(II) (Zn(Cy)₂). Cette réaction développée au sein de l'équipe NOS du LCC a déjà été bien étudiée dans la littérature [30]. L'équation de la réaction présentée en Figure III-21 illustre l'hydrolyse du précurseur qui conduit à la formation de l'oxyde de zinc (ZnO) et du cyclohexane très volatil dont la majorité se retrouve en phase gaz après réaction.

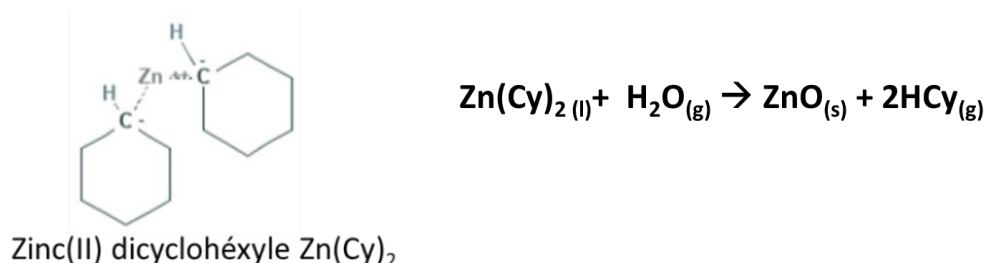


Figure III-21. Formule semi-développée Zn(Cy)₂ et l'équation de la réaction d'hydrolyse permettant d'obtenir les nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO

La quantité souhaitée de précurseur Zn(Cy)₂ (typiquement 200 mg pour environ 70 mg de ZnO après synthèse) est dissoute dans du toluène (10 mg/mL). Un excès d'H₂O (2 équivalents) est ici utilisé afin de s'assurer que tout le précurseur Zn(Cy)₂ ait réagi. Avant l'introduction de l'eau, la solution contenant le précurseur dans le toluène est incolore. Entre 1 heure et 2 heures après ajout, la solution devient jaune translucide. Après 24 h la solution présente un aspect laiteux mais conserve une coloration jaunâtre. Enfin après 72h la réaction est terminée, la solution est redevenue translucide et la poudre de ZnO flocule en fond de réacteur après arrêt de l'agitation.

Dans ces conditions, la synthèse donne des nanoparticules isotropes dont certaines hexagonales de 12 nm ± 3 nm de diamètre en moyenne, visibles sur l'image TEM Figure 21.a. Un recuit à 500°C/palier 1h / rampe 2°C.min⁻¹ sous air ambiant statique dénoté ZnO R500 donne des particules plus grosses de l'ordre de 22 nm ± 9 nm Figure 21.b. Les histogrammes de distribution sont présentés en Annexe III-Figure 1.b et c.

A titre comparatif, les nanoparticules de ZnO commercial (ZnO COM) également utilisées dans ce travail sont montrées sur le cliché TEM en Figure 21.c. On peut constater la différence de morphologie et la grande différence de taille entre les poudres de synthèse et la poudre commerciale. Le ZnO COM est composé de grains hétérogènes en taille (grains de 10 nm à 200 nm) et en forme (particules sphériques, hexagonales et bâtonnets). Le ZnO de synthèse quant à lui offre des particules plus homogènes et bien plus petites. Les mesures de physisorption par la méthode BET réalisées sur le ZnO recuit affiche une surface spécifique d'environ 55 m²/g. La surface spécifique retrouvée pour le ZnO COM est de 12 m²/g.

Une forte différence de cristallinité entre le ZnO de synthèse et le ZnO COM bien plus cristallin est observée sur les diagrammes de diffraction aux rayons X (Figure 21.d). Les particules obtenues pour le ZnO avant le recuit sont déjà bien cristallisées ce qui suggère que la réaction d'hydrolyse est suffisamment exothermique pour produire des particules cristallines. La phase retrouvée pour les trois poudres correspond au ZnO hexagonal Würtzite (JCPD 00-036-1451). Le pic à $2\theta = 18,1^\circ$ pour le brut de synthèse, semble indiquer la présence d'un élément étranger dans la maille cristalline du ZnO, pouvant provenir de traces de carbone provenant du précurseur au sein des nanoparticules. Le pic disparaît des DRX lors du recuit à $500^\circ\text{C}/1\text{H}$ sous air.

Les résultats par analyse thermogravimétrique ATG-ATD réalisées sous air présentés en Annexe III-Figure.3 montrent un pic exothermique à 516°C avec une perte de masse associée de 13,6 %. Le pic n'apparaît pas lors de l'essai sous azote, ce qui confirme la calcination de traces de carbones. La taille des cristallites a été calculée par l'équation de Scherrer sur le pic à $2\theta = 36,38^\circ$ des trois diffractogrammes (facteur de forme $k = 0,9$). Le diamètre moyen des cristallites pour les ZnO de synthèse est d'environ $7\text{ nm} \pm 6\text{ nm}$ et de $13\text{ nm} \pm 8\text{ nm}$ après calcination. Une valeur de $30\text{ nm} \pm 22\text{ nm}$ est retrouvée pour le ZnO COM.

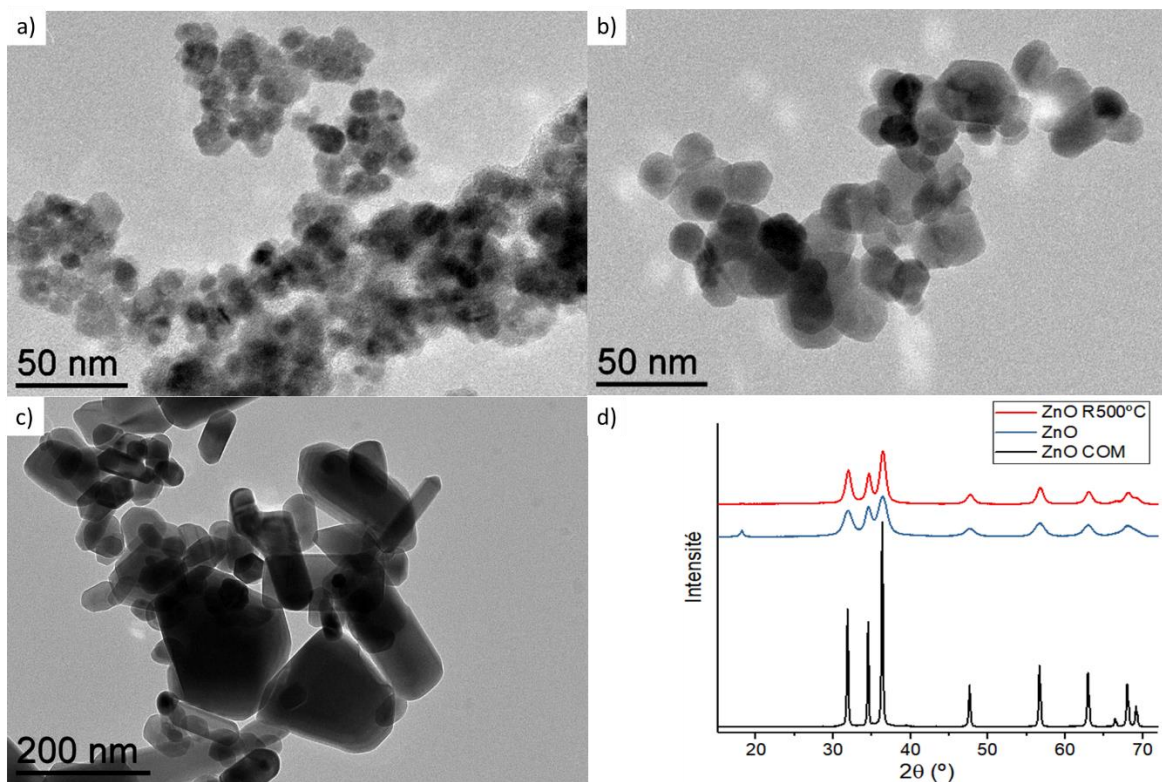


Figure III-22. Images TEM a) du ZnO après hydrolyse du $\text{Zn}(\text{Cy})_2$, b) du ZnO après recuit à 500°C 1H (ZnO R500) et c) du ZnO commercial (ZnO COM). d) Diffractogrammes aux rayons X du ZnO brut de synthèse, du ZnO recuit (ZnO R500) et du ZnO commercial (ZnO COM).

Le ZnO sous sa forme hexagonale wurtzite est un semi-conducteur à transition de gap direct avec une valeur comprise entre 3,2 et 3,4 eV pour une absorption comprise entre 340 - 400 nm en fonction de la taille et la forme des nanoparticules [31]. Les mesures de spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (DR UV-VIS) sur la Figure III-23. a) des poudres ZnO R500 et du ZnO COM montre un pic d'absorbance à 365 nm. La mesure du gap énergétiques pour une transition direct du ZnO R500 est présenté Figure III-23.b). Une valeur $E_g = 3,08$ eV a été retrouvée contre 3,19 eV pour le ZnO COM.

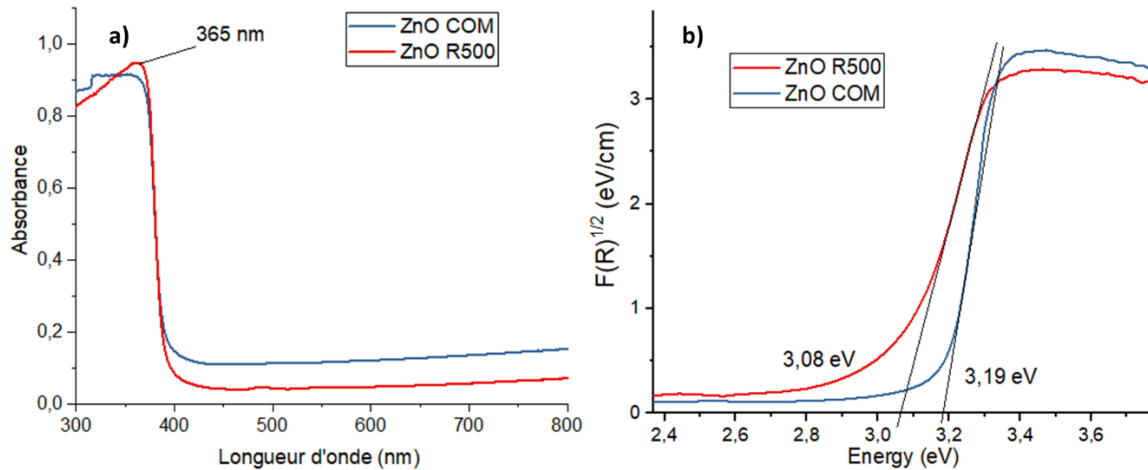


Figure III-23. a) Spectre UV-visible obtenu pour le ZnO recuit 500°C 1H sous air et le ZnO commercial. b) Calcul Kubelka-Munk réalisé à partir du spectre UV-visible pour une transition de gap directe

Après avoir étudié les propriétés physico-chimiques des différents OSC de synthèse et commerciaux, nous présentons dans la suite l'étude des performances d'abattement du NO et du NO₂ de ces OSC déposés sur des supports en verre. Les OSC ont été testés sous deux illuminants artificiels UV-A et visible. Les résultats obtenus en fonction des OSC TiO₂, ZnO, WO₃ et ZnWO₄/WO₃ ont été corrélés aux propriétés physico-chimiques respectives à chacun des OSC.

3.3 Comparaison des activités photocatalytiques des OSC

Les oxydes TiO_2 , ZnO et WO_3 commerciaux et de synthèse ont été testés grâce au dispositif expérimental pour l'abatement gazeux des polluants présentés dans le chapitre II paragraphe 2.2. Ces différents OSC ont été comparés en fonction de leur activité photocatalytique sous NO et NO_2 (400 ppb, 50 % HR, débit de 1,5 L/min, 1 W/m² UV, 6 W/m² visible).

3.3.1 Essais sur support en verre

Les essais sur verre visaient à étudier la réactivité photocatalytique des divers OSC sur un support lisse, inerte et non poreux. L'utilisation de ce support permet aussi la pesée effective du dépôt effectué en surface (typiquement 20 mg d'OSC correspondant à 4 g/m²) et de valider la technique d'application par spray.

3.3.1.1 Essais sous NO

Les résultats obtenus sous NO (400 ppb) sont présentés en Figure III-24. Les oxydes ont été testés sous irradiation artificielle UV et visible dont les spectres d'émission sont présentés au chapitre II 2.2.4. Une adsorption de NO de 1% a été mesurée pour tous les OSC après avoir atteint l'équilibre d'adsorption (10 minutes avec l'échantillon dans le réacteur dans le noir).

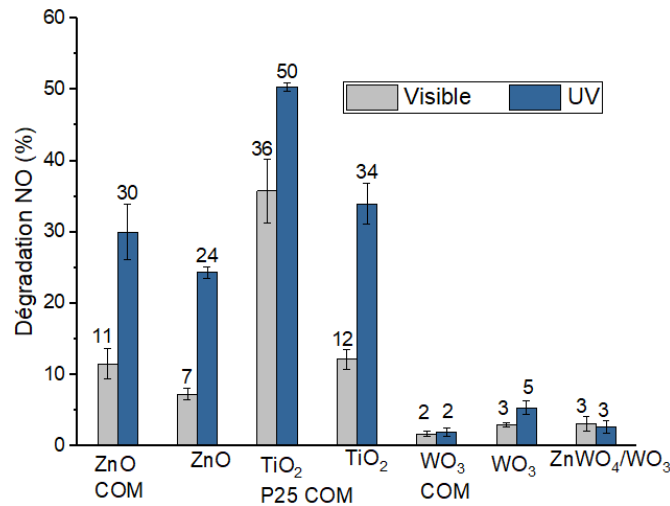


Figure III-24. Résultats des essais d'abatement photocatalytique du NO , injection de 400 ppb sur support verre (moyenne de 3 essais, adsorptions incluses) dans les valeurs présentées.

Le TiO_2 est le meilleur oxyde pour l'abatement du NO par photocatalyse dans nos conditions d'essai, suivi du ZnO et du WO_3 . Le TiO_2 P25 COM est le plus efficace avec 36% d'abatement dans le visible et 50% dans l'UV en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [32–34]. Il est suivi du TiO_2 de synthèse avec respectivement 12% et 34% sous une lumière visible et UV.

Le ZnO COM est tout aussi actif avec des valeurs d'abatement de 11% sous visible et 30% sous UV, suivi du ZnO issu de la synthèse avec des abattements de 7% et 24%, respectivement. On retrouve peu d'études sur la dégradation photocatalytique du NO par le ZnO [35–41]. Les résultats reportés sont, par ailleurs, difficilement comparables à ceux exposés ici, leurs conditions expérimentales étant trop éloignées des nôtres qui sont plus représentatives des conditions retrouvées en intérieur (NO 400 ppb, 1W/m² UV-A, 50% humidité relative (%HR), 20 mg d'OSC).

Lorsque l'information est donnée, les études se situent à des irradiances égales à 10 W/m^2 , voire au-delà, pour des concentrations en NO comprises entre 150 ppb et 2000 ppb, des débits de 0,2 L/min à 3 L/min et des humidités relatives de 40% à 70%. Dans ces conditions, des abattements entre 40% [36,39] et 70% [37,38,40] ont été rapportés pour les OSC ZnO wurtzite hexagonal. Zhu *et al.* [41] retrouvent une activité de 8% pour 600 ppb de NO sous une lampe LED de 30W (1 L/min, 50% HR).

Enfin, les essais réalisés avec le WO_3 montrent une faible dégradation de NO. Le WO_3 de synthèse est le meilleur candidat avec un abattement de 3% sous visible et 5% sous UV. Le nano-composite $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ et le WO_3 commercial se sont avérés moins actifs avec des abattements similaires sous lumière visible et UV de 3% et 2%, respectivement. Les réactivités des oxydes à base de WO_3 bien qu'inférieures sont équivalentes sous UV et sous visible. De même que pour le ZnO, on retrouve peu d'études sur la dégradation du NO par le WO_3 [42–44]. Les études se situent généralement à des irradiances de 10 W/m^2 pour des concentrations entre 500 ppb et 1000 ppb avec 50% HR et à un débit de 1 L/min. Dans ces conditions, des abattements entre 8% [42] et 20% [43,44] ont été rapportés pour les WO_3 monoclinique.

Etant donné que les spectres DR UV-Vis des deux oxydes à base de ZnO (Figure III-23) et le TiO_2 P25 commercial (Figure III-20) testés n'absorbent pas dans la gamme spectrale du visible, la réactivité observée sous irradiation visible ne peut donc être causée que par l'infime partie d'UV émis par le fluorescent visible (pic à 365 nm, $0,1 \text{ W/m}^2$). Cependant, en plus du pic UV, la réactivité du TiO_2 de synthèse avec une bande d'absorption allant jusqu'à 700 nm (Figure III-20) ne permet pas d'exclure une contribution de l'irradiation visible (avec des pics d'émission à 404 nm, 435 nm, 487 nm 546 nm et 611 nm) sur les performances retrouvées. De même pour les OSC à base de WO_3 avec une bande qui s'étend jusqu'à environ 500 nm (Figure III-17).

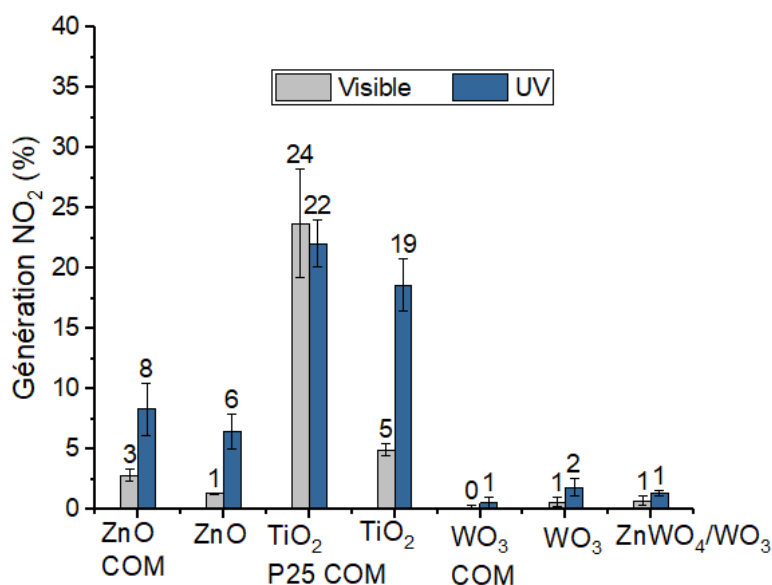


Figure III-25. Génération de NO_2 lors des essais d'abattement photocatalytique du NO, injection de 400 ppb sur support verre (moyenne de 3 essais).

Une génération importante de NO₂ est observée lors des essais dont les valeurs sont présentées sur la Figure III-25. La génération de NO₂ augmente avec l'augmentation des performances photocatalytiques pour chacun des oxydes. De ce fait, les oxydes de TiO₂ sont les plus émissifs, suivi des OSC ZnO et enfin des OSC à base de WO₃.

Le TiO₂ COM est le plus émissif en NO₂ avec des générations similaires de 22% (pour 36% de dégradation en NO) et de 24% (pour 50% de dégradation) sous irradiations visible et UV, respectivement. Le TiO₂ de synthèse est tout aussi émissif sous UV avec une génération de 19% (pour 34% de dégradation) mais seulement de 5% (pour 12% de dégradation) sous irradiation visible par rapport au commercial. Le ZnO COM génère 8% de NO₂ (pour une dégradation de 30%) sous UV et 3% (pour une dégradation de 11%) sous visible. Le ZnO de synthèse produit 6% de NO₂ sous UV (pour une dégradation de 24%) et 1% sous visible (pour une dégradation de 7%). Enfin, les OSC à base de WO₃ présentent des émissions en NO₂ inférieures à 2%, le plus émissif étant le WO₃ de synthèse aux propriétés photocatalytiques les plus élevées.

Le rapport des valeurs de dégradation par rapport aux valeurs de génération présentés au Tableau III-3 permet de s'apercevoir de la nature plus émissive de certains oxydes par rapport aux autres lorsque la valeur du rapport tend vers 0. Ces observations seront discutées plus en détail dans la partie 3.3.1.3 ci-après.

Tableau III-3. Tableau récapitulatif des valeurs de dégradation du NO, de génération du NO₂, et des valeurs du rapport dégradation sur génération pour les divers OSC testés sur verre, 400 ppb NO.

	Dégradation NO		Génération NO ₂		Valeur du rapport dégradation sur génération	
	UV	Vis	UV	Vis	UV	Vis
TiO₂ P25 COM	50%	36%	22%	24%	2,3	1,5
TiO₂	34%	12%	19%	5%	1,8	2,4
ZnO COM	30%	11%	8%	3%	3,7	3,7
ZnO	24%	7%	6%	1%	4	7
WO₃ COM	2%	2%	0% (0,05%)	1%	40	2
WO₃	5%	3%	1%	2%	5	1,5
ZnWO₄/WO₃	3%	3%	1%	1%	3	3

3.3.1.2 Essais sous NO₂

Les résultats obtenus sous NO₂ sont montrés en Figure III-26. Les valeurs d'adsorption sont très similaires entre les différents OSC et sont d'environ 1% (après 20 minutes d'exposition dans le noir).

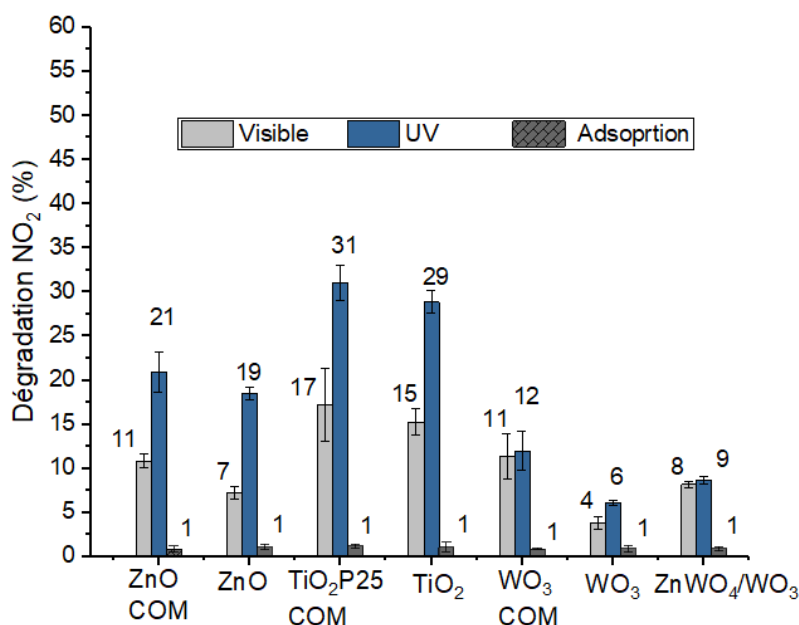


Figure III-26. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO₂, injection de 400 ppb sur support verre (moyenne de 3 essais), l'adsorption est incluse dans les valeurs présentées.

Comme pour le NO, le TiO₂ présente la meilleure activité photocatalytique dans nos conditions d'essai, suivi du ZnO et du WO₃. Les deux TiO₂ (P25 et de synthèse) ont des valeurs d'abattement similaires autour des 30% sous UV et 16% sous visible. Le faible écart d'abattement de NO₂ observé entre les deux TiO₂ testés contraste avec les performances observées sous NO, ce qui met en évidence une différence de réactivité pour un même oxyde selon la nature du gaz.

De même les activités des oxydes ZnO sont plus proches pour les deux oxydes testés que précédemment lors des essais sous NO et se situent autour de 20% sous UV. Une différence un peu plus marquée est observable sous irradiation visible pour les deux ZnO. Les résultats montrent des meilleures performances pour le ZnO COM par rapport au ZnO de synthèse, ce qui sous-entend une meilleure génération d'espèces oxydantes pour l'oxyde commercial.

Les résultats obtenus pour les OSC WO₃ et le classement par rapport à leurs performances respectives obtenues sont aussi en opposition avec ceux observés sous NO. Le WO₃ commercial est devenu le meilleur candidat pour l'abattement du NO₂ avec des abattements de 11% sous visible et 12% sous UV. De même, le nano-composite ZnWO₄/WO₃, moins efficace que le WO₃ de synthèse sous NO, s'est avéré plus actif sous NO₂ avec des abattements de 8% et 9% contre 4% et 6% pour le WO₃ de synthèse. Comme précédemment pour le NO, les OSC WO₃ aux performances moins élevées par rapport aux OSC TiO₂ et ZnO, sont tout aussi actifs sous 1 W/m² d'UV que sous 0,1 W/m² avec une possible contribution de la gamme spectrale du visible sur les performances obtenues. Les performances plus élevées retrouvées par rapport au NO sous-entendent également une réactivité différente en fonction de la nature du gaz testé.

3.3.1.3 Identification des paramètres physico-chimiques influant l'activité photocatalytique

Les propriétés des différents OSC utilisés sont présentées dans le Tableau III-4 ci-dessous et les résultats photocatalytiques obtenus sur verre sous injection de NO et NO₂ dans le Tableau III-5. De nombreux paramètres intrinsèques aux OSC peuvent influencer l'efficacité photocatalytique, comme la cristallinité et la surface spécifique [45], les faces et la forme des nanoparticules [46], le rendement quantique [47], la composition de phase, le procédé de synthèse [46], etc. S'ajoute à cela, les conditions expérimentales et la nature du support accueillant l'OSC. L'identification de paramètres, notamment d'ordre physico-chimiques influant sur l'activité photocatalytique peut donc s'avérer complexe. Nous proposons tout de même ici de corrélérer les résultats d'abattelements obtenus aux propriétés physico-chimiques des OSC.

La comparaison des performances obtenues permet de classer les OSC: TiO₂ > ZnO > WO₃ sous NO et NO₂. Ce classement est en accord avec la littérature avec des activités photocatalytiques supérieures retrouvées pour le TiO₂, souvent décrit comme plus performant en photocatalyse que les oxydes ZnO et WO₃ [48,49]. De plus, la comparaison a permis de conclure que les OSC commerciaux TiO₂ et ZnO sont plus intéressants pour l'abattement photocatalytique du NO et du NO₂ que ceux issus de la synthèse.

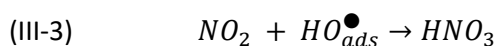
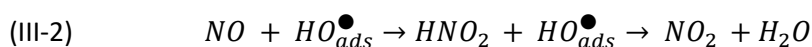
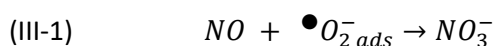
Tableau III-4. Propriétés physico-chimiques des différents OSC utilisés pour les essais photocatalytiques

	DRX		UV-Visible	Physisorption	MEB + TEM
TiO₂ P25 COM	Anatase	40 nm ± 22 nm	UV 320 nm, gap = 3,02 eV	55 m ² /g	Polymorphes
	Rutile	60 nm ± 28 nm			
TiO₂	Anatase	10 nm ± 5 nm	UV 330 nm et visible de 400 à 600 nm, gap = 3,15 eV	65 m ² /g	Isotropes
ZnO COM	Hexagonal Würtzite	30 nm ± 22 nm	UV 365 nm, gap = 3,19 eV	12 m ² /g	Polymorphes
ZnO	Hexagonal Würtzite	7 nm ± 6 nm	UV 365 nm, gap = 3,08 eV	55 m ² /g	Isotropes
WO₃ COM	Monoclinique	40 nm ± 10 nm	UV 380 nm et visible de à 500 nm, gap = 2,9 eV	8 m ² /g	Isotropes
WO₃	Monoclinique	35 nm ± 25 nm	UV 380 nm et visible 400 de à 500 nm, gap = 3,02 eV	15 m ² /g	Pétales
ZnWO₄/WO₃	Monoclinique	WO ₃ 50 nm ± 20 nm	UV 340 nm et 380 nm et visible 400 à 470 nm, gap = 3,00 eV	10 m ² /g	Grains de ZnWO ₄ sur les nanopétales

Tableau III-5. Activités photocatalytiques des différents OSC sur verre sous 400 ppb de NO et NO₂

	NO		NO ₂	
	UV	Visible	UV	Visible
TiO₂ P25 COM	50%	36%	31%	17%
TiO₂	34%	12%	29%	15%
ZnO COM	30%	11%	21%	11%
ZnO	24%	7%	19%	7%
WO₃ COM	2%	2%	12%	11%
WO₃	3%	5%	6%	4%
ZnWO₄/WO₃	3%	3%	9%	8%

Les faibles écarts d'abattement observés entre les deux TiO₂ testés sous NO₂ contrastent avec les différences obtenues sous NO, ce qui laisse supposer une réactivité différente des OSC selon la nature du gaz à dégrader. Ce constat est également fait pour les divers WO₃ testés, dont la réactivité et leur classement par rapport à leurs performances diffèrent en fonction du gaz. Cette différence s'explique par la mise en jeu de mécanismes réactionnels différents lors de la réaction de minéralisation des deux gaz (exposés au chapitre I paragraphe 1.3.3). Malgré la pluralité d'intermédiaires radicalaires pouvant être générés par la réaction photocatalytique, la minéralisation du NO est généralement due à la réaction avec les radicaux O₂^{•-} (Eq. III-1) et les radicaux HO[•] (Eq. III-2 et Eq. III-3). Les équations montrent qu'un seul radical O₂^{•-} contre trois HO[•] sont nécessaires à la réaction de minéralisation du NO en nitrates (NO₃⁻).



La réaction de minéralisation du NO₂ ne demande, quant à elle, qu'un seul HO[•] pour former l'ion NO₃⁻. La forte production de NO₂ lors des essais d'abattement photocatalytique du NO vue précédemment en Figure III-25 est attribuée à la réaction de minéralisation non-totale du NO. Elle indique que seulement deux HO[•] sont disponibles et qu'un HO[•] est déficitaire pour minéraliser totalement le NO en NO₃⁻, ce qui se traduit par une émission de NO₂. Cet effet est illustré par les résultats obtenus pour le TiO₂ P25 COM qui est aussi émissif en NO₂ sous irradiation visible (24% pour 36% de dégradation) que sous irradiation UV (22% pour 50% de dégradation). L'activation par les 0,1 W/m² du fluorescent visible n'étant pas suffisante pour la production de radicaux HO[•] et O₂^{•-} afin de mener à terme la minéralisation complète du NO. La valeur du rapport dégradation du NO sur la génération de NO₂ obtenu est de 1,5 (36%/24%).

Lorsque l'irradiation augmente à 1 W/m^2 , les radicaux $\text{O}_2\bullet^-$ et surtout les radicaux $\text{HO}\bullet$ plus nombreux permettent de limiter la formation de NO_2 avec un rapport dégradation sur génération égal à 2,3 (50%/22%).

Les fonctions OH de surface et les molécules d'eau adsorbées sont le deuxième facteur limitant à la minéralisation totale du NO [50]. Ceci est illustré par les résultats obtenus qui montrent une augmentation des émissions avec l'augmentation de l'activité pour tous les oxydes. Le manque de molécules pouvant aboutir à la formation des $\text{HO}\bullet$, entraîne donc une augmentation des émissions en NO_2 . Le nombre de molécules disponibles dépend donc de manière directe de la surface spécifique de l'OSC [51]. De plus, une grande surface spécifique offre plus des sites d'adsorption du O_2 et donc davantage de radicaux $\text{O}_2\bullet^-$, ce qui conduit aussi à une moindre génération de NO_2 .

Les études de titration des espèces azotées de surface après réaction photocatalytique sous NO du TiO_2 trouvent une majorité d'ions nitrates ($\text{NO}_3^- > 90\%$) pour une très faible proportion d'ions nitrites ($\text{NO}_2^- < 10\%$) [52–54]. Ces observations permettent de formuler l'hypothèse d'une transformation du NO en ions NO_3^- et l'émission de NO_2 lorsque la réaction n'est pas totale. La formation d'autres sous-produits (N_2O , HNO_2) doit également être envisagée. Malheureusement, l'utilisation d'un analyseur chimieluminescent ne permet pas de les détecter, les espèces étant réduites par le catalyseur au molybdène et comptabilisées comme du NO_2 [32,52]. Pour des conditions d'essai (humidité relative, irradiation et débit) proches des nôtres, les études de la littérature attribuent généralement une faible quantité de sous-produits formés lors des essais sous NO avec le TiO_2 [52,54] et la totalité du NO dégradé est transformé en NO_2 ou en NO_3^- , le HNO_2 et le N_2O pouvant être considérés comme produits secondaire mineurs lors de l'abattement photocatalytique du NO [52,55]

Au contraire, les études sous NO_2 avec le TiO_2 rapportent une production importante de NO ; et d'acide nitreux (HNO_2), et de peroxyde d'azote (N_2O) en moindre quantité, en fonction de l'humidité relative et du taux d'oxygène dans le gaz [56–58]. Les auteurs attribuent cette production de NO et HNO_2 à la photolyse de ions nitrates générés et adsorbés en surface après saturation des sites réactionnels du photocatalyseur [57,58]. Dans nos conditions, lors des essais sous NO_2 , aucune formation de NO n'a été détectée. Compte tenu de la faible durée des essais (20 minutes sous illuminant), de la faible intensité des illuminants utilisés (1 W/m^2 UV, 6 W/m^2 visible) et la non-production de NO, la photolyse des ions nitrates peut être considérée comme négligeable. De plus, du fait que les sous-produits relargués soient comptabilisés comme du NO_2 par l'analyseur. Les résultats d'abattement du NO_2 seront ici considérés comme la minéralisation totale du NO_2 en NO_3^- .

La mise en jeu de mécanismes réactionnels différents lors de la réaction de minéralisation des deux gaz, notamment en lien avec la génération des radicaux $\text{O}_2\bullet^-$ et $\text{HO}\bullet$, indique que les poudres commerciales TiO_2 et ZnO sont donc plus actives pour générer des espèces radicalaires $\text{O}_2\bullet^-$ et $\text{HO}\bullet$ dans nos conditions que leurs homologues de synthèse. La cristallinité moins importante des nanoparticules de synthèse ainsi que la présence d'impuretés au sein de l'oxyde expliquent vraisemblablement les performances moins élevées obtenues.

Pour le ZnO, la différence de cristallinité entre l'oxyde de synthèse et l'oxyde commercial est clairement visible sur les analyses DRX en Figure III-22.d) : la taille des cristallites est de 7 nm pour le ZnO de synthèse contre 30 nm pour le ZnO COM.

Il en est de même pour le TiO₂ P25 COM avec des cristallites de 40 nm pour l'anatase et de 60 nm pour le rutile en moyenne contre 10 nm pour l'anatase du TiO₂ de synthèse. La présence d'impuretés au sein des oxydes de synthèse explique également la diminution des performances [34,39]

De plus, le ZnO COM qui présente des grains aux morphologies et aux tailles diverses (grains plats à forme hexagonale, bâtonnets, nano-lances, etc.) comparé au ZnO de synthèse constitué uniquement de grains plats à forme hexagonale, possède de ce fait des faces cristallines plus diversifiées et par conséquent plus de faces réactives conduisant à une activité photocatalytique plus élevée [46]. Enfin, la synergie des phases rutile-anatase du TiO₂ P25 COM explique les performances plus élevées obtenues par rapport à l'oxyde TiO₂ de synthèse uniquement composé d'anatase. En effet, la coexistence de ces deux phases permet une meilleure séparation des charges photogénérées, ce qui augmente les performances photocatalytiques comme souvent décrit dans la littérature [45,59]

L'étude des radicaux mis en jeu permet aussi d'expliquer les résultats obtenus pour les OSC WO₃ en fonction du gaz dégradé. Le WO₃ COM, plus performant sous NO₂, génère donc davantage d'espèces HO• que son homologue de synthèse. Au contraire, les faibles performances obtenues sous NO (UV et visible) supposent une génération insuffisante des espèces O₂•⁻, ce qui a souvent été décrit dans la littérature [49] et est associé à son faible gap énergétique. De plus, le WO₃ de synthèse ayant une surface spécifique deux fois plus importante (de 15 m²/g contre 8 m²/g pour le commercial) et un gap légèrement supérieur (3,02 eV contre 2,90 eV pour le commercial) semble capable de générer davantage de O₂•⁻, ce qui explique son activité supérieure sous NO.

Enfin, la décoration du WO₃ par les grains de ZnWO₄ et l'interface créée permet au composite de séparer les charges photogénérées plus aisément. Les trous photogénérés par irradiation lumineuse du WO₃ sont transférés vers le ZnWO₄ [18–20,60]. Davantage de radicaux HO• sont alors produits par réaction des trous avec les molécules H₂O adsorbées sur le ZnWO₄. Cette augmentation explique l'amélioration des performances sous NO₂ par rapport au WO₃ de synthèse. Le ZnWO₄/WO₃ est aussi activé pour une très faible irradiation UV et une partie du visible, comme le montrent les efficacités retrouvées avec l'illuminant visible. Au contraire, lors de l'abattement du NO, la surface spécifique du WO₃ grandement diminuée par la présence des grains de ZnWO₄ qui le recouvre limite le nombre de molécules d'oxygène pouvant s'adsorber en surface pour réagir avec les électrons photogénérés, et par conséquent la quantité de radicaux O₂•⁻ photogénérés, ce qui se traduit par une baisse des performances photocatalytiques. Une étude par spectroscopie à résonance paramagnétique électronique (RPE) en utilisant un stabilisant de radicaux (exemple : DMPO et la formation du composé DMPO•-OH dans l'eau et du composé DMPO-O₂•⁻ dans le méthanol) pourrait être envisagée pour le démontrer.

Les résultats obtenus ont permis de montrer qu'une activation de l'effet photocatalytique est obtenue pour tous les OSC pour de faibles irradiations UV-A de 0,1 W/m² (cas de la lumière visible artificielle). De plus, les oxydes WO₃ bien que moins performants ont été activés de manière similaire sous les deux illuminants artificiels utilisés, ce qui n'est pas le cas des OSC TiO₂ et ZnO plus performants sous UV. Les OSC ont pu être classés par rapport à leurs performances : TiO₂ > ZnO > WO₃ sous NO et NO₂.

L'étude des performances photocatalytiques en fonction des paramètres physico-chimiques intrinsèques à chaque oxyde, a été réalisée. D'après nos résultats, la cristallinité des oxydes commerciaux, et la synergie entre les phases en présence comme pour le TiO₂ P25 et le matériau nano-composite ZnWO₄/WO₃ sont ici les paramètres les plus influents sur les performances photocatalytiques car ils agissent directement sur le rendement quantique des oxydes et leur faculté à photogénérer des espèces chargées. Le gap énergétique et les potentiels d'oxydo-réduction des espèces photogénérées sont aussi importants car ils doivent être suffisamment énergétiques pour générer les radicaux oxydants HO• et O₂•⁻, notamment les radicaux O₂•⁻ lors de la minéralisation du NO pour le WO₃ de synthèse comparé au WO₃ COM. La surface spécifique joue un rôle important en offrant davantage de sites pour l'adsorption de l'oxygène, de l'eau, des polluants et de l'irradiation reçue. Elle s'est avérée très importante pour les oxydes à faibles performances photocatalytiques comme pour le WO₃ de synthèse. Son importance est cependant moindre par rapport à la cristallinité comme il a déjà été reporté par Mamaghani *et al.* [50]. Ceci est illustré ici par les performances supérieures du ZnO COM (12 m²/g) par rapport au ZnO de synthèse (55 m²/g) tout comme pour le TiO₂ P25 COM (55 m²/g) par rapport au TiO₂ de synthèse (65 m²/g). Cependant, en termes d'émissions de NO₂, la comparaison deux oxydes commerciaux et de synthèse ZnO et TiO₂ permet de montrer qu'une surface spécifique élevée permet de diminuer les émissions de NO₂ lors de la dégradation du NO grâce à la mise à disposition davantage d'espèces OH et O₂ et permet ainsi d'obtenir une réaction de minéralisation du NO plus performante.

3.3.2 Essais sur support en mortier

En raison des faibles performances obtenues précédemment sur verre avec les OSC WO_3 et afin de faciliter la discussion de l'effet du support sur l'activité photocatalytique, seuls les oxydes ZnO et TiO_2 commerciaux et de synthèse ont été comparés sur mortier. Les essais sur ce support ont permis d'étudier l'activité photocatalytique en fonction du gaz dégradé sur un support de nature inorganique, rugueux, poreux, offrant un environnement chimique riche en groupements hydroxyles (pH basique > 10 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , etc.) et offrant des propriétés d'adsorption vis-à-vis du NO_2 [61–63]. En effet, le dioxyde d'azote peut se dissoudre aisément en milieu basique et se transformer en composés ioniques (nitrites et nitrates). Cette réaction est favorisée lorsque des pâtes de ciment hydratées, composées majoritairement d'hydrates fortement alcalins de type C-S-H $(\text{CaO})_x (\text{SiO}_4)_y (\text{H}_2\text{O})_z$ avec $0,6 < x/y < 2$ et $1 < z < 4$) et les $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sont exposés au NO_2 [61]. Le gaz se dissout alors au sein de l'eau interstitielle présente dans les pores du mortier et sur les monocouches moléculaires d'eau en surface. Au contraire, les composés anhydres ($x \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($x = 2$ ou 3), $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ et $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) ainsi que les pâtes de ciment après carbonatation (CaCO_3) adsorbent beaucoup moins de NO_2 .

3.3.2.1 Dégradation du NO

Les résultats obtenus sous NO sont montrés en Figure III-27. Une adsorption de 1% de NO a été mesurée pour tous les OSC après avoir atteint l'équilibre (20 minutes d'adsorption dans le noir). Comme présenté dans le tableau sur la Figure III-27 le TiO_2 P25 se révèle moins efficace sur mortier par rapport au verre avec des abattements de 19% sous visible et de 45% sous UV, contre 36% et 50% mesurés sur verre. Le TiO_2 de synthèse ne montre pas d'amélioration lors du passage sur mortier avec des valeurs d'abattement de 13% sous visible et de 36% sous UV.

Au contraire, les performances du ZnO COM ont été augmentées lors des essais sur mortier et viennent concurrencer les valeurs obtenus pour le TiO_2 P25 COM avec des activités de 20% et 43% sous visible et sous UV, respectivement. Une légère amélioration des propriétés est aussi remarquée pour le ZnO sur mortier. Des valeurs de 11% et 28% sont obtenues pour le ZnO de synthèse sous visible et UV, respectivement.

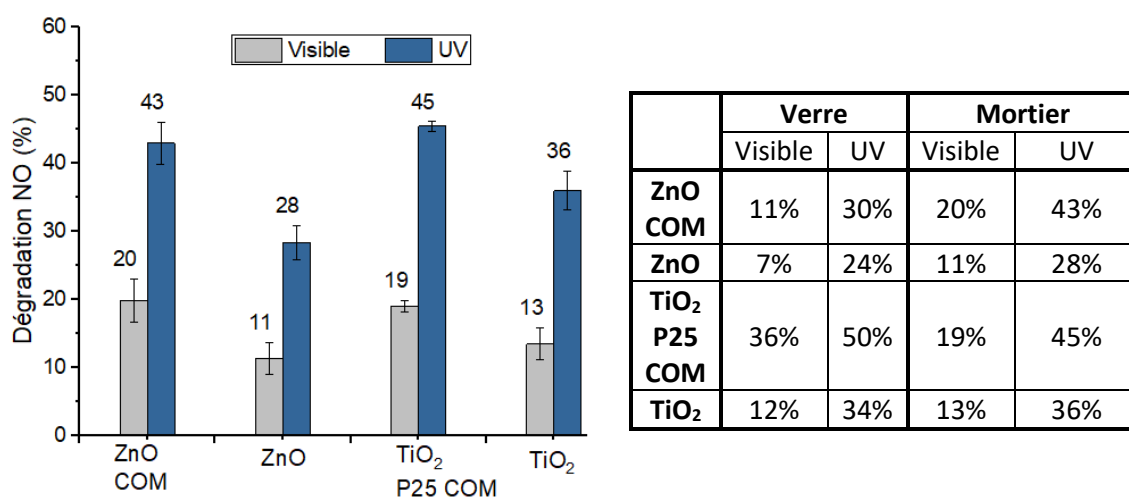


Figure III-27.1) Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO, injection de 400 ppb sur mortier (3 essais, adsorption incluses) et le tableau comparatifs des résultats obtenus sur verre et sur mortier.

La baisse de performances du TiO₂ P25 COM sous visible lors de l'application sur mortier est surprenante et contrastent avec le comportement des OSC ZnO. Les raisons de cette diminution ne sont pas claires et des essais supplémentaires devraient être menées afin d'en établir les vrais raisons. Néanmoins, une hypothèse a ici été formulée :

Comme on peut le voir sur la Figure III-28.b, sur verre, le TiO₂ est un excellent photocatalyseur pour transformer aisément le NO en NO₂ par la mise en jeu de deux radicaux HO• (comme on l'a démontré précédemment en 3.3.1.2), ce qui se traduit par un taux de dégradation du NO élevé. Cependant, il ne permet pas la minéralisation efficace du NO en NO₃⁻ à cause d'un radical HO• déficitaire, ce qui explique la plus forte production de NO₂ lors de l'utilisation du support en verre. Au contraire, la surface du mortier étant riche en groupements hydroxyles (OH) et le mortier possédant des propriétés d'adsorption du NO₂, il permet une minéralisation plus aisée de NO en NO₃⁻ et une diminution des émissions de NO₂ (cf. Figure III-28.d).

Du fait des groupements OH plus nombreux sur le mortier, davantage de radicaux HO• seront produits pour une quantité identique de charges photogénérées sur verre et sur mortier. La présence de plus de groupements HO• permet donc une minéralisation plus efficace mais diminue par conséquent le rendement de la réaction de transformation du NO en NO₂. Ainsi, une quantité moins importante de NO est dégradée sur mortier par rapport au verre mais davantage de NO y est minéralisé. L'effet est d'autant plus important pour les faibles irradiations comme lors des essais avec l'illuminant visible ne contenant que 0,1 W/m² d'UV. Cet effet n'est cependant pas observé pour l'oxyde TiO₂ de synthèse pour lequel on retrouve des valeurs similaires sous visible (12% sur verre contre 13% sur mortier) et sous UV (34% sur verre contre 36% sur mortier).

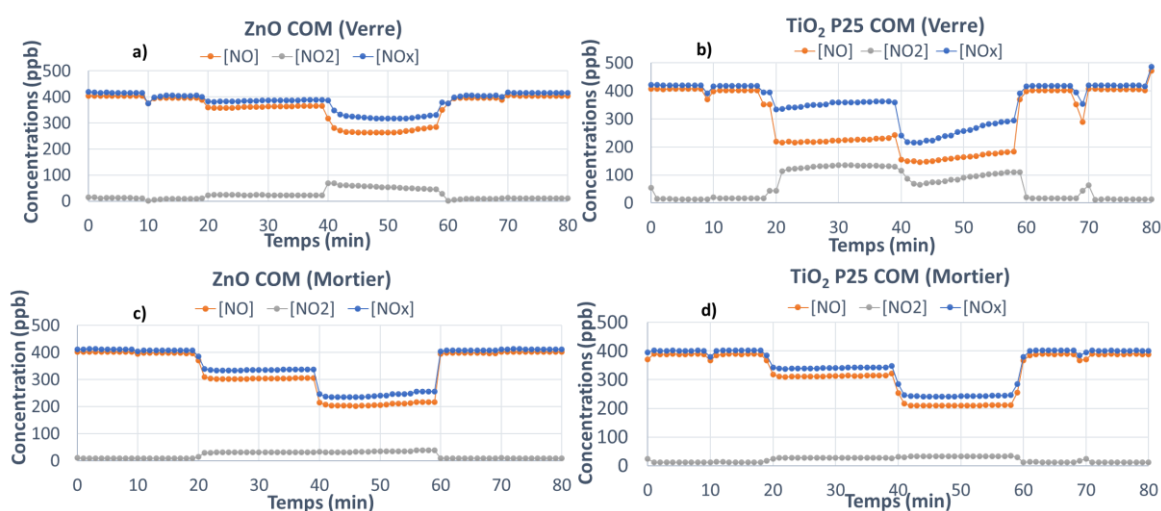


Figure III-28. Comparaison des essais obtenus pour le ZnO COM a) sur verre, c) sur mortier et pour le TiO₂ P25 COM b) sur verre, d) sur mortier.

La Figure III-28 montre une désactivation progressive du photocatalyseur lors des essais sur verre sous irradiation visible (20 minutes) et UV (20 minutes) qui n'apparaît pas sur les supports en mortier. Une génération plus importante de NO₂ que lors des essais sur verre pour le ZnO COM et pour le TiO₂ P25 COM peut aussi y être observée.

Ces observations coïncident avec celles rapportées dans la littérature pour le TiO₂ [33,53,64]. Dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres, la désactivation progressive apparaît généralement après 5 à 10 minutes de réaction photocatalytique sur verre pour atteindre un palier après 30 minutes [33]. Elle est également observée sur mortier après 20 à 30 minutes de réaction et atteint un palier après 60 minutes [53]. Elle est attribuée à la formation d'ions NO₃⁻ en surface qui bloquent les sites catalytiques, ce qui conduit alors une diminution progressive de l'activité photocatalytique [33,64]. Sur le mortier, la désactivation est ralentie, le support pouvant adsorber à sa surface davantage d'espèces NO₂ et NO₃⁻.

La forte amélioration des OSC ZnO lors de l'application sur mortier semble être aussi liée à la présence de groupements OH supplémentaires. Les performances du ZnO COM ont été grandement augmentées lors de l'application sur mortier, passant, sous irradiation visible, de 11% sur verre à 20% sur mortier, et sous UV, de 30% sur verre à 43% sur mortier. La faible surface spécifique du ZnO COM (12 m²/g) et, par conséquent, la quantité moins importante de OH de surface, pourrait être la cause des faibles abattements obtenus sur verre. L'amélioration moins importante pour le ZnO de synthèse est attribuée à son rendement quantique moins élevé par rapport au ZnO COM déjà observé lors de essais sur verre (différence de cristallinité, formes polymorphes des grains du ZnO COM offrant plus de sites réactifs, et impuretés au sein du ZnO de synthèse).

La Figure III-28 présente les valeurs de génération de NO₂ pour chacun des OSC pour les deux supports utilisés. Une génération moins importante de NO₂ sur mortier est remarquée pour tous les OSC. Une très forte diminution est observée pour le TiO₂ P25 COM avec des quantités générées de 4% sous visible et de 6% sous UV contre 24% et 22% sur verre. De même, des quantités générées de 3% sous visible et de 6% sous UV sont retrouvées pour le TiO₂ de synthèse contre 5% et 19% sur verre. Les générations sont similaires sur verre et sur mortier pour les deux OSC ZnO malgré l'amélioration de leurs performances.

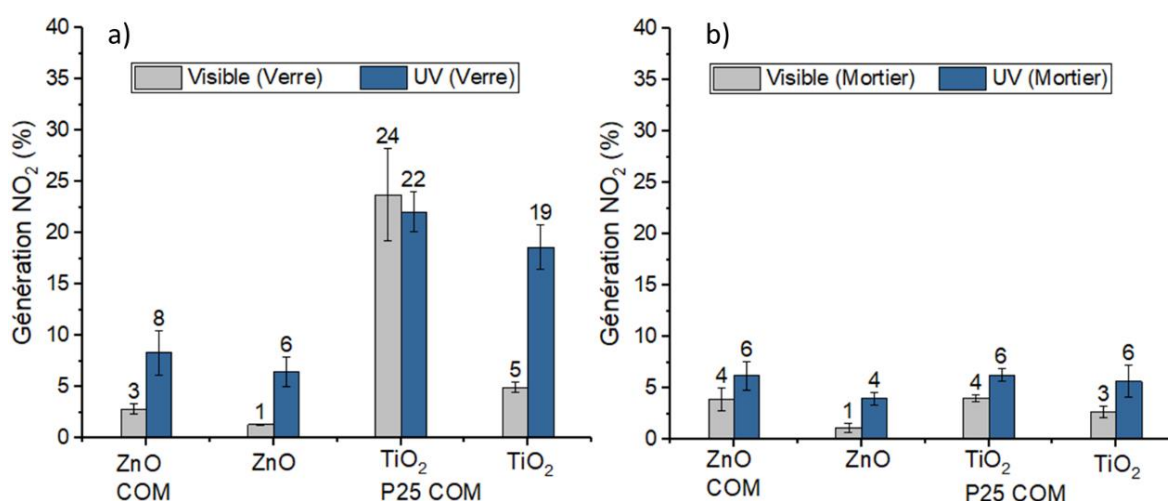


Figure III- 29. Génération de NO₂ des essais d'abattement photocatalytique du NO, injection de 400 ppb a) sur support verre et b) sur mortier (moyenne de 3 essais).

La sélectivité NO_3^- (définie au chapitre II, partie 2.2.1) correspond au rapport de l'abattement des NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) sur la valeur de dégradation du NO . Cette valeur de sélectivité caractérise les performances des différents photocatalyseurs pour l'abattement du NO en NO_3^- tout en prenant en compte les générations de NO_2 lors de la dégradation. Ce critère est très important, le NO_2 étant bien plus toxique et dangereux que le NO [65], sa génération se doit donc d'être minimisée. La Figure III-30 met en relation les valeurs de sélectivité envers les ions NO_3^- et les valeurs d'abattement de NO pour chaque OSC en fonction du support utilisé, ce qui permet de comparer et de classer les OSC en fonction de ces deux critères.

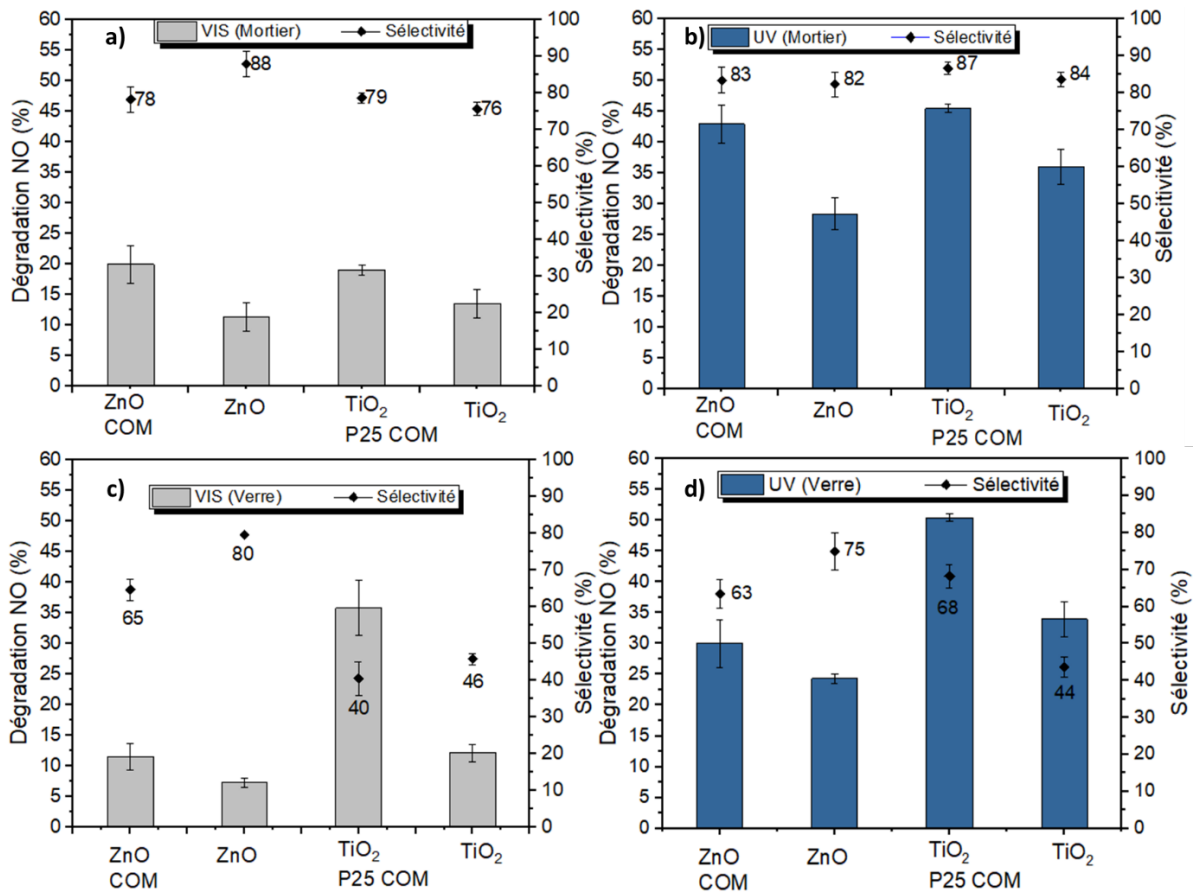


Figure III-30. Valeurs d'abattement et de sélectivité obtenues pour les essais sous NO (injection de 400 ppb) pour les quatre oxydes TiO_2 et ZnO testés avec a) support en mortier sous visible, b) support en mortier sous UV, c) support en verre sous visible et d) support en verre sous UV.

L'amélioration de la sélectivité est comme précédemment expliquée par la surface basique du mortier ($\text{pH} > 10$) qui favorise grandement la formation des radicaux $\text{HO}\cdot$ et ceci d'autant plus pour les oxydes les plus performants. D'autres auteurs dans la littérature ont montré l'intérêt d'utiliser des matériaux hydroxylés ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ [64], SiO_2 [55,64,66], mortier [44,67–71]) en synergie avec le TiO_2 , pour la dégradation du NO afin de diminuer la quantité de NO_2 généré et augmenter la sélectivité comme dans notre cas. Une augmentation des sélectivités est retrouvée pour tous les OSC lorsqu'ils sont appliqués sur mortier pour les deux irradiations.

Le TiO₂ P25 COM dont la sélectivité était de 40% sous visible et de 68% sous UV, passe à 79% et 87% respectivement lors de l'application sur mortier. Malgré l'absence d'amélioration des performances pour le TiO₂ de synthèse lors de l'application sur mortier, une forte augmentation des sélectivités est retrouvée passant de 46% sous visible et 44% sous UV sur verre à 76% et 84% sur mortier, respectivement.

L'application du ZnO COM sur mortier améliore fortement les performances photocatalytiques de l'oxyde mais aussi les sélectivités de 65% sous visible et 63% sous UV à 78% et 83% sur mortier, respectivement. Le ZnO de synthèse, avec des sélectivités sur verre de 80% sous irradiation visible et 75% sous UV sur verre, connaît une légère augmentation lors de l'application sur mortier pour atteindre des sélectivités de 88% et de 82% sous visible et UV, respectivement. La forte sélectivité retrouvée pour cet oxyde par rapport au ZnO COM s'explique, d'une part, par ses faibles performances photocatalytiques qui engendrent forcément une production de NO₂ moins importante, et d'autre part, par sa surface spécifique plus élevée qui lui permet de disposer de davantage de groupements OH et de minéraliser plus simplement le NO par réaction avec les radicaux O₂•⁻.

Les résultats présentés dans cette partie permettent de montrer le grand intérêt que représente l'utilisation d'un support inorganique riche en groupements OH comme le mortier afin d'améliorer les performances et la sélectivité de la réaction d'abattement par photo-oxydation du NO et du NO₂ généré. Les résultats permettent de classer les OSC en fonction de leurs performances de dégradation et de sélectivité en NO₃⁻ sur mortier sous visible et UV selon l'ordre suivant : TiO₂ P25 COM ≈ ZnO COM > TiO₂ > ZnO.

Les résultats montrent que le ZnO, rarement étudié en photocatalyse pour l'abattement des NO_x et souvent décrit comme moins performant que le TiO₂ [72,73], possède des performances intéressantes pouvant concurrencer le TiO₂ P25 en termes d'abattement du NO et de sélectivité en NO₃⁻ lorsqu'il est appliqué sur mortier.

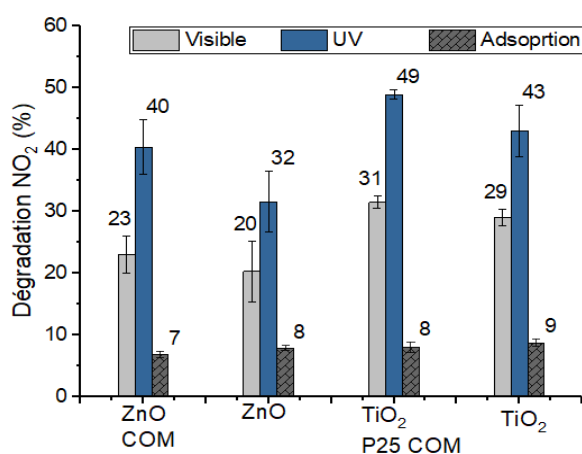
3.3.2.2 Dégradation du NO₂

Une adsorption de 7% à 9% du NO₂ en fonction de l'OSC utilisé est observée dans notre cas lors des essais sur mortier. L'adsorption du mortier seul est de 7% pour 400 ppb à laquelle vient s'ajouter l'adsorption de chacun des OSC, qui est d'environ 1% - 2% (mesurée lors des essais sur verre). Le tableau comparatif des valeurs obtenues sur verre par rapport à celles du mortier est également présenté en Figure III-31. Les valeurs de dégradation présentés dans le tableau correspondent à la soustraction des valeurs d'adsorptions respectives à chaque OSC en fonction du support utilisé, afin d'illustrer l'effet de ce dernier sur l'activité photocatalytique.

Une augmentation des valeurs de dégradation est observée pour tous les OSC par rapport aux résultats obtenus sur verre. L'adsorption plus importante induite par le support explique cette augmentation. Après soustraction des contributions dues à l'adsorption, le TiO₂ P25 COM présente la meilleure activité avec des dégradations de 23% sous visible et 41% sous UV, suivi du TiO₂ de synthèse avec 20% et 23%. Des valeurs similaires de 40% d'abattement ont été retrouvées par Zouzelka *et al.*[55] pour leur TiO₂ P25 appliqué sur mortier (100 ppb NO₂, 1W/m² UV-A, 3L/min, 50% HR). Comme dans notre cas aucune production de NO n'a été remarquée pendant la dégradation.

Gandolfo *et al.*[74] ont montré que la production de HONO été grandement diminuée avec l'augmentation de la porosité de leurs peintures photocatalytiques à base de TiO₂. Dans notre cas, comme pour Zouzelka *et al.* [55] l'influence du support en mortier très poreux pourrait expliquer l'absence de production de NO. Enfin Gandolfo *et al.*[75] ont aussi montré que leurs peintures n'émettaient pas de HONO ni de NO pour des irradiation inférieures à 5 W/m².

Des valeurs de dégradation de 11% sous visible et de 33% sous UV ont été obtenues pour le ZnO COM, contre 12% et 24% pour le ZnO de synthèse. La comparaison des résultats montre une amélioration des performances de tous les OSC sous irradiation UV, moins prononcée sous irradiation visible. Cette amélioration est encore attribuée à l'augmentation des groupements OH disponibles pour générer les radicaux HO• permettant de minéraliser le NO₂. Les oxydes TiO₂ et ZnO commerciaux plus cristallins semblent donc être les meilleurs candidats pour l'abattement photocatalytique du NO₂.



	Verre		Mortier	
	Visible	UV	Visible	UV
ZnO COM	10%	20%	16%	33%
ZnO	6%	18%	12%	25%
TiO ₂ COM	16%	30%	23%	41%
TiO ₂	14%	28%	20%	32%

Figure III-31. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO₂, injection de 400 ppb sur mortier (adsorptions incluses, 3 essais) et le tableau comparatifs des résultats obtenus sur verre et sur mortier avec la soustraction des adsorptions propres à l'OSC et au support utiliser.

Conclusion

La synthèse et la caractérisation des oxydes semi-conducteurs WO_3 , TiO_2 et ZnO ont été réalisées et leurs propriétés ont été comparées à celle de leurs homologues commerciaux. Le WO_3 a été obtenu par déshydratation des nanopétales $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de synthèse, et les oxydes TiO_2 et ZnO par hydrolyse d'un précurseur organométallique de titane ou de zinc. Les caractérisations indiquent la présence d'impuretés au sein des oxydes TiO_2 et ZnO obtenus par ce procédé. Le nano-composite $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ a été obtenu par hydrolyse du précurseur de zinc sur les nanopétales $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de synthèse suivi d'un recuit à 500°C afin de former la phase WO_3 monoclinique.

Les performances photocatalytiques des divers oxydes obtenus ont d'abord été testées sous NO et NO_2 sur des supports en verre. Les essais ont permis de hiérarchiser les performances photocatalytiques des oxydes en fonction de leur nature chimique : $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{WO}_3$. Les résultats ont ensuite été analysés en fonction des paramètres physico-chimiques de chacun des OSC caractérisés préalablement. Lors de la comparaison des résultats, des réactivités différentes et contradictoires sont observées lorsque la nature du gaz est modifiée pour le TiO_2 et WO_3 , différences qui s'expliquent par la nature des radicaux mis en jeu lors de la minéralisation du NO (radicaux $\text{HO}\bullet$ et $\text{O}_2\bullet^-$) et du NO_2 ($\text{HO}\bullet$). Les résultats indiquent une génération plus élevée de radicaux $\text{HO}\bullet$ et $\text{O}_2\bullet^-$ pour le TiO_2 P25 et le ZnO commerciaux par rapport à ceux issus de la synthèse, ce qui se traduit par de meilleures performances pour les deux illuminants artificiels visible et UV sous NO et NO_2 . Cette meilleure génération s'explique par la cristallinité plus importante des oxydes commerciaux alors que le TiO_2 et ZnO de synthèse présentent des impuretés. La surface spécifique semble, quant à elle, jouer un rôle important lors de l'application sur verre pour la diminution des émissions de NO_2 lors de la dégradation par photo-oxydation du NO . Ce paramètre s'est révélé aussi important pour améliorer les performances de l'OSC WO_3 . La mise à disposition de davantage d'espèces OH et O_2 permet d'obtenir une réaction de minéralisation plus performante du NO .

Les différents OSC WO_3 ont montré des performances moins élevées mais similaires sous irradiations UV et visible, ce qui n'est pas le cas des oxydes TiO_2 et ZnO testés. Les nanopétales du WO_3 de synthèse se sont avérées plus efficaces pour la dégradation NO par rapport au WO_3 commercial. Une meilleure génération des radicaux $\text{O}_2\bullet^-$ par le WO_3 de synthèse est l'hypothèse avancée ici pour expliquer ses meilleures performances. Le nano-composite $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$, dont la surface spécifique a été diminuée après le traitement thermique et par le recouvrement du WO_3 par les grains de ZnWO_4 , s'est montré moins performant que le WO_3 de synthèse. Sous NO_2 , au contraire, de meilleures performances photocatalytiques ont été observées pour le WO_3 commercial, attribuées ici à la formation plus importante de radicaux $\text{HO}\bullet$ par rapport au WO_3 de synthèse. Par ailleurs, la formation de l'interface $\text{ZnWO}_4\text{-WO}_3$ favorise la séparation de charges et permet de générer davantage d'espèces $\text{HO}\bullet$, ce qui conduit à une amélioration de l'activité photocatalytique par rapport au WO_3 de synthèse. Malgré les faibles performances photocatalytiques obtenues dans nos conditions, le nano-composite $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ pourrait être utilisé comme photocatalyseur pour la dépollution de l'eau, comme couche sensible pour des capteurs de gaz, comme photoanode, etc.

Les oxydes commerciaux et de synthèse les plus performants à base de TiO_2 et de ZnO ont ensuite été testés sous NO et NO_2 sur des supports en mortier. Les résultats montrent le grand intérêt que représente l'utilisation d'un support inorganique comme le mortier, riche en groupements OH et aux propriétés d'adsorption NO_2 élevées, afin d'améliorer les performances et la sélectivité de la réaction d'abattement par photo-oxydation du NO et du NO_2 . Les résultats sous NO ont permis de classer les OSC en fonction de leurs performances de dégradation du NO ainsi que vis-à-vis de la sélectivité pour la formation des ions NO_3^- sur mortier sous visible et UV : $\text{TiO}_2 \text{ P25 COM} \approx \text{ZnO COM} > \text{TiO}_2 > \text{ZnO}$. Les résultats montrent que le ZnO , rarement étudié en photocatalyse pour l'abattement des NO_x et souvent décrit comme moins performant que le TiO_2 [69,70], possède une activité photocatalytique intéressante pouvant concurrencer celle du $\text{TiO}_2 \text{ P25}$ de référence en termes d'abattement et de sélectivité du NO . Sous NO_2 , le classement est légèrement modifié : $\text{TiO}_2 \text{ P25 COM} > \text{ZnO COM} \approx \text{TiO}_2 > \text{ZnO}$.

Les OSC commerciaux $\text{TiO}_2 \text{ P25 COM}$ et ZnO COM ont donc été choisis afin d'étudier l'influence de la décoration sur les performances de dégradation photocatalytique du NO et du NO_2 au chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] Choi YG, Sakai G, Shimano K, Miura N, Yamazoe N. Preparation of aqueous sols of tungsten oxide dihydrate from sodium tungstate by an ion-exchange method. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 2002;87:63–72. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(02\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00218-6).
- [2] Li YM, Hibino M, Miyayama M, Kudo T. Proton conductivity of tungsten trioxide hydrates at intermediate temperature. *Solid State Ionics* 2000:9.
- [3] Liu F, Chen X, Xia Q, Tian L, Chen X. Ultrathin tungsten oxide nanowires: oleylamine assisted nonhydrolytic growth, oxygen vacancies and good photocatalytic properties. *RSC Adv* 2015;5:77423–8. <https://doi.org/10.1039/C5RA12993A>.
- [4] Fang X, Yao M, Guo L, Xu Y, Zhou W, Zhuo M, et al. One-Step, Solventless, and Scalable Mechanochemical Synthesis of WO₃·2H₂O Ultrathin Narrow Nanosheets with Superior UV–Vis-Light-Driven Photocatalytic Activity. *ACS Sustainable Chem Eng* 2017;5:10735–43. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02702>.
- [5] Shi S, Teng F, Hao W, Gu W, Yang Z, Zhao F. Influence of Crystal Water on Crystal Structure, Electronic Structure, Band Structure, and Charge Separation of WO₃·2H₂O Nanosheets. *Inorg Chem* 2019;58:9161–8. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00758>.
- [6] Tahir MB, Ali S, Rizwan M. A review on remediation of harmful dyes through visible light-driven WO₃ photocatalytic nanomaterials. *Int J Environ Sci Technol* 2019;16:4975–88. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02385-5>.
- [7] Zheng H, Ou JZ, Strano MS, Kaner RB, Mitchell A, Kalantar-Zadeh K. Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials* 2011;21:2175–96. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>.
- [8] Bushkova TM, Egorova AA, Khoroshilov AV, Ivanova OS, Yapyryntsev AD, Baranchikov AE, et al. Selective Synthesis of γ -WO₃ and β -WO₃·H₂O by the Hydrothermal Treatment of Peroxotungstic Acid. *Russ J Inorg Chem* 2021;66:496–501. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040070>.
- [9] Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M, Augustynski J. Crystallographically Oriented Mesoporous WO₃ Films: Synthesis, Characterization, and Applications. *J Am Chem Soc* 2001;123:10639–49. <https://doi.org/10.1021/ja011315x>.
- [10] Wolcott A, Kuykendall TR, Chen W, Chen S, Zhang JZ. Synthesis and Characterization of Ultrathin WO₃ Nanodisks Utilizing Long-Chain Poly(ethylene glycol). *J Phys Chem B* 2006;110:25288–96. <https://doi.org/10.1021/jp064777b>.
- [11] Kahn ML, Monge M, Collière V, Senocq F, Maisonnat A, Chaudret B. Size- and Shape-Control of Crystalline Zinc Oxide Nanoparticles: A New Organometallic Synthetic Method. *Advanced Functional Materials* 2005;15:458–68. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400113>.
- [12] Miao B. Synthesis and controlled growth of monodisperse WO₃·H₂O square nanoplates with the assistance of malic acid. *Materials Letters* 2013:4.
- [13] Lan Anh LT. TAILORING THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF WO₃ NANOSTRUCTURES BY HYDROTHERMAL METHOD. *JST* 2018;56:127. <https://doi.org/10.15625/2525-2518/56/1A/12513>.
- [14] Lin H, Zhou F, Liu C-P, Ozoliņš V. Non-Grotthuss proton diffusion mechanism in tungsten oxide dihydrate from first-principles calculations. *J Mater Chem A* 2014;2:12280–8. <https://doi.org/10.1039/C4TA02465F>.
- [15] Anithaa AC, Lavanya N, Asokan K, Sekar C. WO₃ nanoparticles based direct electrochemical dopamine sensor in the presence of ascorbic acid. *Electrochimica Acta* 2015;167:294–302. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.160>.

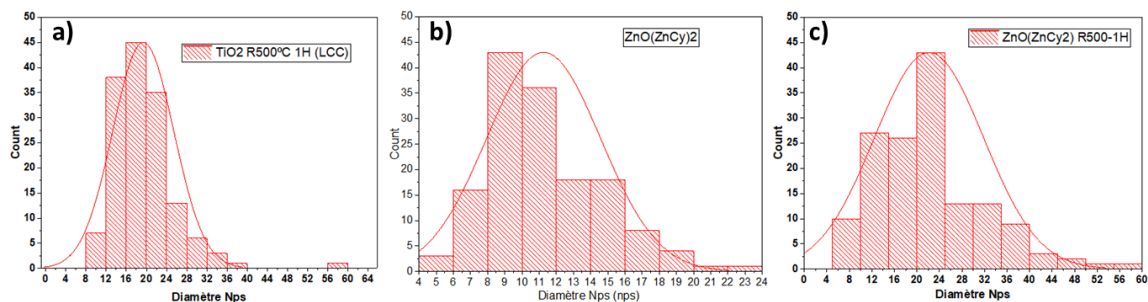
- [16] Lin J, Lin J, Zhu Y. Controlled synthesis of the ZnWO₄ nanostructure and effects on the photocatalytic performance. *Inorg Chem* 2007;46:8372–8. <https://doi.org/10.1021/ic701036k>.
- [17] Huang G, Zhang C. ZnWO₄ Photocatalyst with High Activity for Degradation of Organic Contaminants. *Journal of Alloys and Compounds - J ALLOYS COMPOUNDS* 2007;432:269–76. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.109>.
- [18] Kang M, Wang X, Zhang J, Lu Y, Chen X, Yang L, et al. Boosting the photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene by decoration of MWO₄ (M=Cu, Zn, Ni) on WO₃. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2019;7:102809. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.053>.
- [19] Leonard KC, Nam KM, Lee HC, Kang SH, Park HS, Bard AJ. ZnWO₄/WO₃ Composite for Improving Photoelectrochemical Water Oxidation. *J Phys Chem C* 2013;117:15901–10. <https://doi.org/10.1021/jp403506q>.
- [20] Kumar GM, Lee DJ, Jeon HC, Ilanchezhyan P, Deuk Young K, Tae Won K. One dimensional ZnWO₄ nanorods coupled with WO₃ nanoplates heterojunction composite for efficient photocatalytic and photoelectrochemical activity. *Ceramics International* 2022;48:4332–40. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.228>.
- [21] Cimino S, Totarella G, Tortorelli M, Lisi L. Combined poisoning effect of K⁺ and its counter-ion (Cl⁻ or NO₃⁻) on MnO_x/TiO₂ catalyst during the low temperature NH₃-SCR of NO. *Chemical Engineering Journal* 2017;330:92–101. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.127>.
- [22] Peng Y, Li J, Si W, Luo J, Wang Y, Fu J, et al. Deactivation and regeneration of a commercial SCR catalyst: Comparison with alkali metals and arsenic. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015;168–169:195–202. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.005>.
- [23] Li Y, Jiao Z, Yang N, Gao H. Regeneration of nano-ZnO photocatalyst by the means of soft-mechanochemical ion exchange method. *Journal of Environmental Sciences* 2009;21:S69–72. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60040-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60040-1).
- [24] Giraldi TR, Santos GVF, de Mendonca VR, Ribeiro C, Weber IT. Effect of synthesis parameters on the structural characteristics and photocatalytic activity of ZnO. *Materials Chemistry and Physics* 2012;136:505–11. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.07.018>.
- [25] Zhao Z, Coppel Y, Fitremann J, Fau P, Roux C, Lepetit C, et al. Mixing Time between Organometallic Precursor and Ligand: A Key Parameter Controlling ZnO Nanoparticle Size and Shape and Processable Hybrid Materials. *Chem Mater* 2018;30:8959–67. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04480>.
- [26] Allen NS, Mahdjoub N, Vishnyakov V, Kelly PJ, Kriek RJ. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂). *Polymer Degradation and Stability* 2018;150:31–6. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.008>.
- [27] Yu J, Yu H, Cheng B, Zhou M, Zhao X. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2006;253:112–8. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.021>.
- [28] Oros-Ruiz S, Zanella R, Prado B. Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂-P25. *Journal of Hazardous Materials* 2013;263:28–35. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.010>.
- [29] Almeida N, Martins P, Teixeira S, Silva JAL da, Sencadas V, Kühn K, et al. TiO₂/graphene oxide immobilized in P(VDF-TrFE) electrospun membranes with enhanced visible-light-induced photocatalytic performance. *Journal of Materials Science* 2016. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9986-4>.
- [30] Kahn ML, Glaria A, Pages C, Monge M, Macary LS, Maisonnat A, et al. Organometallic chemistry: an alternative approach towards metal oxide nanoparticles. *J Mater Chem* 2009;19:4044–60. <https://doi.org/10.1039/B818935H>.

- [31] Payra S, Ganeshan SK, Challagulla S, Roy S. A correlation story of syntheses of ZnO and their influence on photocatalysis. *Advanced Powder Technology* 2020;31:510–20. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.11.006>.
- [32] Patzsch J, Bloh JZ. Modeling and evaluation of DeNOx photocatalysts under real world conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020;8:104062. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104062>.
- [33] Ohko Y, Nakamura Y, Negishi N, Matsuzawa S, Takeuchi K. Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide using TiO₂ thin films under continuous UV light illumination. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2009;205:28–33. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.04.005>.
- [34] Todorova N, Vaimakis T, Petrakis D, Hishita S, Boukos N, Giannakopoulou T, et al. N and N,S-doped TiO₂ photocatalysts and their activity in NO_x oxidation. *Catalysis Today* 2013;209:41–6. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.019>.
- [35] Kowsari E, Bazri B. Synthesis of rose-like ZnO hierarchical nanostructures in the presence of ionic liquid/Mg²⁺ for air purification and their shape-dependent photodegradation of SO₂, NO_x, and CO. *Applied Catalysis A: General* 2014;475:325–34. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.046>.
- [36] Nguyen SN, Truong TK, You S-J, Wang Y-F, Cao TM, Pham VV. Investigation on Photocatalytic Removal of NO under Visible Light over Cr-Doped ZnO Nanoparticles. *ACS Omega* 2019;4:12853–9. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01628>.
- [37] Kitsou I, Panagopoulos P, Maggos Th, Tsetsekou A. ZnO-coated SiO₂ nanocatalyst preparation and its photocatalytic activity over nitric oxides as an alternative material to pure ZnO. *Applied Surface Science* 2019;473:40–8. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.146>.
- [38] Pastor A, Balbuena J, Cruz-Yusta M, Pavlovic I, Sánchez L. ZnO on rice husk: A sustainable photocatalyst for urban air purification. *Chemical Engineering Journal* 2019;368:659–67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.012>.
- [39] Wei Y, Huang Y, Wu J, Wang M, Guo C, Qiang D, et al. Synthesis of hierarchically structured ZnO spheres by facile methods and their photocatalytic deNO_x properties. *J Hazard Mater* 2013;248–249:202–10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.012>.
- [40] Nava Núñez MY, Martínez-de la Cruz A. Nitric oxide removal by action of ZnO photocatalyst hydrothermally synthesized in presence of EDTA. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2018;81:94–101. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.012>.
- [41] Zhu P, Yin X, Gao X, Dong G, Xu J, Wang C. Enhanced photocatalytic NO removal and toxic NO₂ production inhibition over ZIF-8-derived ZnO nanoparticles with controllable amount of oxygen vacancies. *Chinese Journal of Catalysis* 2021;42:175–83. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63592-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63592-6).
- [42] Van Pham V, Truong TK, Le HV, Nguyen HT, Tong HD, Cao TM. Enhancing Green Product Generation of Photocatalytic NO Oxidation: A Case of WO₃ Nanoplate/g-C₃N₄ S-Scheme Heterojunction. *Langmuir* 2022;38:4138–46. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00371>.
- [43] Luévano-Hipólito E, Martínez-De La Cruz A, Yu QL, Brouwers HJH. Precipitation synthesis of WO₃ for NO_x removal using PEG as template. *Ceramics International* 2014;40:12123–8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.052>.
- [44] Luévano-Hipólito E, Martínez-de la Cruz A, López-Cuellar E, Yu QL, Brouwers HJH. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ for NO removal under UV and visible light irradiation. *Materials Chemistry and Physics* 2014;148:208–13. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.034>.
- [45] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem Rev* 2014;114:9919–86. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.

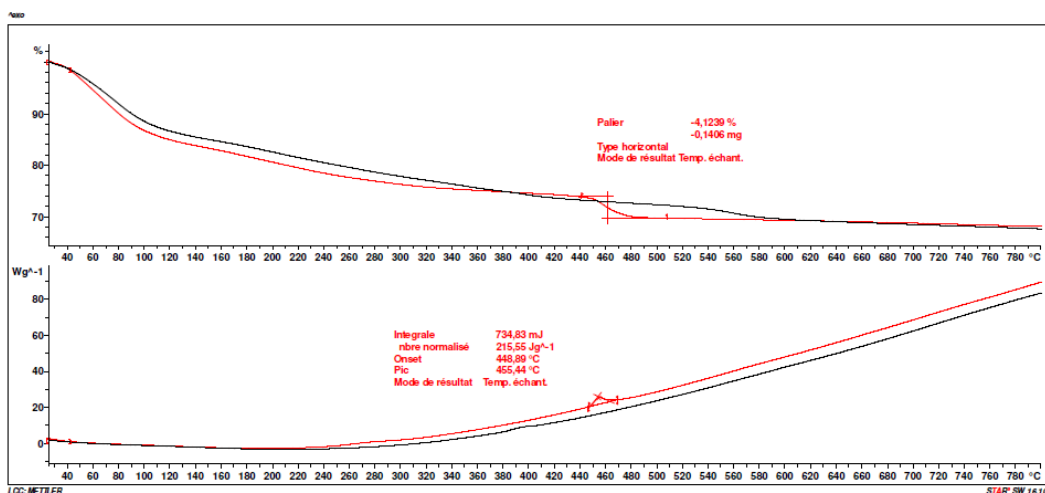
- [46] De Corrado JM, Fernando JFS, Shortell MP, Poad BLJ, Blanksby SJ, Waclawik ER. ZnO Colloid Crystal Facet-Type Determines both Au Photodeposition and Photocatalytic Activity. *ACS Appl Nano Mater* 2019;2:7856–69. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01864>.
- [47] Schindler KMichael, Kunst Marinus. Charge-carrier dynamics in titania powders. *J Phys Chem* 1990;94:8222–6. <https://doi.org/10.1021/j100384a045>.
- [48] Ong CB, Ng LY, Mohammad AW. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018;81:536–51. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.
- [49] Singh S, Srivastava VC, Lo SL. Surface Modification or Doping of WO₃ for Enhancing the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant Containing Wastewaters: A Review. *Materials Science Forum* 2016;855:105–26. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.855.105>.
- [50] Mamaghani AH, Haghghat F, Lee CS. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;203:247–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.037>.
- [51] Deiana C, Fois E, Coluccia S, Martra G. Surface Structure of TiO₂ P25 Nanoparticles: Infrared Study of Hydroxy Groups on Coordinative Defect Sites. *J Phys Chem C* 2010;114:21531–8. <https://doi.org/10.1021/jp107671k>.
- [52] Devahasdin S, Fan C, Li K, Chen DH. TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2003;156:161–70. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00005-4).
- [53] Martinez T, Bertron A, Coutand M, Escadeillas G, Ringot E, Simon V. Revêtements photocatalytiques pour les matériaux de construction : formulation, évaluation de l'efficacité de la dépollution de l'air et de l'écotoxicité. 2012.
- [54] Ohko Y, Nakamura Y, Negishi N, Matsuzawa S, Takeuchi K. Unexpected release of HNO₃ and related species from UV-illuminated TiO₂ surface into air in photocatalytic oxidation of NO₂. *Environ Chem Lett* 2010;8:289–94. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0219-9>.
- [55] Zouzelka R, Rathousky J. Photocatalytic abatement of NO_x pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;217:466–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.009>.
- [56] Bedjanian Y, El Zein A. Interaction of NO₂ with TiO₂ Surface Under UV Irradiation: Products Study. *J Phys Chem A* 2012;116:1758–64. <https://doi.org/10.1021/jp210078b>.
- [57] Ohko Y, Nakamura Y, Fukuda A, Matsuzawa S, Takeuchi K. Photocatalytic Oxidation of Nitrogen Dioxide with TiO₂ Thin Films under Continuous UV-Light Illumination. *J Phys Chem C* 2008;112:10502–8. <https://doi.org/10.1021/jp802959c>.
- [58] Monge ME, D'Anna B, George C. Nitrogen dioxide removal and nitrous acid formation on titanium oxide surfaces—an air quality remediation process? *Phys Chem Chem Phys* 2010;12:8991–8. <https://doi.org/10.1039/B925785C>.
- [59] Verma R, Gangwar J, Srivastava AK. Multiphase TiO₂ nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health. *RSC Adv* 2017;7:44199–224. <https://doi.org/10.1039/C7RA06925A>.
- [60] Li W, Cao L, Kong X, Huang J, Yao C, Fei J, et al. In situ synthesis and photocatalytic performance of WO₃/ZnWO₄ composite powders. *RSC Adv* 2016;6:23783–9. <https://doi.org/10.1039/C5RA25522H>.
- [61] Krou NJ, Batonneau-Gener I, Belin T, Mignard S, Horgnies M, Dubois-Brugger I. Mechanisms of NO_x entrapment into hydrated cement paste containing activated carbon — Influences of the temperature and carbonation. *Cement and Concrete Research* 2013;53:51–8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.006>.

- [62] Horgnies M, Dubois-Brugger I, Gartner EM. NO_x de-pollution by hardened concrete and the influence of activated charcoal additions. *Cement and Concrete Research* 2012;42:1348–55. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.06.007>.
- [63] Horgnies M, Dubois-Brugger I, Krou NJ, Batonneau-Gener I, Belin T, Mignard S. Reactivity of NO₂ and CO₂ with hardened cement paste containing activated carbon. *Eur Phys J Spec Top* 2015;224:1985–94. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2015-02515-7>.
- [64] Luna M, Gatica JM, Vidal H, Mosquera MJ. One-pot synthesis of Au/N-TiO₂ photocatalysts for environmental applications: Enhancement of dyes and NO_x photodegradation. *Powder Technology* 2019;355:793–807. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.07.102>.
- [65] Bloh JZ, Folli A, Macphee DE. Photocatalytic NO_x abatement: why the selectivity matters. *RSC Adv* 2014;4:45726–34. <https://doi.org/10.1039/C4RA07916G>.
- [66] Jafry HR, Liga MV, Li Q, Barron AR. Simple Route to Enhanced Photocatalytic Activity of P25 Titanium Dioxide Nanoparticles by Silica Addition. *Environ Sci Technol* 2011;45:1563–8. <https://doi.org/10.1021/es102749e>.
- [67] Lee BY, Jayapalan AR, Bergin MH, Kurtis KE. Photocatalytic cement exposed to nitrogen oxides: Effect of oxidation and binding. *Cement and Concrete Research* 2014;60:30–6. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.03.003>.
- [68] Kaja AM, Brouwers HJH, Yu QL. NO_x degradation by photocatalytic mortars: The underlying role of the CH and C-S-H carbonation. *Cement and Concrete Research* 2019;125:105805. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105805>.
- [69] Jin Q, Saad EM, Zhang W, Tang Y, Kurtis KE. Quantification of NO_x uptake in plain and TiO₂-doped cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 2019;122:251–6. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.010>.
- [70] Pérez-Nicolás M, Balbuena J, Cruz-Yusta M, Sánchez L, Navarro-Blasco I, Fernández JM, et al. Photocatalytic NO_x abatement by calcium aluminate cements modified with TiO₂: Improved NO₂ conversion. *Cement and Concrete Research* 2015;70:67–76. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.01.011>.
- [71] Pérez-Nicolás M, Navarro-Blasco I, Fernández JM, Alvarez JI. Atmospheric NO_x removal: Study of cement mortars with iron- and vanadium-doped TiO₂ as visible light-sensitive photocatalysts. *Construction and Building Materials* 2017;149:257–71. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.132>.
- [72] Bica BO, de Melo JVS. Concrete blocks nano-modified with zinc oxide (ZnO) for photocatalytic paving: Performance comparison with titanium dioxide (TiO₂). *Construction and Building Materials* 2020;252:119120. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119120>.
- [73] Barnes RJ, Molina R, Xu J, Dobson PJ, Thompson IP. Comparison of TiO₂ and ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and the correlated inactivation of gram-positive and gram-negative bacteria. *J Nanopart Res* 2013;15:1432. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1432-9>.
- [74] Gandolfo A, Bartolomei V, Truffier-Boutry D, Temime-Roussel B, Brochard G, Bergé V, et al. The impact of photocatalytic paint porosity on indoor NO_x and HONO levels. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2020;22:589–98. <https://doi.org/10.1039/C9CP05477D>.
- [75] Gandolfo A, Bartolomei V, Gomez Alvarez E, Tlili S, Gligorovski S, Kleffmann J, et al. The effectiveness of indoor photocatalytic paints on NO_x and HONO levels. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015;166–167:84–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.011>.

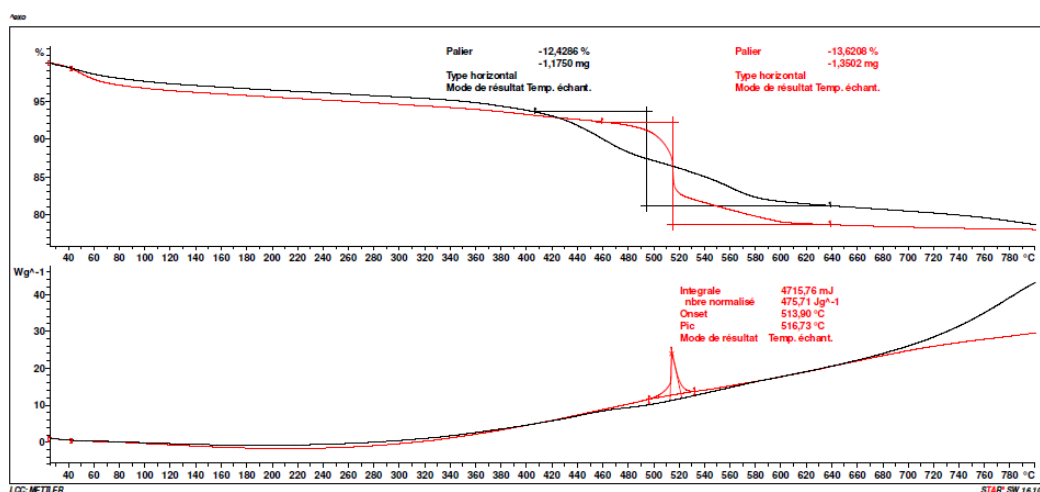
Annexe III



Annexe III-Figure 1. Histogrammes de distribution des nanoparticules obtenue par hydrolyse contrôlée du a) TiO₂ R500, b) du ZnO et c) du ZnO R500



Annexe III-Figure 2. ATG-DSC du TiO₂ réalisé par hydrolyse du TEMAT. La courbe en rouge a été réalisée sous flux d'air (20mL/min, 5°C/min). La courbe noire a été réalisée sous flux d'azote (20mL/min, 5°C/min).



Annexe III-Figure 3. ATG-DSC du ZnO réalisé par hydrolyse du Zn(Cy)₂. La courbe en rouge a été réalisée sous flux d'air (20mL/min, 5°C/min). La courbe noire a été réalisée sous flux d'azote (20mL/min, 5°C/min).

Calculs ATG:

Pourcentage H₂O et nombre de moles n(H₂O) théorique pour WO₃·2H₂O :

(Mw= Masse molaire)

$$\%(2 H_2O)_{théo} = \frac{Mw(H_2O) \times 2}{Mw(WO_3 \cdot 2H_2O)} = \frac{18 \times 2}{267,84} = 13,44\%$$

$$\%(H_2O)_{théo} = 6,22\%$$

Nombre de moles n(H₂O) théorique pour 1 mg WO₃·2H₂O :

Pour 1 H₂O perdu soit 0,0622 mg :

$$n(H_2O) = \frac{mH_2O \text{ perdu pour } 1mg}{Mw(H_2O) \times m(WO_3 \cdot 2H_2O)} = \frac{0,0622 \times 10^{-3}}{18} = 3,46 \times 10^{-6} \text{ mol/mg de } WO_3 \cdot 2H_2O$$

Pourcentage H₂O et nombre de moles n(H₂O) expérimental perdues pour WO₃·2H₂O :

WO₃·2 H₂O (20,3mg) → 7,42% (-1,506 mg) + 8,09% (-1,642 mg) = 15,51% total

$$WO_3 \cdot 2 H_2O \quad n(H_2O) = \frac{1,506 \times 10^{-3}}{18 \times 20,3} = 4,12 \times 10^{-6} \text{ mol/mg de } WO_3 \cdot 2H_2O$$

Pourcentage H₂O consommée pour 0,1, 0,5 et 1eq en Zn(Cy)₂ :

· 0,1 eq (20 mg) → 3,5% (-0,711mg)

$$0,1 \text{ eq } n(H_2O) = \frac{mH_2O \text{ perdu}}{Mw(H_2O) \times m(0,1 \text{ eq})} = \frac{0,711 \times 10^{-3}}{18 \times 20} = 1,98 \times 10^{-6} \text{ mol/mg}$$

Table des illustrations du chapitre III

Figure III-1. a) Diffractogramme X et b) image MEB des nanopétales de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	84
Figure III-2. a) Diffractogrammes de rayons X en température (25°C à 350°C) du $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. b) Spectres Raman des grands nombres d'ondes correspondant aux vibrations H_2O des trois phases $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 1, 2$). c) Analyses thermogravimétriques (ATG) du $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	85
Figure III-3. Image MEB a) des nanopétales synthétisés après recuit à $500^\circ\text{C}/3\text{H}$ et b) du WO_3 commercial. c) Diffractogramme X de la phase WO_3 obtenue par recuit de nanopétales de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et du WO_3 commercial. d) Spectre UV-visible des différentes phases $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0 ; 1 ; 2$) et du WO_3 commercial	86
Figure III-4. Spectres Raman des trois phases $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 1, 2$)	87
Figure III-5. a) Maille cristallographique du $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ issus des calculs DFT de H.Lin <i>et al.</i> , b) plan (020) constitué d'eau « inter-lamellaire » et c) plan (040) formé par les octaèdres WO_6 et WO_5 - $[\text{H}_2\text{O}]$ d'eau de « coordination [13]	89
Figure III-6. Images MEB des nanopétales de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avant (a) et après (b) et c)) réaction avec 0,5 équivalent de $\text{Zn}(\text{Cy})_2$	90
Figure III-7. Images HRTEM des nanopétales de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ après réaction avec 0,5 équivalent de $\text{Zn}(\text{Cy})_2$	90
Figure III-8. a) Image STEM-HAADF du nano-composite ZnO/WO_3 avec indexation des plans (101) et (002) des particules de ZnO et b) le SAED d'une particule de ZnO en surface du nano-composite.....	91
Figure III-9. a) Diffractogramme X des plaquettes $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et ZnO/WO_3 0,25 ; 0,5 et 1 équivalent en $\text{Zn}(\text{Cy})_2$ équivalent en $\text{Zn}(\text{Cy})_2$. Et b) zoom entre 10° et 15° montrant la disparition du pic à $2\theta = 13,2^\circ$ de la phase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ après réaction.....	92
Figure III-10. Analyses Raman des plaquettes $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et ZnO/WO_3 à 0,5 et 1 équivalent en $\text{Zn}(\text{Cy})_2$	92
Figure III-11. a) Image STEM-HAADF du nano-composite obtenu par réaction avec 0,5 eq et b) la FT correspondant à la phase $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ selon l'axe (121)	93
Figure III-12. Analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées sur les nanopétales $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et les mêmes plaquettes ayant réagi avec 0,1 ; 0,25 ; 0,5 et 1 équivalent en $\text{Zn}(\text{Cy})_2$	93
Figure III-13. Essais ^1H -RMN liquide de la réaction du précurseur $\text{Zn}(\text{Cy})_2$ avec les différentes phases $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0 ; 1$ et 2) et les images TEM des plaquettes de chacune des phases après réaction.	94
Figure III-14.a) Analyse DRX montrant les pics de diffraction de la phase ZnWO_4 et b) analyses Raman de 500 à 550°C du nano-composite $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ (0,5 équivalents $\text{Zn}(\text{Cy})_2$).	96
Figure III-15. Images MEB du nano-composite $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ obtenu.....	96
Figure III-16 Images TEM du nano-composite $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ obtenu.....	97
Figure III-17. Spectre UV-visible obtenus pour les phases $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, WO_3 , $\text{ZnO}/\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$. Approximation Kubelka-Munk réalisée à partir du spectre UV-visible du $\text{ZnWO}_4/\text{WO}_3$ pour une transition de gap directe b) et c) indirecte.....	98
Figure III-18. Schéma représentatif de la méthode d'hydrolyse sous atmosphère contrôlée utilisée afin d'obtenir des oxydes métalliques semi-conducteurs (OSC) à partir de précurseurs organométalliques ($\text{R}-[\text{M}^{x+}]$) réagissant avec une molécule H_2O à l'interface Gaz-Solvant (Toluène).	99

Figure III-19. Formule semi-développée du TEMAT et l'équation de la réaction d'hydrolyse permettant d'obtenir les nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2	100
Figure III-20. Images TEM a) du TiO_2 , b) du TiO_2 calciné à 500°C 1H (air statique) et c) du TiO_2 P25 COM. d) Diffractogrammes aux rayons X et e) spectre UV-visible des trois composés. ...	101
Figure III-21. Formule semi-développée $Zn(Cy)_2$ et l'équation de la réaction d'hydrolyse permettant d'obtenir les nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO	103
Figure III-22. Images TEM a) du ZnO après hydrolyse du $Zn(Cy)_2$, b) du ZnO après recuit à 500°C 1H (ZnO R500) et c) du ZnO commercial (ZnO COM). d) Diffractogrammes aux rayons X du ZnO brut de synthèse, du ZnO recuit (ZnO R500) et du ZnO commercial (ZnO COM).	104
Figure III-23. a) Spectre UV-visible obtenu pour le ZnO recuit 500°C 1H sous air et le ZnO commercial. b) Calcul Kubelka-Munk réalisé à partir du spectre UV-visible pour une transition de gap directe.....	105
Figure III-24. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO , injection de 400 ppb sur support verre (moyenne de 3 essais, adsorptions incluses) dans les valeurs présentées..	106
Figure III-25. Génération de NO_2 lors des essais d'abattement photocatalytique du NO , injection de 400 ppb sur support verre (moyenne de 3 essais).....	107
Figure III-26. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO_2 , injection de 400 ppb sur support verre (moyenne de 3 essais), l'adsorption est incluse dans les valeurs présentées.	109
Figure III-27.1) Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO , injection de 400 ppb sur mortier (3 essais, adsorption incluses) et le tableau comparatifs des résultats obtenus sur verre et sur mortier.....	115
Figure III-28. Comparaison des essais obtenus pour le ZnO COM a) sur verre, c) sur mortier et pour le TiO_2 P25 COM b) sur verre, d) sur mortier.....	116
Figure III- 29. Génération de NO_2 des essais d'abattement photocatalytique du NO , injection de 400 ppb a) sur support verre et b) sur mortier (moyenne de 3 essais).	117
Figure III-30. Valeurs d'abattement et de sélectivité obtenues pour les essais sous NO (injection de 400 ppb) pour les quatre oxydes TiO_2 et ZnO testés avec a) support en mortier sous visible, b) support en mortier sous UV, c) support en verre sous visible et d) support en verre sous UV.	118
Figure III-31. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO_2 , injection de 400 ppb sur mortier (adsorptions incluses, 3 essais) et le tableau comparatifs des résultats obtenus sur verre et sur mortier avec la soustraction des adsorptions propres à l'OSC et au support utiliser.	120

Tableau III-1. Récapitulatif des valeurs obtenus pour les pertes de masse H_2O lors des analyses ATG et les valeurs de pourcentage en poids obtenus par microsonde électronique en fonction des équivalents $Zn(Cy)_2$ utilisés.	94
Tableau III-2. Concentrations du précurseur mesuré par 1H -RMN liquide réalisés sur les différentes phases de $WO_3 \cdot xH_2O$ ($x = 0 ; 1$ et 2) ayant réagi avec $0,5eq$ en $Zn(Cy)_2$	95
Tableau III-3. Tableau récapitulatif des valeurs de dégradation du NO , de génération du NO_2 , et des valeurs du rapport dégradation sur génération pour les divers OSC testés sur verre, 400 ppb NO	108

Tableau III-4. Propriétés physico-chimiques des différents OSC utilisés pour les essais photocatalytiques	110
Tableau III-5. Activités photocatalytiques des différents OSC sur verre sous 400 ppb de NO et NO ₂	111

Annexe III-Figure 1. Histogrammes de distribution des nanoparticules obtenue par hydrolyse contrôlée du a) TiO ₂ R500, b) du ZnO et c) du ZnO R500.....	128
Annexe III-Figure 2. ATG-DSC du TiO ₂ réalisé par hydrolyse du TEMAT. La courbe en rouge a été réalisée sous flux d'air (20mL/min, 5°C/min). La courbe noire a été réalisée sous flux d'azote (20mL/min, 5°C/min).	128
Annexe III-Figure 3. ATG-DSC du ZnO réalisé par hydrolyse du Zn(Cy) ₂ . La courbe en rouge a été réalisée sous flux d'air (20mL/min, 5°C/min). La courbe noire a été réalisée sous flux d'azote (20mL/min, 5°C/min).	128

Chapitre IV : Synthèses et activités photocatalytiques des OSC décorés à l'or

4.1 Synthèse des matériaux composites OSC décorés à l'or.....	135
4.1.1 Décoration des OSC par photodéposition	136
4.1.2 Décoration des OSC par dépôt précipitation à l'urée.....	141
4.1.3 Propriétés physico-chimiques des TiO_2 et ZnO décorés à l'or	143
4.2 Performances photocatalytiques des OSC décorés sur verre.....	148
4.2.1 Essais photocatalytiques sur verre des OSC seuls comparés aux matériaux composites décorés	148
4.2.2 Contribution de l'effet de séparation de charges et de l'effet résonance plasmon sur l'activité photocatalytique.....	156
4.2.3 Etude comparative des performances de Au/TiO_2 et Au/ZnO pour la dépollution photocatalytique du NO et du NO_2	160
4.3 Essais d'abattement photocatalytique sur support mortier.....	164
4.3.1 Dégradation du NO	164
4.3.2 Dégradation du NO_2	169
4.4 Etude des propriétés photocatalytiques des oxydes Au/ZnO	173
4.4.1 Evaluation de la génération de charges des Au/ZnO	173
4.4.2 Evaluation de l'interface $Au-ZnO$	175
4.4.3 Essais photocatalytiques sous exposition de NO de longue durée.....	177
Conclusion.....	181
Références bibliographiques.....	183
Annexe IV	189
Table des illustrations du chapitre IV.....	191

Ce chapitre est consacré à la description des synthèses des nanomatériaux composites d'oxydes semi-conducteurs décorés par des nanoparticules d'or (NP Au). La teneur nominale d'or est égale à 1 % en masse. Cette valeur a été choisie pour faciliter les caractérisations liées à la présence d'or et pour pouvoir comparer les différentes décorations Au/TiO₂ et Au/ZnO obtenues. Les oxydes commerciaux (TiO₂ P25 et ZnO décrits au chapitre II) ayant abouti aux meilleurs performances photocatalytiques ont été choisis pour la décoration par l'or. Deux méthodes de décoration des OSC par l'or en voie liquide ont été utilisées :

1. La photodéposition (PD) réalisée soit en milieu aqueux à partir d'un sel d'or soit en milieu organique à partir d'un précurseur organométallique d'or. Quel que soit le précurseur utilisé, la réduction du précurseur d'or est assurée par irradiation sous lampe UV.
2. Le dépôt précipitation à l'urée (DPU) réalisée en milieu aqueux à partir du même sel d'or que pour la méthode 1 mais en présence d'urée.

Nous présenterons par la suite les résultats d'abattement photocatalytique de ces oxydes commerciaux décorés et non-décorés, déposés sur des supports en verre. Ces essais d'abattement ont été réalisés sous irradiation UV-A et visible, avec NO ou NO₂. La contribution de l'effet de résonance plasmon et la séparation de charges engendrée par la décoration ont été évaluées. Afin de se rapprocher de supports réels, les oxydes décorés TiO₂ et ZnO obtenus par PD et par DPU ont été déposés sur des supports en mortier et leurs performances d'abattement gazeux ont été comparées à celles obtenues lors du dépôt sur verre.

Enfin, la génération de charges et les interfaces Au-ZnO obtenues par PD et par DPU permettant la séparation de charges et l'amélioration des performances photocatalytiques ont été analysées. Leurs performances ont finalement été comparées à celles des oxydes commerciaux non-décorés sous NO sur des supports en mortier pour les deux irradiations, pendant 16 heures.

4.1 Synthèse des matériaux composites OSC décorés à l'or

La décoration des oxydes semi-conducteur (OSC) par des nanoparticules métalliques du groupe 11 soit d'or (Au), d'argent (Ag) ou de cuivre (Cu) est une méthodologies souvent employée afin d'augmenter et d'améliorer les propriétés photocatalytiques des OSC [1–3] en raison de 3 effets:

1. L'augmentation des propriétés d'absorption dans le visible du matériau composite décoré induit par l'effet plasmon de surface (LSPR) propre aux nanoparticules métalliques. En effet comme vu dans le chapitre précédent (cf. 3.2), les OSC de l'étude sont des matériaux à large gap qui ne présentent aucune absorption dans le visible (> 400 nm). La résonance plasmon d'une particule métallique d'or peut être modulée pour se présenter dans le visible jusque dans le proche infrarouge.

La position de la bande d'absorption LSPR ainsi que son intensité dépendent de plusieurs paramètres (nature chimique de la nanoparticule métallique, sa taille et forme [3,4], nombre et distance entre deux nanoparticules métalliques, milieu environnant, etc.) [2,3]. Généralement, les particules d'or isotropes (≤ 10 nm) présentent un seul pic d'absorption situé dans le visible entre 400 nm et 600 nm en fonction de l'oxyde sur lequel elles sont déposées [5,6]. Pour les nanoparticules d'or non sphériques (étoiles, bâtonnets, triangles), la bande plasmon plus intense est déplacée vers des longueurs d'onde supérieures à 600 nm (déplacement vers le rouge). L'oscillation du nuage électronique diffère selon les dimensions de l'objet (longitudinale et transversale pour un bâtonnet par exemple) ayant pour conséquence différentes contributions LSPR à différentes intensités (l'oscillation longitudinale étant 4 fois plus intense que la transversale) [4,7].

Ainsi la présence de nanoparticules métalliques avec le matériau OSC modifie les propriétés optiques du matériau composite et augmente sensiblement son absorption de la lumière visible.

2. Deuxièmement, l'absorption lumineuse LSPR dans le visible, permet de générer des charges au sein de la nanoparticules métallique qui pourront migrer en surface et participer à l'abattement photocatalytique de polluants gazeux ou liquides sous irradiation visible [2]. La plupart des photons absorbés par la particule plasmonique se localisent à sa surface (moins de 10 nm) tout comme les paires excitées électron/trou. Ils permettent ainsi une facile migration des espèces excitées à la surface du matériau OSC où se déroulent les réactions d'oxydation des polluants

La création d'une interface Au-OSC, permet un transfert des charges photogénérées d'un élément à l'autre. Si le transfert est efficace la durée de vie des charges augmentera considérablement par diminution des réactions de recombinaisons des électrons et des trous photogénérés [2,3,8,9]. L'efficacité du transfert dépend de la qualité de l'interface, ainsi que de la position des bandes énergétiques de l'OSC et du niveau de Fermi de la particule d'or [8,9]. D'autres paramètres comme la quantité d'or déposé [10], la présence de défauts en surface des OSC [11], ou encore la charge et la coordination des sites à l'interfaces OSC-Au [1] joueront un rôle sur la qualité du transfert.

3. Troisièmement, l'illumination de la nanoparticule métallique par un rayonnement électromagnétique conduit à la redistribution de sa densité de charge de surface, ce qui améliore la conductivité du composite par l'effet LSPR. Ainsi, davantage d'électrons et de trous sont excités et, en raison de ce champ électrique local, une élévation de température locale se produit, ce qui accélère la réaction d'oxydoréduction et le taux de transfert de masse, et par conséquent l'activité photocatalytique [12]

La synergie de ces trois effets, permet l'obtention d'un photocatalyseur actifs sous lumière UV et visible avec une activité photocatalytique supérieure à celle de l'oxyde seul activé uniquement sous UV [2,3,8,9].

Dans cette partie, seront présentés les nanomatériaux composites décorés par des NP Au supportés sur des OSC commerciaux TiO_2 , et ZnO (notés COM) préparés par photodéposition (PD) ou par dépôt précipitation à l'urée (DPU). Afin de faciliter le changement d'échelle de ces méthodes de synthèse à l'échelle industrielle et de permettre la discussion des résultats photocatalytiques (réaction catalytique hétérogène). Aucun agent stabilisant (ligands organiques se fixant en surface des nanoparticules) et aucun agent sacrificiel additionnel (exemple : l'éthanol est souvent utilisé lors de la photodéposition afin de piéger les trous photogénérés et augmenter la réduction par augmentation du nombre d'électrons photogénérés), utilisés traditionnellement lors des réactions de décoration par des nanoparticules n'ont été introduits.

4.1.1 Décoration des OSC par photodéposition

La décoration d'OSC à l'or par PD a été largement décrite dans la littérature [13–16]. Elle permet la déposition totale du précurseur en surface des OSC irradiés par une lampe UV, même pour de teneurs en or supérieures à 6% [10]. La taille et la densité des Au NP par grain d'OSC dépend de plusieurs paramètres dont les plus influents sont la nature et la concentration initiale du précurseur d'or et d'OSC, la faculté de l'oxyde pour générer des électrons sous irradiation, le solvant utilisé (constante diélectrique, viscosité, pH, quantité d'oxygène dissout, etc.), et le temps d'exposition à l'irradiation UV des OSC [17].

La réduction du précurseur d'or par les électrons photogénérés étant directement réalisée en surface des OSC, cette technique aboutit généralement à une dispersion hétérogène de la taille des NP Au [11]. L'effet LSPR et son absorption associée dépendent de la taille et la forme des NP Au. L'obtention de grosses nanoparticules (≥ 20 nm) par cette technique est intéressante car elle permet d'obtenir des matériaux présentant une bande d'absorption intense dans le visible [2].

Le système expérimental employé pour la décoration par photodéposition est décrit dans le chapitre II au paragraphe 2.1.3.1.

Lors des décorations deux précurseurs d'or différents ont été utilisés :

- L'acide chloroaurique ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) soluble dans l'eau classiquement utilisé en photodéposition.
- Le N,N'-diisopropylacetamidinate $[\text{Au}(\text{iPrN})_2\text{CMe}]_2$ communément appelé méthylamidinate d'or (noté Au(Me-amd)) qui est un précurseur organométallique soluble dans le toluène et dont la synthèse a été développée au LCC. Le protocole expérimental de cette synthèse est décrit en Annexe IV.

Quelle que soit la méthode de décoration et la nature de l'OSC, deux solutions sont préparées séparément. La première contient l'OSC à une concentration de 1 mg/mL (volume de 200 mL) mis en suspension grâce à un bain à ultrasons pendant 30 minutes afin de s'assurer que ce dernier soit bien dispersé dans la solution. La deuxième solution contient le précurseur d'or à 1 mg/mL et est préservée à l'abri de la lumière pour éviter toute photoréduction. La deuxième solution est ajoutée à la solution contenant l'oxyde. Typiquement on utilise 4 mg de précurseur d'or (teneur en Au \approx 50%) pour 200 mg d'oxyde (teneur en Au environ 1% masse).

La solution ainsi obtenue est mise sous agitation (750 tr/min) et est exposée sous irradiation UV-A pendant 1 heure. Le mélange change de couleur lors des 5 à 10 premières minutes d'irradiation et sa couleur devient de plus en plus intense au fur du temps. Ce changement de couleur indique le changement de degré d'oxydation de l'or et la formation de nanoparticules d'or métalliques en surface des OSC. Une fois la réaction terminée, la poudre est récupérée par centrifugation (5000 tr/min) et lavée trois fois à l'eau distillée afin d'éliminer les traces d'ions chlorure (Cl^-) pouvant nuire à la réaction photocatalytique ainsi que pour de minimiser le frittage des NP Au lors de recuits éventuels. La poudre est enfin séchée sous vide primaire pendant 1 heure. Les poudres obtenues ont été stockées dans le noir dans un dessiccateur sous-vide.

La décoration du TiO_2 commercial (TiO_2 P25 COM) réalisée dans l'eau à partir du HAuCl_4 a abouti à une poudre de couleur violette qui sera notée $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$. Le TiO_2 P25 COM décoré par le précurseur Me-amd(Au) dans le toluène anhydre a abouti à une poudre rose qui sera notée $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{TiO}_2$. De même, la décoration du ZnO commercial (ZnO COM) réalisée à partir de HAuCl_4 a abouti à une poudre bleu pastel notée $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$. La décoration à partir du précurseur Me-amd(Au) a abouti à une poudre rose notée $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO}$.

Les images MEB en Figure IV-1. a et b, et en Figure IV-2. a et b ont été réalisées en utilisant un détecteur à électrons rétrodiffusés (BSE). Ce mode d'imagerie permet de mettre en évidence les éléments chimiques lourds, à densité électronique plus élevée. L'or plus lourd que le titane ou le zinc apparaît donc plus brillant sur les clichés. Les images permettent d'observer l'homogénéité de la décoration de la poudre par des NP Au sur une zone plus étendue (une dizaine voire une centaine de μm^2) que les clichés TEM (plusieurs centaines de nm^2). Elles permettent également d'observer la morphologie des grosses nanoparticules d'or (NP Au \geq 20 nm) parfois difficiles à différencier des grains d'OSC sur les clichés TEM.

Les nanoparticules d'or obtenues pour le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ (cf. Figure IV-1.a et c) sont des nanoparticules sphériques avec une forte disparité en taille comme illustré par l'histogramme de distribution associé. Certaines NP Au plus grosses, d'un diamètre supérieur à 40 nm, sont retrouvées en plus faible proportion (cf. Figure IV-1.a). Le diamètre moyen des NP Au mesurés sur les clichés TEM est de $19 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$ ($N=150$).

La décoration dans le toluène $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{TiO}_2$ a abouti à une décoration homogène de l'OSC visible en Figure IV-1.b. Les nanoparticules d'or sont de plus petite taille que pour la décoration $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$. Les clichés TEM montrent une grande majorité de petites ($\leq 5 \text{ nm}$) et moyennes ($< 20 \text{ nm}$) particules avec un diamètre moyen des NP Au de $10 \text{ nm} \pm 7 \text{ nm}$ ($N=150$). L'image MEB-BSE en Figure IV-1.b) révèle tout de même la présence de certaines grosses nanoparticules ($> 30 \text{ nm}$) difficile à déceler sur les clichés TEM.

La décoration par photodéposition dans l'eau du ZnO, $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ en Figure IV-2.a) et c) a abouti à des nanoparticules avec différentes formes et avec une grande dispersion en taille. Des petites ($\leq 5 \text{ nm}$) et moyennes ($< 20 \text{ nm}$) nanoparticules sphériques sont présentes, et elles sont situées au centre des grains de ZnO. Les nanoparticules de plus gros diamètres ($\geq 20 \text{ nm}$) présentent des formes de nano-bâtonnets et de nano-pyramides et sont situées en bordure des grains de ZnO (cf. Figure IV-2.c). Les différentes morphologies obtenues sont aussi visibles sur l'image MEB-BSE Figure IV-2.a. La décoration est homogène sur l'intégralité de la poudre et le diamètre moyen des nanoparticules d'or mesuré sur les images TEM est de $27 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ ($N=150$).

La décoration dans le toluène $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO}$ a aussi abouti à une décoration homogène (cf. Figure IV-2.b). L'image TEM en Figure IV-2.d montre que les nanoparticules d'or sont majoritairement sphériques dont une grande majorité inférieures à 20 nm. De plus grosses nanoparticules ($> 30 \text{ nm}$) sont tout de même visibles sur l'image MEB-BSE en Figure IV-2.b. Le diamètre moyen mesuré est de $20 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ ($N=150$).

Les mesures élémentaires réalisées par microsonde électronique ont donné des teneurs massiques en or de $1,2\% \pm 0,2\%$ pour $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ et de $1,3\% \pm 0,2\%$ pour $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{TiO}_2$. Pour le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ des teneurs en or de $1,3\% \pm 0,2\%$ et de $1,5\% \pm 0,2\%$ pour $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO}$ ont été mesurées. Les résultats montrent que les deux décorations par photodéposition dans l'eau et dans le toluène pour le TiO_2 P25 et le ZnO sont capables de réduire l'intégralité du précurseur d'or introduit et aboutissent à la formation de nanoparticules d'or en surface des OSC.

Les mesures de physisorption par la méthode BET réalisées ont donné des surface spécifiques de $48 \text{ m}^2/\text{g}$ $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ et $52 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{TiO}_2$ légèrement moins élevées que celles obtenues pour l'oxyde avant décoration ($55 \text{ m}^2/\text{g}$). Des valeurs de surface spécifique similaires à celles obtenus pour le ZnO COM ont été mesurées pour $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ et $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO}$, soit respectivement $14 \text{ m}^2/\text{g}$ et $16 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le degré d'oxydation moins élevé du précurseur organométallique (+I) par rapport au HAuCl_4 (+III) nécessite un nombre d'électrons moins important pour réduire le précurseur organométallique. Ce paramètre doit conduire à une nucléation plus rapide, avec la formation de davantage de nucleus, et aboutit à la décoration par des NP Au de plus petit diamètre et en plus grande proportion dans le toluène pour les deux OSC.

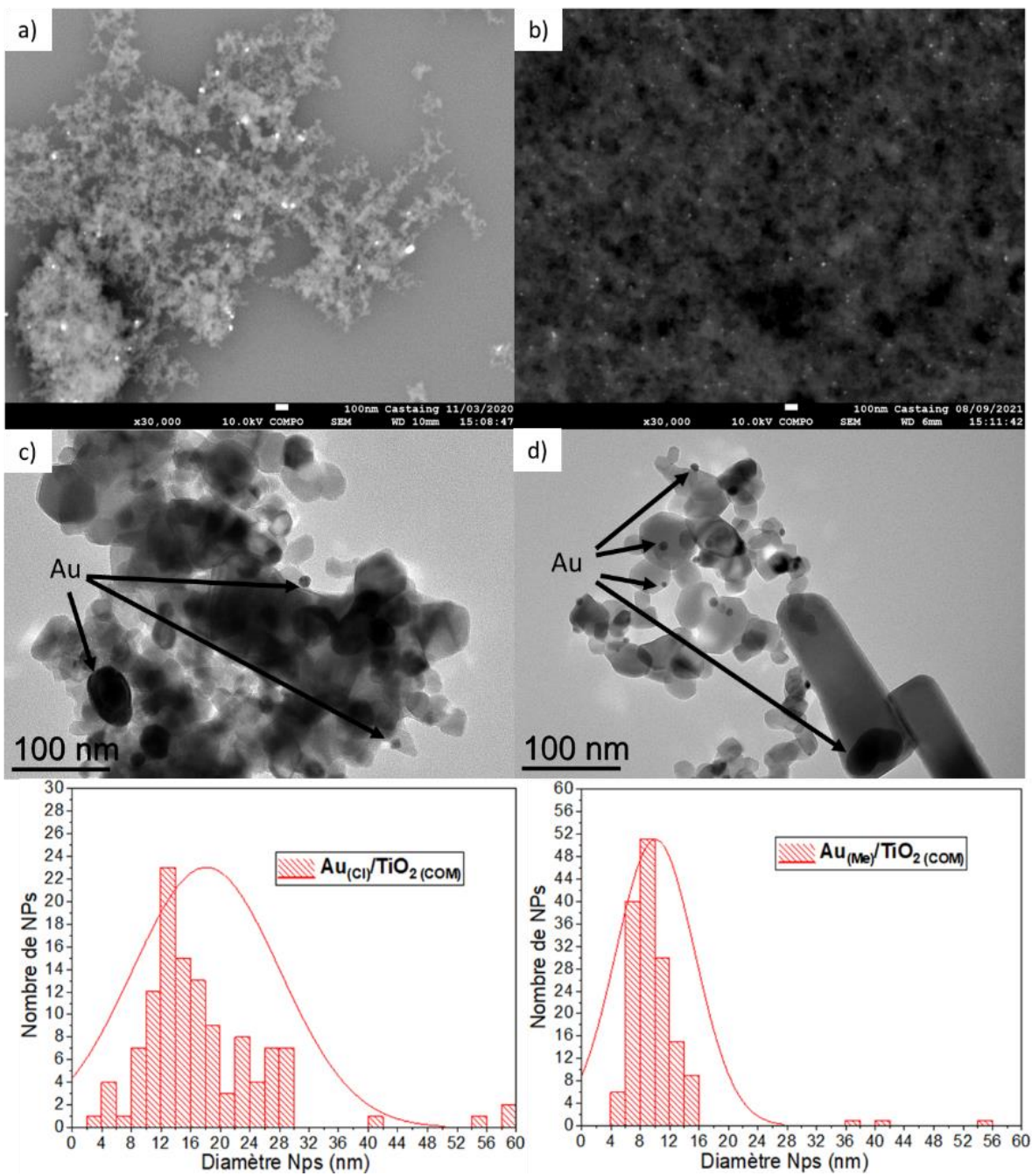


Figure IV-1. Images MEB-BSE et images TEM a) et c) du Au_(Cl)/TiO₂, et b) et d) du Au_(Me)/TiO₂ avec leurs histogrammes de distribution des diamètres des NP Au mesurés (150 particules mesurées)

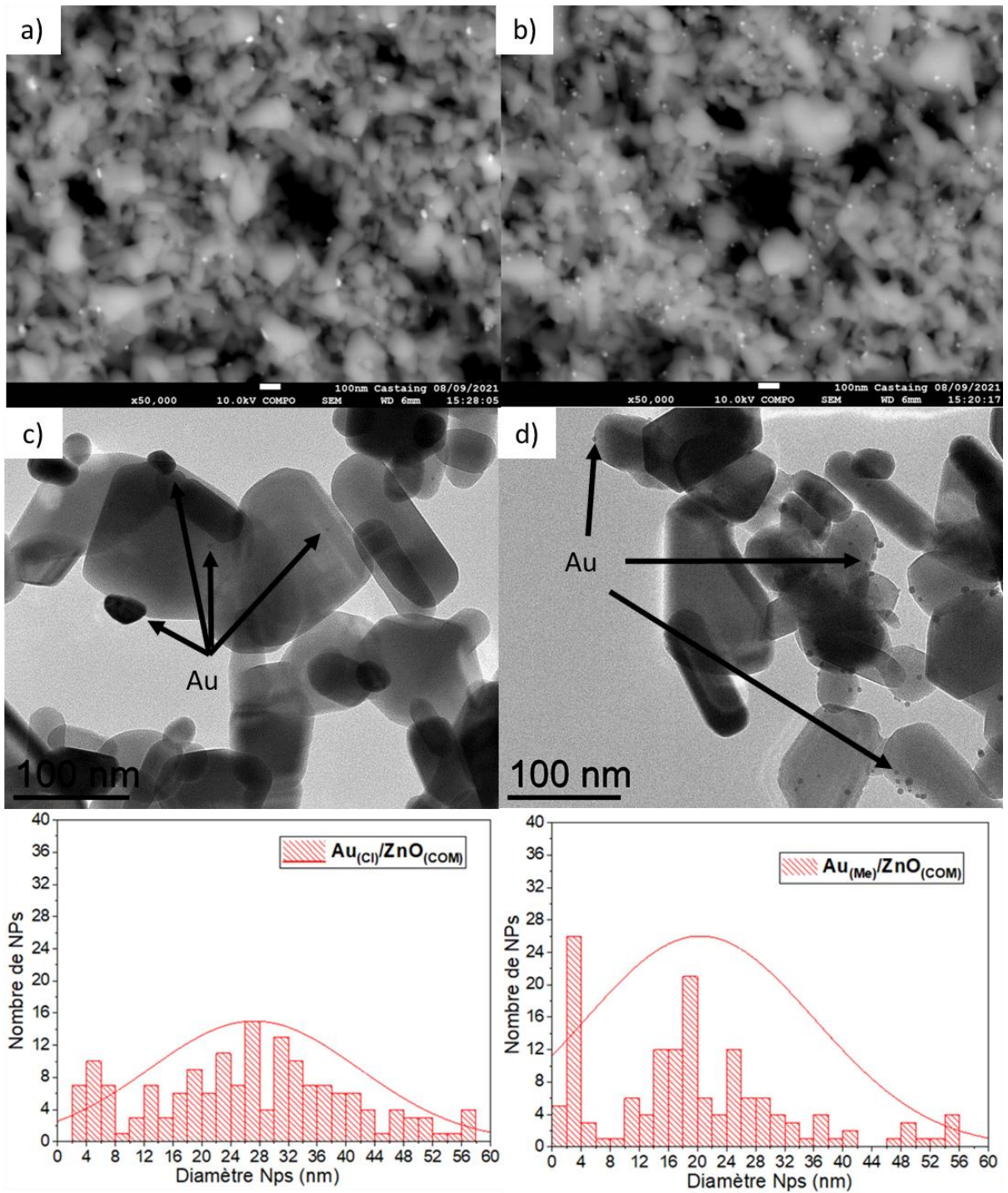


Figure IV-2. Images MEB et TEM a) et c) du $Au_{(CI)}/ZnO$ et c) et f) du $Au_{(ME)}/ZnO$ avec leurs histogrammes de distribution des diamètres des NP Au respectifs

4.1.2 Décoration des OSC par dépôt précipitation à l'urée

La décoration par dépôt précipitation à l'urée (DPU) réalisée dans l'eau a été décrite dans la littérature pour la décoration du TiO₂ et du ZnO [18–20]. Le dispositif expérimental employé pour la décoration est décrite dans le Chapitre II au paragraphe 2.1.3.2.

Cette technique permet la dégradation progressive et lente de l'urée par chauffage (80 °C) au cours du temps et permet la basification de la solution par libération d'ions OH⁻ et NH₄⁺. La réaction qui dure 12 heures, permet une transformation lente et progressive du HAuCl₄ vers les formes hydroxydes Au(OH)_x (x = 3 et 4) [16] qui s'adsorbent en surface de l'oxyde en suspension [21]. Grâce à cela, une décoration par de très petites nanoparticules (< 5nm) avec une densité par grain très élevée et une décoration de l'intégralité des facettes de l'OSC peut être obtenue [21].

L'oxyde à décorer est dispersé dans de l'eau distillée par sonication pendant 1 heure (5 mg/mL, dans 180 mL, pour aboutir à 200 mL finaux après les ajouts). Une solution d'urée (30 mg/mL, 10 mL) et la solution contenant le précurseur d'or (2 mg/mL, 10 mL) sont préparées en parallèle. La solution contenant l'oxyde est introduite dans le bain d'huile à 80°C et mise sous agitation (750 tr/min). A ce moment les deux réactifs sont introduits simultanément dans la solution contenant l'oxyde et le mélange est laissé sous agitation pendant 12 heures à l'abri de la lumière. Le pH de la solution avant (pH ≈ 4 pour le TiO₂ et pH ≈ 7 pour le ZnO) et après réaction (pH >8) sont mesurés. La poudre est alors récupérée par centrifugation (5000 tr/min) et lavée 5 fois à l'eau distillée, jusqu'à obtention d'une solution au pH proche de celui de l'eau distillée (pH ≈ 5,5 – 6). La poudre est finalement séchée sous vide primaire pendant 1 heure à température ambiante et à l'abri de la lumière. La poudre de couleur grisâtre obtenue nécessite un recuit à 300°C sous atmosphère réductrice (H₂/N₂, 10% H₂) afin d'obtenir des nanoparticules métalliques d'or en surface de l'OSC.

On obtient une poudre Au_(DPU)/TiO₂ de couleur violette. La décoration a abouti à l'obtention de nanoparticules d'or majoritairement sphériques, de petite taille, d'un diamètre moyen de 4 nm ± 2 nm (N =200). La décoration obtenue est similaire à celles décrites dans la littérature pour les mêmes conditions en termes de taille et de distribution des NP Au [18–22]. L'image MEB-BSE sur la Figure IV-4 a montré tout de même la présence de quelques particules de plus gros diamètre (>20 nm) peu nombreuses et difficiles à voir sur les clichés TEM. Les images MEB-BSE en Figure IV-4 a et b montrent que la décoration est homogène pour l'intégralité de la poudre.

En suivant le même protocole, on obtient une poudre Au_(DPU)/ZnO de couleur violette. La décoration a abouti à l'obtention de nanoparticules d'or hémisphériques, de petite taille, d'un diamètre moyen de 3 nm ± 2 nm (N=200) similaires à celles retrouvées dans la littérature [18,23]. Les images MEB-BSE en Figure IV-6.a et b montrent que la décoration est homogène pour l'ensemble de la poudre avec quelques NP Au pouvant faire entre 10 nm et 20 nm de diamètre.

Les mesures élémentaires réalisées par microsonde électronique affichent des teneurs en or de 1,2% ± 0,3% en masse pour le Au_(DPU)/TiO₂ et de 1,5% ± 0,2% pour le Au_(DPU)/ZnO, et les résultats confirment la réduction totale de la quantité d'or introduite. Les mesures de physisorption ont donné une surface spécifiques de 48 m²/g pour le Au_(DPU)/TiO₂ légèrement moins élevée que celle obtenue pour le TiO₂ P25 COM (55m²/g) et de 14 m²/g pour le Au_(DPU)/ZnO similaire à celle du ZnO COM (12 m²/g).

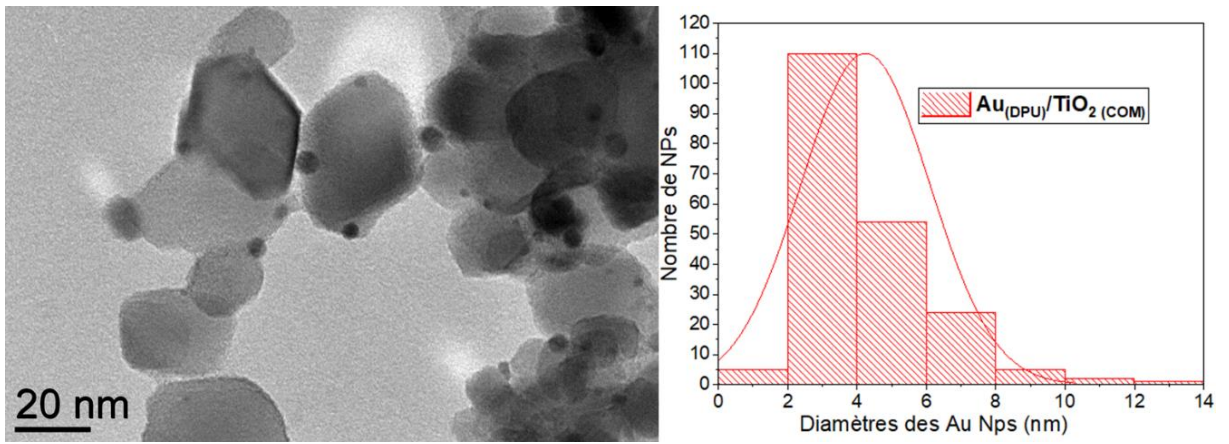


Figure IV-3. Image TEM est histogramme de distribution des diamètres des nanoparticules d'or associé du $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$

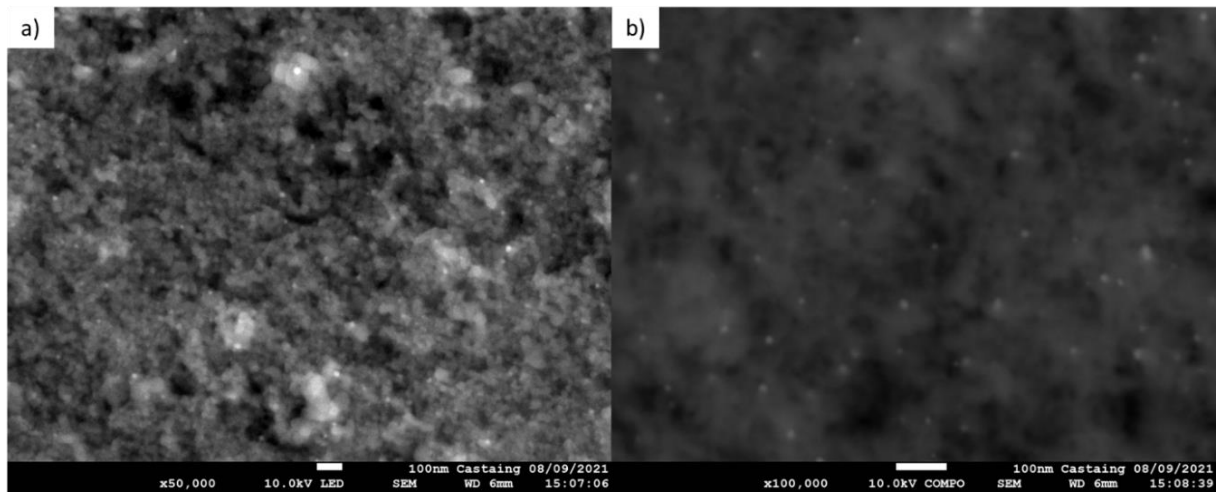


Figure IV-4. Images MEB-BSE du matériau composite $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$

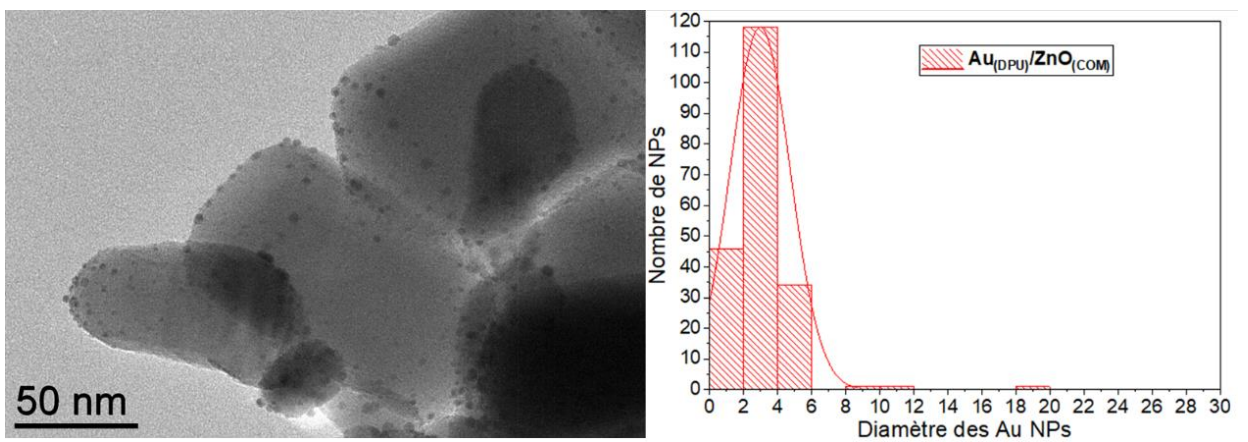


Figure IV-5. Image TEM est histogramme de distribution des diamètres des nanoparticules d'or associé du $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$

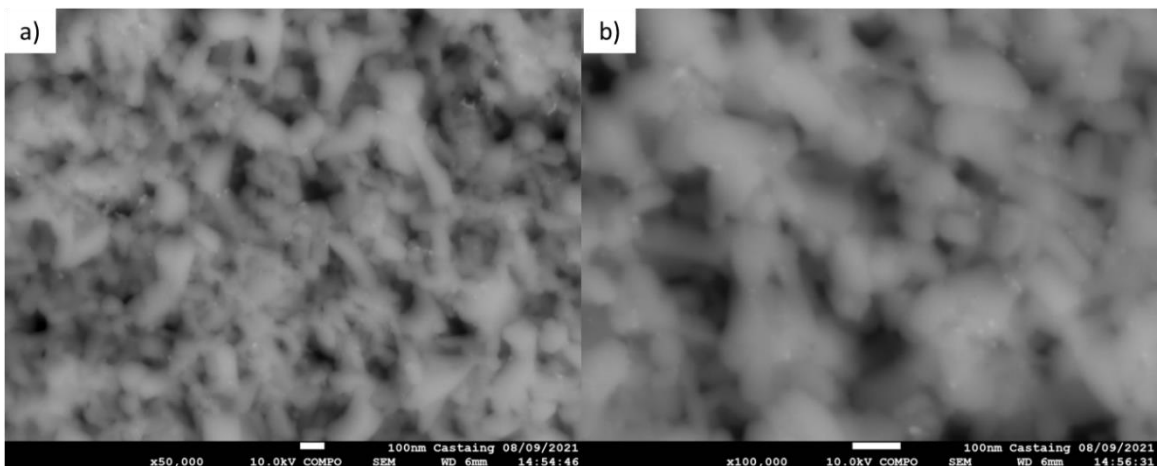


Figure IV-6. Images MEB-BSE du matériau composite Au_(DPU)/ZnO

4.1.3 Propriétés physico-chimiques des TiO₂ et ZnO décorés à l'or

Les analyses DRX des oxydes Au/TiO₂ et du TiO₂ P25 COM sont présentées sur la Figure IV-7.a et b. Les décorations par photodéposition présentent les pics à 38,4° (épaulement) et à 44,2° caractéristiques de l'or métallique. Malgré la valeur obtenue par microsonde de 1,2% en masse similaire pour les trois oxydes décorés, le faible diamètre des NP Au (< 5 nm) obtenus par DPU ne permet pas la détection claire des pics de diffraction de l'or par DRX.

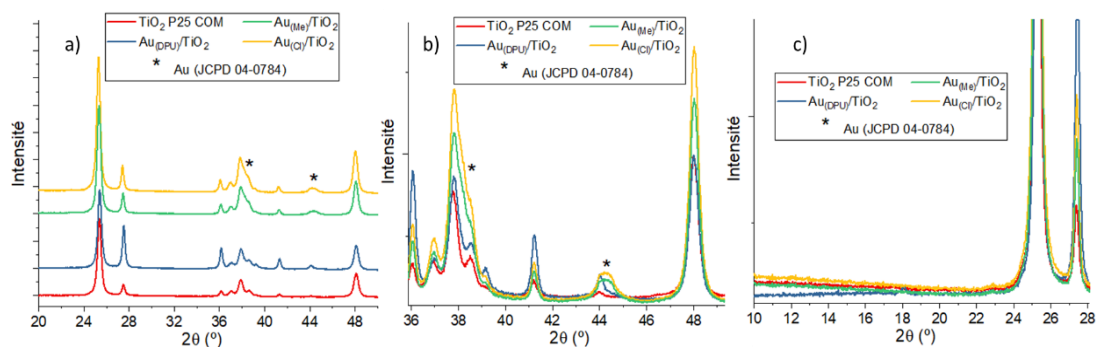


Figure IV-7. Diffractogramme rayons X des a) Au/TiO₂ et TiO₂ P25 COM. b) Zoom de $2\theta = 36^\circ$ à 50° montrant les pics correspondant à l'or métalliques marqués d'un astérisque. c) Zoom de $2\theta = 10^\circ$ à 30° montrant la courbure de la ligne de base caractéristique de la présence d'une phase amorphe

Les rapports des intensités des pics les plus intenses de la phase rutile à $2\theta = 27,5^\circ$ par rapport à la phase anatase à $2\theta = 25,3^\circ$ sont similaires pour le Au_(CI)/TiO₂ (21,5%), le Au_(ME)/TiO₂ (21,8%) et pour le TiO₂ P25I (19,5%). Ce qui indique la préservation de la composition des phases après décoration par photodéposition.

Pour la décoration Au_(DPU)/TiO₂ au contraire le rapport rutile/anatase est de 57% ce qui indique la présence d'une quantité de rutile deux fois plus importante après la décoration. De plus, l'analyse de la ligne de base entre $2\theta = 10^\circ$ et 30° (cf. Figure IV-7.c) permet de mettre en évidence la présence d'une phase amorphe TiO₂ pouvant atteindre un pourcentage de 13% [20] pour le TiO₂ P25. La diminution de la courbure de la ligne de base pour le Au_(DPU)/TiO₂ indique sa disparition par rapport aux trois autres TiO₂.

Le rapport de phases de cet échantillon est inattendu puisque le traitement thermique à 300°C est trop bas pour engendrer la transformation de phase anatase vers la phase rutile dont la transition de phase est généralement située au-delà 600°C [24,25]. Aucun décalage des pics de diffraction vers les bas angles n'est observé, ce qui sous-entend qu'aucun dopage à l'azote (N) des oxydes n'est obtenu après décoration à l'urée, ainsi que pour les décorations par PD.

A ce stade nous n'avons pas d'explication sur le rapport des phases rutile/anatase plus élevé sur cet échantillon. Il n'est pas nécessairement dû à la méthode de décoration employée (DPU) et pourrait avoir été préexistant au dépôt d'or. Il conviendra de procéder ultérieurement à une étude plus approfondie des conditions de préparation des échantillons de TiO₂ P25 décorés à l'or par DPU.

L'analyse par DRX des oxydes Au/ZnO et du ZnO COM sont présentés sur la Figure IV-8.a et b. Comme pour les oxydes Au/TiO₂, les décorations par PD présentent les pics à 2θ = 38,4° et 44,2° caractéristiques de l'or métallique. Aucune contribution n'est observée pour le Au_(DPU)/ZnO malgré la valeur obtenue par microsonde de 1,5%. Le diamètre moyen de 3 nm des NP Au ne permettant pas leur mise en évidence par cette technique. Aucun décalage des angles de diffraction n'est observé, ce qui suggère qu'aucun dopage des oxydes n'est obtenu après décoration par les trois méthodes. Enfin l'étude des intensités des pics de diffraction indique que la cristallinité est similaire pour les quatre oxydes ZnO analysés.

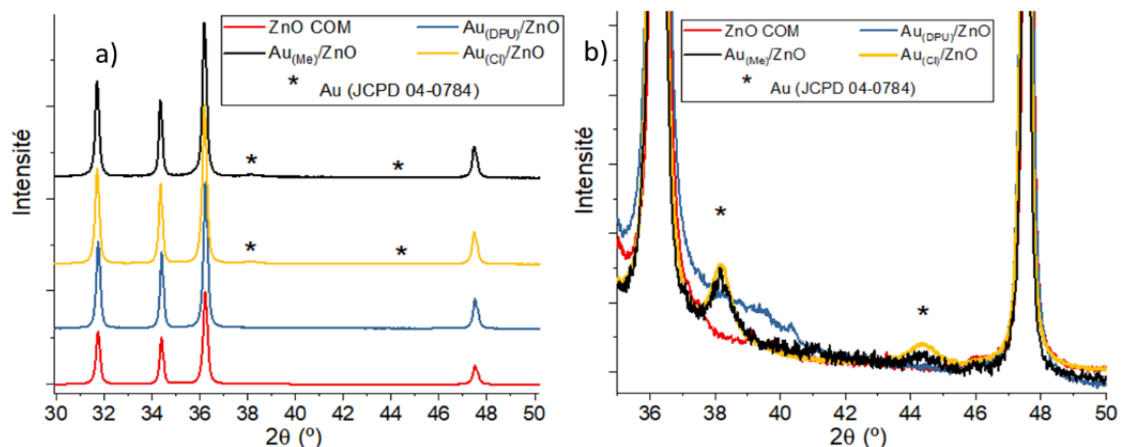


Figure IV-8. Diffractogramme rayons X des a) Au/ZnO et ZnO COM. b) Zoom de 2θ = 36° à 50° montrant les pics correspondant à l'or métalliques marqués d'un astérisque

Les spectres d'absorption UV-visible des différents oxydes Au/TiO₂ et du TiO₂ P25 COM sont présentés en Figure IV-9.a. Les spectres correspondant aux OSC Au/ZnO et ZnO COM sont présentés en Figure IV-9.b.

La décoration à l'or du TiO₂ P25 a conduit à l'apparition d'une bande d'absorbance plasmon entre 530 nm et 570 nm pour tous les OSC Au/TiO₂ en accord avec les décorations du TiO₂ P25 par des nanoparticules d'or sphériques décrites dans la littérature [6,21,26,27].

Le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ présente une bande d'absorption plasmon à 550 nm qui s'étend jusqu'à 800 nm, en accord avec une décoration par des nanoparticules d'or dont la distribution de taille est plutôt large (≤ 5 nm à ≥ 20 nm) [27]. Le $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{TiO}_2$ présente une bande un peu mieux définie et centrée vers 540 nm, caractéristique d'une décoration plus homogène en taille (particules ≤ 5 nm et < 20 nm).

Enfin le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$ présente un large une bande d'absorption à 570 nm plus intense que pour les deux autres Au/TiO_2 . La largeur de la bande obtenue est en accord avec les spectres issus de la littérature [20] et s'explique par la grande densité de NP Au par grain d'OSC et la présence de certaines grosses particules (>20 nm). Le pic à 380 nm, correspondant à l'absorption de la phase rutile du TiO_2 , est plus marqué que celui des autres TiO_2 . Cette observation confirme les constatations réalisées précédemment lors des analyses DRX où une proportion plus importante de la phase rutile a été mise en évidence par rapport aux autres décorations.

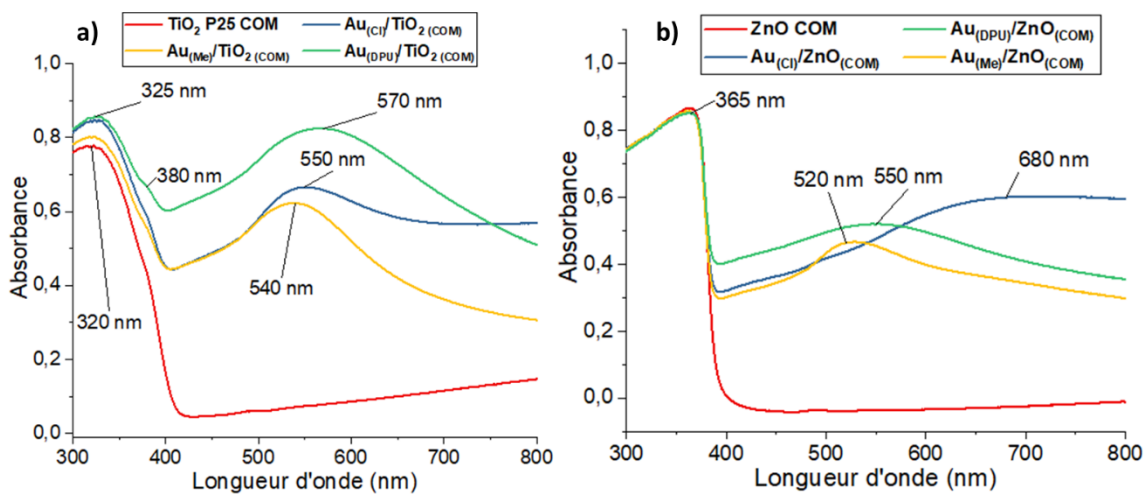


Figure IV-9. a) Spectres UV-visible des différentes poudres Au/TiO_2 et du TiO_2 P25 COM et b) des différentes poudres Au/ZnO et du ZnO COM

Les décorations à l'or du ZnO (cf. Figure IV-9.b) ont conduit à l'apparition des bandes d'absorption plasmon aux allures différentes en fonction de méthodologie de décoration utilisée.

Une large bande d'absorption avec un maximum vers 680 nm et qui s'étend au-delà de 800 nm est mise en évidence pour le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$. Cette absorption très étendue jusque dans le rouge est attribuée à la décoration hétérogène obtenue, constituée de particules de petit (≤ 5 nm), moyen (≤ 10 nm) et gros (≥ 20 nm) diamètre avec une grande diversité de formes (particules sphériques, bâtonnets et triangles). Des résultats similaires ont été retrouvés par L. Liu *et al.* [4] sur un TiO_2 décoré par imprégnation avec des bâtonnets d'or de 40 nm de long. Ce matériau Au/TiO_2 absorbe dans ce cas au-delà de 800 nm comme dans notre cas [4]. Du fait de la forme de bâtonnets et de triangle des NP Au à plusieurs dimensions, l'oscillation du nuage électronique des NP Au produit une double oscillation (transversale et longitudinale) pour les bâtonnets [7] et une triple oscillation pour les triangles [28] qui exalte grandement l'absorption dans le visible. L'absorbance LSPR résultante, correspond à la somme des différentes contributions plasmon (sphérique, bâtonnets et triangles).

Les particules de $Au_{(Me)}/ZnO$ ont bande d'absorption entre 520 nm et 535 nm avec une absorbance résiduelle qui s'étend jusqu'à 800 nm en accord avec une décoration par des particules d'or sphériques ≥ 10 nm [11,29,30].

Enfin le $Au_{(DPU)}/ZnO$ présente un pic d'absorption large avec un pic à 550 nm en accord avec la littérature pour des particules ≤ 5 nm [31]. La forte densité de particules par grain observée sur les images TEM (cf. Figure IV-5) explique le fort étalement observé [17], la contribution des petites particules faiblement séparées produisant une oscillation intense comparable à celle d'une grosse NP Au.

Les approximations Kubelka-Munk réalisés à partir des spectres DR UV-Vis des différents oxydes à base de TiO_2 et de ZnO sont présentés sur les Figure IV-9.a et b respectivement.

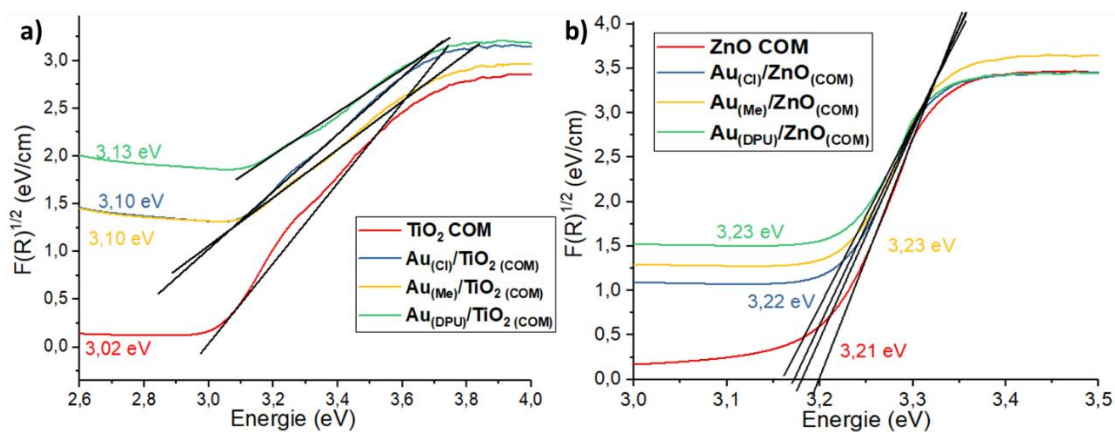


Figure IV-10.) Approximations Kubelka-Munk a) des différentes poudres Au/TiO_2 et du TiO_2 P25 COM et b) des différentes poudres Au/ZnO et du ZnO COM

Le TiO_2 P25 COM a un gap de 3,02 eV. Les particules de Au/TiO_2 (cf. Figure IV-9.a) ont des gaps de l'ordre de 3,10 eV pour les deux échantillons obtenus par PD et 3,13 eV pour la DPU. Tous les échantillons de Au/ZnO ont des gaps d'environ 3,20 eV similaires à celui de l'oxyde seul.

Le tableau récapitulatif de la taille et la forme des NP Au obtenus pour les OSC Au/TiO_2 et Au/ZnO ainsi que leurs propriétés optiques obtenues par les différentes décorations, sont présentés dans les Tableau-IV.1.

Les OSC commerciaux TiO_2 et ZnO décorés par des particules d'or selon deux méthodes ont été réalisées avec succès et les taux d'or déposés sont proches du 1% en masse théorique visé. Les caractérisations ont montré qu'en fonction du précurseurs utilisé (pour les PD) les nanoparticules d'or obtenues sont différentes en termes de taille (et de forme pour le $Au_{(CI)}/ZnO$) pour un même type d'oxyde.

Tableau IV-1. Formes, tailles et teneurs en or et propriétés optiques des NP Au des matériaux composites décorés Au/TiO₂ et Au/ZnO

	Morphologie des NP Au	Diamètre moyen des NP Au	Pourcentage massique Au (%)	Position de la bande plasmon (nm)	Gap (eV)	Couleur de la poudre
TiO₂ P25 COM	-	-	-	-	3,02	blanche
Au_(Cl)/TiO₂	Sphériques	19 nm ± 6 nm	1,2 % ± 0,2 %	550	3,10	violette foncée
Au_(Me)/TiO₂	Sphériques	10 nm ± 7 nm	1,3 % ± 0,2 %	535	3,10	rose
Au_(DPU)/TiO₂	Sphériques	4 nm ± 2 nm	1,2 % ± 0,3 %	570	3,13	violette
ZnO COM	-	-	-	-	3,21	blanche
Au_(Cl)/ZnO	Sphériques, bâtonnets et triangles	27 nm ± 15 nm	1,2 % ± 0,2 %	600 - 800	3,22	bleu pastel
Au_(Me)/ZnO	Sphériques	20 nm ± 15 nm	1,5 % ± 0,2 %	525	3,23	rose
Au_(DPU)/ZnO	Sphériques	3 nm ± 2 nm	1,5 % ± 0,2 %	560	3,23	violette pâle

Les différentes décorations ne modifient pas la structure cristallographique des matériaux composites obtenus par rapport aux OSC commerciaux non décorés. Toutefois, les différentes décorations obtenues aboutissent à des propriétés optiques différentes et des bandes d'absorption dans le visible par résonance plasmon différentes en fonction de la décoration. De plus, aucune modification significative des gaps énergétiques des matériaux composites n'est observée, ce qui suggère qu'aucune modification par dopage des OSC n'a été produit lors de la décoration.

Dans la partie suivante, ces composites aux propriétés d'absorption accrues dans le visible et déposés sur verre, seront comparés aux oxydes seuls pour l'abattement photocatalytique du NO et du NO₂ dans des conditions proches de celles rencontrées en conditions intérieures.

4.2 Performances photocatalytiques des OSC décorés sur verre

Les différentes poudres d'OSC décorés, Au/TiO₂ et Au/ZnO, ont été appliquées sur verre (support inerte) à masse égale (20 mg) afin d'évaluer l'influence de la décoration et de la taille des NP Au d'or obtenues sur les performances photocatalytiques pour l'abatement par photo-oxydation du NO et du NO₂. Enfin, dans un second temps les OSC décorés les plus performants obtenus par PD et par DPU ont été testés et comparés sur mortier. Pour rappel les illuminants artificiels visible et UV-A utilisés lors des essais, contiennent tous les deux une partie d'UV-A de 0,1W/m² et 1W/m² respectivement (spectres d'émission cf. 2.2.4 du chapitre II).

4.2.1 Essais photocatalytiques sur verre des OSC seuls comparés aux matériaux composites décorés

4.2.1.1 TiO₂ vs Au/TiO₂

- Abatement de NO :

Les résultats obtenus pour les oxydes Au/TiO₂ et le TiO₂ P25 COM appliqués sur verre pour l'abatement de NO et la génération de NO₂ sont illustrés en Figure IV-11.a 11.b respectivement. Une adsorption de NO de 1 % est obtenue pour tous les OSC, elle sera prise en compte dans les pourcentages de dégradation. Les évolutions des concentrations en NO, NO₂ et NO_x lors de l'exposition aux différents TiO₂ testés sous les deux illuminants artificiels sont présentés en Figure-IV 12.

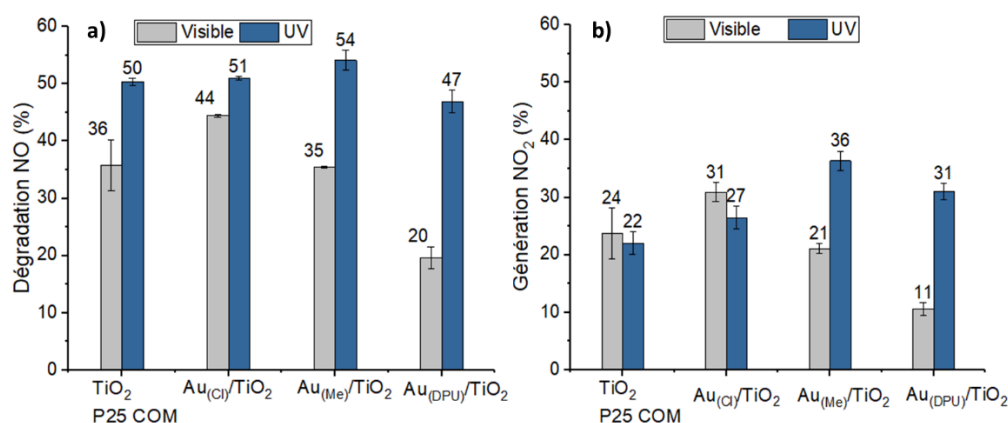


Figure IV-11. a) Résultats des essais d'abatement photocatalytique du NO (adsorptions incluses) par les divers Au/TiO₂ et le TiO₂ P25 COM et b) la génération de NO₂ associée, sous lumière artificielle visible et UV, injection de 400 ppb et support verre (moyenne de 3 essais, adsorption du NO par l'OSC incluse)

Dans nos conditions, l'oxyde Au_(Cl)/TiO₂ avec des petites (≤ 5 nm), moyennes (≤ 20 nm) et grosses (≥ 20 nm) nanoparticules d'or est le candidat le plus prometteur pour la dégradation du NO sur verre. C'est le seul photocatalyseur dont les performances sont exaltées sous irradiation visible (44% pour le Au_(Cl)/TiO₂ contre 36% pour le TiO₂ P25) pour une efficacité de dégradation similaire à celle du TiO₂ P25 sous irradiation UV (51% pour le Au_(Cl)/TiO₂ contre 50% pour le TiO₂ P25). Cependant, la génération de NO₂ est supérieure à celle du TiO₂ commercial avec des valeurs de 31% sous visible et 27% sous UV contre 24% et 22% pour le TiO₂ P25.

Une réduction de l'efficacité de dégradation du NO, synonyme d'un recouvrement de la surface par des ions NO_3^- [32,33], est observée au cours des essais (cf. Figure IV-12). Sous irradiation visible elle est de -7% pour le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ (réduction des performances de 56% à 49%, cf. Figure IV-12.b) et de -5% pour le TiO_2 P25 COM (de 53% à 48%, cf. Figure IV-12.a). Une réduction similaire de -6% sous irradiation UV est obtenue pour les deux oxydes (de 45% à 39% et de 36% à 30%, respectivement).

Le $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{TiO}_2$, qui est un mélange de petites (≤ 5 nm) et moyennes (≤ 20 nm) particules d'or, ne présente pas d'amélioration sous irradiation visible avec une dégradation du NO similaire à celle du TiO_2 P25 (35% vs 36%). Cependant, le matériau composite est légèrement plus performant sous irradiation UV-A avec 54% de dégradation contre 51% pour le TiO_2 P25. Un comportement différent quant à la génération de NO_2 est observé par rapport au $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ et au TiO_2 P25 en fonction de l'irradiation utilisée. La génération de NO_2 est similaire est obtenue sous visible (de 21% contre 24% pour le TiO_2 P25), cependant elle est plus importante sous irradiation UV (de 36% pour le $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{TiO}_2$ (cf. Figure IV-12.c) contre 22% pour le TiO_2 P25). Enfin aucune désactivation sous UV n'est observée contrairement au $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ et au TiO_2 P25. Cette forte génération de NO_2 sous irradiation UV, couplée à l'absence de réduction de l'efficacité suggère que la réaction de dégradation se fait préférentiellement par oxydation du NO en NO_2 au détriment de la réaction de minéralisation du NO en NO_3^- .

Enfin, le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$, avec des petites NP Au (≤ 5 nm), est le seul OSC décoré à présenter une baisse des performances après la décoration. Sous irradiation UV, une dégradation du NO de 47% (contre 50% pour le TiO_2 P25) est obtenue. Sous irradiation visible une diminution presque deux fois plus importante de 20% (contre 36% pour le TiO_2 P25) est retrouvée. Enfin, une très faible réduction de performances photocatalytique est observée sous UV et sous visible (cf. Figure IV-12.d). Les faibles performances obtenues sous visible et les très faibles désactivations ainsi que la forte émission de NO_2 observée sous UV, indiquent que le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$ sur verre est un excellent catalyseur pour l'oxydation du NO en NO_2 , mais qu'il s'avère moins efficace pour la réaction de minéralisation du NO en NO_3^- .

Les hypothèses envisagées sont de deux natures. D'une part, la diminution des performances du $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$ est attribuée à la plus grande proportion de phase rutilé que nous avons précédemment constaté (cf. partie 4.2.1.1) cette phase est connue pour être moins efficace que la phase anatase en photocatalyse pour l'abattement du NO [34–36]. D'autre part, le traitement thermique de cet échantillon fait baisser sa surface spécifique ($48 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $55 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le TiO_2 P25). On peut faire l'hypothèse que moins de molécules O_2 sont alors adsorbées en surface de cet échantillon et donc il est moins efficace pour la production de radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$ nécessaires pour la minéralisation de NO en NO_3^- .

D'après la littérature, la réaction de dégradation du NO par des OSC Au/ TiO_2 est favorisée par les petites particules (≤ 5 nm) par rapport aux grosses (≥ 20 nm) [10,22,37]. Par exemple, Luna *et al.* [38] se sont intéressés à l'abattement photocatalytique du NO par du TiO_2 P25 décoré à l'or à 0,5 % en masse dans un xérogel. Ils ont montré que les particules d'or d'un diamètre moyen de 13 nm étaient plus efficaces que les particules de 38 nm. Or, dans notre cas, les décorations par des petites (≤ 5 nm Au NP) comme pour le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$ et le $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{TiO}_2$ n'améliorent pas significativement la dégradation par rapport au TiO_2 seul.

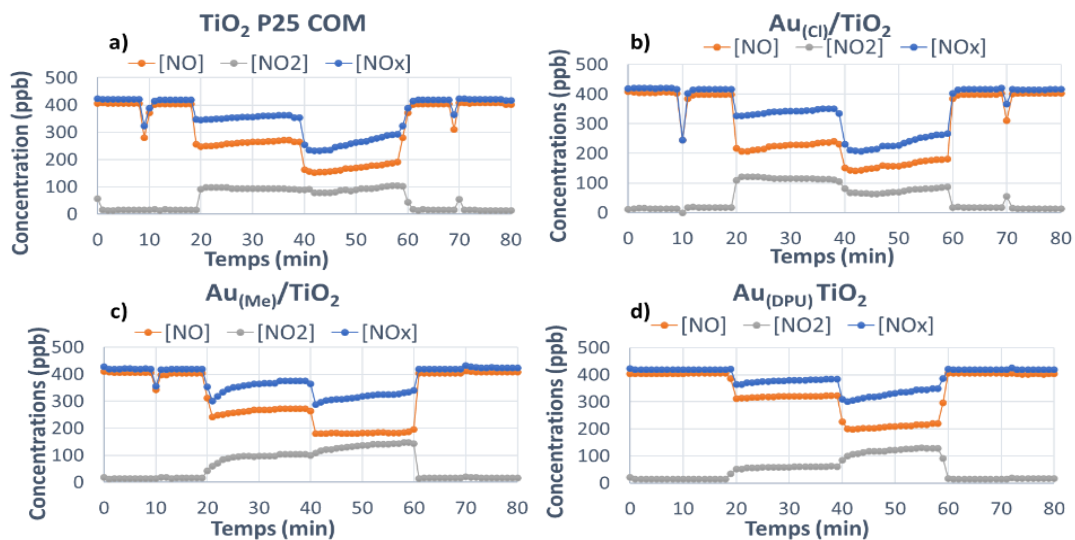


Figure V-12. Evolution des concentrations en NO, NO₂ et NO_x des OSC TiO₂ P25 seul ou décorés à l'or sous NO 400 ppb, sur verre, sous irradiation visible (20 à 40 minutes) et UV (40 à 60 minutes)

Une des raisons de cette contradiction pourrait provenir de la quantité d'or déposé (1% en masse). En effet, des études photocatalytiques en phase aqueuse ont montré une diminution des performances dépolluantes du TiO₂ P25 décoré par des NP Au d'or pour des taux d'or supérieurs à 0,5% par rapport au TiO₂ non décoré [6,27,39,40,40]. Des auteurs relèvent une diminution des performances photocatalytiques lors de la dégradation du phénol [6] et du 4-chlorophenol [39] pour une décoration d'or supérieure à 0,3% en poids.

De même, les études d'abattement photocatalytique du NO rapportent des améliorations significatives par rapport au TiO₂ seul pour des teneurs en or inférieures ou égale à 0,5% obtenus par photodéposition [27] et par DPU [20,40]. Les performances de dégradation du NO et la sélectivité de minéralisation du NO en NO₃⁻, y sont décrites comme fortement améliorées par la décoration. Les OSC avec des taux d'or supérieur à 0,5% seraient moins efficaces en raison d'une augmentation des effets de diffusion de l'irradiation à cause d'une quantité de NP Au trop élevée. Cet effet « miroir », provoque une diminution de l'irradiation UV-A reçue par le TiO₂ [6,38] et par conséquent une diminution des performances photocatalytiques. Une quantité d'or trop importante est aussi associée par certains auteurs à une augmentation des réactions de recombinaisons au sein des NP Au [38,41,42] qui agissent alors comme des centres de recombinaisons des charges photogénérées.

Dans nos conditions de test sur verre, le photocatalyseur l'échantillon Au_(Cl)/TiO₂ avec une décoration hétérogène et des particules sphériques de 19 nm ± 6 nm est le plus intéressant pour la dépollution du NO (meilleure minéralisation totale du NO en NO₃⁻). De plus, c'est le seul OSC dont le taux de dégradation sous visible est plus élevé par rapport au TiO₂ P25 COM. Les décorations avec une proportion plus importante de petites NP Au Au_(Me)/TiO₂ et Au_(DPU)/TiO₂ avec de diamètre moyens des NP Au de 10 nm ± 7 nm et de 4 nm ± 2 nm respectivement, semblent être d'excellents catalyseurs pour l'oxydation du NO en NO₂, mais sont beaucoup moins performants pour l'abattement du NO en NO₃⁻.

- Abatement de NO₂ :

Les résultats de dégradation obtenus pour les oxydes Au/TiO₂ et le TiO₂ P25 COM appliqués sur verre pour le NO₂ sont illustrés en Figure IV-13.a. Les valeurs d'adsorption diffèrent légèrement entre les OSC (après 20 minutes d'exposition dans le noir) : une adsorption de 1% est mesurée pour le TiO₂ P25 COM, de 2% pour le Au_(Cl)/TiO₂ et de 3% pour les OSC Au_(Me)/TiO₂ et Au_(DPU)/TiO₂. La présence de petites (≤ 5 nm) et moyennes (≤ 20 nm) NP Au augmente donc les propriétés d'adsorption du NO₂ par les oxydes décorés, ce qui est en accord avec la littérature [43–45]. En effet, la littérature reporte l'adsorption de NO₂ à température ambiante sur le plan de basse énergie (111) de l'or[44] ainsi que sur l'or polycristallin [45] avec des énergies d'activation de désorption de 59 kJ/mol et 71 kJ/mol à 280 K respectivement. La présence de nanoparticules d'or avec des atomes offrant des sites de basse coordination (arrêtes et sommets des NP Au d'or) favorise grandement l'adsorption du NO₂ [46]. Les différentes adsorption seront prises en compte dans les pourcentages de dégradation affichés. Les générations de NO associées à la réaction pour les différents types de NP sont présentées en Figure IV-13.b. Contrairement au TiO₂ P25 COM qui ne génère pas de NO, des faibles générations de NO sont observées sous UV (de 4 à 5%) et sous visible (de 2 à 4 %) pour les trois oxydes décorés.

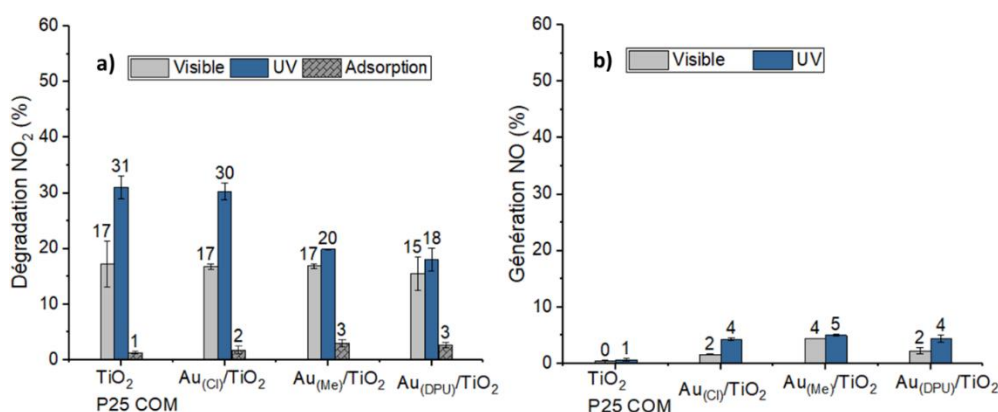


Figure IV-13. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO₂ (absorption incluses) par les divers Au/TiO₂ et le TiO₂ P25 COM et b) la génération de NO associée, sous lumière artificielle visible et UV, injection de 400 ppb et support verre (moyenne de 3 essais)

Malgré la décoration à l'or, les performances du Au_(Cl)/TiO₂ restent similaires à celles du TiO₂ P25 d'environ 30 % sous UV et de 17 % sous visible. Comme dans le cas du NO, les oxydes à plus petites particules d'or, Au_(Me)/TiO₂ et Au_(DPU)/TiO₂, se comportent différemment en fonction de l'irradiation par rapport au TiO₂ P25 et au Au_(Cl)/TiO₂. Sous irradiation visible, les pourcentages de dégradation sont similaires pour tous les OSC (environ 17%). Les performances sous irradiation UV au contraire ont été réduites presque de moitié par rapport au TiO₂ P25 COM (31 %) et des performances de 20 % et de 18% sont obtenues pour le Au_(Me)/TiO₂ et Au_(DPU)/TiO₂.

Les résultats obtenus dans nos conditions montrent que la décoration du TiO₂ P25 à 1 % en masse d'or n'améliore pas les performances de dégradation vis-à-vis du NO₂. Le manque de bibliographie sur les performances du TiO₂ décoré à l'or pour l'abattement du NO₂ rend l'interprétation difficile. Notamment pour expliquer la forte diminution des performances lors de l'utilisation de l'illuminant UV-A (1 W/m²) et son absence lors de l'utilisation de l'illuminant visible (0,1 W/m² UV-A). Le pourcentage d'or de 1% pourrait encore être un des facteurs

expliquant cette diminution. De plus, la production de NO d'environ 2 % sous visible et 4 % sous UV pour le Au_(Cl)/TiO₂ et le Au_(DPU)/TiO₂ et d'environ 5 % pour le Au_(Me)/TiO₂ sous les deux illuminants. Ne permet pas d'exclure la formation de produits secondaires de type HONO ou encore N₂O souvent retrouvés dans la littérature lors de l'abattement du NO₂ [46–48]. La formation de ces sous-produits détectés comme du NO₂ par l'analyseur en chimiluminescence pourrait expliquer la diminution des performances observées pour les décorations Au_(DPU)/TiO₂ et Au_(Me)/TiO₂. Des études supplémentaires avec des techniques de caractérisation de la phase gaz (chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC/MS)) en sortie de réacteur ou par des analyses en operando (Raman et infrarouge) permettraient de déterminer les produits secondaires formés.

4.2.1.2 ZnO vs Au/ZnO

- Abattement de NO :

Les résultats d'abattement obtenus pour les oxydes Au/ZnO et le ZnO COM appliqués sur verre sous NO sont présentés en Figure IV-14.a et les générations de NO₂ associées en Figure IV-14.b. L'évolution des concentrations en NO, NO₂ et NO_x de tous les ZnO testés sont présentés en Figure IV-15. Une adsorption de 1 % en NO est observée pour tous les OSC, elle est incluse dans le pourcentage de dégradation.

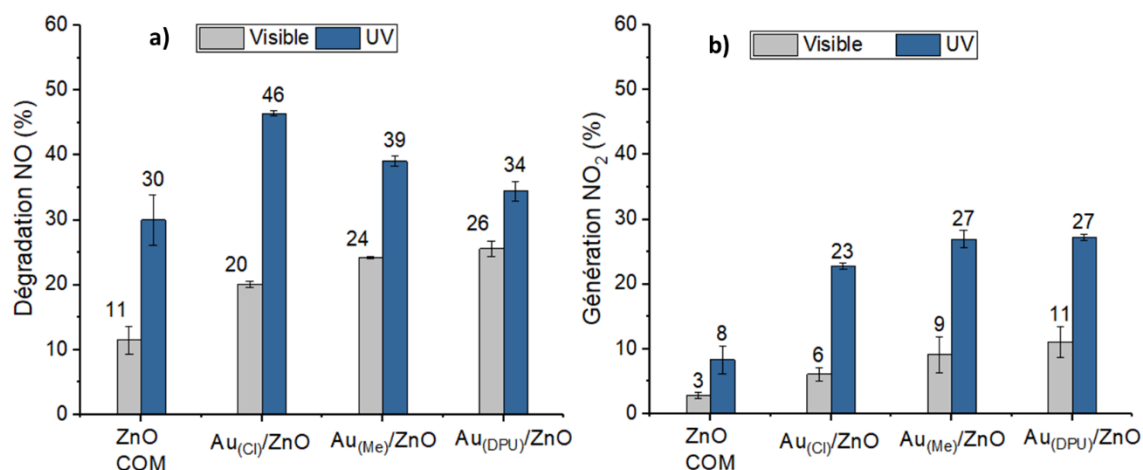


Figure IV-14.a) Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO (adsorption incluses) par les divers Au/ZnO et le ZnO COM et b) la génération de NO₂ associée, injection de 400 ppb sur support verre (moyenne de 3 essais)

Des performances d'abattement plus élevées sont mesurés pour tous les oxydes décorés par rapport au ZnO COM, avec une augmentation allant jusqu'à 50% sous UV et supérieure ou égale à 100% sous visible. L'augmentation des performances des Au/ZnO varie en fonction de la technique de décoration et de l'illuminant utiliser. Sous visible, le Au_(Cl)/ZnO est l'oxyde qui génère le moins de NO₂ (6%) mais il est aussi l'oxyde le moins efficace pour la dégradation du NO avec une valeur de 20%. Il est suivi par le Au_(Me)/ZnO avec 9% de génération pour une dégradation de 24%. Enfin, le Au_(DPU)/ZnO avec 11% de génération de NO₂ est aussi l'OSC décoré le plus actif sous visible avec une dégradation de 26%. A titre comparatif, des valeurs de 3% de génération pour 11% de dégradation sont retrouvées pour le ZnO COM. Sous UV, le Au_(Me)/ZnO et le Au_(DPU)/ZnO sont les oxydes les plus émissifs en NO₂ avec une même valeur de 27% contre des dégradations de 39% et 34%, respectivement.

Contrairement à l'évolution sous visible, sous irradiation UV-A le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ est devenu l'oxyde le plus actif pour la dégradation du NO avec une valeur de 46%. Et il est le matériau composite le moins émissif en NO_2 avec une valeur de 23%. Une émission NO_2 de 8% pour une dégradation de NO de 30% sont retrouvées pour le ZnO COM. Toujours sous UV, le $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO}$ et le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ sont les oxydes les plus émissifs en NO_2 avec une même valeur de 27% pour les deux contre des dégradations de 39% et 34%, respectivement.

Une réduction de l'activité photocatalytique plus marquée est observée pour les trois Au/ZnO (cf. Figure IV-15) par rapport au ZnO seul. Cette réduction des performances pendant les 20 minutes d'irradiation UV est très rapide du fait de la faible quantité d'OSC utilisée (20 mg) et de la faible surface spécifique des oxydes ($< 15 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette réduction de l'efficacité est associée à une minéralisation du NO en NO_3^- et du NO_2 adsorbé par blocage des sites catalytiques.

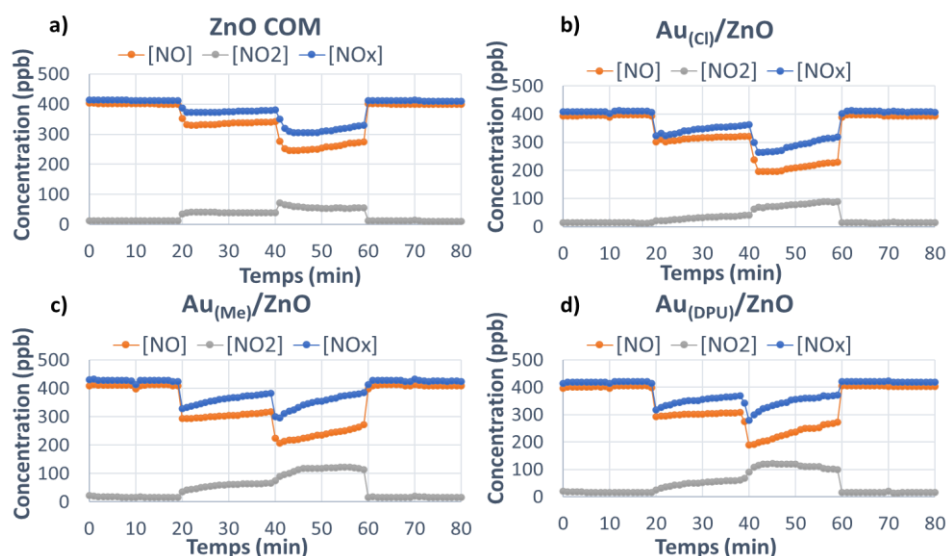


Figure IV-15. Evolution des concentrations en NO, NO_2 et NO_x des OSC ZnO seul ou décorés à l'or sous NO 400 ppb, sur verre, sous irradiation visible (20 à 40 minutes) et UV (40 à 60 minutes)

Le ZnO COM (cf. Figure IV-15.a) affiche une perte d'efficacité de -6% (avec une réduction de son efficacité de 37% à 31% après 20 minutes). Une perte de -20% est observée pour le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ (passant de 52% à 32%, cf. Figure IV-15.d) et de -12% pour le $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO}$ (passant de 48% à 36%, cf. Figure IV-15.c). Le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ est l'OSC décoré présentant le moins de perte avec -8% (passant de 50% à 42%, cf. Figure IV-15.b) similaire à celle obtenue pour le ZnO seul. Les diminutions des performances expliquent en partie les pourcentages de dégradation plus faibles obtenus sous UV pour le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ (34%) et pour le $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO}$ (39%). Les pourcentages de dégradation correspondent à la moyenne des performances enregistrées pendant les 20 minutes d'essai. La réduction des performances observée exerce donc une influence sur les valeurs de pourcentages présentés.

D'autre part, le blocage des sites par les espèces NO_3^- provoque une diminution des radicaux disponibles en surface des photocatalyseurs et augmente la distance entre les radicaux et les espèces polluantes. Ce qui pourrait également expliquer la génération de plus importante NO_2 pour les espèces qui présentent le plus de perte d'efficacité $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ et $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO}$.

Les résultats obtenus pour les matériaux Au/ZnO montrent une forte amélioration des performances de dégradation photocatalytique du NO sous UV et sous visible par rapport au ZnO COM. La forte réduction des performances sous UV pour les Au/ZnO indique aussi une augmentation de la réaction de minéralisation du NO en NO_3^- par rapport au ZnO COM. En s'appuyant sur cette réduction sous UV et les performances photocatalytiques obtenues sous les deux illuminants. Les différents photocatalyseurs Au/ZnO peuvent être classés selon leur efficacité d'abattement du NO tel que : $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO} > \text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO} > \text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$.

L'absence de publications à ce jour sur l'utilisation des matériaux Au/ZnO pour la dégradation photocatalytique du NO rend cependant l'interprétation des résultats difficile, mais souligne tout de même l'originalité de ce travail. En extrapolant les résultats obtenus pour les OSC Au/ZnO avec la littérature retrouvée sur les matériau composites Au/TiO₂ pour l'abattement du NO. Les petites NP Au ($\leq 5\text{nm}$) supportées sur TiO₂ sont décrites comme plus actives que les grosses ($\geq 20\text{nm}$) pour la dégradation du NO [10,22,37]. De plus, en se basant sur les études du composite Au/ZnO utilisé pour la catalyse hétérogène, une fois encore, les nanoparticules d'or les plus petites ($< 10\text{ nm}$) y sont décrites comme les plus efficaces pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone CO en CO₂ à température ambiante [18,51]. Ces particules plus petites permettent une mobilité, une adsorption et une dissociation plus aisée des molécules d'oxygène à leur surface et une facile oxydation du CO [20]. La présence d'un plus grand nombre d'atomes d'or de basse coordinence (arêtes, sommets) exalte l'adsorption des polluants et de l'oxygène et par conséquent la réactivité. Ces observations attribuent donc aux décorations par des petites NP Au avec une grande proportion par grain des propriétés d'oxydation accrues. Et elles confirment de ce fait nos résultats et le classement énoncé précédemment pour lequel les matériaux $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ et $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO}$ possèdent les performances de dégradation du NO les plus élevés.

Toutefois pour des applications photocatalytiques destinées à améliorer la qualité de l'air, l'objectif principal est d'obtenir un photocatalyseur avec un rendement de dégradation du NO le plus élevé possible tout en évitant au maximum la génération de NO₂ plus dangereux encore que le NO [50]. En prenant en compte cette fois la génération de NO₂ associée et l'abattement du NO pour les deux illuminants, le classement s'inverse. Le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ devient alors le photocatalyseur le plus intéressant sur verre suivi du $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO}$ et enfin du $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ (tous les deux très émissifs en NO₂ lors de l'abattement du NO).

Les résultats obtenus sur verre semblent donc montrer qu'une amélioration des propriétés oxydantes par des petites et moyennes NP Au n'est pas forcément la meilleure solution pour obtenir un photocatalyseur destiner à l'assainissement du NO dans l'air. Et qu'une décoration hétérogène avec un nombre important de grosses NP Au et avec une densité de nanoparticules moins élevée permet d'obtenir un matériau composite Au/ZnO avec de bonnes performances d'abattement supérieur au ZnO seul, qui se désactive moins rapidement dans le temps et qui permet d'émettre moins de NO₂ lors de la réaction. Cette observation montre donc que la taille des particules d'or bien qu'importante car influençant la réactivité vis-à-vis du NO n'est pas le seul paramètre à prendre en compte afin d'obtenir un photocatalyseur intéressant pour la dépollution du NO dans l'air.

- Abatement de NO₂ :

Les résultats obtenus pour les oxydes Au/ZnO et le ZnO COM appliqués sur verre sous NO₂ sont présentés en Figure IV-16.a. Comme pour le TiO₂, les valeurs d'adsorption de NO₂ diffèrent entre les différents matériaux nano-composite (après 20 minutes d'exposition dans le noir). Une adsorption de 1% est mesurée pour le ZnO COM, 2% pour le Au_(Cl)/ZnO et pour le Au_(Me)/ZnO, et 3% pour le Au_(DPU)/ZnO. Les différentes adsorption seront prises en compte dans les pourcentages de dégradation affichés. Lors des essais, une légère émission de NO est observée pour les Au/ZnO illustrée en Figure IV-16.b.

Contrairement aux essais sous NO, lors de la dégradation du sous NO₂ sous irradiation UV-A le Au_(DPU)/ZnO et le Au_(Me)/ZnO possèdent cette fois des performances moins élevées par rapport au ZnO COM. Des valeurs de 16% et 19% sont obtenues pour le Au_(Me)/ZnO et le Au_(DPU)/ZnO, respectivement, contre 21% pour le ZnO COM. Le Au_(Cl)/ZnO est le seul matériau composite dont les performances augmentent légèrement avec une valeur de 25% de dégradation du NO₂. Sous irradiation visible au contraire, des performances remarquablement plus élevées sont obtenues pour tous les Au/ZnO par rapport au ZnO COM. Les valeurs obtenus pour tous les Au/ZnO sont similaires pour les deux illuminants UV et visible contrairement au ZnO COM qui présente des performances deux fois plus élevées sous UV que sous visible. Le Au_(Cl)/ZnO est l'oxyde le plus performant avec une dégradation de 26% suivi du Au_(DPU)/ZnO et du Au_(Me)/ZnO avec des abattements proches de 19% et 18%, contre 11% pour le ZnO COM.

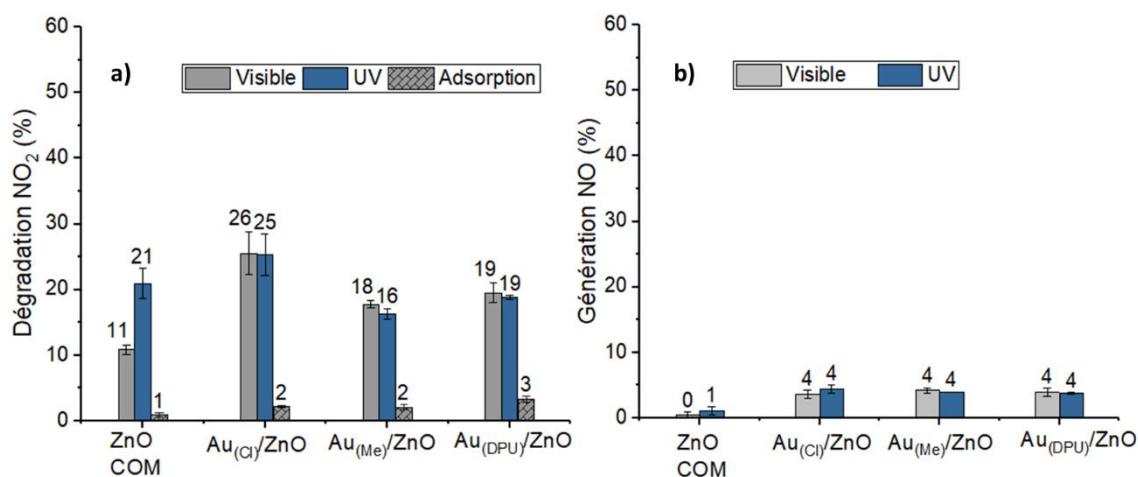


Figure IV-16. a) Résultats des essais d'abatement photocatalytique du NO₂ (absorption incluses) par les divers Au/ZnO et le ZnO COM et b) la génération de NO associée, injection de 400 ppb sur support verre (moyenne de 3 essais, adsorptions incluses)

La formation de l'hétérojonction Au-ZnO semble donc favoriser grandement l'activité des OSC Au/ZnO par rapport au ZnO COM les rendant tout aussi actifs sous 1 W/m² d'UV-A que sous 0,1 W/m² d'UV-A (cas de l'illuminant visible). Néanmoins les performances restent similaires avec l'augmentation de l'intensité. Une génération de NO de 4% pour les OSC Au/ZnO est observée comme précédemment pour les OSC Au/TiO₂ (cf. Figure IV-16.b). La formation de produits secondaires HONO et N₂O lors de la dégradation du NO₂ ne peut donc pas être exclue et des études complémentaires sont nécessaires afin de s'assurer de la minéralisation totale du NO₂ et de la nature et la proportion de produits secondaires formés.

Comme pour les OSC Au/TiO₂, aucune étude bibliographique antérieure portant sur la dégradation photocatalytique du NO₂ par Au/ZnO et ZnO n'a été trouvée. La diminution des performances pour les Au_(DPU)/ZnO et Au_(Me)/ZnO sous l'illuminant UV doit répondre à un mécanisme complexe. Des études supplémentaires basées sur des techniques de caractérisation de la phase gaz ainsi que de la surface des OSC devraient permettre de mieux comprendre ces phénomènes. Toutefois les résultats obtenus sont prometteurs, les taux de dégradations obtenus pour les Au/ZnO étant élevés et proches pour les deux illuminants. La décoration permet d'obtenir des performances analogues pour 0,1 W/m² UV-A avec la contribution de la gamme spectrale du visible, similaires à celles obtenues sous 1 W/m² d'UV-A seuls. Ceci est encourageant compte tenu que dans des conditions d'intérieur l'irradiation UV-A se doit d'être faible. D'après les résultats obtenus sur verre pour l'abatement du NO et du NO₂, le composite Au/ZnO avec une décoration hétérogène composée de petites (≤ 5 nm), moyennes (≤ 20 nm) et grosses (≥ 20 nm) particules d'or avec une faible proportion de NP Au par grain est le candidat le plus prometteur pour assainir l'air des NO_x, contrairement à ce qu'on pourrait s'attendre en se référant à la littérature.

Afin d'évaluer la contribution de l'effet plasmon de surface (LSPR) et l'effet de séparation des charges sur les performances photocatalytiques de matériaux composites, ainsi que pour essayer d'expliquer les bons résultats obtenus sous irradiation visible lors de l'abatement du NO₂ par les Au/ZnO. Des essais avec une irradiation purement visible (utilisation d'un filtre UV) et avec une irradiation purement composé d'UV-A à différentes intensités (0,1 ; 0,5 et 1 W/m²) ont été réalisés et sont présentés dans le paragraphe suivant.

4.2.2 Contribution de l'effet de séparation de charges et de l'effet résonance plasmon sur l'activité photocatalytique

Tout d'abord, les abattements de polluants élevés (> 10%) mesurés sous irradiation visible pour les oxydes commerciaux TiO₂ et ZnO ont été attribués à l'activation de l'effet photocatalytique par la petite fraction d'UV-A (365 nm, 0,1 W/m² cf. 2.2.4) émise par le tube fluorescent visible utilisé. Pour le démontrer des essais d'abatement ont été réalisés avec le tube fluorescent équipé d'un filtre UV-400 (spectre d'émission avec l'élimination du pic à 365 nm présenté en 2.3.2.3 du chapitre II). Des essais avec deux bulbes LED-Visible (6 W/m² de 400 nm à 800 nm) ne présentant aucune contribution dans l'UV-A ont aussi été réalisés (cf. partie 2.2.4.2 du chapitre II).

Les réponses obtenues pour les oxydes ZnO et TiO₂ sur verre sous NO sont présentés en Figure IV-17.a et b. Des essais supplémentaires avec le tube fluorescent UV-A (UV-A pur) et une intensité de 0,1 W/m² ont été réalisés sous NO (cf. Figure IV-19.a et c) et sous NO₂ (cf. Figure 20.a et c). L'ensemble des résultats sont présentés dans le Tableau IV-2. Pour les deux illuminants, LED-Visible et Visible + filtre, aucune activité photocatalytique n'est observée lorsque l'irradiation appliquée ne contient pas d'UV-A (< 400 nm). Les mêmes essais ont été réalisés sous NO₂ (cf. Annexe IV-Figure 4) et les mêmes observations ont été constatées. De plus, les abattements obtenus sous 0,1 W/m² d'UV-A sont similaires à ceux obtenus sous irradiation visible sans filtre, à savoir 11% sous NO (contre 12% sous visible) et 13% sous NO₂ (11%) pour le ZnO, et pour le TiO₂ 34% (36%) sous NO et 29% (31%) sous NO₂. Ces essais confirment donc que l'irradiation sous UV-A est bien responsable des activités photocatalytiques obtenues pour les OSC commerciaux non décorés.

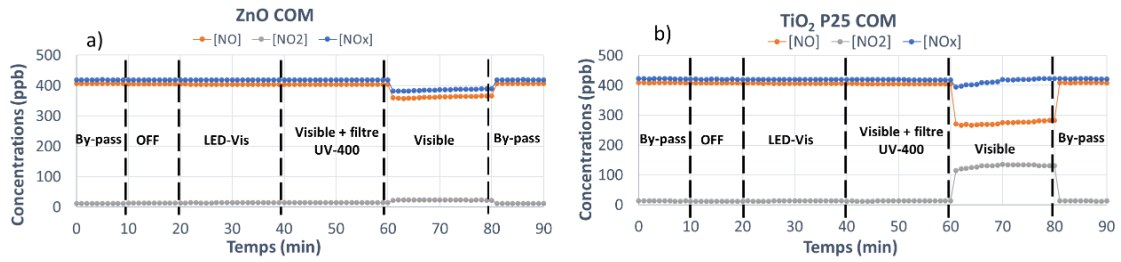


Figure IV-17. Essais photocatalytiques sous NO sur support en verre. a) ZnO COM et b) TiO₂ P25 COM sous irradiation LED-Visible, Visible + Filtre et Visible (sans filtre)

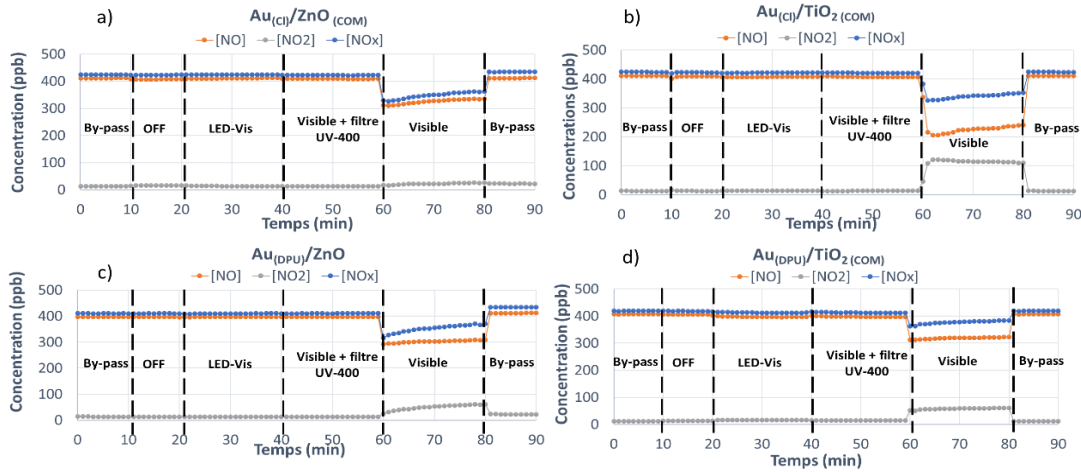


Figure IV-18. Essais photocatalytiques sous NO sur support en verre. a) Au_(Cl)/ZnO, b) Au_(Cl)/TiO₂, c) Au_(DPU)/ZnO et d) Au_(DPU)/TiO₂ sous irradiation LED-Visible, Visible + Filtre et Visible (sans filtre)

Tableau IV-2. Pourcentages de dégradation photocatalytique du NO et NO₂ sur verre par les oxydes ZnO, Au/ZnO, TiO₂ et Au/TiO₂ sous irradiation purement visible et en présence d'une faible irradiation UV-A

	Essais avec le filtre UV-400		Sans filtre UV (0,1 W/m ² UV-A)		LED-Visible		UV-A à 0,1 W/m ²	
	NO	NO ₂	NO	NO ₂	NO	NO ₂	NO	NO ₂
ZnO COM	0 %	0 %	12 %	11 %	0 %	0 %	11 %	13 %
Au _(Cl) /ZnO	<1 %	<1 %	20 %	26 %	0 %	< 1 %	19 %	24 %
Au _(DPU) /ZnO	0 %	2 %	26%	20 %	0 %	1,5 %	22 %	19 %
TiO ₂ P25 COM	0 %	0 %	36 %	17 %	0 %	0 %	34 %	16 %
Au _(Cl) /TiO ₂	<1 %	1 %	44 %	17 %	0 %	< 1 %	42 %	18 %
Au _(DPU) /TiO ₂	2 %	5 %	20 %	15 %	2,5 %	4 %	18 %	13 %

Les mêmes essais sous NO sur des supports en verre ont été réalisés pour les matériaux composites obtenus par PD ($\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ et $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$) et ceux obtenus par DPU ($\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ et $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$). Les résultats sont présentés en Figure IV-18, les essais réalisés sous NO_2 sont présentés en Annexe IV-Figure 5. Les pourcentages de dégradation du NO et du NO_2 sous visible avec et sans le filtre, et sous irradiation LED-Visible sont donnés dans le Tableau IV-2.

Comme pour les oxydes seuls, lorsque l'irradiation ne contient aucune contribution UV-A sous NO et NO_2 les matériaux composites $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$, $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ ne présentent aucune activité photocatalytique ($\leq 1\%$, cf. Tableau IV-2) et les mêmes abattements que lors des essais sous visible (sans filtre) sont retrouvés sous $0,1 \text{ W/m}^2$ d'UV-A pur. Ce qui confirme encore l'activation de l'effet photocatalytique par les $0,1 \text{ W/m}^2$ présent dans le fluorescent visible utilisé.

Les matériaux composites $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ et $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$ sont les seuls à présenter des activités en absence d'une contribution UV-A. Les valeurs obtenues sont néanmoins très faibles. Pour le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ des activités de 2% et de 1,5% sont retrouvés sous NO_2 avec le Visible +filtre et les LED-visibles respectivement. Pour le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$ des activités de 2% et 2,5% sont retrouvées sous NO avec le Visible +filtre et les LED-visibles et de 5% et 4% sous NO_2 respectivement. De plus les performances de ces matériaux présentent une très légère diminution des performances (quelques %) sous UV-A pur à $0,1 \text{ W/m}^2$ (cf. Tableau IV-2) en comparaison avec les résultats obtenus sous visible sans filtre. Ce qui indique une contribution de l'effet LSPR (bien que très légère) aux performances photocatalytiques totales de ces matériaux composites, et que les matériaux sont actifs sous visible.

La littérature décrit [17,20,31,38,52] des activités photocatalytiques élevées sous visible pur avec des matériaux composites décorés à l'or contrairement à nos résultats. Cependant ces résultats sont obtenus avec des intensités d'irradiation visible (de 400 à 800 nm) très élevées supérieures à 20 W/m^2 [20,31,38] (soit $> 2 \text{ mW/cm}^2$), voire supérieures à 100 W/m^2 [17,40]. La faible intensité de l'irradiation visible utilisée dans notre cas de 6 W/m^2 (soit $0,6 \text{ mW/cm}^2$ de 400 nm à 800 nm) permet donc d'expliquer le manque d'activité observé pour les OSC décorés par PD et la très faible activité retrouvée pour ceux décorés par DPU. L'activité mesurée pour ces derniers peut s'expliquer par la différence de taille des nanoparticules d'or.

En effet, Murkherjee et al. [53] ont étudié la dissociation de l'hydrogène par un photocatalyseur Au/TiO_2 à base de TiO_2 P25 décorés par dépôt précipitation. Ils ont montré que l'effet de résonance plasmon dépend fortement de la taille des particules d'or ainsi que de l'intensité lumineuse appliquée. Le taux de dissociation de H_2 sur l'oxyde Au/TiO_2 (dont l'intensité lumineuse du laser utilisé est de $2,4 \text{ W/cm}^2$ entre 400 nm à 800 nm) est diminué de moitié lorsque la taille des NP Au augmente de 8 nm à 16 nm et devient négligeable pour des particules de 21 nm [53]. L'équipe a également démontré que le taux de dissociation plasmonique augmente de manière linéaire avec l'augmentation de l'intensité du laser de $0,25 \text{ W/cm}^2$ à $2,4 \text{ W/cm}^2$ [53]. D'autre part, les électrons générés par l'effet LSPR à faible durée de vie (entre 100 et 500 femtosecondes [54]), et générés en profondeur des NP Au d'or, doivent migrer à la surface pour réagir avec les espèces adsorbées afin de former les radicaux $\text{HO}\cdot$ et $\text{O}_2\cdot^-$. Le parcours moyen des charges photogénérées vers la surface augmente donc avec la taille des NP Au et défavorise donc fortement la réactivité pour les grosses NP Au. Ce qui explique la présence

d'une activité pour les OSC décorés par DPU avec des petites particules (<5 nm) par rapport à ceux décorés par PD avec une proportion importante de grosses NP Au.

Afin d'étudier l'effet de séparation de charges, et les bons les bons résultats obtenus sous irradiation visible lors de l'abatement du NO₂ par les Au/ZnO. Des essais photocatalytiques ont été réalisés sous UV-A pur en faisant varier l'intensité du tube fluorescent UV-A de 0,1 ; 0,5 et 1 W/m². Les essais sous NO sur verre sont présentés en Figure IV-19.

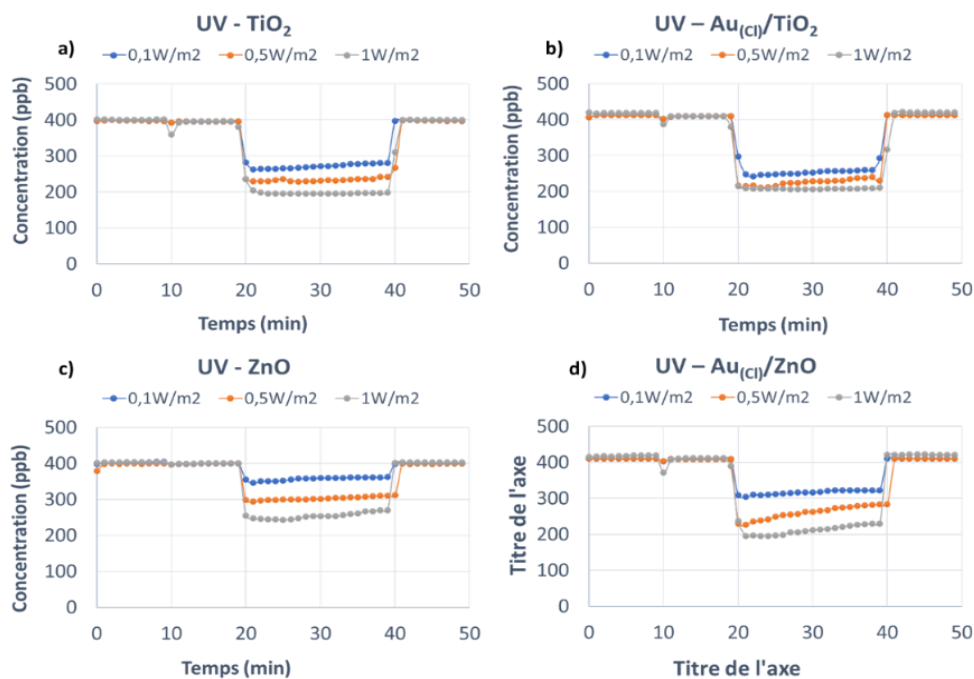


Figure IV-19. Evolution de la concentration en NO (400 ppb) en fonction de l'intensité en UV-A (0,1 ; 0,5 ; 1 W/m²) pour a) TiO₂ P25 COM, b) Au_(Cl)/TiO₂, c) ZnO COM et d) Au_(Cl)/ZnO, sur verre

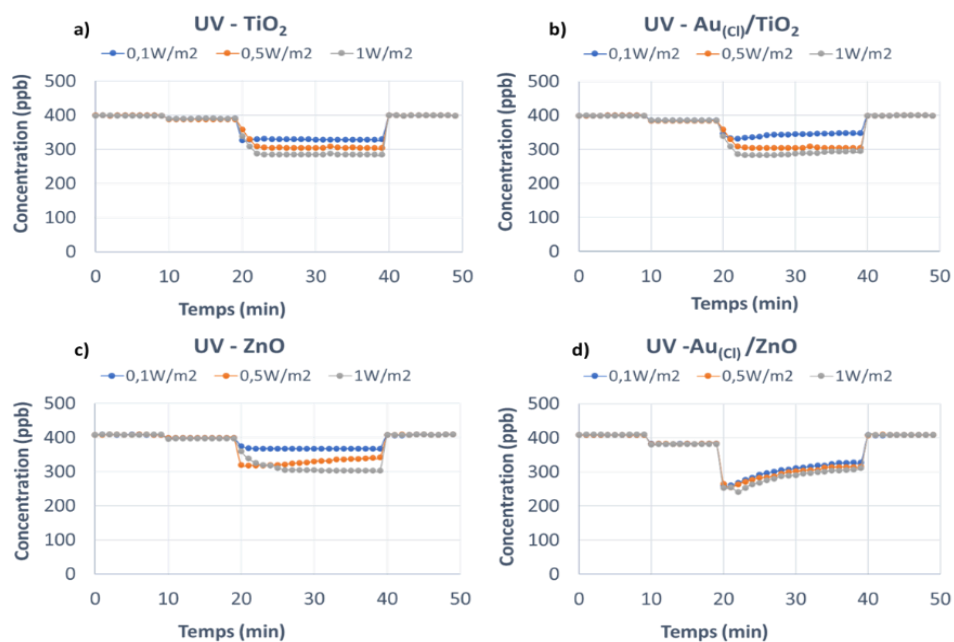


Figure IV-20. Evolution de la concentration en NO₂ (400 ppb) en fonction de l'intensité en UV-A (0,1 ; 0,5 ; 1 W/m²) pour a) TiO₂ P25 COM, b) Au_(Cl)/TiO₂, c) ZnO COM et d) Au_(Cl)/ZnO, sur verre

Les résultats obtenus montrent une évolution croissante des activités de dégradation du NO avec l'augmentation des intensités UV-A pour tous les OSC, et suggèrent donc une dépendance de la réaction photocatalytique vis-à-vis de l'intensité UV-A appliquée. La décoration permet d'améliorer légèrement les performances du matériaux composites $Au_{(Cl)}/TiO_2$ pour les faibles intensités ($0,1 W/m^2$ et $0,5 W/m^2$) par rapport au TiO_2 . L'irradiation à $1 W/m^2$ conduit aux mêmes performances pour l'OSC TiO_2 avec et sans décoration Au. La décoration du TiO_2 semble donc être utile pour des irradiations UV-A inférieures à $1 W/m^2$. Pour le matériaux composite $Au_{(Cl)}/ZnO$ on observe une amélioration des performances pour toutes les intensités d'irradiation. Ces améliorations peuvent être attribuées ici à une meilleure génération de charges induites par la décoration. La séparation des charges par la formation de la jonction Au-ZnO et le transfert qui en découle permet donc une diminution des réactions de recombinaisons et exalte les propriétés photocatalytiques pour les faibles intensités UV-A.

Les essais sous NO_2 (Figure IV-20) montrent une évolution similaire pour les OSC TiO_2 avec une augmentation des performances lorsque l'intensité lumineuse augmente et suggèrent donc à nouveau une dépendance de la réaction photocatalytique vis-à-vis de l'intensité UV-A appliquée. Cependant aucune amélioration notable induite par la décoration n'est remarquée.

Pour les OSC ZnO, au contraire, on observe une différence de comportement remarquable. Les performances photocatalytiques sont toutes améliorées par la présence d'or quelle que soit l'intensité d'irradiation UV employée, ce qui suggèrent que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de l'intensité UV-A appliquée contrairement au ZnO seul qui semble en dépendre. La séparation de charge engendrée par la décoration $Au_{(Cl)}/ZnO$ permet donc de générer un taux de radicaux $HO\bullet$ maximum dès $0,1 W/m^2$ qui n'augmente pas avec l'accroissement de l'intensité UV-A utilisée. Ce comportement est également retrouvé pour les deux autres oxydes ZnO décorés, $Au_{(Me)}/ZnO$ et $Au_{(DPU)}/ZnO$ (non montrés ici). Il est observable sur les résultats obtenus sous irradiation visible sur verre lors de l'abattement du NO_2 pour les différents Au/ZnO (4.2.1.2, cf. Figure IV-16.a) pour lesquels des abattements similaires sont retrouvés avec nos illuminants visible ($0,1 W/m^2$) et UV-A ($1 W/m^2$). Les résultats obtenus illustrent le rôle clé que joue la séparation de charges induite par la décoration pour l'abattement photocatalytique du NO_2 .

4.2.3 Etude comparative des performances de Au/TiO₂ et Au/ZnO pour la dépollution photocatalytique du NO et du NO₂

4.2.3.1 Abattement du NO

Les résultats obtenus sur verre pour l'abattement de NO pour tous les OSC de notre étude sont regroupés sur la Figure IV-21 ainsi que les sélectivités NO_3^- de chacun de ces oxydes. La sélectivité NO_3^- (définie au chapitre II, partie 2.2.1) correspond au rapport de l'abattement des NOx ($NO + NO_2$) sur la valeur de dégradation du NO. Cette valeur de sélectivité caractérise les performances des différents photocatalyseurs pour l'abattement du NO en NO_3^- tout en prenant en compte les générations de NO_2 lors de la dégradation et permet de classés les photocatalyseurs en fonction de leur efficacité pour assainir l'air des NOx en présence de NO.

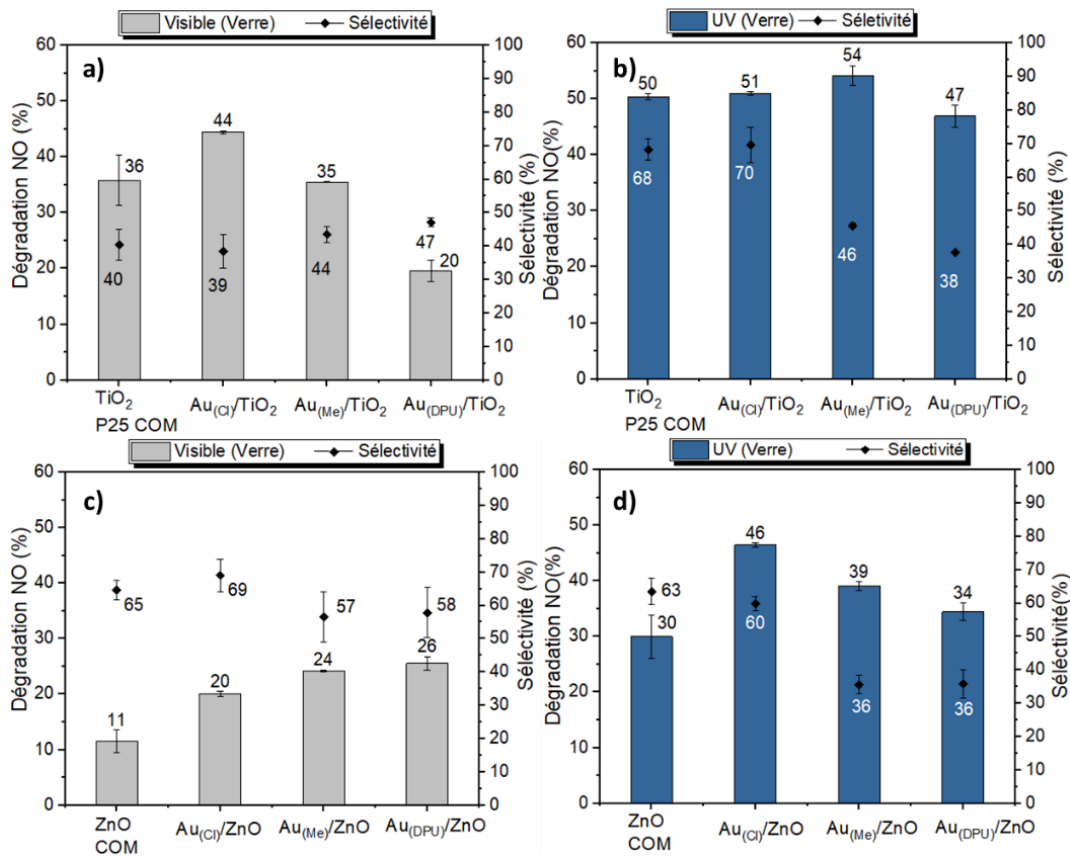


Figure IV-21. Valeurs d'abattement et de sélectivité obtenues pour les essais sous NO (injection de 400 ppb, adsorption incluses) sur verre pour les OSC TiO₂ et ZnO seuls et décorés testés avec a) les OSC TiO₂ sous visible, b) les OSC TiO₂ sous UV, c) les OSC ZnO sous visible et d) les OSC ZnO sous UV

L'étude des sélectivités des OSC TiO₂ sous visible et UV (cf. Figure IV-21.a et b) permet de confirmer les observations réalisées précédemment en 4.2.1.1. A savoir, parmi les différents matériaux composites Au/TiO₂, la décoration hétérogène Au_(Cl)/TiO₂ est la plus intéressante et offre les meilleurs pourcentages de dégradation du NO ainsi que les émissions en NO₂ les moins importantes, ce qui se traduit donc par de meilleures sélectivités NO₃⁻. Les faibles sélectivités retrouvées pour le Au_(Me)/TiO₂ et le Au_(DPU)/TiO₂ (de 46% et 38% respectivement) soulignent une dégradation préférentielle du NO en NO₂ pour ces matériaux plutôt qu'une minéralisation sous forme de NO₃⁻ contrairement au Au_(Cl)/TiO₂ et au TiO₂ (sélectivités de 68% et 70%) qui sont capables de dégrader tout autant de NO sans émettre autant de NO₂. Ces résultats montrent le faible intérêt que représente donc la décoration à 1% en masse d'or pour augmenter de manière significative les performances photocatalytiques et les sélectivités NO₃⁻ du TiO₂ sur verre pour abattre le NO.

L'étude des performances photocatalytiques et des sélectivités des OSC Au/ZnO sous visible (cf. Figure IV-21.c) montrent une amélioration significative des performances pour tous les OSC ZnO décorés. Comme vu précédemment lors des essais avec le filtre, une contribution de l'effet LSPR est détectée pour les matériaux composites avec des petites NP Au. Il peut en partie expliquer l'augmentation de l'efficacité sous irradiation visible observée pour le Au_(Me)/ZnO et Au_(DPU)/ZnO par rapport au Au_(Cl)/ZnO.

Cependant, les sélectivités retrouvées sous visible environ 10% plus faibles que pour la décoration hétérogène $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$, montrent que malgré l'amélioration des performances de dégradation du NO sous irradiation visible (de 4% pour le $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO}$ et 6% pour le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ par rapport au $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$), cette augmentation de la dégradation peut être davantage attribuée à une oxydation du NO en NO_2 plutôt qu'à une minéralisation sous forme de NO_3^- .

Sous UV (cf. Figure IV-21.d) l'activité des Au/ZnO est aussi exaltée par rapport au ZnO, même si les pourcentages obtenus (moyenne des 20 minutes de l'essai) sont plus faibles pour les OSC $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO}$ et $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ en raison de la réduction des performances décrite précédemment (cf. 4.2.1.2). Les sélectivités observées sont tout de même quasiment deux fois moins élevées pour le $\text{Au}_{(\text{Me})}/\text{ZnO}$ et $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ (36% pour les deux contre 60% pour le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ et 63% pour le ZnO) ce qui sous-entend encore une dégradation préférentielle du NO en NO_2 plutôt qu'une minéralisation sous forme de NO_3^- pour les deux photocatalyseurs. Et indique que les Au/ZnO avec des petites particules et une grande proportion par grain sur verre sont d'excellents catalyseurs pour l'oxydation du NO en NO_2 , mais sont beaucoup moins performants pour l'abattement du NO en NO_3^- .

En comparant les Au/ZnO aux Au/TiO_2 , sous irradiation visible ($0,1 \text{ W/m}^2$ UV-A) des sélectivités plus élevées entre 58% et 69% pour les OSC Au/ZnO contre 39 à 47% pour les Au/TiO_2 ont été retrouvées. Malgré des dégradation du NO moins élevées pour les OSC Au/ZnO (de 26% à 20% contre 44% à 20% pour les Au/TiO_2) des sélectivités NO_3^- quasiment deux fois plus importantes sont retrouvés pour les OSC Au/ZnO. Ce qui suggère une dégradation du NO élevée pour les OSC Au/TiO_2 attribuée à une oxydation du NO en NO_2 plutôt qu'à une minéralisation sous forme de NO_3^- . Et indique que les photocatalyseurs Au/ZnO sont plus intéressants pour abattre le NO tout en émettant moins de NO_2 dans des conditions d'intérieur à faible intensité UV-A ($0,1 \text{ W/m}^2$). Un des éléments pouvant expliquer les émissions moins importantes en NO_2 provient des fortes propriétés d'adsorption du ZnO pour ce gaz [55,56]. Le ZnO est d'ailleurs souvent employé comme couche sensible pour le développement de capteurs de gaz pour la détection du NO_2 [57–61].

Au contraire, sous UV, la comparaison indique que le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ est plus intéressant que le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ avec un abattement du NO (51% contre 46%) et une sélectivité (70% contre 60% respectivement) plus élevés. Ce qui sous-entend que malgré l'amélioration des performances du ZnO par la décoration (ce qui n'est pas le cas pour le TiO_2), lorsque des intensités UV-A élevées sont utilisées (1 W/m^2) le TiO_2 et le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ sur verre sont les photocatalyseurs les plus intéressants pour minéraliser le NO.

4.2.3.2 Abattement du NO_2

La comparaison des résultats obtenus pour les OSC Au/TiO_2 et Au/ZnO sous NO_2 sont présentés en Figure IV-22. Comme précédemment lorsque l'intensité UV-A est élevée (1 W/m^2 , lampe UV-A) le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ et le TiO_2 sont les oxydes avec les meilleurs taux de dégradation (environ 30% contre 26% pour le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$). Sous irradiation visible ($0,1 \text{ W/m}^2$ d'UV-A), le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ est environ 10% plus performant pour abattre le NO_2 que le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ et le TiO_2 . De plus, les performances similaires obtenues sous les deux irradiations suggèrent que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de l'intensité UV-A appliquée pour les matériaux

Au/ZnO contrairement au ZnO seul qui en dépend. Et démontre l'intérêt de décorer le ZnO à 1% en masse pour assainir l'air du NO₂ par photocatalyse contrairement au TiO₂.

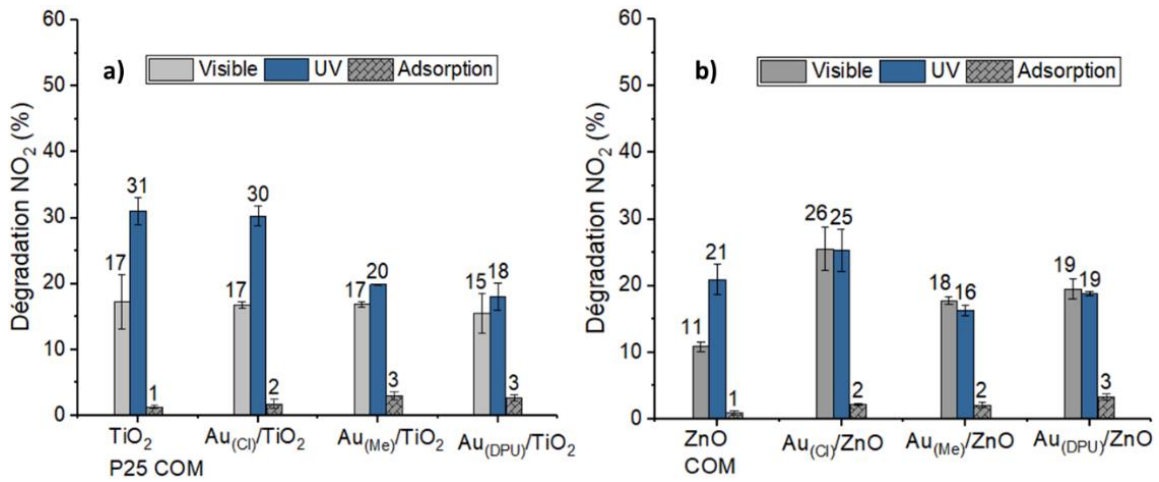


Figure IV-22. Comparaison des valeurs d'abattement du NO₂ 400 ppb (adsorption incluses) sur verre pour a) le TiO₂ P25 COM et les OSC TiO₂ décorés et b) le ZnO COM et les OSC ZnO décorés

Nous avons dans la partie suivante testé les matériaux composites décorés sur les supports en mortier afin d'évaluer l'effet du support sur les performances photocatalytiques.

4.3 Essais d'abattement photocatalytique sur support mortier

4.3.1 Dégradation du NO

Les matériaux décorés par PD $Au_{(Cl)}/TiO_2$ et $Au_{(Cl)}/ZnO$, ont été comparés aux matériaux décorés par DPU $Au_{(DPU)}/TiO_2$ et $Au_{(DPU)}/ZnO$ déposés sur support mortier.

Les résultats obtenus sous NO pour les deux illuminants artificiels UV-A et visible sont présentés en Figure IV-23.a. Une adsorption inférieure ou égale 1% en NO a été mesurée pour tous les OSC après avoir atteint l'équilibre (20 minutes d'adsorption dans le noir). Les adsorption seront prises en compte dans les pourcentages de dégradation affichés. Les générations de NO_2 associées à chaque matériaux y sont présentés en Figure IV-23.b. L'évolution des concentrations est présentée en Figure IV-24. Les résultats de dégradation du NO ainsi que les générations NO_2 associées pour les divers OSC sur les deux supports sont présentés dans le Tableau IV-3. Contrairement aux essais réalisés sur verre, les performances de tous les OSC TiO_2 et ZnO décorés ou non se sont avérés similaires.

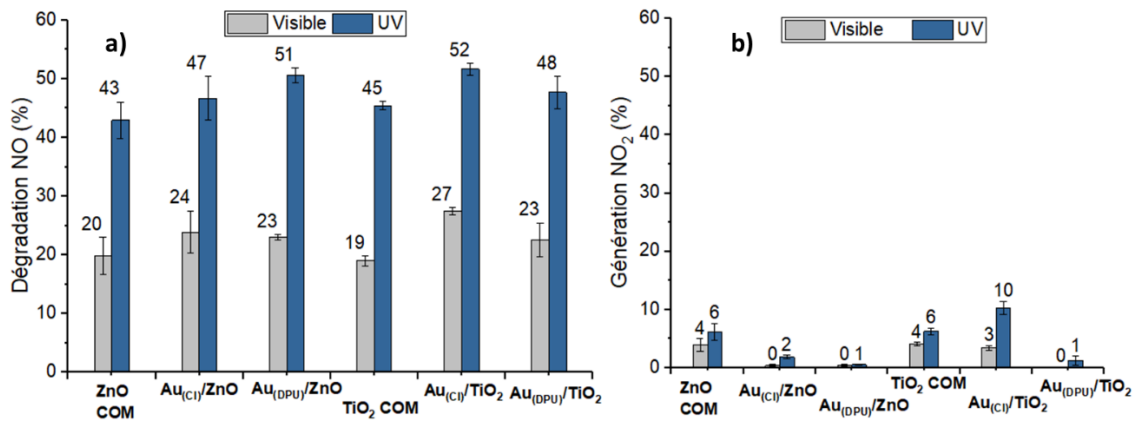


Figure IV-23. a) Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO pour les OSC TiO_2 et ZnO seuls et décorés, injection de 400 ppb sur mortier (3 essais, adsorption incluses) et b) les générations NO_2 associées

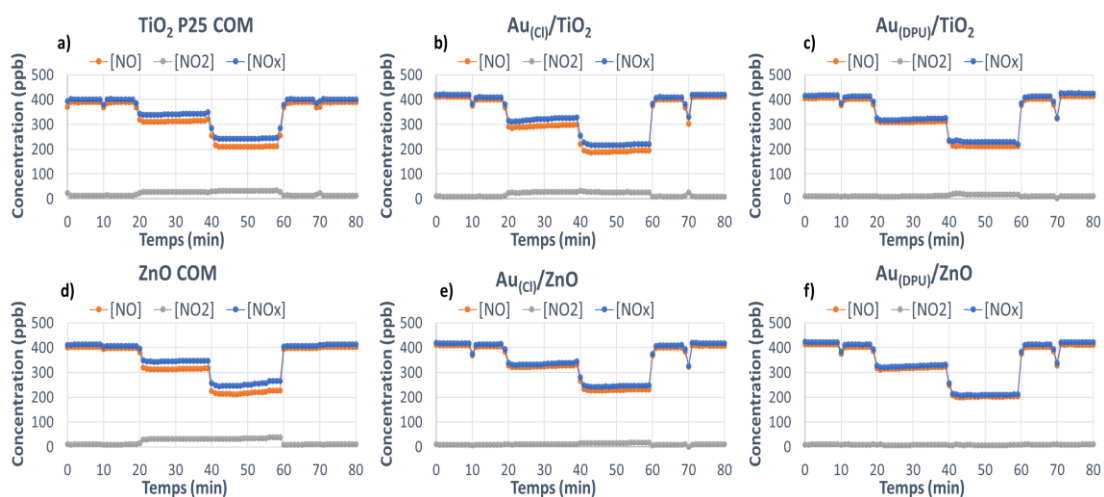


Figure IV- 24. Evolution des concentrations en NO, NO_2 et NO_x des OSC a) TiO_2 P25, b) $Au_{(Cl)}/TiO_2$, c) $Au_{(DPU)}/TiO_2$, d) ZnO, e) $Au_{(Cl)}/ZnO$ et f) $Au_{(DPU)}/ZnO$ seul ou décorés sous NO 400 ppb, sur mortier, sous irradiation visible (20 à 40 minutes) et UV (40 à 60 minutes)

Tableau IV- 3. Tableaux comparatifs des résultats de dégradation du NO (adsorption incluses) et de génération du NO₂ obtenus sur verre et sur mortier pour les OSC TiO₂ et ZnO seuls et décorés

Dégradation NO	Verre		Mortier		Génération NO ₂	Verre		Mortier	
	Visible	UV	Visible	UV		Visible	UV	Visible	UV
ZnO COM	11%	30%	20%	43%	ZnO COM	3%	8%	4%	6%
Au_(Cl)/ZnO	20%	46%	24%	47%	Au_(Cl)/ZnO	6%	23%	0%	2%
Au_(DPU)/ZnO	26%	34%	23%	51%	Au_(DPU)/ZnO	11%	27%	0%	1%
TiO₂ P25 COM	36%	50%	19%	45%	TiO₂ P25 COM	24%	22%	4%	5%
Au_(Cl)/ TiO₂	44%	51%	27%	52%	Au_(Cl)/ TiO₂	31%	27%	3%	10%
Au_(DPU)/ TiO₂	20%	47%	23%	48%	Au_(DPU)/ TiO₂	11%	31%	0%	1%

Comme vu précédemment au chapitre III, les performances photocatalytiques du ZnO augmentent lors de l'application sur mortier et les performances du TiO₂ P25 restent similaires sous UV mais diminuent fortement sous visible. Le Au_(Cl)/ZnO présente les mêmes performances pour les deux supports avec de valeurs de 46% sous UV et 20% sous visible sur verre et de 47% et 24% sur mortier. Les performances du Au_(DPU)/ZnO augmentent fortement sous UV après l'application sur mortier avec des valeurs de 51% contre 36% sur verre. Néanmoins des valeurs similaires sont retrouvées sous visible avec 26% sur verre et 23% sur mortier. La forte augmentation observée sous UV peut s'expliquer par l'absence de réduction des performances sur mortier (cf. Figure IV-24) contrairement aux essais sur verre. Les performances du Au_(Cl)/TiO₂ diminuent fortement sous visible comme pour le TiO₂ seul lors de l'application sur mortier et passe de 44% sur verre à 27% sur mortier. Elles restent cependant stables sous UV avec des valeurs de 51% sur verre pour 52% sur mortier comme pour le TiO₂ P25. Le Au_(DPU)/TiO₂ au contraire présente des performances similaires avec des valeurs de 20% visible et 47% sous UV pour le verre contre 23% et 48% pour le mortier.

Aucune réduction des performances n'est observée pour tous les OSC testés contrairement aux essais sur verre (cf. Figure IV-12 et Figure IV-15). Le mortier semble donc exercer une influence sur la réduction des performances des photocatalyseurs. L'hypothèses envisagées pour expliquer ce phénomène est que le mortier accroît la capacité de stockage des NO₃⁻ générés par rapport au verre. La non réduction des performances lors de l'utilisation du mortier a en effet déjà été observée dans la littérature [40,62–64].

Elle est attribuée à la nature alcaline du mortier fortement concentrée en hydroxydes de métaux alcalins qui représentent une source importante de groupements OH supplémentaires. Le caractère alcalin contribue à la transformation du NO₂ en nitrite, puis en nitrates [65–67]. Les matériaux alcalins sont d'ailleurs connus et utilisés pour limiter les émissions des NO_x dans les systèmes d'épuration des moteurs diesel [68]. La grande porosité et rugosité de surface du mortier ainsi que ses propriétés d'adsorption du NO₂ sont probablement aussi responsables de la non réduction des performances et de l'augmentation du stockage des ions NO₃⁻ [40]. Cette observation sous-entend donc un transfert des espèces NO₃⁻ vers la matrice cimentaire pendant la réaction ce qui évite la réduction des performances des photocatalyseurs par un blocage des sites catalytiques.

Toutefois les mécanismes permettant ce transfert ne sont pas encore établis de manière claire dans la littérature et des études supplémentaires sont nécessaires afin d'en comprendre les causes exactes.

L'absence de réduction des performances pour les raison évoquées semblent influencer grandement les émission en NO_2 pour tous les OSC qui deviennent alors négligeables sur mortier (cf. Tableau IV-3). Ainsi pour le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ les émissions de 6% sous visible et 11% sous UV sur le verre diminuent à 0% et 2% pour le mortier. Il en est de même pour le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ très émissif sous verre avec des émissions de 11% sous visible et de 27% sous UV qui diminuent à 0% et 1% sur mortier respectivement. Les émissions pour le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$ sont également fortement diminuées lors de son applications sur mortier avec des émissions de 0% sous visible et de 1% sous UV contre 11% et 31% sur verre. Malgré la forte diminution des émissions lors de l'application sur mortier le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ est le photocatalyseur qui présente les émissions les plus significatives sur le mortier avec des émissions de 3% sous visible et de 10% sous UV sur mortier contre 31% et 27% sur verre.

L'influence de la décoration pour les matériaux composites $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$, $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ et $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$ sur les émission de NO_2 est clairement visible puisque malgré l'application sur mortier des émissions de 4% sont retrouvées pour le ZnO COM et le $\text{TiO}_2 \text{ P25 COM}$ sous visible et de 6% et 5% sous UV respectivement. La séparation des charges induite par la décoration en synergie avec les groupements OH supplémentaires, sont soupçonnés d'être les responsables de cette diminution des émission grâce à une forte augmentation de radicaux $\text{HO}\bullet$ générés. La séparation de charges produit également une augmentation des radicaux $\text{O}_2\bullet^-$ au sein des OSC décorés qui favorise également la réaction de minéralisation et diminue les émissions de NO_2 . Toutefois les propriétés d'adsorption mortier vis-à-vis du NO_2 sont probablement aussi en partie responsables des améliorations observées. Les fortes émissions retrouvées pour le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ ressemblent à celle du TiO_2 . L'hypothèse avancée ici est que le matériau se comporte de manière analogue au TiO_2 seul (comme vu précédemment sur verre) et que malgré la légère amélioration de ses performances de dégradation du NO (52% contre 45% pour le TiO_2) la formation de NO_2 est analogue pour les deux photocatalyseurs malgré la décoration et l'application sur mortier. Ce qui n'est pas le cas pour le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$ dont les émissions diminuent fortement.

Afin de déterminer et de classier les meilleurs photocatalyseurs pour l'abattement du NO , l'étude de la sélectivités vis-à-vis des NO_3^- sous irradiation visible et UV ont été réalisés pour les divers OSC et sont illustrés en Figure IV-25.a et b.

Des sélectivités de 99% sous UV et sous visible sont retrouvés pour le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ contre 83% et 78% pour le ZnO COM . Des sélectivités de 96% et de 94% sont retrouvées pour le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ sous UV et visible. De même le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$ est l'OSC à base de TiO_2 sur mortier qui présente les meilleures sélectivités avec des valeurs de 95% sous UV et de 98% sous visible contre 87% et 79% pour le $\text{TiO}_2 \text{ P25 COM}$. Le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ aux sélectivités légèrement plus élevées que pour le TiO_2 avec des valeurs de 90% et 83% sous UV et sous visible. D'après les résultats obtenus, les OSC décorés par DPU deviennent les photocatalyseurs les plus performants sur mortier. La hiérarchie en fonction de la dégradation et de la sélectivité lors de l'abattement peut alors être établie tel que : $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO} > \text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2 \approx \text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO} > \text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2 \approx \text{ZnO}$.

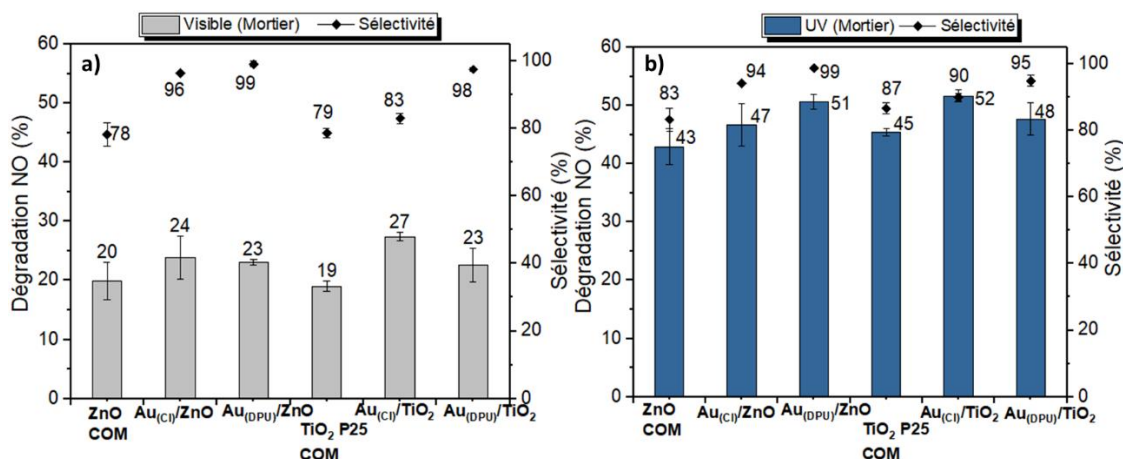


Figure IV-25. Valeurs d'abattement et de sélectivité obtenues pour les essais sous NO (injection de 400 ppb, adsorptions incluses) sur les supports en mortier pour les OSC TiO₂ et ZnO seuls et décorés testés a) sous visible et b) sous UV.

La forte diminution de la réduction des performances pour le Au_(DPU)/ZnO observée sur verre semble en partie expliquer la forte augmentation des performances sur mortier tout en évitant la génération de NO₂. De plus, comme déjà évoqué, les propriétés d'adsorption du NO₂ apportées par le mortier et la présence de groupements OH supplémentaires ainsi que leur mise à disposition lors de la réaction photocatalytique sont aussi attribuables à cette amélioration. De plus, les propriétés bien connues d'adsorption du NO₂ sur l'oxyde de ZnO ainsi que sur les nanoparticules d'or déjà évoquées précédemment, peuvent aussi expliquer les résultats obtenus pour le Au_(DPU)/ZnO et le Au_(Cl)/ZnO par rapport aux Au_(DPU)/TiO₂.

Pour le Au_(DPU)/TiO₂ ce sont les propriétés d'adsorption et une génération de charges plus efficaces avec la mise à disposition des OH supplémentaires du mortier qui permettent une génération de HO• plus importante. Qui semblent être responsables de l'augmentation de son efficacité. Contrairement au Au_(DPU)/ZnO aucune réduction des performances n'a été observée lors des essais sur verre pour cet oxyde (cf. Figure IV-12) et elle n'est donc pas imputable à l'amélioration observée.

Les résultats obtenus sur mortier, contrairement aux études réalisés sur verre, sont maintenant en accord avec les études retrouvées dans la littérature pour lesquels les petites particules d'or ($\leq 10\text{nm}$) sont décrites comme plus efficaces pour la dégradation du NO par photocatalyse [17,20,22,38,40]. Le plus grand nombre d'atomes d'or en contact avec les grains lors de la décoration avec de petites NP Au engendre une génération de charges plus efficace, une diminution des réactions de recombinaison et, par conséquent, une augmentation de la génération de radicaux oxydants HO• et O₂• [40].

L'amélioration de la sélectivité due à la décoration par des NP Au petites est rapportée par Luna *et al.*[20] dans le cas du TiO₂ décoré par DPU (0,5% en poids d'or). Cette amélioration est expliquée par une meilleure séparation des charges et une meilleure adsorption de O₂ sur la surface d'Or offrant davantage d'arrêtes et de sommets de basse coordination, et permettant une plus grande formation de radicaux O₂• essentiels pour la minéralisation du NO. De même, la diminution de la taille des nanoparticules d'or et leur plus grande proportion en nombre induit une augmentation du nombre d'atomes d'or en contact avec l'OSC ce qui augmente fortement

le rendement du transfert de charges [19]. L'application du Au/TiO₂ dispersé dans un xérogel sur des matériaux de construction (granite, calcaire et ciment) a également été réalisé par Luna *et al.* [40]. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les supports cimentaires comme dans notre cas, avec 24% de dégradation de NO pour une sélectivité NO₃⁻ de 48% (3 ppm NO, 1L/min, 10 W/m² UV-A). Ils ont attribué ces performances à la grande porosité des supports cimentaires et à leur nature fortement alcaline permettant une meilleur sélectivité.

Pour mieux interpréter la dégradation des NOx et prendre en compte à la fois la dégradation du NO et la formation de NO₂ dans une seule expression, les valeurs de l'indice DeNOx décrite par Bloh *et al.*[50] ont été calculées pour chaque photocatalyseur selon l'équation (eq. IV-I):

$$(eq. IV-I) \quad DeNOx \text{ index (ppb)} = ([NO_x]_{initial} - [NO_x]_{final}) \times (3 - \frac{2}{S})$$

Avec [NOx] les concentrations initiales et finales en NOx et S la sélectivité NO₃⁻.

L'équation IV-I découle de l'hypothèse selon laquelle le NO₂ contribue trois fois plus à la toxicité de l'air que le NO [50]. Par le calcul, le seuil de sélectivité NO₃⁻ au-dessus duquel un indice positif est obtenu est de 67% (soit S= 2/3 = 0,67). Les valeurs de l'indice DeNOx sont résumées dans le Tableau IV-4.

Plus l'indice est élevé, plus la toxicité globale des NOx est faible. Contrairement à Bloh *et al.* et a Papailias *et al.*[69] ayant utilisé la même expression lors de leurs essais sur verre, aucun indice DeNOx négatif n'a été obtenu (les valeurs de sélectivité obtenues ici étant toutes supérieures à 67%), ce qui signifie que dans nos conditions tous les OSC sur mortier, n'augmentent pas la toxicité de l'air malgré la production de NO₂. Les indices DeNOx les plus élevés ont été obtenus pour les Au/ZnO de 164 ppb pour le Au_(Cl)/ZnO et de 207 ppb pour le Au_(DPU)/ZnO sous UV et de 91 ppb et 97 ppb sous lumière visible respectivement. Le bénéfice des décorations Au/ZnO sont remarquables lors de l'utilisation de l'illuminant visible avec des indices DeNOx 3 fois supérieur à celui de TiO₂ et de quasiment 4 fois supérieur à celui du ZnO. Ils sont également 1,8 fois supérieur à celui de Au_(Cl)/TiO₂.

Tableau IV-4. Valeurs de DeNOx obtenues pour les OSC TiO₂ et ZnO seuls et pour les matériaux composites Au/TiO₂ et Au/ZnO sous irradiation UV et visible

	DeNOx sous UV (ppb)	DeNOx sous Visible (ppb)
ZnO COM	93 ± 17	25 ± 4
Au_(Cl)/ZnO	164 ± 14	91 ± 15
Au_(DPU)/ZnO	207 ± 2	97 ± 2
TiO₂ COM	123 ± 17	32 ± 6
Au_(Cl)/TiO₂	154 ± 5	58 ± 6
Au_(DPU)/TiO₂	170 ± 2	89 ± 12

Le $Au_{(DPU)}/TiO_2$ représente le meilleur candidat à base de TiO_2 avec un indice DeNOx de 170 sous UV et de 89 sous visible similaires au $Au_{(Cl)}/ZnO$ mes inférieur au $Au_{(DPU)}/ZnO$. Et la hiérarchie $Au_{(DPU)}/ZnO > Au_{(DPU)}/TiO_2 \approx Au_{(Cl)}/ZnO > Au_{(Cl)}/TiO_2 > TiO_2 \approx ZnO$ établie précédemment est à nouveau retrouvée.

Les sélectivités élevées des matériaux décorés Au/ZnO et du $Au_{(DPU)}/TiO_2$ montre clairement l'intérêt de leurs utilisation comme photocatalyseurs efficaces et respectueux de la santé pour la purification de l'air et ceux pour de très faibles irradiations UV-A.

4.3.2 Dégradation du NO_2

Les résultats obtenus pour les divers OSC appliqués sur mortier sous NO_2 sont illustrés sur les histogrammes en Figure IV-26. Une adsorption de 7% à 9% du NO_2 en fonction de l'OSC utilisé est observée dans notre cas lors des essais. Ce qui correspond à l'adsorption du mortier seul (de 7% pour 400 ppb) à laquelle vient s'ajouter l'adsorption de chacun des OSC d'environ 1% à 3% en fonction de la décoration déjà observée lors des essais sur verre. Les différentes adsorption seront prises en compte dans les pourcentages de dégradation présentés.

Afin d'évaluer l'effet du support en mortier, les résultats de dégradation du NO_2 pour les divers OSC en fonction du supports sont présentés dans le Tableau IV-5. Les pourcentages associés aux adsorptions respectives à chacun des OSC pour chacun des supports y ont été soustraites afin de pouvoir les comparés. Contrairement aux essais sur verre aucune génération de NO n'a été observée lors des essais sur mortier. Ce qui sous-entend qu'il n'y a pas de production de sous-produits $HONO$ et N_2O lorsque le support est le mortier. La non-génération de NO lors de la dégradation du NO_2 peut être expliquée par la forte porosité du support mortier. En effet Gandolfo *et al.* [70] ont démontré sur leurs peintures photocatalytiques à base de TiO_2 , que l'augmentation de la porosité de leurs peintures produisait une diminutions importante de la quantité de NO et de $HONO$ produits lors de l'abattement photocatalytique du NO_2 pour des humidités relatives supérieures à 50% (400 ppb NO_2 , 7% TiO_2 en masse, 8,8 W/m^2 UV-A). Ils ont aussi montré que leurs peintures à base de TiO_2 ne généraient pas de $HONO$ ni de NO pour des irradiations inférieures à 5 W/m^2 d'UV-A [26].

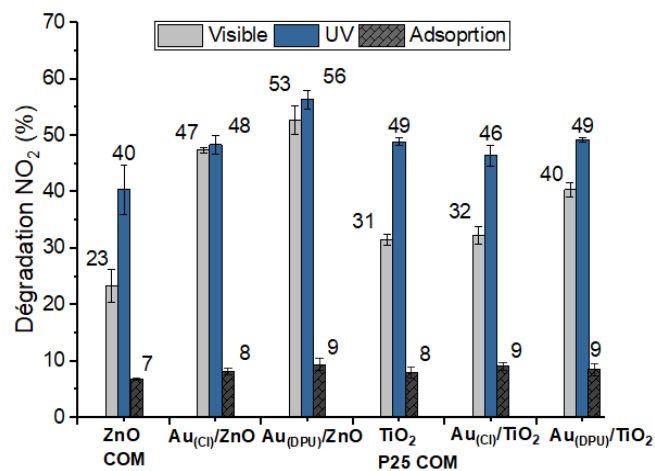


Figure IV-26. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO_2 (adsorption incluses) pour les OSC TiO_2 et ZnO seuls et décorés, injection de 400 ppb sur mortier (3 essais)

Tableau IV-5. Tableaux comparatifs des résultats de dégradation du NO₂ avec la soustraction des adsorptions respectives de chaque support et OSC

Dégradation NO ₂	Verre			Mortier		
	Adsorption	Visible	UV	Adsorption	Visible	UV
ZnO COM	1%	10%	20%	7%	16%	33%
Au _(Cl) /ZnO	2%	24%	23%	8%	39%	40%
Au _(DPU) /ZnO	3%	16%	16%	9%	44%	47%
TiO ₂ P25 COM	1%	16%	30%	8%	23%	41%
Au _(Cl) /TiO ₂	2%	15%	29%	8%	21%	37%
Au _(DPU) /TiO ₂	3%	12%	15%	9%	31%	40%

Comme au chapitre précédent, une amélioration des performances d'abattement du NO₂ est observée pour tous les OSC lors de l'utilisation du support en mortier une fois les adsorptions respectives soustraites (cf. Tableau IV-5). Les résultats montrent que la synergie entre le mortier et les OSC décorés ou non, permet une minéralisation photocatalytique plus efficace du NO₂ par rapport au support en verre. La mise à disposition des groupements OH supplémentaires (ainsi que le capacités d'adsorption du NO₂ du mortier) permet une grande augmentation des radicaux HO• menant à une dégradation plus efficace du NO₂. La comparaison des taux de dégradation du ZnO seul par rapport aux Au/ZnO, montre des améliorations importantes pour les deux OSC Au/ZnO. De plus comme vu précédemment sur verre, des abattement très similaires sont retrouvés pour les deux illuminants UV-A et visible utilisés. Ainsi, des valeurs de 39% sous UV et 40% sous visible ont été retrouvées pour le Au_(Cl)/ZnO contre 33% sous UV et 16% sous visible pour le ZnO COM. Des valeurs encore plus élevées de 44% et 47% ont été retrouvés pour le Au_(DPU)/ZnO. L'amélioration des taux de dégradation pour les OSC Au/ZnO est attribué à la séparation des charges induite par la décoration qui favorise grandement la formation des espèces HO•. Comme sur verre, l'effet est observé dès 0,1 W/m² et n'augmente pas avec l'augmentation de l'intensité UV-A à 1 W/m².

Au contraire, comme précédemment pour le verre, la comparaison des taux de dégradation du TiO₂ seul par rapport aux Au/TiO₂ ne montre aucune amélioration significative des performances sous irradiation UV-A, avec des valeurs de 40% pour le Au_(DPU)/TiO₂ contre 41% pour le TiO₂ P25 COM et 37% pour le Au_(Cl)/TiO₂. Une augmentation est tout de même observée sous visible pour le Au_(DPU)/TiO₂ avec une valeur de dégradation de 31% contre 23% et 21% pour le TiO₂ P25 COM et le Au_(Cl)/TiO₂, qui peut être imputable à la présence de plus de groupements OH et à une meilleure génération de charges induite par la décoration avec les petites NP Au. De plus, l'augmentation des valeurs d'abattement sous visible pour les décorations obtenues par DPU de + 7% pour le Au_(DPU)/ZnO et de + 10% Au_(DPU)/TiO₂ (adsorption exclues cf. Tableau IV-3) par rapport aux OSC décorés par PD, peut être aussi en partie attribuée à la contribution de l'effet de LSPR sur les effets photocatalytiques pour les OSC DPU comme déjà observée lors des essais sur verre avec le filtre UV-400 dans la partie 4.2.2.

Afin d'évaluer la contribution de l'effet LSPR à cette amélioration sous visible des essais avec différentes intensités UV-A 0,1 ; 0,5 ; 1W/m² ont été réalisés sous NO₂ pour les différents OSC sur mortier, elles sont présentées en Figure IV-27.

Des comportements analogues sont obtenus pour tous les OSC à base de TiO_2 ce qui sous-entend que le transfert de charges ne joue ici qu'un faible rôle mineur sur l'amélioration des performances du $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$ sous visible. Les essais confirment tout de même que l'effet LSPR est l'effet responsable de l'amélioration observée sous irradiation visible ($0,1 \text{ W/m}^2$ UV-A) pour le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$, puisque des performances similaires à celles du $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$ sous $0,1 \text{ W/m}^2$ d'UV-A pur ont été obtenues.

Pour $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ et $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$, les résultats montrent que la séparation de charges joue un rôle fondamental et les performances sont analogues pour toutes les intensités UV-A comme précédemment sur verre. Cependant sous $0,1 \text{ W/m}^2$ d'UV-A pur, contrairement au TiO_2 , les performances du $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ (cf. Figure IV-27.f) sont légèrement plus élevées que celles obtenues pour le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ (cf. Figure IV-27.e).

Ce qui sous-entend qu'en plus de l'effet LSPR, une génération de charges plus efficace et/ou des propriétés d'adsorption du NO_2 plus importantes induite par la décoration avec de petites NP Au permet d'obtenir des performances plus élevées avec le $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ par rapport au $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$.

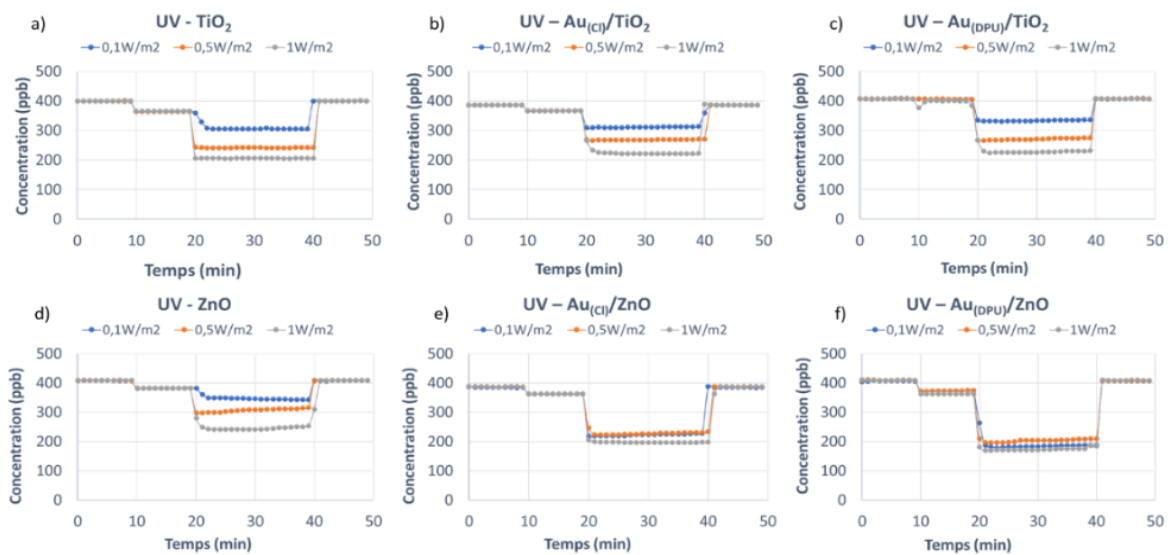


Figure IV-27. Evolution de la concentration en NO_2 (400 ppb) en fonction de l'intensité en UV-A (0,1 ; 0,5 ; 1 W/m^2) pour a) TiO_2 P25 COM, b) $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{TiO}_2$, c) $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$, d) ZnO COM, e) $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ et f) $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{ZnO}$ sur mortier.

Les études sous NO et sous NO_2 sur mortier ont révélé une influence importante du support mortier sur les OSC TiO_2 et ZnO décorés par DPU qui deviennent alors les plus actifs comparés à leurs homologues non décorés ou décorés par PD. Et qui diffèrent fortement des essais retrouvés sur verre. Sur ce support inorganique, les OSC DPU, qui se comportaient auparavant sur verre comme d'excellents catalyseurs pour l'oxydation du NO en NO_2 , deviennent les OSC aux indices DeNOx les plus élevés pour la minéralisation photocatalytique du NO par rapport au OSC TiO_2 et ZnO décorés par PD. Néanmoins le $\text{Au}_{(\text{Cl})}/\text{ZnO}$ obtenu par PD offre un indice DeNOx similaire à celui du $\text{Au}_{(\text{DPU})}/\text{TiO}_2$ et reste donc un oxyde à fort intérêt pour l'élimination des NOx.

Les essais sous NO₂ sur mortier comme sur verre ont confirmé la grande influence de la séparation des charges sur les performances d'abattement pour les matériaux composites Au/ZnO. Au contraire, aucune influence n'a été observée pour les OSC Au/TiO₂. Une augmentation des performances a également été observée sous visible pour les OSC TiO₂ et ZnO décorés par DPU, et elle a été attribuée à la contribution de l'effet de résonance plasmon, inexistante pour les OSC décorés par PD avec des grosses (≥ 20 nm) NP Au. De plus, une contribution des petites particules d'or en accord avec la littérature a également été observée pour le Au_(DPU)/ZnO dont les performances se sont avérées légèrement supérieures à celle du Au_(Cl)/ZnO sous UV-A pur. Et confirment que pour cet oxyde en plus de l'effet LSPR les petites NP Au semble être bénéfique pour obtenir des performances photocatalytiques élevées. Toutefois, l'effet n'est pas observé pour le Au_(DPU)/TiO₂ par rapport au Au_(Cl)/TiO₂. Les très bons résultats obtenus illustrent l'intérêt d'utiliser les oxydes Au/ZnO par rapport aux OSC Au/TiO₂ à 1% en masse d'or, pour la dépollution des NO_x dans des conditions d'intérieur à faible irradiation UV-A et ce d'autant plus sur un support en mortier. Un classement englobant les performances obtenus lors de l'abattement du NO et NO₂ sur mortier peut alors être établi : Au_(DPU)/ZnO > Au_(Cl)/ZnO > Au_(DPU)/TiO₂ > Au_(Cl)/TiO₂ > TiO₂ > ZnO.

Afin de mieux comprendre les propriétés photocatalytiques des OSC Au/ZnO, le chapitre suivant sera consacré à l'étude des OSC Au_(Cl)/ZnO et Au_(DPU)/ZnO. Leurs générations de charges, leurs interfaces Au-ZnO et leurs désactivations dans le temps y seront étudiées.

4.4 Etude des propriétés photocatalytiques des oxydes Au/ZnO

Nos travaux ont montré que les OSC Au/ZnO présentaient une meilleure efficacité d'abattement du NO et NO₂ que les OSC TiO₂. Nous nous intéressons plus particulièrement dans cette partie à la caractérisation plus approfondie de ce composite Au/ZnO. On s'intéressera d'abord à la génération des radicaux oxydants grâce à une étude par résonance paramagnétique électronique (RPE). Puis à la nature de l'interface des NP d'or avec le support oxyde grâce à la microscopie à haute résolution. Et finalement à l'évolution de leur performance pour des longues durée d'abattement (16 heures).

4.4.1 Evaluation de la génération de charges des Au/ZnO

La RPE est un outil puissant pour étudier les molécules et les matériaux possédant des électrons non appariés. Elle est notamment utilisée pour l'identification et la quantification des radicaux libres de courte durée de vie formés dans un matériau sous irradiation [71–73]. L'analyse de ces radicaux repose sur l'utilisation des molécules azotées stabilisant les charges photogénérées (électrons et trous) pendant une durée supérieure à 20 minutes. Elle permet également de détecter les radicaux oxydants HO• [74], O₂•⁻ [57]. En photocatalyse, cette technique a déjà été utilisée pour caractériser les propriétés de TiO₂ [74–76] et ZnO [77–80].

L'utilisation du 5,5-Diméthyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) dans l'eau permet former l'espèce radicalaire DMPO-HO• lors de l'irradiation, et d'étudier la formation des espèces HO•. Elle se présente sous forme d'un signal quadruplet caractéristique 1:2:2:1 avec des constantes de couplage $a_N = a_\beta = 14,9$ G (Gauss) et un facteur g de 2,0058, (cf. Figure IV-28).

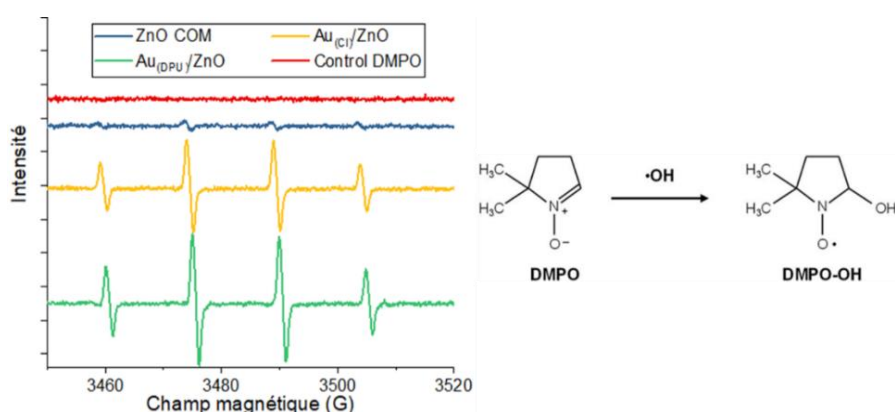


Figure IV-28. Spectres EPR obtenus pour les OSC ZnO et Au/ZnO avec DMPO (25mM) après 20 minutes d'irradiation et la réaction du DMPO avec le radical hydroxyle conduisant à la formation du composé radicalaire DMPO-OH•.

De même, l'espèce radicalaire 1-hydroxy-3-carboxy-2,2,5,5-tetraméthylpyrrolidine (CP•) relativement stable, peut être utilisée pour piéger les électrons photogénérés par irradiation. Le signal de la molécule radicalaire est détectable par RPE. L'intensité du signal diminuera au cours du temps lors de la réaction avec les électrons photogénérés et la transformation de l'espèce en CPH non détectable par RPE. Dans le cas du CP• un signal sous forme de triplet 1:1:1 caractéristique est visible avec une constante de couplage $a_N = 16,2$ G et un facteur g de 2,0058 [79] (cf. Figure IV-29).

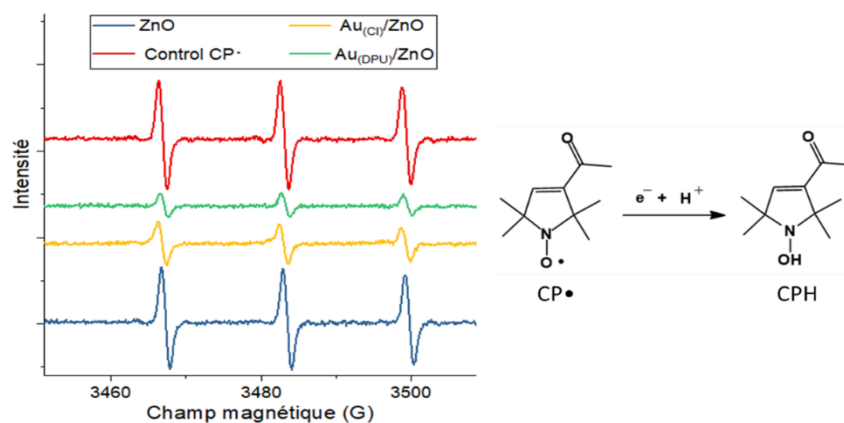


Figure IV-29. Spectres EPR obtenus pour les OSC ZnO et Au/ZnO avec CP• (0,02 mM) après 20 minutes d'irradiation et la réaction du DMPO avec le radical hydroxyle conduisant à la formation du composé radicalaire DMPO-OH•.

Ainsi, nous avons réalisé des analyses cinétiques des OSC sous irradiation toutes les 2 minutes (pour un total de 20 minutes). Les OSC Au/ZnO et ZnO sont évalués selon leurs facultés à générer des espèces radicalaires et nous étudierons l'influence de la décoration Au sur la générations des radicaux oxydants HO• et des électrons. Ces derniers sont associés ici aux radicaux $O_2^{\bullet-}$ ($e^- + O_{2\text{ ads}}$) lors des essais photocatalytiques. Après 20 minutes d'irradiation, le signal DMPO-HO• caractéristique 1:2:2:1 en Figure IV-28 est mis en évidence pour tous les OSC ZnO. Aucun signal n'est détecté pour le DMPO seul dans les mêmes conditions (Control DMPO) et aucune autre contribution n'est observée, ce qui signifie que l'adduit DMPO-HO• est bien le seul produit radicalaire obtenu après irradiation en contact avec ZnO et Au/ZnO. Les signaux RPE sont fortement exaltés pour les OSC Au/ZnO par rapport au ZnO COM, ce qui met en évidence le rôle essentiel des NP d'or pour la formation des radicaux HO• sur ZnO. Nos mesures montrent une exaltation du signal 9 fois plus importante pour le Au_(CLI)/ZnO par rapport au ZnO et de 13 fois plus importante pour le Au_(DPU)/ZnO.

Les mesures réalisées avec le CP• sont présentés en Figure IV-29. Après 20 minutes d'irradiation des OSC Au/ZnO, la diminution importante du signal du CP• est lié à la présence d'électrons photogénérées responsables de la formation du composé CPH. Une diminution négligeable du signal est observée avec le ZnO COM. Au_(CLI)/ZnO et Au_(DPU)/ZnO présentent respectivement une chute du signal de 2,5 et 4,5 fois relativement au signal de référence du contrôle CP•. Ce résultat indique que l'échantillon Au_(DPU)/ZnO génère plus de charges (électrons et trous) que Au_(CLI)/ZnO.

Les résultats obtenus confirment les observations réalisées précédemment lors des essais photocatalytiques pour lequel la décoration à l'or exalte la séparation des charges et par conséquent la formation des radicaux HO• et $O_2^{\bullet-}$. Ils montrent également que la décoration Au_(DPU)/ZnO aux petites particules d'or ($\leq 5\text{nm}$) est plus efficace pour la génération d'espèces chargées que la décoration hétérogène Au_(CLI)/ZnO. Les résultats confirment les observations réalisées lors des essais NO₂ sous UV-A pur (cf. Figure IV-27) et démontrent que la génération de charges plus efficace pour le Au_(DPU)/ZnO permet d'obtenir des performances légèrement plus élevées pendant les essais à différentes intensités UV-A par rapport au Au_(CLI)/ZnO. Afin de mieux comprendre cette différence entre les deux Au/ZnO les interfaces des deux Au/ZnO ont été étudiées par microscopie électronique à transmission

4.4.2 Evaluation de l'interface Au-ZnO

La séparation de charges photogénérées est fortement dépendante des interactions entre l'or et le support ZnO [11,17]. La nature et la qualité de l'interface Au-ZnO formée est donc très importante pour permettre une séparation efficace des charges, entraînant une génération plus importante d'espèces HO• et O₂•⁻. L'étude des interfaces métal/support des deux types de décorations est donc fondamentale pour comprendre leurs activités photocatalytiques.

Les interfaces Au_(cl)/ZnO ont été étudiés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM, Figure IV-30.a et b) et par microscopie électronique en transmission en mode balayage couplée à un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (HAADF-STEM, Figure IV-30.c).

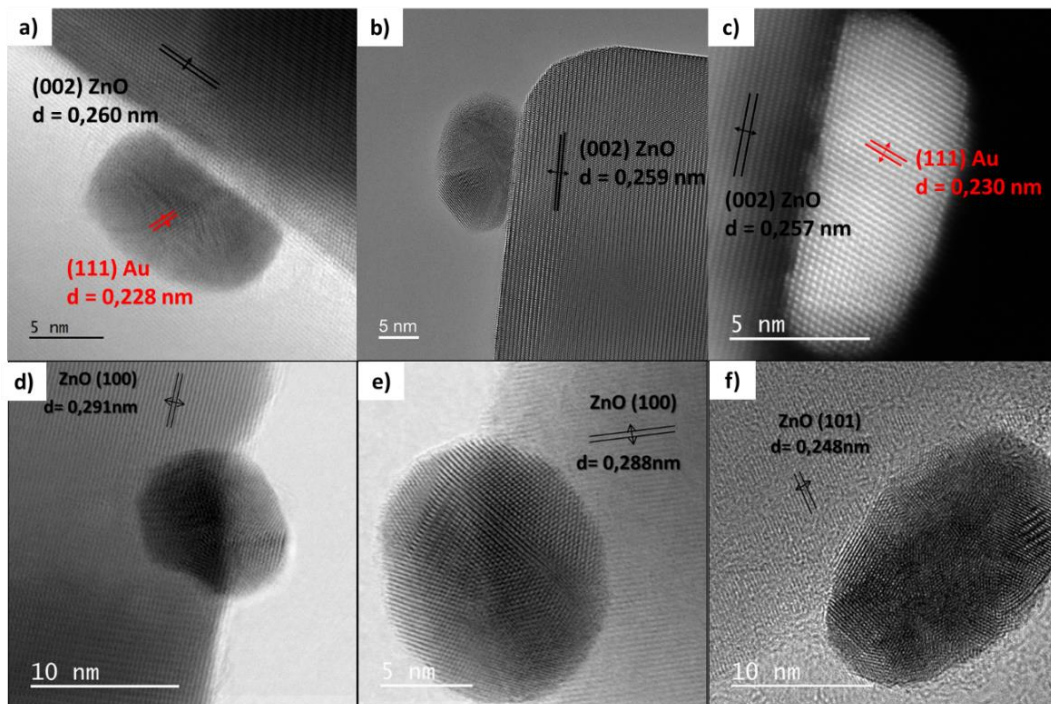


Figure IV-30. Images HRTEM (a, b, d, e, f) et HAADF-STEM (c) du Au_(cl)/ZnO montrant l'interface Au-ZnO obtenue et les plans (002), (100) et (101) sur lesquels sont déposés les NP Au.

Les images montrent une interface très bien définie entre les NP Au (111) ($d = 0,235$ nm, JCPDS 04-0784) et les plans (002) du ZnO ($d = 0,260$ nm, JCPDS 036-1451). Les nanoparticules aux formes anisotropes sont en majorité polycristallines et se présentent sur les plan (002) du ZnO et sont situées en bordure des grains (Figure IV-30.a, b et c). Les particules d'or de forme plus sphérique plus petites se situent au contraire le plus souvent sur les grains de ZnO présentant des plans (100) ($d = 0,281$ nm, JCPDS 036-1451) (Figure IV-30.d, et e) et (101) ($d = 0,2476$ nm, JCPDS 036-1451) (Figure IV-30.f).

Les images HRTEM en Figure IV-31 montrent une bonne interaction entre l'or et le ZnO. On observe en effet que les NP Au épousent parfaitement la géométrie des grains de ZnO (Figure IV-31.a) et la forme allongée des NP suggère une maximisation de la surface de contact avec le support oxyde. Une évolution de l'échantillon a aussi été observée sous le faisceau électronique (tension d'accélération des électrons 300 kV) du microscope. On constate la formation d'une couche de ZnO amorphe qui finit par encapsuler les particules d'or (flèches rouges sur la Figure

IV-31.b)). Lorsque l'exposition sous le faisceau est prolongée plusieurs minutes, le ZnO finit même par cristalliser sur les particules (flèche rouge sur la Figure IV-31.c). Cet effet qui peut être assimilé à un effet SMSI (Strong Metal Substrate Interaction) a déjà été reporté dans la littérature [23,51,52,81]. Il témoigne d'une interaction chimique forte entre l'or et le ZnO. Cette interaction forte joue un rôle important dans certaines réactions catalytiques de surface comme par exemple la réaction d'oxydation à température ambiante du monoxyde de carbone (CO) [51,81].

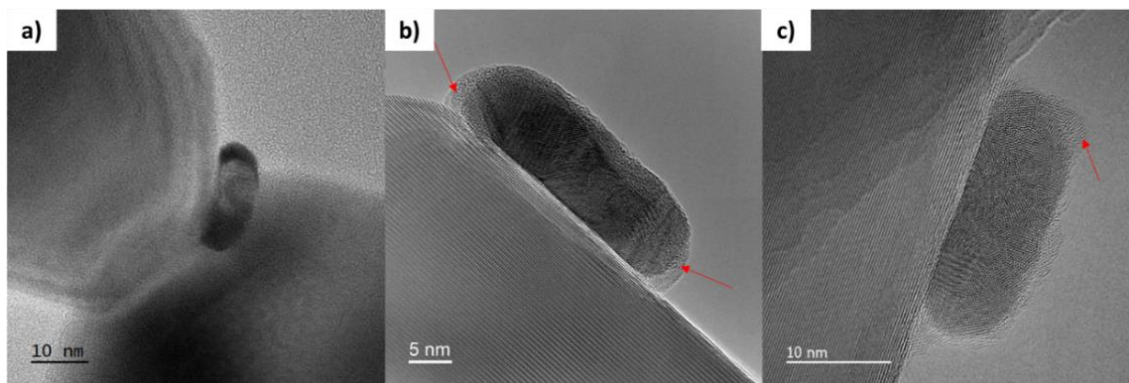


Figure IV-31. Images HTREM montrant a) l'affinité Au-ZnO et b) et c) l'encapsulation des NP Au par le ZnO sous le faisceau électronique pour le Au_(DPU)/ZnO.

Les interfaces et les plans en interaction entre les petites NP d'Au_(DPU) et ZnO sont présentés sur les clichés HAADF-STEM et HRTEM de la Figure IV-32.

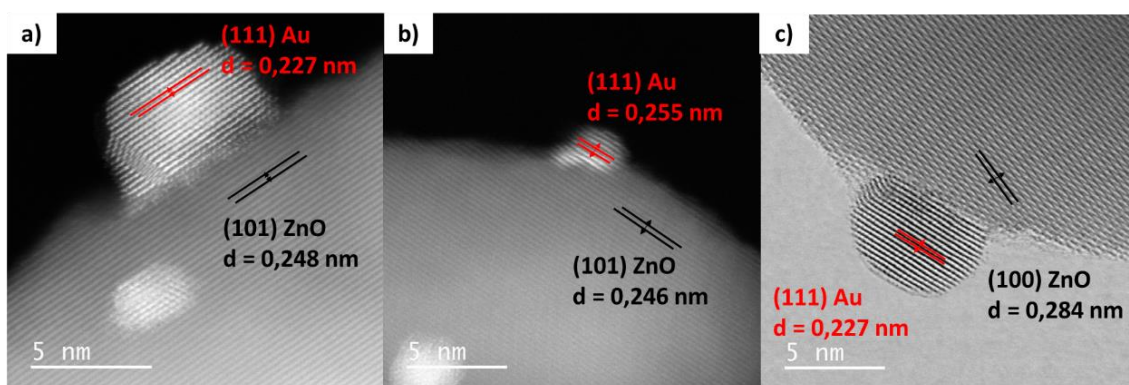


Figure IV-32. Images HAADF-STEM (a et b) montrant l'interface Au-ZnO et l'épitaxie entre les plans (111) Au et (101) du ZnO et le cliché HRTEM du plan (100) sur lesquels sont déposés les NP Au du Au_(DPU)/ZnO

Les images montrent une croissance des plans (111) d'atomes d'or sur les grains du ZnO présentant les plans (101) du ZnO (Figure IV-32.a et b) qui aboutissent à l'obtention de petites particules d'or hémisphériques synonyme d'une bonne interaction entre l'or et le ZnO. Pour des très petites particules d'or (≤ 2 nm) (cf. Figure IV-32.b) la relation épitaxiale est clairement mise en évidence avec la conservation des distances inter-planaires (proches de 0,25 nm) entre le ZnO et la NP d'or. L'image de la NP d'or en Figure IV-32.a révèle de plus la présence de rangées d'atomes d'or en escalier, ou des replis de la nanostructure, suggérant un grand nombre d'atomes d'or de faible coordinence (synonyme d'une forte réactivité).

Cette croissance en épitaxie a déjà été observée dans la littérature pour des nanoparticules d'or déposées sur du ZnO avec les relations inter-planaires similaires entre plans (101) du ZnO et (111) d'or [17,18,51,82]. Elles sont associées à une grande réactivité. On observe également des particules d'or sur les plans (100) du ZnO avec une interface très bien définie, comme celles obtenues pour la décoration $Au_{(Cl)}/ZnO$. Les interfaces de très bonne qualité observées entre $Au_{(DPU)}$ et ZnO, ainsi que la densité plus élevée de NP Au par grain d'oxyde par rapport à $Au_{(Cl)}/ZnO$, corroborent les caractérisations obtenues en RPE. La présence d'atomes d'or de basse coordinence, la densité des NP d'or, l'interface épitaxiale avec le support vont dans le sens d'une meilleure génération des charges lors de l'illumination UV.

Dans la partie suivante nous avons réalisé des essais d'abattement du NO sous visible et sous UV pendant 16 heures afin d'évaluer les performances à plus long terme des photocatalyseurs Au/ZnO pour des applications de dépollution en milieu intérieur. Nous mesurerons au cours du temps leur niveau de désactivation respectif et les émissions en NO_2 qui y sont associées.

4.4.3 Essais photocatalytiques sous exposition de NO de longue durée

Les tests d'abattement photocatalytique de 20 minutes réalisés jusqu'ici ont permis la comparaison des performances des divers matériaux composites de notre étude. Cependant des essais de plus longue durée (entre 2 et 5 heures) sont souvent présentés dans la littérature. Dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres, ces auteurs montrent une baisse des performances d'abattement sur mortier au bout de 10 à 30 minutes de réaction, pour finalement atteindre un palier de performance entre 60 et 120 minutes d'exposition (en fonction de la concentration initiale, du débit d'air et de l'intensité de l'irradiation UV-A) [40,62,83,84]. Par conséquent, des tests portant sur une durée de 16 heures ont été réalisés sur les OSC sur mortier afin d'évaluer leur comportement sur une plus longue durée et définir leur performances dans des conditions plus proches des conditions réelles.

Les résultats obtenus sous irradiation UV et visible pour les OSC non-décorés ZnO et TiO_2 et les OSC $Au_{(Cl)}/ZnO$ et $Au_{(DPU)}/ZnO$ sur des supports en mortier sont présentés en Figure IV-33 et Figure-34 respectivement. Les désactivations pour chacun des illuminants sont présentés dans le Tableau IV-6 et 7.

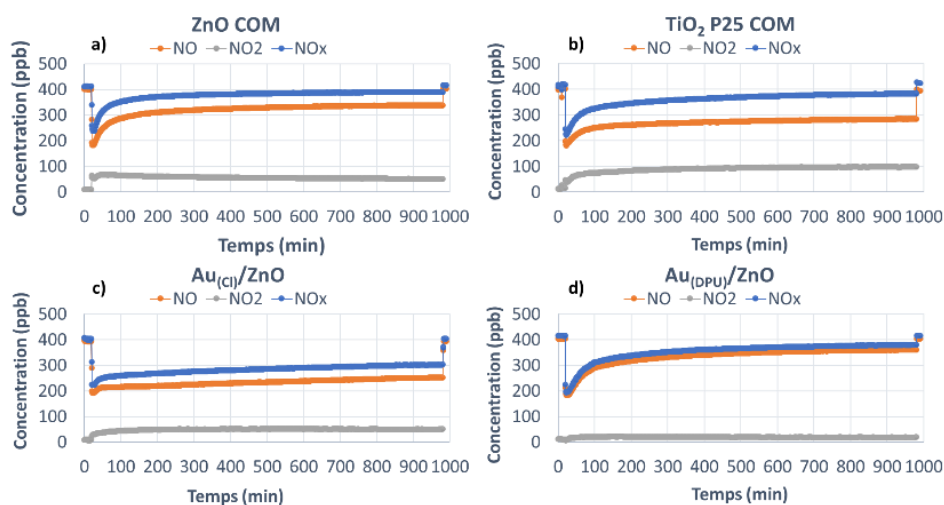


Figure IV-33. Evolution des concentrations de NO, NO₂ et NO_x pour les essais de 16 heures sur mortier sous UV avec 400 ppb NO pour les OSC a) ZnO, b) TiO_2 , c) $Au_{(Cl)}/ZnO$ et d) $Au_{(DPU)}/ZnO$ (1 essai)

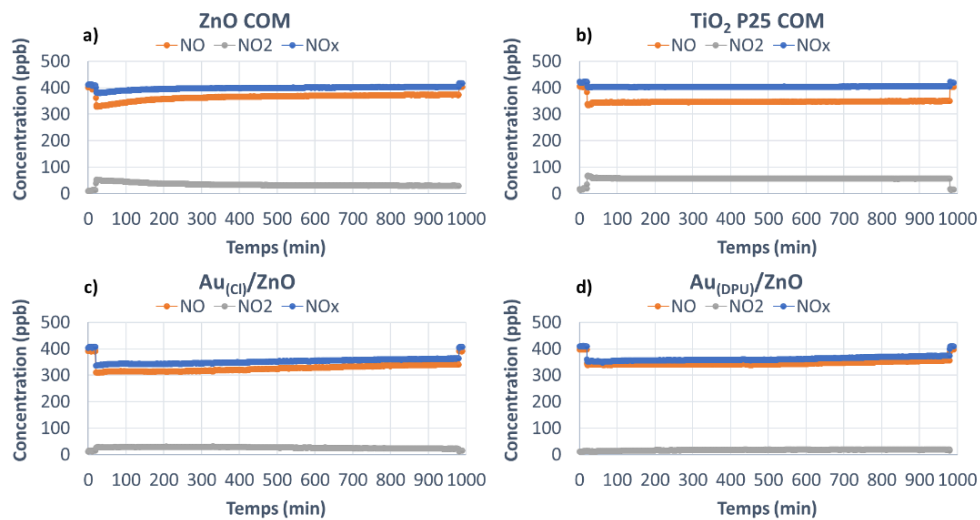


Figure IV-34. Evolution des concentrations de NO, NO2 et NOx pour les essais de 16 heures sur mortier sous visible avec 400 ppb NO pour les OSC a) ZnO, b) TiO₂, c) Au_(Cl)/ZnO et d) Au_(DPU)/ZnO (1 essai)

Tableau IV-6. Tableau récapitulatifs des pertes d'efficacité observées pour les différents OSC pendant les 16 heures d'essai sous UV

	Pertes d'efficacité des photocatalyseur sous UV(%)			
	ZnO COM	TiO ₂ P25 COM	Au _(Cl) /ZnO	Au _(DPU) /ZnO
1H / 60 min	20%	11%	4%	21%
2H / 120 min	25%	14%	5%	30%
6H / 360 min	32%	17%	6%	36%
8H / 480 min	33%	18%	9%	38%
10H / 600 min	34%	19%	11%	40%
12H / 720 min	35%	20%	12%	41%
14H / 840 min	35%	20%	13%	41%
16H / 960 min	36%	21%	14%	42%

Tableau IV-7 Tableau récapitulatifs des pertes d'efficacité observées pour les différents OSC pendant les 16 heures d'essai sous UV

	Pertes d'efficacité des photocatalyseur sous visible(%)			
	ZnO COM	TiO ₂ P25 COM	Au _(Cl) /ZnO	Au _(DPU) /ZnO
1H / 60 min	3%	2%	1%	0%
2H / 120 min	6%	2%	1%	0%
6H / 360 min	9%	2%	2%	0%
8H / 480 min	10%	3%	3%	0%
10H / 600 min	10%	3%	4%	0%
12H / 720 min	10%	3%	5%	1%
14H / 840 min	10%	3%	6%	3%
16H / 960 min	11%	4%	7%	4%

Des réductions des performances différentes sont observées en fonction de l'OSC étudié et de l'illuminant utiliser. Les pertes d'efficacités sont mesurées en divisant les performances de dégradation au bout de 1 ; 2 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 ; 14 et 16 heures par la moyenne des performances d'abattement initiales sur les 5 premières minutes d'irradiation.

On observe, pour les photocatalyseurs ZnO, TiO₂ et Au_(DPU)/ZnO, des baisse de l'efficacité d'abattement importantes pendant les 120 premières minutes de réaction sous UV, pour atteindre ensuite un palier à partir de 360 minutes environ. La baisse d'activité du photocatalyseur augmente ensuite de 1% à 2% toutes les 120 minutes jusqu'à atteindre un palier après 10 heures. La perte est alors de moins de 1% jusqu'à 960 min de test (16 heures). Le composite Au_(DPU)/ZnO est l'OSC dont la réduction des performances est la plus importante avec une diminution de 30% pour les premières 120 minutes, suivi du ZnO COM avec 25% et enfin du TiO₂ avec 14%. Le Au_(Cl)/ZnO est l'OSC qui se désactive le moins et après 120 minutes de test une perte de seulement 5% est mesurée. Le palier avec une diminution de 1% toutes les 120 minutes n'est atteint qu'au bout de 600 minutes (10 heures) et une perte d'environ 1% est obtenue toutes les 120 minutes.

Après 16 heures, le Au_(Cl)/ZnO est le composite ayant conservé les meilleures performances avec un abattement moyen de 40%. Il est suivi du TiO₂ avec une valeur de 33%, du ZnO avec 20% et du Au_(DPU)/ZnO avec 17%. A titre comparatif, une valeur similaire de 30% d'abattement a été également mesurée par Zouzelka et al.[33] après 16 heures de tests sous UV pour le TiO₂ P25 appliqué sur des supports en béton (50 cm², 340 mg, 1W/m², 3L/min, 50%HR, 100 ppb NO).

Malgré les désactivations les émissions en NO₂ n'augmentent pas pour les OSC Au/ZnO et restent constantes pendant les 16 heures. Le Au_(DPU)/ZnO est l'oxyde présentant le moins d'émissions en NO₂ avec une valeur 20 ppb, le Au_(CI)/ZnO émet quant à lui 50 ppb. Pour le ZnO l'émission augmente d'abord à 70 ppb puis diminue progressivement à 50 ppb. Enfin le TiO₂ voit ses émission augmenter progressivement pendant les 200 premières minutes pour se stabiliser et émettre 100 ppb de NO₂ jusqu'à la fin de l'essai (960 minutes). Nous confirmons par ces tests la meilleure performance du matériau composite Au_(CI)/ZnO pour la dépollution du NO et leur intérêt par rapport au TiO₂ P25 sur des essais de longue durée. Le Au_(DPU)/ZnO aux propriétés supérieures lors des essais de 20 minutes connaît une forte réduction de ces performances lors des essais de longue durée sous 1W/m² d'UV-A, ce qui représente donc une limite majeure pour son application à échelle réelle.

Sous lumière visible (cf. Figure IV-34 et Tableau IV-7), le ZnO est l'oxyde qui rencontre le plus de pertes d'efficacité avec 6% après 120 minutes et avec un palier atteint au bout de 360 minutes et une désactivation à 9% qui reste quasiment constante pendant les 16 heures (diminution totale de 11%). Le Au_(CI)/ZnO présente une perte d'efficacité faible pendant les 120 premières minutes mais comme sous UV continue à se désactiver progressivement contrairement aux autres pour atteindre une perte de 7% après 960 minutes. Le TiO₂ montre une perte de 2% après 360 minutes (6 heures) et se stabilise pour une perte finale de 4%. Enfin le Au_(DPU)/ZnO est l'oxyde présentant le moins de désactivation puisqu'elle ne devient mesurable qu'après 12 heures et culmine à 4% après 16H. Comme sous UV, malgré les désactivations les émissions en NO₂ n'augmentent pas pour les OSC Au/ZnO et restent constantes pendant les 16 heures de test. Le Au_(DPU)/ZnO est l'oxyde présentant le moins d'émissions en NO₂ avec une valeur 20 ppb, le Au_(CI)/ZnO émet quant à lui 30 ppb de NO₂. Pour le ZnO l'émission augmente d'abord à 50 ppb puis diminue progressivement à 30 ppb. Enfin le TiO₂ émet 60 ppb de NO₂ pendant les 16 heures (960 minutes) d'essai.

Après les 16 heures et malgré sa désactivation plus importante que les autres OSC, l'échantillon Au_(CI)/ZnO est le composite qui conserve les meilleures performances sous visible avec un abattement moyen de 17%. Il est suivi par Au_(DPU)/ZnO et le TiO₂ avec des valeurs de 15% et 14% respectivement. Le ZnO est le moins performant avec 9% d'abattement moyen.

Malgré la plus forte désactivation du Au_(CI)/ZnO sous visible et sa production en NO₂ plus élevée par rapport au Au_(DPU)/ZnO. Le composite Au_(CI)/ZnO est le matériaux offrant les meilleurs abattements au bout de 16 heures pour les deux illuminants utilisés. De plus c'est le photocatalyseur offrant la meilleure stabilité sous l'illuminant UV. La facilité de mise en œuvre du matériau par PD nous amène à le sélectionner pour effectuer les essais à échelle intermédiaire dans la chambre expérimentale de 10 m³ présentés au chapitre suivant.

Conclusion

La décoration OSC commerciaux TiO₂ P25 et ZnO a été réalisée par la photodéposition (PD) dans l'eau à partir d'un sel d'or HAuCl₄ (Au_(Cl)/OSC), et dans le toluène à partir d'un précurseur organométallique methyl-amidinate d'or (Me-amd(Au), Au_(Me)/OSC), ainsi que par dépôt précipitation à l'urée (DPU) à partir d'un sel d'or HAuCl₄ (Au_(DPU)/OSC) pour des teneurs de 1% théorique en masse.

Les caractérisations ont montré que toutes les décorations ont été réalisées avec succès pour les trois matériaux composites Au/TiO₂ et Au/ZnO avec des quantités d'or supérieures à 1% mesurées par microsonde électronique et observées par TEM. La décoration par PD dans l'eau conduit à une décoration hétérogène composée de petites (≤ 5 nm), moyennes (< 20 nm) et grosses (≥ 20 nm) NP Au sur le TiO₂ P25 et ZnO. La décoration Au_(Cl)/ZnO est particulièrement intéressante avec des particules anisotropes sous forme de sphères, bâtonnets et de triangles permettant au composite d'avoir une absorption dans le visible et au-delà de 800 nm. Des particules principalement sphériques ont été obtenues pour le Au_(Cl)/TiO₂ avec un pic d'absorption dans le visible à 550 nm qui s'étale jusqu'à 800 nm. La PD dans le toluène a abouti à une décoration homogène composée de petites (≤ 5 nm) et moyennes (< 20 nm) NP Au sphériques présentant des absorptions entre 520 et 540 nm pour les deux OSC. Enfin, la décoration par DPU, homogène, a permis d'obtenir des petites particules d'or (≤ 5 nm) sphériques avec des absorptions comprises entre 520 et 570 nm pour les deux OSC.

Les résultats photocatalytiques obtenus sur verre dans nos conditions montrent que la décoration par PD dans l'eau est la plus intéressante des trois décorations. Les matériaux composites sont légèrement plus performants que leur homologue non-décoré et un comportement équivalent en termes d'émission de NO₂ est obtenu. Les décorations avec une proportion plus importante des petites particules d'or (PD dans le toluène et DPU) présentent l'inconvénient d'être les plus émissives en NO₂ lors de l'abattement du NO.

De manière générale, sur verre, les décorations à l'or du TiO₂ P25 n'améliorent pas les performances de dégradation photocatalytique du NO et du NO₂ et semblent même les diminuer. Les décorations Au/ZnO, au contraire, présentent une meilleure sélectivité NO₃⁻ lors de l'abattement du NO et des propriétés très prometteuses pour abattre le NO₂ sous faible irradiation UV-A (0,1 W/m² dans l'illuminant visible). De plus, les essais photocatalytiques menés dans le visible pur en utilisant un filtre UV et sous une irradiation purement UV-A à faible intensité (0,1W/m²) ont permis de discriminer l'effet de séparation de charges de celui de la contribution de l'effet LSPR sur les performances photocatalytiques sous visible. Ils ont montré que la séparation de charges (générées sous UV-A) est l'effet prédominant responsable des améliorations des performances photocatalytiques des composites Au/ZnO dans nos conditions. Contrairement aux essais sur verre, les performances d'abattement du NO par TiO₂, ZnO et les matériaux composites Au_(Cl)/OSC et Au_(DPU)/OSC sur mortier sont très proches. Des sélectivités supérieures à 90% ont été calculées pour tous les matériaux composites, ce qui montre une synergie entre les matériaux photocatalytiques et le mortier. Des composites obtenus par DPU

très émissifs en NO₂ sur verre peuvent devenir des photocatalyseurs efficaces générant peu de NO₂ sur des supports en mortier.

Sous NO₂, comme pour les essais sur verre, les matériaux composites Au/ZnO sont les plus performants avec des abattements similaires pour des puissances faibles d'irradiation (0,1 W/m²) et plus élevées (1 W/m²). Ce sont des candidats très intéressants pour l'abattement de polluants dans des conditions d'intérieur où de très faibles contributions en UV sont présentes (lumière solaire indirecte ou éclairage artificiel). Les Au/TiO₂ ont des performances similaires à celles du TiO₂ P25 pour le NO₂ et leur décoration à 1% en masse ne montre que peu de gain en efficacité.

Toutefois, une augmentation des valeurs d'abattement sous irradiation visible pour les décorations obtenues par DPU (TiO₂ et ZnO) a été observée par rapport à celles par PD. Elle a été attribuée à la contribution de l'effet de LSPR (induit uniquement par la gamme spectrale visible du spectre d'émission) sur les performances photocatalytiques. L'emploi de l'irradiation UV-A pur a ainsi permis de démontrer la contribution de l'effet LSPR pour le Au_(DPU)/TiO₂. En effet, les performances du Au_(DPU)/TiO₂ se sont avérées similaires à celles du Au_(CI)/TiO₂ en absence d'irradiation visible mais supérieures en sa présence. Les mêmes essais sous UV-A pur avec les matériaux Au/ZnO ont montré une amélioration des performances pour le Au_(DPU)/ZnO par rapport au Au_(CI)/ZnO. Ces résultats montrent, qu'en plus de la contribution de l'effet LSPR sur les performances sous irradiation visible, une dégradation plus efficace est attribuable à la décoration avec de petites NP Au (Au_(DPU)/ZnO) permettant de meilleures performances sous UV-A pur.

Les études RPE réalisées sur les OSC Au/ZnO ont montré une importante augmentation de la quantité de radicaux oxydants HO• et des électrons photogénérés par les OSC Au/ZnO par rapport au ZnO. Une génération plus élevée de charges est observée pour le Au_(DPU)/ZnO par rapport au Au_(CI)/ZnO. L'étude des interfaces Au-ZnO formées montre qu'elles sont très bien définies pour les deux décorations. La croissance en épitaxie des nanoparticules et la plus grande densité de NP Au expliquent les meilleures performances observées en RPE pour le Au_(DPU)/ZnO par rapport au Au_(CI)/ZnO et les dégradations plus élevées obtenues sous UV-A pur et sous NO₂ pour le Au_(DPU)/ZnO.

Enfin, les essais sous NO pendant une longue période (16 heures) sous UV montrent une réduction de l'activité très rapide du Au_(DPU)/ZnO qui devient alors le matériaux composite le moins efficace. Le Au_(CI)/ZnO, dont la réduction d'activité au cours du temps est progressive, reste l'oxyde le plus pertinent sous UV et sous visible.

Du fait de ses performances accrues et de la simplicité de sa mise en œuvre permettant la préparation de quantité plus importante de catalyseur, l'oxyde Au_(CI)/ZnO a été choisi pour l'étude menée à l'échelle de la chambre expérimentale présentée au chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] Martins P, Kappert S, Nga Le H, Sebastian V, Kühn K, Alves M, et al. Enhanced Photocatalytic Activity of Au/TiO₂ Nanoparticles against Ciprofloxacin. *Catalysts* 2020;10:234. <https://doi.org/10.3390/catal10020234>.
- [2] Augustynski J, Bienkowski K, Solarska R. Plasmon resonance-enhanced photoelectrodes and photocatalysts. *Coordination Chemistry Reviews* 2016;325:116–24. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.04.008>.
- [3] Manuel AP, Shankar K. Hot Electrons in TiO₂–Noble Metal Nano-Heterojunctions: Fundamental Science and Applications in Photocatalysis. *Nanomaterials* 2021;11:1249. <https://doi.org/10.3390/nano11051249>.
- [4] Liu L, Ouyang S, Ye J. Gold-Nanorod-Photosensitized Titanium Dioxide with Wide-Range Visible-Light Harvesting Based on Localized Surface Plasmon Resonance. *Angewandte Chemie* 2013;125:6821–5. <https://doi.org/10.1002/ange.201300239>.
- [5] Dedova T, Acik IO, Chen Z, Katerski A, Balmasov K, Gromyko I, et al. Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanorods by surface treatment with HAuCl₄: Synergic effects through an electron scavenging, plasmon resonance and surface hydroxylation. *Materials Chemistry and Physics* 2020;245:122767. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122767>.
- [6] Liu Y, Yu HT, Quan X. Fabrication and Visible Response of Au-TiO₂ (P25) Composite Photocatalyst with Obvious Surface Plasmon Resonance Effect. *Advanced Materials Research* 2012;465:215–9. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.465.215>.
- [7] Molinaro C, El Harfouch Y, Palleau E, Eloi F, Marguet S, Douillard L, et al. Two-Photon Luminescence of Single Colloidal Gold Nanorods: Revealing the Origin of Plasmon Relaxation in Small Nanocrystals. *J Phys Chem C* 2016;120:23136–43. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07498>.
- [8] Kavitha R, Kumar SG. A review on plasmonic Au-ZnO heterojunction photocatalysts: Preparation, modifications and related charge carrier dynamics. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2019;93:59–91. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.12.026>.
- [9] Zhang X, Chen YL, Liu R-S, Tsai DP. Plasmonic photocatalysis. *Rep Prog Phys* 2013;76:046401. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/76/4/046401>.
- [10] Kowalska E, Rau S, Ohtani B. Plasmonic Titania Photocatalysts Active under UV and Visible-Light Irradiation: Influence of Gold Amount, Size, and Shape. *Journal of Nanotechnology* 2012;2012:e361853. <https://doi.org/10.1155/2012/361853>.
- [11] Bora T, Myint MTZ, Al-Harhi SH, Dutta J. Role of surface defects on visible light enabled plasmonic photocatalysis in Au-ZnO nanocatalysts. *RSC Advances* 2015;5:96670–80. <https://doi.org/10.1039/c5ra16569e>.
- [12] Paul KK, Giri PK. Plasmonic Metal and Semiconductor Nanoparticle Decorated TiO₂-Based Photocatalysts for Solar Light Driven Photocatalysis. In: Wandelt K, editor. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Oxford: Elsevier; 2018, p. 786–94. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13176-2>.
- [13] Cure J, Assi H, Cocq K, Marìn L, Fajerwerg K, Fau P, et al. Controlled Growth and Grafting of High-Density Au Nanoparticles on Zinc Oxide Thin Films by Photo-Deposition. *Langmuir* 2018;34:1932–40. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04105>.
- [14] Wu J-J, Tseng C-H. Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006;1–2:51–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.013>.
- [15] Su L, Qin N. A facile method for fabricating Au-nanoparticles-decorated ZnO nanorods with greatly enhanced near-band-edge emission. *Ceramics International* 2015;41:2673–9. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.081>.

- [16] Wang S, Qian K, Bi X, Huang W. Influence of Speciation of Aqueous H₂AuCl₄ on the Synthesis, Structure, and Property of Au Colloids. *J Phys Chem C* 2009;113:6505–10. <https://doi.org/10.1021/jp811296m>.
- [17] De Corrado JM, Fernando JFS, Shortell MP, Poad BLJ, Blanksby SJ, Waclawik ER. ZnO Colloid Crystal Facet-Type Determines both Au Photodeposition and Photocatalytic Activity. *ACS Appl Nano Mater* 2019;2:7856–69. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01864>.
- [18] Jońca J, Harmel J, Joanny L, Ryzhikov A, Kahn ML, Fau P, et al. Au/MO_x (M = Zn, Ti) nanocomposites as highly efficient catalytic filters for chemical gas sensing at room temperature and in humid atmosphere. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 2017;249:357–63. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.061>.
- [19] Xu J, Sun Y, Zhao Y, Huang J, Chen C, Jiang Z. Photocatalytic Inactivation Effect of Gold-Doped TiO₂ (Au/TiO₂) Nanocomposites on Human Colon Carcinoma LoVo Cells. *International Journal of Photoenergy* 2007;2007:e97308. <https://doi.org/10.1155/2007/97308>.
- [20] Luna M, Gatica JM, Vidal H, Mosquera MJ. One-pot synthesis of Au/N-TiO₂ photocatalysts for environmental applications: Enhancement of dyes and NO_x photodegradation. *Powder Technology* 2019;355:793–807. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.07.102>.
- [21] Hernández-Fernández J, Zanella R, Aguilar-Elguezabal A, Arizabalo RD, Castillo S, Moran-Pineda M. Decomposition of NO in gas phase by gold nanoparticles supported on titanium dioxide synthesized by the deposition–precipitation method. *Materials Science and Engineering: B* 2010;174:13–7. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.023>.
- [22] Hernández Rodríguez MJ, Pulido Melián E, García Santiago D, González Díaz O, Navío JA, Doña Rodríguez JM. NO photooxidation with TiO₂ photocatalysts modified with gold and platinum. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;205:148–57. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.006>.
- [23] Derrouiche S, Fontaine CL, Thrimurtulu G, Casale S, Delannoy L, Lauron-Pernot H, et al. Unusual behaviour of Au/ZnO catalysts in selective hydrogenation of butadiene due to the formation of a AuZn nanoalloy. *Catalysis Science & Technology* 2016;6:6794. <https://doi.org/10.1039/C5CY01664A>.
- [24] Todorova N, Vaimakis T, Petrakis D, Hishita S, Boukos N, Giannakopoulou T, et al. N and S-doped TiO₂ photocatalysts and their activity in NO_x oxidation. *Catalysis Today* 2013;209:41–6. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.11.019>.
- [25] Byrne C, Fagan R, Hinder S, McCormack DE, Pillai SC. New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO₂ photocatalysts. *RSC Adv* 2016;6:95232–8. <https://doi.org/10.1039/C6RA19759K>.
- [26] Primo A, Corma A, García H. Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Phys Chem Chem Phys* 2010;13:886–910. <https://doi.org/10.1039/C0CP00917B>.
- [27] Hernández Rodríguez MJ, Pulido Melián E, García Santiago D, González Díaz O, Navío JA, Doña Rodríguez JM. NO photooxidation with TiO₂ photocatalysts modified with gold and platinum. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;205:148–57. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.006>.
- [28] Amendola V, Pilot R, Frascioni M, Maragò OM, Iatì MA. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *J Phys Condens Matter* 2017;29:203002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa60f3>.
- [29] Aguirre ME, Perelstein G, Feldhoff A, Condó A, Tolley AJ, Grela MA. The spontaneous room temperature reduction of H₂AuCl₄ in ethylene glycol in the presence of ZnO: a simple strategy to obtain stable Au/ZnO nanostructures exhibiting strong surface plasmon resonance and efficient electron storage properties. *New J Chem* 2015;39:909–14. <https://doi.org/10.1039/C4NJ01663G>.

- [30] Wang X, Kong X, Yu Y, Zhang H. Synthesis and Characterization of Water-Soluble and Bifunctional ZnO–Au Nanocomposites. *J Phys Chem C* 2007;111:3836–41. <https://doi.org/10.1021/jp064118z>.
- [31] Yao C, Lin J, Wu L, Li L, Xu N, Sun J, et al. High-Visible-Light Photocatalytic Activity of ZnO–Au Nanocomposites Synthesized by a Controlled Hydrothermal Method. *Physica Status Solidi (a)* 2021;218:2100150. <https://doi.org/10.1002/pssa.202100150>.
- [32] Ohko Y, Nakamura Y, Negishi N, Matsuzawa S, Takeuchi K. Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide using TiO₂ thin films under continuous UV light illumination. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2009;205:28–33. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.04.005>.
- [33] Zouzelka R, Rathousky J. Photocatalytic abatement of NO_x pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;217:466–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.009>.
- [34] Vequizo JJM, Matsunaga H, Ishiku T, Kamimura S, Ohno T, Yamakata A. Trapping-Induced Enhancement of Photocatalytic Activity on Brookite TiO₂ Powders: Comparison with Anatase and Rutile TiO₂ Powders. *ACS Catal* 2017;7:2644–51. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00131>.
- [35] Moss B, Lim KK, Beltram A, Moniz S, Tang J, Fornasiero P, et al. Comparing photoelectrochemical water oxidation, recombination kinetics and charge trapping in the three polymorphs of TiO₂. *Sci Rep* 2017;7:2938. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03065-5>.
- [36] Yamada Y, Kanemitsu Y. Determination of electron and hole lifetimes of rutile and anatase TiO₂ single crystals. *Appl Phys Lett* 2012;101:133907. <https://doi.org/10.1063/1.4754831>.
- [37] Zhang D, Wen M, Zhang S, Liu P, Zhu W, Li G, et al. Au nanoparticles enhanced rutile TiO₂ nanorod bundles with high visible-light photocatalytic performance for NO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014;147:610–6. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.042>.
- [38] Luna M, Gatica JM, Vidal H, Mosquera MJ. Au-TiO₂/SiO₂ photocatalysts with NO_x depolluting activity: Influence of gold particle size and loading. *Chemical Engineering Journal* 2019;368:417–27. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.167>.
- [39] Oros-Ruiz S, Pedraza-Avella J, Guzman C, Quintana M, Moctezuma E, Del Angel G, et al. Effect of Gold Particle Size and Deposition Method on the Photodegradation of 4Chlorophenol by Au/TiO₂. *Topics in Catalysis - TOPIC CATALYSIS* 2011;54:519–26. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9616-y>.
- [40] Luna M, Gatica JM, Vidal H, Mosquera MJ. Use of Au/N-TiO₂/SiO₂ photocatalysts in building materials with NO depolluting activity. *Journal of Cleaner Production* 2020;243:118633. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118633>.
- [41] Tian B, Tong T, Chen F, Zhang J. Effect of Water Washing Treatment on the Photocatalytic Activity of Au/TiO₂ Catalysts. *Acta Physico-Chimica Sinica* 2007;23:978–82. [https://doi.org/10.1016/S1872-1508\(07\)60052-7](https://doi.org/10.1016/S1872-1508(07)60052-7).
- [42] Ayati A, Ahmadpour A, Bamoharram FF, Tanhaei B, Mänttari M, Sillanpää M. A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant. *Chemosphere* 2014;107:163–74. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.040>.
- [43] Herranz T, Deng X, Cabot A, Liu Z, Salmeron M. In situ XPS study of the adsorption and reactions of NO and O₂ on gold nanoparticles deposited on TiO₂ and SiO₂. *Journal of Catalysis* 2011;283:119–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.022>.
- [44] Bartram ME, Koel BE. The molecular adsorption of NO₂ and the formation of N₂O₃ on Au(111). *Surface Science* 1989;213:137–56. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(89\)90255-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90255-0).
- [45] Wickham DT, Banse BA, Koel BE. Adsorption of nitrogen dioxide on polycrystalline gold. *Catal Lett* 1990;6:163–72. <https://doi.org/10.1007/BF00774716>.

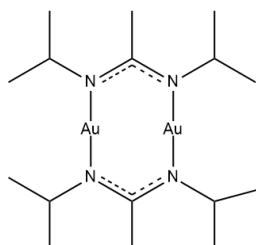
- [46] Abbasi A, Jahanbin Sardroodi J, Rastkar Ebrahimzadeh A. TiO₂/Gold nanocomposite as an extremely sensitive molecule sensor for NO₂ detection: A DFT study. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology* 2016;1:55–62. <https://doi.org/10.7508/jwent.2016.01.007>.
- [47] Monge ME, D'Anna B, George C. Nitrogen dioxide removal and nitrous acid formation on titanium oxide surfaces—an air quality remediation process? *Phys Chem Chem Phys* 2010;12:8991–8. <https://doi.org/10.1039/B925785C>.
- [48] Ohko Y, Nakamura Y, Fukuda A, Matsuzawa S, Takeuchi K. Photocatalytic Oxidation of Nitrogen Dioxide with TiO₂ Thin Films under Continuous UV-Light Illumination. *J Phys Chem C* 2008;112:10502–8. <https://doi.org/10.1021/jp802959c>.
- [49] Bedjanian Y, El Zein A. Interaction of NO₂ with TiO₂ Surface Under UV Irradiation: Products Study. *J Phys Chem A* 2012;116:1758–64. <https://doi.org/10.1021/jp210078b>.
- [50] Bloh JZ, Folli A, Macphee DE. Photocatalytic NO_x abatement: why the selectivity matters. *RSC Adv* 2014;4:45726–34. <https://doi.org/10.1039/C4RA07916G>.
- [51] Carabineiro SAC, Machado BF, Bacsá RR, Serp P, Dražić G, Faria JL, et al. Catalytic performance of Au/ZnO nanocatalysts for CO oxidation. *Journal of Catalysis* 2010;273:191–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.011>.
- [52] Kim K-J, Kreider PB, Chang C-H, Park C-M, Ahn H-G. Visible-light-sensitive nanoscale Au–ZnO photocatalysts. *J Nanopart Res* 2013;15:1606. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1606-5>.
- [53] Mukherjee S, Libisch F, Large N, Neumann O, Brown LV, Cheng J, et al. Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H₂ on Au. *Nano Lett* 2013;13:240–7. <https://doi.org/10.1021/nl303940z>.
- [54] Manuel AP, Shankar K. Hot Electrons in TiO₂–Noble Metal Nano-Heterojunctions: Fundamental Science and Applications in Photocatalysis. *Nanomaterials* 2021;11:1249. <https://doi.org/10.3390/nano11051249>.
- [55] Breedon M, Spencer MJS, Yarovsky I. Adsorption of NO and NO₂ on the ZnO(21 $\bar{1}$ 0) surface: A DFT study. *Surface Science* 2009;603:3389–99. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.09.032>.
- [56] An W, Wu X, Zeng XC. Adsorption of O₂, H₂, CO, NH₃, and NO₂ on ZnO Nanotube: A Density Functional Theory Study. *J Phys Chem C* 2008;112:5747–55. <https://doi.org/10.1021/jp711105d>.
- [57] Li G, Zhang H, Meng L, Sun Z, Chen Z, Huang X, et al. Adjustment of oxygen vacancy states in ZnO and its application in ppb-level NO₂ gas sensor. *Science Bulletin* 2020;65:1650–8. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.05.027>.
- [58] Geng X, Lu P, Zhang C, Lahem D, Olivier M-G, Debliquy M. Room-temperature NO₂ gas sensors based on rGO@ZnO_{1-x} composites: Experiments and molecular dynamics simulation. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2019;282:690–702. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.123>.
- [59] Xuan J, Zhao G, Sun M, Jia F, Wang X, Zhou T, et al. Low-temperature operating ZnO-based NO₂ sensors: a review. *RSC Advances* 2020;10:39786–807. <https://doi.org/10.1039/D0RA07328H>.
- [60] Kumar R, Al-Dossary O, Kumar G, Umar A. Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas–Sensor Applications: A Review. *Nano-Micro Lett* 2015;7:97–120. <https://doi.org/10.1007/s40820-014-0023-3>.
- [61] Ponnuvelu DV, Dhakshinamoorthy J, Prasad AK, Dhara S, Kamruddin M, Pullithadathil B. Geometrically Controlled Au-Decorated ZnO Heterojunction Nanostructures for NO₂ Detection. *ACS Appl Nano Mater* 2020;3:5898–909. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c01053>.
- [62] Martinez T, Bertron A, Coutand M, Escadeillas G, Ringot E, Simon V. Revêtements photocatalytiques pour les matériaux de construction : formulation, évaluation de l'efficacité de la dépollution de l'air et de l'écotoxicité. 2012.

- [63] Takeuchi Y, Yanagisawa K, Tanaka Y, Tsuruoka N. Removal of nitrogen oxides from air by chemicals-impregnated carbons. *Korean J Chem Eng* 1997;14:377–81. <https://doi.org/10.1007/BF02707055>.
- [64] Schwartz SE, White WH. Kinetics of the reactive dissolution of the nitrogen oxides and oxyacids in aqueous solution. Brookhaven National Lab., Upton, NY (USA); 1981.
- [65] Krou NJ, Batonneau-Gener I, Belin T, Mignard S, Horgnies M, Dubois-Brugger I. Mechanisms of NO_x entrapment into hydrated cement paste containing activated carbon — Influences of the temperature and carbonation. *Cement and Concrete Research* 2013;53:51–8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.006>.
- [66] Horgnies M, Dubois-Brugger I, Gartner EM. NO_x de-pollution by hardened concrete and the influence of activated charcoal additions. *Cement and Concrete Research* 2012;42:1348–55. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.06.007>.
- [67] Horgnies M, Dubois-Brugger I, Krou NJ, Batonneau-Gener I, Belin T, Mignard S. Reactivity of NO₂ and CO₂ with hardened cement paste containing activated carbon. *Eur Phys J Spec Top* 2015;224:1985–94. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2015-02515-7>.
- [68] Epling WS, Yezerets A, Currier NW. The effect of exothermic reactions during regeneration on the NO_x trapping efficiency of a NO_x storage/reduction catalyst. *Catal Lett* 2006;110:143–8. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0102-2>.
- [69] Papailias I, Todorova N, Giannakopoulou T, Yu J, Dimotikali D, Trapalis C. Photocatalytic activity of modified g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites for NO_x removal. *Catalysis Today* 2017;280:37–44. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.032>.
- [70] Gandolfo A, Bartolomei V, Truffier-Boutry D, Temime-Roussel B, Brochard G, Bergé V, et al. The impact of photocatalytic paint porosity on indoor NO_x and HONO levels. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2020;22:589–98. <https://doi.org/10.1039/C9CP05477D>.
- [71] Roessler MM, Salvadori E. Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences. *Chem Soc Rev* 2018;47:2534–53. <https://doi.org/10.1039/C6CS00565A>.
- [72] Drouilly C, Krafft J-M, Averseng F, Casale S, Bazer-Bachi D, Chizallet C, et al. ZnO Oxygen Vacancies Formation and Filling Followed by in Situ Photoluminescence and in Situ EPR. *J Phys Chem C* 2012;116:21297–307. <https://doi.org/10.1021/jp307693y>.
- [73] Zhang M, Averseng F, Krafft J-M, Borghetti P, Costentin G, Stankic S. Controlled Formation of Native Defects in Ultrapure ZnO for the Assignment of Green Emissions to Oxygen Vacancies. *J Phys Chem C* 2020;124:12696–704. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01078>.
- [74] Wang Z, Ma W, Chen C, Ji H, Zhao J. Probing paramagnetic species in titania-based heterogeneous photocatalysis by electron spin resonance (ESR) spectroscopy—A mini review. *Chemical Engineering Journal* 2011;170:353–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.002>.
- [75] Di Credico B, Bellobono IR, D'Arienzo M, Fumagalli D, Redaelli M, Scotti R, et al. Efficacy of the Reactive Oxygen Species Generated by Immobilized TiO₂ in the Photocatalytic Degradation of Diclofenac. *International Journal of Photoenergy* 2015;2015:e919217. <https://doi.org/10.1155/2015/919217>.
- [76] Zhao W, Ma W, Chen C, Zhao J, Shuai Z. Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with Ni₂O₃/TiO₂-xBx under Visible Irradiation. *J Am Chem Soc* 2004;126:4782–3. <https://doi.org/10.1021/ja0396753>.
- [77] Nguyen SN, Truong TK, You S-J, Wang Y-F, Cao TM, Pham VV. Investigation on Photocatalytic Removal of NO under Visible Light over Cr-Doped ZnO Nanoparticles. *ACS Omega* 2019;4:12853–9. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01628>.
- [78] Nava Núñez MY, Martínez-de la Cruz A. Nitric oxide removal by action of ZnO photocatalyst hydrothermally synthesized in presence of EDTA. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2018;81:94–101. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.012>.

- [79] He W, Kim H-K, Wamer WG, Melka D, Callahan JH, Yin J-J. Photogenerated Charge Carriers and Reactive Oxygen Species in ZnO/Au Hybrid Nanostructures with Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activity. *J Am Chem Soc* 2014;136:750–7. <https://doi.org/10.1021/ja410800y>.
- [80] Li H, Ding J, Cai S, Zhang W, Zhang X, Wu T, et al. Plasmon-enhanced photocatalytic properties of Au/ZnO nanowires. *Applied Surface Science* 2022;583:152539. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152539>.
- [81] Liu X, Liu M-H, Luo Y-C, Mou C-Y, Lin SD, Cheng H, et al. Strong Metal–Support Interactions between Gold Nanoparticles and ZnO Nanorods in CO Oxidation. *J Am Chem Soc* 2012;134:10251–8. <https://doi.org/10.1021/ja3033235>.
- [82] Liu J, Qiao B, Song Y, Huang Y, Liu J (Jimmy). Hetero-epitaxially anchoring Au nanoparticles onto ZnO nanowires for CO oxidation. *Chem Commun* 2015;51:15332–5. <https://doi.org/10.1039/C5CC03353E>.
- [83] Kaja AM, Brouwers HJH, Yu QL. NOx degradation by photocatalytic mortars: The underlying role of the CH and C-S-H carbonation. *Cement and Concrete Research* 2019;125:105805. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105805>.
- [84] Jin Q, Hordern SL, Tang Y, Kurtis KE. NOx sequestration by calcium aluminate cementitious materials. *Cement and Concrete Research* 2021;142:106381. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106381>.
- [85] Puyo M, Lebon E, Vendier L, Kahn ML, Fau P, Fajerweg K, et al. Topological Analysis of Ag–Ag and Ag–N Interactions in Silver Amidinate Precursor Complexes of Silver Nanoparticles. *Inorg Chem* 2020;59:4328–39. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03166>.
- [86] Cure J, Piettre K, Coppel Y, Beche E, Esvan J, Collière V, et al. Solution layer deposition: A technique for the growth of ultra-pure manganese oxides on silica at room temperature. *Angewandte Chemie International Edition* 2016;55:3027–30. <https://doi.org/10.1002/anie.201509715>.
- [87] Cure J, Piettre K, Sournia-Saquet A, Coppel Y, Esvan J, Chaudret B, et al. A novel method for the metallization of 3D silicon induced by metastable copper nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2018;10:32838. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b09428>.

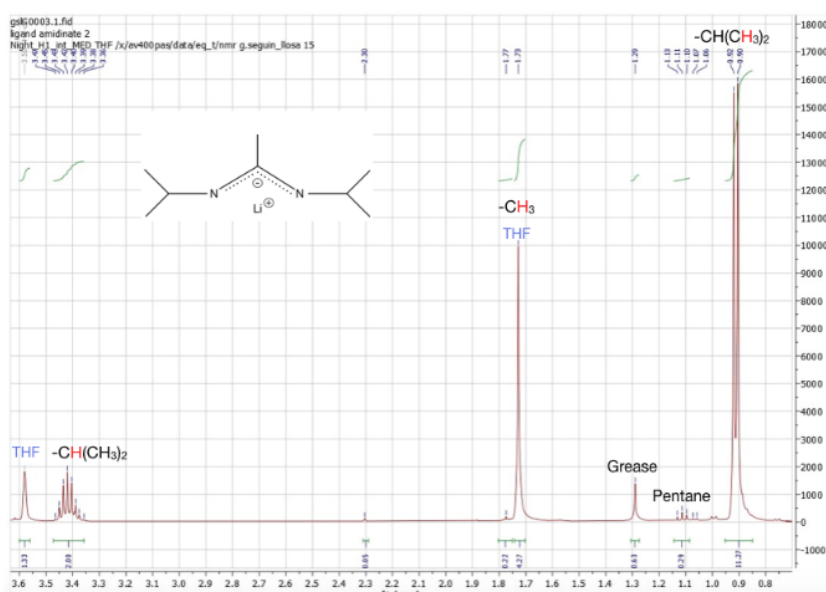
Annexe IV

La synthèse du précurseur organométallique méthylamidinate d'or (Me-amd(Au)) illustré sur la Figure Annexe IV-1 a été réalisée au sein de l'équipe NOS du LCC. Elle est l'aboutissement du travail de stage M1 de Guillermo Seguin Llosa encadré par Cristian Lorber, Pierre Fau et Katia Fajerweg.

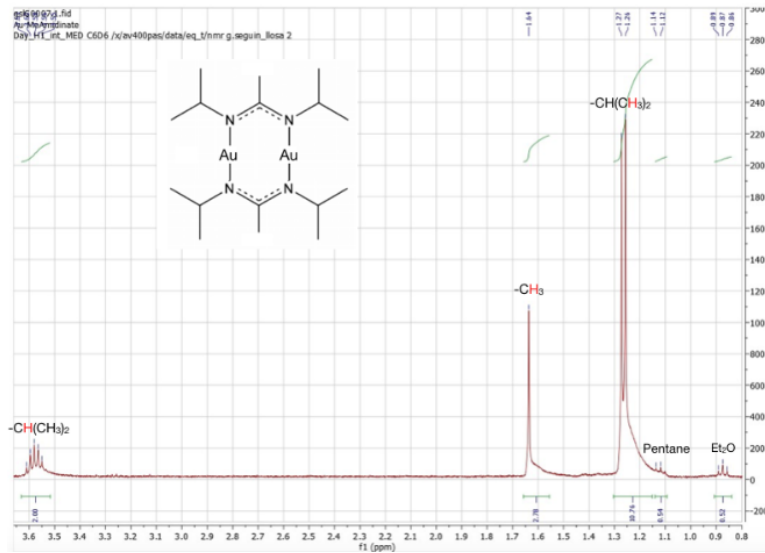


Annexe IV-Figure 1. Précurseur méthylamidinate d'or (Me-amd(Au)) utilisé pour la décoration des oxydes

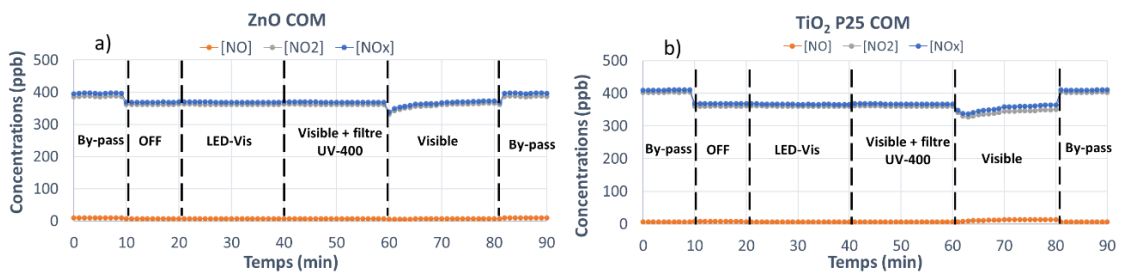
L'équipe a déjà développé par le passé des amidinates similaires à base de cuivre, d'argent et de manganèse [85–87]. La synthèse se déroule généralement en deux étapes. Tout d'abord, le ligand amidinate ($\text{Li}[(i\text{PrN})_2\text{CMe}]$) est synthétisé par réaction du N,N'-diisopropylcarbodiimide (réactif limitant de la réaction) dans du diéthyle-éther refroidi à -80°C pour réagir avec le méthyllithium (Me-Li, 1,2 équivalents) afin de produire le lithien-amidinate. Le ligand est ensuite purifié afin d'éliminer les traces de Me-Li, qui sont susceptibles de réduire le précurseur chloro(tétrahydrothiophène) d'or (I), $\text{AuCl}(\text{THT})$ utilisé lors de l'étape suivante. Le $\text{AuCl}(\text{THT})$ est mis en contact avec le ligand à -78°C sous agitation pendant 6 heures. La réaction de transmétallation résultante permet d'obtenir le précurseur méthylamidinate d'or (I) avec un rendement d'environ 40 %. Des cristaux blancs similaires à du verre pilé sont obtenus au fond du réacteur, le pentane est retiré par pipetage et les cristaux séchés sont stockés au congélateur et à l'abri de la lumière. Le spectre RMN H^1 du lithien-amidinate ($\text{Li}[(i\text{PrN})_2\text{CMe}]$) et du Me-amd(Au) sont présentés sur les figures ci-dessous.



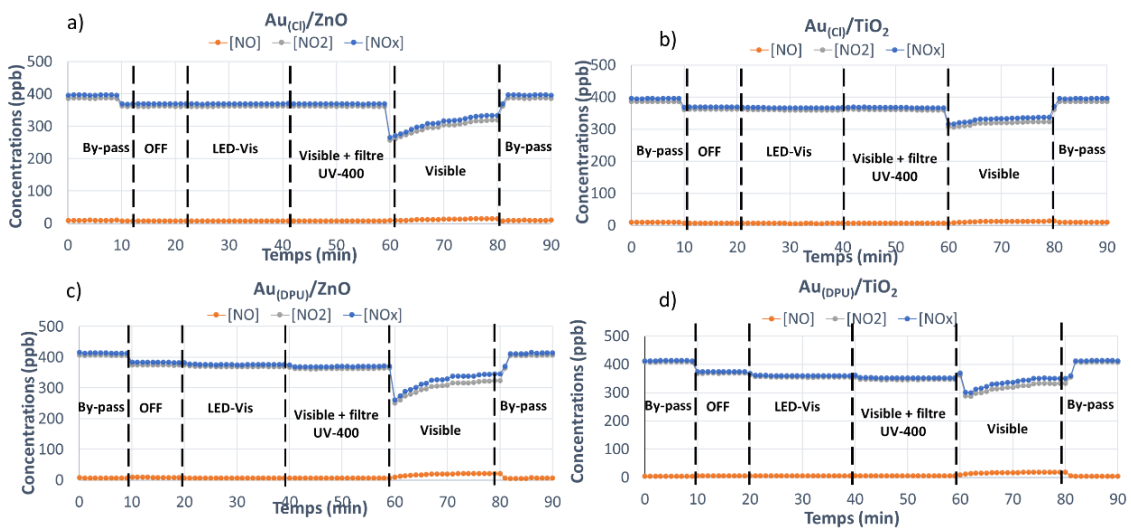
Annexe IV-Figure 2. Spectres RMN-H1 du ($\text{Li}[(i\text{PrN})_2\text{CMe}]$)



Annexe IV-Figure 3. Spectres RMN-H¹ du Me-amd(Au)



Annexe IV-Figure 4. Essais photocatalytiques sous NO₂ sur support en verre. a) ZnO COM et b) TiO₂ P25 COM, sous irradiation LED-Visible, Visible + Filtre et Visible.



Annexe IV-Figure 5. Essais photocatalytiques sous NO₂ sur support en verre. a) Au_(Cl)/ZnO, b) Au_(Cl)/TiO₂, c) Au_(DPU)/ZnO et d) Au_(DPU)/TiO₂, sous irradiation LED-Visible, Visible + Filtre et Visible.

Table des illustrations du chapitre IV

Figure IV-1. Images MEB-BSE et images TEM a) et c) du Au _(Cl) /TiO ₂ , et b) et d) du Au _(Me) /TiO ₂ avec leurs histogrammes de distribution des diamètres des NP Au mesurés (150 particules mesurées)	139
Figure IV-2. Images MEB et TEM a) et c) du Au _(Cl) /ZnO et c) et f) du Au _(Me) /ZnO avec leurs histogrammes de distribution des diamètres des NP Au respectifs	140
Figure IV-3. Image TEM est histogramme de distribution des diamètres des nanoparticules d'or associé du Au _(DPU) /TiO ₂	142
Figure IV-4. Images MEB-BSE du matériau composite Au _(DPU) /TiO ₂	142
Figure IV-5. Image TEM est histogramme de distribution des diamètres des nanoparticules d'or associé du Au _(DPU) /ZnO	142
Figure IV-6. Images MEB-BSE du matériau composite Au _(DPU) /ZnO	143
Figure IV-7. Diffractogramme rayons X des a) Au/TiO ₂ et TiO ₂ P25 COM. b) Zoom de 2θ = 36° à 50° montrant les pics correspondant à l'or métalliques marqués d'un astérisque. c) Zoom de 2θ = 10° à 30° montrant la courbure de la ligne de base caractéristique de la présence d'une phase amorphe	143
Figure IV-8. Diffractogramme rayons X des a) Au/ZnO et ZnO COM. b) Zoom de 2θ = 36° à 50° montrant les pics correspondant à l'or métalliques marqués d'un astérisque	144
Figure IV-9. a) Spectres UV-visible des différentes poudres Au/TiO ₂ et du TiO ₂ P25 COM et b) des différentes poudres Au/ZnO et du ZnO COM	145
Figure IV-10.) Approximations Kubelka-Munk a) des différentes poudres Au/TiO ₂ et du TiO ₂ P25 COM et b) des différentes poudres Au/ZnO et du ZnO COM	146
Figure IV-11. a) Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO (adsorption incluses) par les divers Au/TiO ₂ et le TiO ₂ P25 COM et b) la génération de NO ₂ associée, sous lumière artificielle visible et UV, injection de 400 ppb et support verre (moyenne de 3 essais, adsorption du NO par l'OSC incluse)	148
Figure V-12. Evolution des concentrations en NO, NO ₂ et NO _x des OSC TiO ₂ P25 seul ou décorés à l'or sous NO 400 ppb, sur verre, sous irradiation visible (20 à 40 minutes) et UV (40 à 60 minutes)	150
Figure IV-13. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO ₂ (absorption incluses) par les divers Au/TiO ₂ et le TiO ₂ P25 COM et b) la génération de NO associée, sous lumière artificielle visible et UV, injection de 400 ppb et support verre (moyenne de 3 essais)	151
Figure IV-14. a) Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO (adsorption incluses) par les divers Au/ZnO et le ZnO COM et b) la génération de NO ₂ associée, injection de 400 ppb sur support verre (moyenne de 3 essais)	152
Figure IV-15. Evolution des concentrations en NO, NO ₂ et NO _x des OSC ZnO seul ou décorés à l'or sous NO 400 ppb, sur verre, sous irradiation visible (20 à 40 minutes) et UV (40 à 60 minutes)	153
Figure IV-16. a) Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO ₂ (absorption incluses) par les divers Au/ZnO et le ZnO COM et b) la génération de NO associée, injection de 400 ppb sur support verre (moyenne de 3 essais, adsorption incluses)	155
Figure IV-17. Essais photocatalytiques sous NO sur support en verre. a) ZnO COM et b) TiO ₂ P25 COM sous irradiation LED-Visible, Visible + Filtre et Visible (sans filtre)	157

Figure IV-18. Essais photocatalytiques sous NO sur support en verre. a) Au _(Cl) /ZnO, b) Au _(Cl) /TiO ₂ , c) Au _(DPU) /ZnO et d) Au _(DPU) /TiO ₂ sous irradiation LED-Visible, Visible + Filtre et Visible (sans filtre)	157
Figure IV-19. Evolution de la concentration en NO (400 ppb) en fonction de l'intensité en UV-A (0,1 ; 0,5 ; 1 W/m ²) pour a) TiO ₂ P25 COM, b) Au _(Cl) /TiO ₂ , c) ZnO COM et d) Au _(Cl) /ZnO, sur verre	159
Figure IV-20. Evolution de la concentration en NO ₂ (400 ppb) en fonction de l'intensité en UV-A (0,1 ; 0,5 ; 1 W/m ²) pour a) TiO ₂ P25 COM, b) Au _(Cl) /TiO ₂ , c) ZnO COM et d) Au _(Cl) /ZnO, sur verre	159
Figure IV-21. Valeurs d'abattement et de sélectivité obtenues pour les essais sous NO (injection de 400 ppb, adsorption incluses) sur verre pour les OSC TiO ₂ et ZnO seuls et décorés testés avec a) les OSC TiO ₂ sous visible, b) les OSC TiO ₂ sous UV, c) les OSC ZnO sous visible et d) les OSC ZnO sous UV.....	161
Figure IV-22. Comparaison des valeurs d'abattement du NO ₂ 400 ppb (adsorption incluses) sur verre pour a) le TiO ₂ P25 COM et les OSC TiO ₂ décorés et b) le ZnO COM et les OSC ZnO décorés	163
Figure IV-23. a) Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO pour les OSC TiO ₂ et ZnO seuls et décorés, injection de 400 ppb sur mortier (3 essais, adsorption incluses) et b) les générations NO ₂ associées	164
Figure IV- 24. Evolution des concentrations en NO, NO ₂ et NO _x des OSC a) TiO ₂ P25, b) Au _(Cl) /TiO ₂ , c) Au _(DPU) /TiO ₂ , d) ZnO, e) Au _(Cl) /ZnO et f) Au _(DPU) /ZnO seul ou décorés sous NO 400 ppb, sur mortier, sous irradiation visible (20 à 40 minutes) et UV (40 à 60 minutes)	164
Figure IV-25. Valeurs d'abattement et de sélectivité obtenues pour les essais sous NO (injection de 400 ppb, adsorptions incluses) sur les supports en mortier pour les OSC TiO ₂ et ZnO seuls et décorés testés a) sous visible et b) sous UV.....	167
Figure IV-26. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO ₂ (adsorption incluses) pour les OSC TiO ₂ et ZnO seuls et décorés, injection de 400 ppb sur mortier (3 essais)	169
Figure IV-27. Evolution de la concentration en NO ₂ (400 ppb) en fonction de l'intensité en UV-A (0,1 ; 0,5 ; 1 W/m ²) pour a) TiO ₂ P25 COM, b) Au _(Cl) /TiO ₂ , c) Au _(DPU) /TiO ₂ , d) ZnO COM, e) Au _(Cl) /ZnO et f) Au _(DPU) /ZnO sur mortier.	171
Figure IV-28. Spectres EPR obtenus pour les OSC ZnO et Au/ZnO avec DMPO (25mM) après 20 minutes d'irradiation et la réaction du DMPO avec le radical hydroxyle conduisant à la formation du composé radicalaire DMPO-OH•.	173
Figure IV-29. Spectres EPR obtenus pour les OSC ZnO et Au/ZnO avec CP• (0,02 mM) après 20 minutes d'irradiation et la réaction du DMPO avec le radical hydroxyle conduisant à la formation du composé radicalaire DMPO-OH•.	174
Figure IV-30. Images HRTEM (a, b, d, e ,f) et HAADF-STEM (c) du Au _(Cl) /ZnO montrant l'interface Au-ZnO obtenue et les plans (002), (100) et (101) sur lesquels sont déposé les NP Au.....	175
Figure IV-31. Images HTREM montrant a) l'affinité Au-ZnO et b) et c) l'encapsulation des NP Au par le ZnO sous le faisceau électronique pour le Au _(Cl) /ZnO.	176
Figure IV-32. Images HAADF-STEM (a et b) montrant l'interface Au-ZnO et l'épitaxie entre les plans (111) Au et (101) du ZnO et le cliché HRTEM du plan (100) sur lesquels sont déposé les NP Au du Au _(DPU) /ZnO.....	176

Figure IV-33. Evolution des concentrations de NO, NO₂ et NO_x pour les essais de 16 heures sur mortier sous UV avec 400 ppb NO pour les OSC a) ZnO, b) TiO₂, c) Au_(Cl)/ZnO et d) Au_(DPU)/ZnO (1 essai)..... 177

Figure IV-34. Evolution des concentrations de NO, NO₂ et NO_x pour les essais de 16 heures sur mortier sous visible avec 400 ppb NO pour les OSC a) ZnO, b) TiO₂, c) Au_(Cl)/ZnO et d) Au_(DPU)/ZnO (1 essai) 178

Tableau IV-1. Formes, tailles et teneurs en or et propriétés optiques des NP Au des matériaux composites décorés Au/TiO₂ et Au/ZnO 147

Tableau IV-2. Pourcentages de dégradation photocatalytique du NO et NO₂ sur verre par les oxydes ZnO, Au/ZnO, TiO₂ et Au/TiO₂ sous irradiation purement visible et en présence d'une faible irradiation UV-A..... 157

Tableau IV- 3. Tableaux comparatifs des résultats de dégradation du NO (adsorption incluses) et de génération du NO₂ obtenus sur verre et sur mortier pour les OSC TiO₂ et ZnO seuls et décorés 165

Tableau IV-4. Valeurs de DeNO_x obtenues pour les OSC TiO₂ et ZnO seuls et pour les matériaux composites Au/TiO₂ et Au/ZnO sous irradiation UV et visible 168

Tableau IV-5. Tableaux comparatifs des résultats de dégradation du NO₂ avec la soustraction des adsorptions respectives de chaque supports et OSC..... 170

Tableau IV-6. Tableau récapitulatifs des pertes d'efficacité observées pour les différents OSC pendant les 16 heures d'essai sous UV 178

Tableau IV-7 Tableau récapitulatifs des pertes d'efficacité observées pour les différents OSC pendant les 16 heures d'essai sous UV 179

Annexe IV-Figure 1. Précurseur méthylamidinate d'or (Me-amd(Au) utilisé pour la décoration des oxydes..... 189

Annexe IV-Figure 2. Spectres RMN-H1 du (Li[(iPrN)2CMe]) 189

Annexe IV-Figure 3. Spectres RMN-H¹ du Me-amd(Au)..... 190

Annexe IV-Figure 4. Essais photocatalytiques sous NO₂ sur support en verre. a) ZnO COM et b) TiO₂ P25 COM, sous irradiation LED-Visible, Visible + Filtre et Visible. 190

Annexe IV-Figure 5. Essais photocatalytiques sous NO₂ sur support en verre. a) Au_(Cl)/ZnO, b) Au_(Cl)/TiO₂, c) Au_(DPU)/ZnO et d) Au_(DPU)/TiO₂, sous irradiation LED-Visible, Visible + Filtre et Visible. 190

Chapitre V : Passage vers un système à échelle réelle : Au/ZnO pour l'élimination des NO_x de l'air intérieur

5.1	Influence des paramètres de synthèse clefs du Au/ZnO sur le taux de dégradation du NO	196
5.1.1	<i>Influence de la quantité d'or déposée sur ZnO.....</i>	<i>196</i>
5.1.2	<i>Influence du temps d'irradiation de la photodéposition</i>	<i>200</i>
5.2	Influence des conditions expérimentales sur les performances photocatalytiques du Au/ZnO	203
5.2.1	<i>Influence de la masse déposée.....</i>	<i>203</i>
5.2.2	<i>Influence de l'humidité relative.....</i>	<i>206</i>
5.2.3	<i>Influence de la concentration en polluant</i>	<i>210</i>
5.3	Essais à échelle intermédiaire dans la chambre de 10 m ³	215
5.3.1	<i>Changement d'échelle de la synthèse Au/ZnO.....</i>	<i>215</i>
5.3.2	<i>Conditions d'illumination UV-A dans la chambre</i>	<i>218</i>
5.3.3	<i>Essais d'abattement photocatalytique</i>	<i>221</i>
	Conclusion.....	230
	Références bibliographiques.....	232
	Table des illustrations du chapitre V.....	235

Un des enjeux majeurs de ce projet était de trouver un oxyde alternatif au TiO_2 de plus en plus réglementé [1] pour assainir l'air intérieur des oxydes d'azote. Les études des chapitres précédents ont montré que le matériau composite Au/ZnO obtenu par photodéposition du précurseur HAuCl_4 en solution aqueuse est le candidat le plus prometteur en raison de sa stabilité et facilité de préparation. Les performances élevées pour l'abatement du NO et du NO_2 obtenues à l'échelle du réacteur ont abouti au choix de ce matériau pour les essais photocatalytiques dans la chambre expérimentale de 10 m^3 , échelle d'étude intermédiaire entre le réacteur de laboratoire et un environnement intérieur réel.

Afin d'envisager ce changement d'échelle, une étude de l'influence des paramètres de synthèse clés sur l'activité photocatalytique du Au/ZnO a été menée à l'échelle du réacteur. On s'est intéressé plus précisément à l'effet de la quantité d'or déposée par photodéposition sur le ZnO et du temps d'irradiation UV-A. Ces deux paramètres exercent une grande influence sur la décoration obtenue et, par conséquent, sur les performances de dépollution [2,3].

De nombreuses études montrent que les efficacités de dépollution par photocatalyse dépendent d'une multitude de paramètres spécifiques aux conditions d'essai [4,5]. Une étude de l'influence de la masse de photocatalyseur déposée sur le support, de l'humidité relative et de la concentration en polluant sur les performances de dégradation des OSC TiO_2 , ZnO et Au/ZnO a donc été réalisée dans ce chapitre.

En vue de l'application du matériau composite Au/ZnO sur une surface de mortier égale à $0,54 \text{ m}^2$ dans la chambre expérimentale, un changement d'échelle de la synthèse a été envisagé permettant d'obtenir une production de poudre plus importante. Les performances du Au/ZnO ont été ensuite comparées à celles du TiO_2 P25 pour la dégradation du NO et du NO_2 sous trois sources lumineuses différentes : deux illuminants artificiels UV-A et visible identiques à ceux des chapitres précédents (tubes fluorescents) et un illuminant naturel solaire, qui irradie la surface de mortier traitée de manière indirecte à travers le double vitrage de la porte-fenêtre de la chambre [6].

5.1 Influence des paramètres de synthèse clefs du Au/ZnO sur le taux de dégradation du NO

Nous avons démontré que, dans nos conditions, le matériau composite Au/ZnO obtenu par photodéposition du précurseur H₂AuCl₄ en solution aqueuse était le candidat le plus prometteur pour la dépollution photocatalytique des NO_x. Avant de réaliser les essais dans la chambre expérimentale avec ce matériau, une étude préliminaire de l'influence de la quantité d'or et du temps d'irradiation UV de la photodéposition sur l'efficacité photocatalytique (échelle du réacteur) a été réalisée afin de définir les conditions de synthèse les plus adaptées. Ils seront également utilisés pour fixer les conditions à utiliser lors des essais préliminaires de changement d'échelle de la synthèse (cf. 5.3.1) permettant d'obtenir une quantité de produit suffisante pour réaliser les essais dans la chambre.

5.1.1 Influence de la quantité d'or déposée sur ZnO

Les décorations par photodéposition sous irradiation UV-A (17 W/m²) pendant 1 heure ont été réalisées pour des pourcentages massiques d'or de 0,5 ; 1 ; 3 et 5% . L'analyse des clichés TEM en Figure V-1 montre une décoration différente en fonction du pourcentage en masse d'or. Lorsque le pourcentage d'or augmente la proportion de petites nanoparticules et leur densité par grain augmentent fortement. Le volume de la solution étant le même (200 mL) pour toutes les décorations, la concentration initiale en H₂AuCl₄ augmentera avec le pourcentage d'or, comme indiqué sur le Tableau V-1.

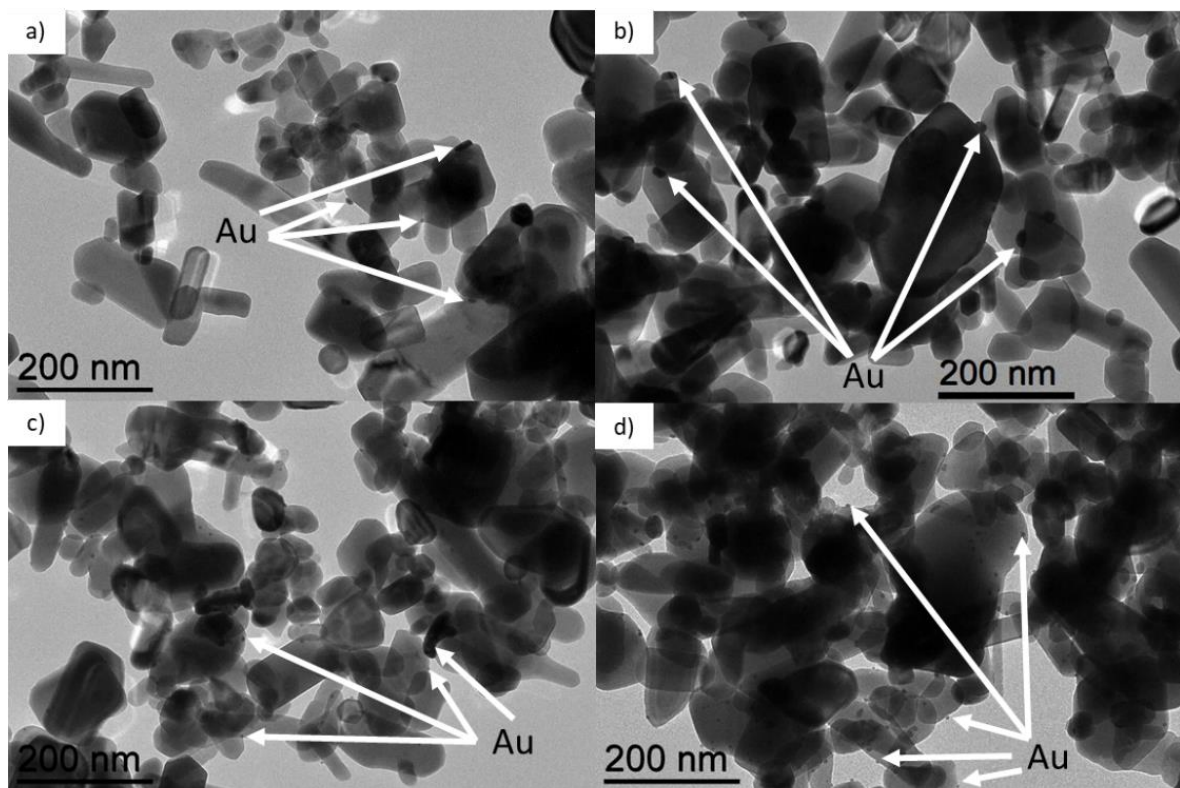


Figure V-1. Images TEM du Au/ZnO obtenu par photodéposition sous 1H UV pour des taux massique d'or de a) 0,5% ; b) 1% ; c) 3% et d) 5%

Une concentration plus importante en HAuCl_4 favorise la formation d'un plus grand nombre de noyaux, ce qui engendre de nombreuses petites nanoparticules en surface des grains de ZnO. Ce phénomène est également illustré par le nombre de nanoparticules retrouvées sur les clichés TEM, qui en est par conséquent fortement influencé. Ainsi, pour la décoration à 0,5% seulement 59 particules ont pu être observées et mesurées, contre 150 pour 1% et plus de 200 au-delà de 3% d'or. La réaction par photodéposition est avérée efficace pour tous les pourcentages testés avec un taux d'or mesuré similaires aux taux théoriques visés (Tableau V-1), ce qui indique une photodéposition totale de la quantité d'or introduite.

La Figure V-2 présente les histogrammes de distribution de taille pour les quatre pourcentages massiques en or testés. Pour de faibles pourcentages (0,5% et 1%), un grand nombre de moyennes (< 20 nm) et de grosses (≥ 20 nm) nanoparticules anisotropes sont retrouvées pour une faible proportion de petites nanoparticules (≤ 10 nm). La tendance s'inverse pour les pourcentages supérieurs à 3% pour lesquels on retrouve une forte proportion de petites (< 5 nm) nanoparticules d'or. Les images MEB-BSE en Figure V-3 montrent néanmoins l'apparition d'un grand nombre de très grosses (≥ 30 nm) particules lorsque le pourcentage d'or augmente (<3%), avec la formation de gros agrégats d'or pouvant dépasser 50 nm pour 3% d'or et les 100 nm de diamètre pour 5%. Les décorations au-delà de 3% d'or aboutissent donc à un mélange de petites et de très grosses nanoparticules d'or.

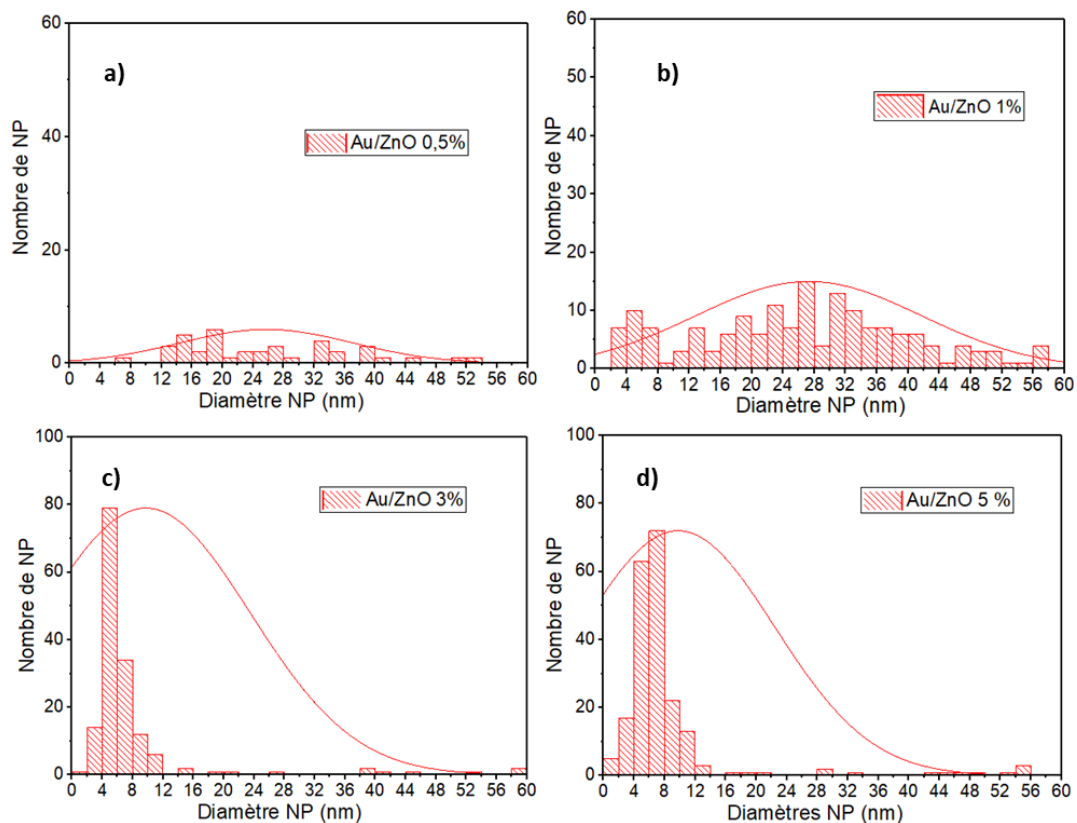


Figure V-2. Histogrammes de distribution des NP Au réalisés à partir des clichés TEM du Au/ZnO obtenu par photodéposition pour des taux massiques d'or de a) 0,5% (N=59); b) 1% (N=150) ; c) 3% (N=150) et d) 5% (N=200)

Tableau V-1. Quantité d'or photodéposé, concentration initiales en HAuCl_4 et les diamètres moyens des nanoparticules d'or des Au/ZnO pour les différents pourcentages d'or.

Pourcentage d'or en masse (%)	Concentration initiale HAuCl_4 (mol/L)	Quantités massiques d'or mesurés (%)	Diamètre moyen des NP Au
0,5	$2,5 \times 10^{-5}$	$0,43 \pm 0,14$	$20 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$
1	5×10^{-5}	$1,25 \pm 0,18$	$27 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$
3	$1,5 \times 10^{-4}$	$2,79 \pm 0,19$	$10 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$
5	$2,5 \times 10^{-4}$	$4,77 \pm 0,26$	$10 \text{ nm} \pm 12 \text{ nm}$

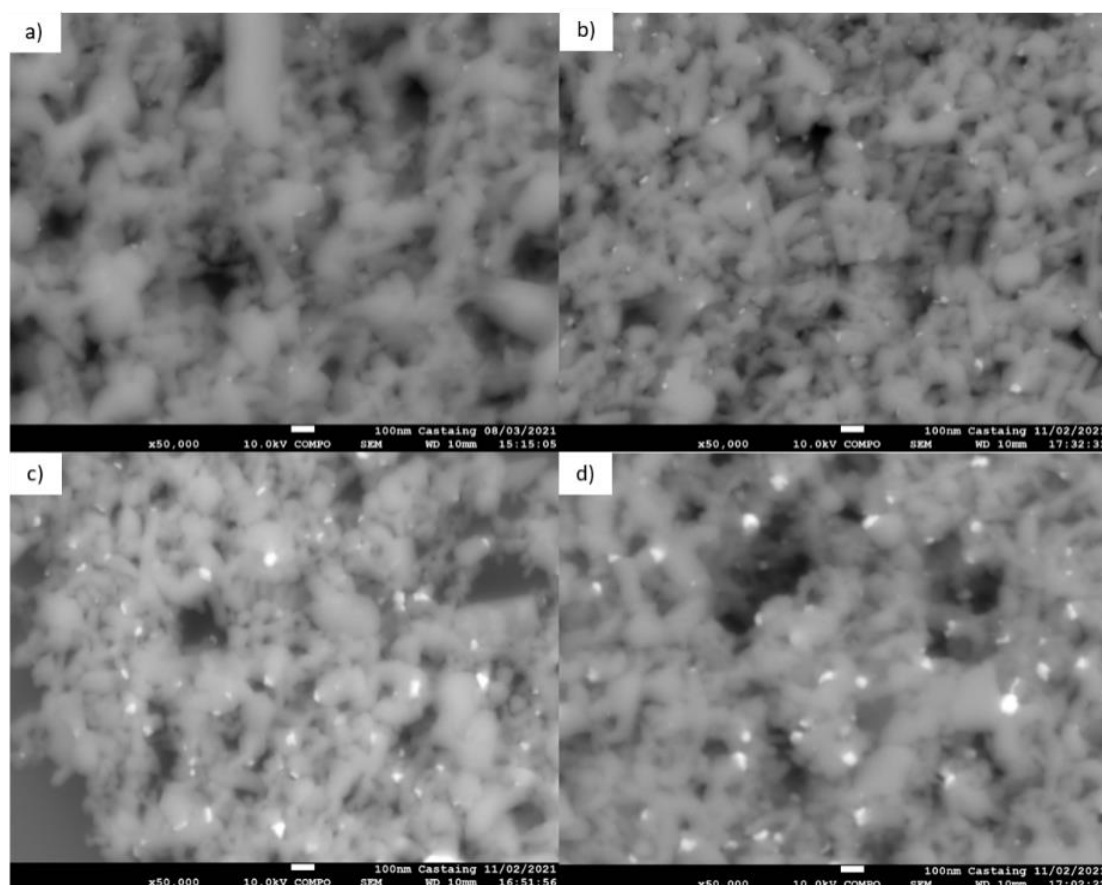


Figure V-3. Images MEB-BSE du Au/ZnO obtenu par photodéposition pour des taux massiques d'or de a) 0,5% ; b) 1% ; c) 3% et d) 5%

La réaction de photodéposition dans nos conditions conduit à la formation de grosses nanoparticules pour un faible pourcentage en or (0,5%). La plus faible densité de nanoparticules par grain retrouvée pour ce pourcentage. Et suggère une croissance des nanoparticules déjà existantes au détriment de la formation de nouvelles particules ce qui conduit à une forte proportion de grosses NP Au avec une faible proportion de nanoparticules.

Cette faible population retrouvée, implique une croissance par coalescence des NP Au formées dès les premières minutes d'irradiation qui migrent et grossissent en surface des grains de ZnO au fur du temps. Lorsque la concentration augmente (3 et 5%), une forte proportion de petites NP Au et une densité de NP Au par grain plus élevée est observée. Elle est induite par un processus de nucléation plus important (concentration en $\text{HAuCl}_4 > 1 \times 10^{-4}$ mol/L) [7,8]. Néanmoins, le processus de coalescence se déroulant après la nucléation aboutit à la formation des très grosses nanoparticules qui forment des pépites d'or de 50 à 100 nm de diamètre.

Ces observations sont en accord avec les études de décoration du ZnO à l'or par photodéposition (PD) dans l'eau à partir du HAuCl_4 [7,9–11]. Toutefois, les nanoparticules d'or majoritairement décrites dans la littérature par PD présentent des décorations par des nanoparticules majoritairement sphériques et hémisphériques. Les formes hétérogènes obtenues dans nos conditions peuvent être causées par la cristallinité élevée des grains de ZnO COM, ainsi que grande diversité de formes des grains de ZnO, qui implique par conséquent des faces réactives différentes et diversifiées. En effet, les particules anisotropes (nano-bâtonnets et nanopyramides) sont préférentiellement localisées sur les plans (002), contrairement au plans (101) et (100) pour lesquels on retrouve des particules majoritairement sphériques [2].

Les matériaux composites Au/ZnO réalisés avec des pourcentages d'or différents (0% ; 0,5% ; 1% ; 3% et 5%) ont été testés pour l'abattement photocatalytique du NO sur mortier. Les résultats obtenus sont présentés sur les histogrammes en Figure V-4 a et b pour l'irradiation UV-A et visible respectivement, ainsi que les valeurs de sélectivité NO_3^- associées (définie au chapitre II, partie 2.2.1). Des valeurs d'adsorption en NO inférieures ou égales à 1% ont été retrouvées pour tous les matériaux composites. Elles ont été incluses dans les pourcentages reportés sur la Figure V-4.

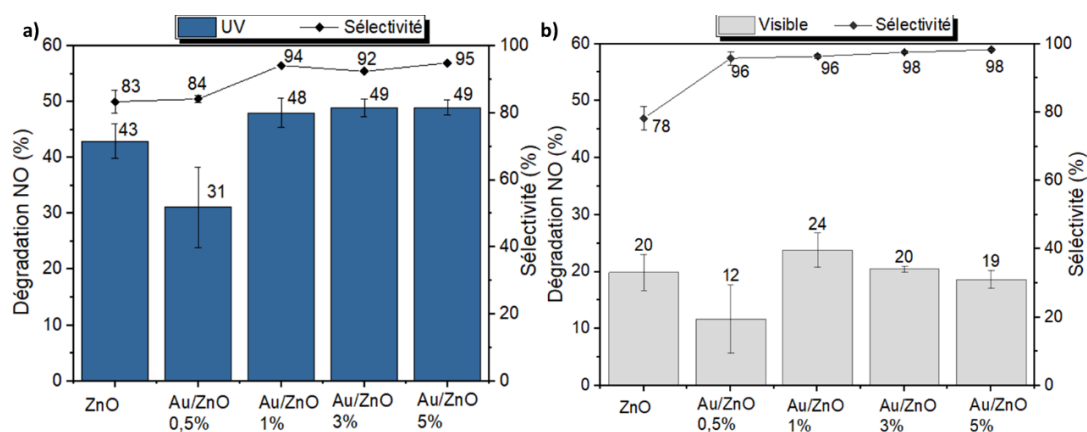


Figure V-4. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO et les sélectivités NO_3^- associées par les Au/ZnO en fonction du pourcentage d'or en masse déposé, sur mortier avec une injection de 400 ppb (3 essais, adsorption incluses)

Sous UV-A, les résultats obtenus montrent des performances de dégradation et des sélectivités similaires pour les décorations supérieures à 1% avec des performances d'environ 50% de dégradation du NO pour une sélectivité en NO_3^- d'environ 95%. Sous visible la décoration à 1% est aussi la décoration offrant les meilleurs résultats en termes de dégradation et de sélectivité avec des valeurs de 24% et de 96% respectivement.

Les taux de dégradation de NO de 31% sous UV et de 12% sous visible pour la décoration à 0,5% sont inférieurs à ceux obtenus pour le ZnO. La faible densité de particules par grain pour la décoration à 0,5% et la présence d'une plus grande proportion de grosses NP Au pourraient expliquer la baisse des performances observée. De plus, les écarts types importants retrouvés pour 0,5% par rapport aux autres décorations à plus fort pourcentage, indique également que ce taux d'or n'est pas approprié pour obtenir un photocatalyseur du NO efficace. L'hypothèse envisagée est que pour un pourcentage à 0,5% ou inférieur les particules d'or agissent comme des centres de recombinaisons ce qui diminue les performances obtenues, comme cela a déjà été reporté pour le matériau Au/TiO₂ décoré à 0,25% avec de particules d'un diamètre moyen de 38 nm [12]. Pour les pourcentages plus élevés, la sélectivité sous visible est exaltée par l'augmentation de la quantité d'or avec une valeur de 98% mais contrastent avec des dégradations légèrement moins élevées proches de celles du ZnO non-décoré d'une valeur de 20%. Le mélange de grosses et petites NP Au retrouvés pour les décoration à 1% ;3% et 5% d'or avec des densités par grain plus élevées semble donc plus intéressantes pour obtenir les meilleures performances photocatalytiques. Le pourcentage d'or à 1% présentant l'optimum d'efficacité. Sur la base de ces résultats, il n'est pas utile de travailler avec des teneurs plus élevées. Lors des décorations des taux compris entre 1% et 2% devront être visés afin d'obtenir des photocatalyseurs performants et économiquement plus viables.

5.1.2 Influence du temps d'irradiation de la photodéposition

Afin d'évaluer l'influence du temps d'irradiation UV-A utilisé lors de la synthèse par photodéposition et d'améliorer le procédé de synthèse nous avons fait varier le temps d'irradiation UV-A (17 W/m²) de 10 minutes à 60 ; 120 et 180 minutes. Cette étude a été réalisée pour la matériau composite renfermant un pourcentage de 1% en masse d'or déposé sur ZnO (1 mg/mL) qui a conduit aux meilleurs résultats décrits au paragraphe V-5.1.1.

Les clichés TEM de la Figure V-5, et les histogrammes associés Figure V-6 montrent l'influence du temps d'irradiation sur la dispersion, la morphologie et la taille des NP Au à 1% en masse d'or. La quantité d'or effective déposée sur ZnO (mesurée par microsonde électronique) et le diamètre moyen des NP Au mesurées à partir des clichés TEM sont rassemblées dans le Tableau V-2.

Tableau V-2. Tableau du taux d'or photodéposé et des diamètre moyens des nanoparticules Au/ZnO 1wt% pour les différents temps d'irradiation UV-A

Temps d'irradiation UV-A (min)	Quantités massique d'or mesurés (%)	Diamètre moyen des NP Au
10	1,27 ± 0,19	10 nm ± 13 nm
60	1,30 ± 0,19	27 nm ± 15 nm
120	1,25 ± 0,19	33 nm ± 14 nm
180	1,13 ± 0,18	40 nm ± 20 nm

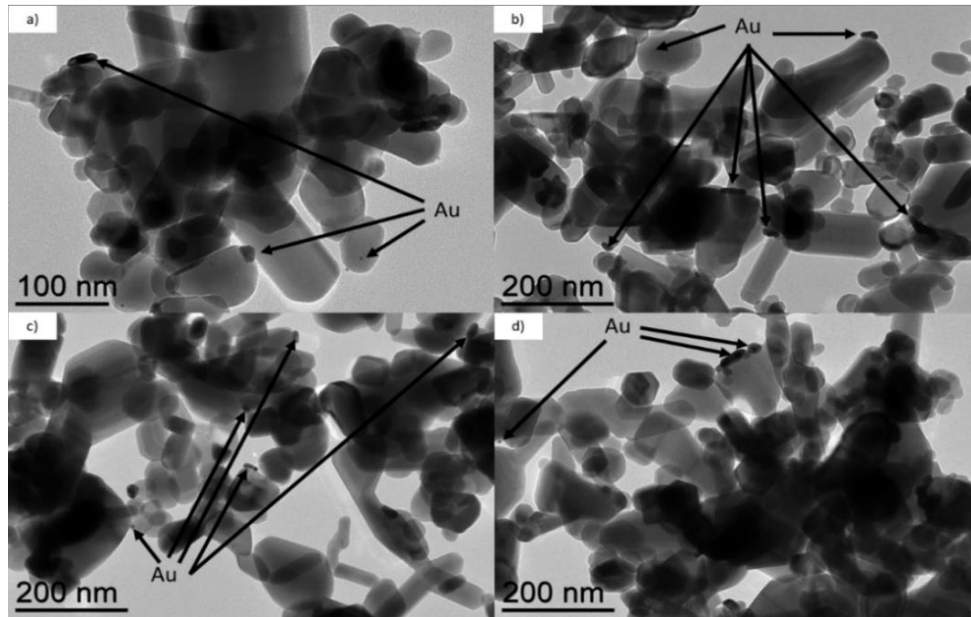


Figure V-5. Images TEM du Au/ZnO 1% en masse d'or obtenu par photodéposition pour des temps d'irradiation UV-A de a) 10 ; b) 60 ; c) 120 et 180 minutes

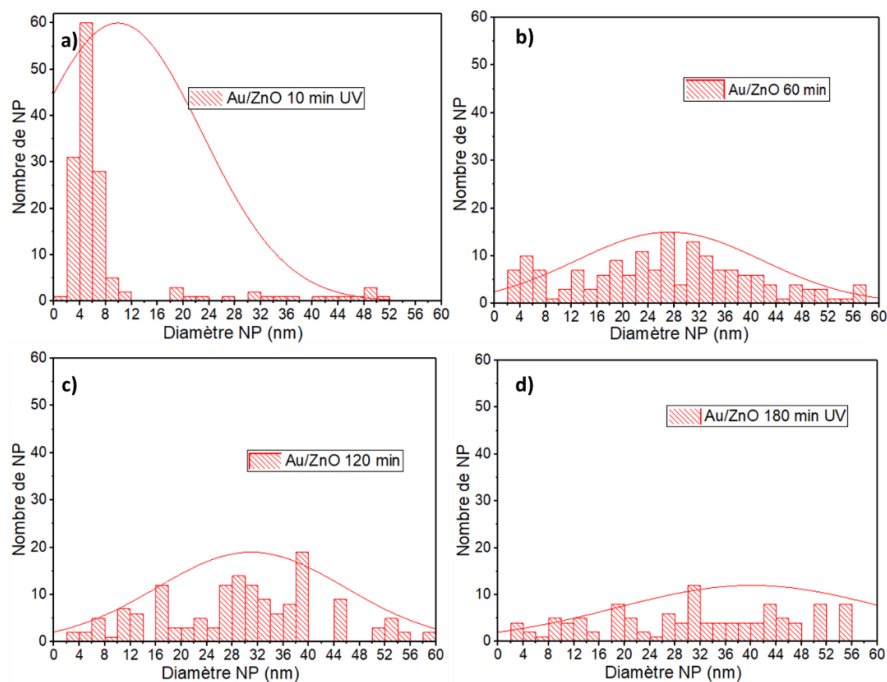


Figure V-6. Histogrammes de distribution des NP Au réalisés à partir des clichés TEM du Au/ZnO 1% en masse obtenu par photodéposition pour des temps d'irradiation UV-A de a) 10 minutes (N=150); b) 60 minutes (N=150) ; c) 120 minutes (N=150) et d) 180 minutes (N=150)

Les résultats obtenus par microsonde montrent également que la quantité d'or mesurée pour chacune des synthèses correspond au 1% d'or nominal et ce quel que soit la durée d'irradiation. La décoration sous 10 minutes d'irradiation UV-A (cf. Figure V-5.a) aboutit à la formation d'une proportion importante de petites particules par rapport aux décorations avec des temps d'irradiation plus élevés. Il convient de souligner que l'échelle du cliché de la Figure V-5.a est différente ($\times 50\,000$ contre $\times 30\,000$ pour les autres) afin de pouvoir distinguer correctement les petites particules (≤ 10 nm) sur les clichés.

Toutefois, des grosses nanoparticules (≥ 20 nm) avec des formes de bâtonnets et de pyramides sont déjà formées en périphérie des grains de ZnO dès 10 minutes d'irradiation. Lorsque le temps est prolongé au-delà de 60 minutes, une proportion plus élevée de grosses nanoparticules apparaît, et se traduit par une augmentation des diamètres moyen des NP Au de $10 \text{ nm} \pm 13 \text{ nm}$ pour les 10 premières minutes à $27 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ pour 60 minutes. Poursuivre la photodéposition à 120 minutes et 180 minutes d'irradiation a moins d'influence et aboutit à la formation de grosses particules avec des diamètres moyens de $33 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$ au bout de 120 minutes et de $40 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ au bout de 180 minutes.

Les résultats obtenus par microsonde, dans le Tableau V-2, montrent également que la quantité d'or mesurée pour chacune des synthèses correspond au 1% théorique visé, et qu'au bout de dix minutes d'UV l'intégralité de la quantité de 1% en masse d'or a été déposée. La prolongation de l'irradiation provoque donc une coalescence des NP Au comme il a déjà été reporté dans la littérature [2,7,10,13]. Les résultats montrent également que la formation des NP Au sous forme de bâtonnets et de triangles apparaissent dès les 10 premières minutes d'irradiation et ces dernières grossissent aux dépens des petites nanoparticules d'or au fur du temps.

Les Au/ZnO à 1% en masse d'or à différents temps d'irradiation UV-A (10 ;60 ;120 et 180 minutes) ont été testés pour l'abattement photocatalytique du NO sur mortier. Les résultats obtenus sont présentés sur les histogrammes en Figure V-7 a et b pour l'irradiation UV-A et visible respectivement, ainsi que les valeurs de sélectivités NO_3^- associées.

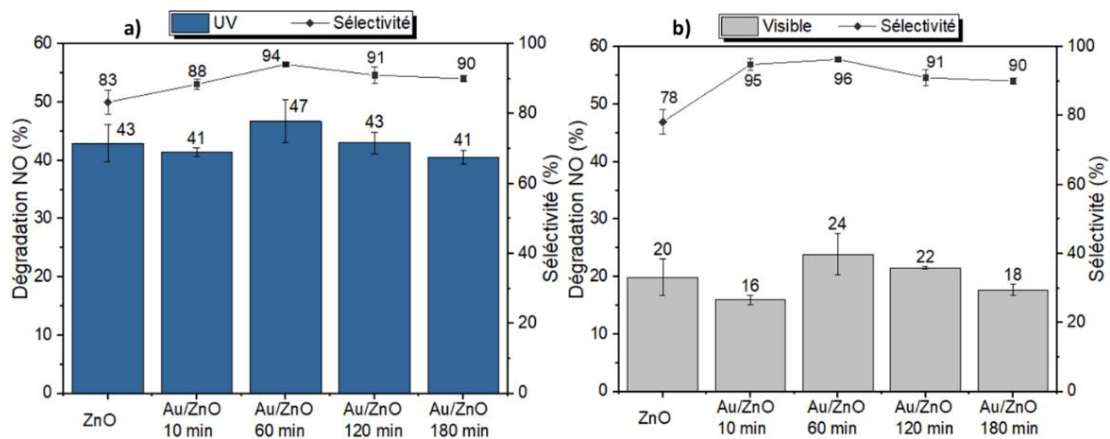


Figure V-7. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO et les sélectivités NO_3^- associées des Au/ZnO en fonction du temps d'irradiation UV-A, sur mortier avec une injection 400 ppb (3 essais)

Malgré les différences de décoration observées, les résultats de dégradation obtenus dans nos conditions sont similaires pour tous les Au/ZnO. Néanmoins, la décoration Au/ZnO 1% 60 minutes semblent être le meilleur candidat en offrant des performances de dégradation et des sélectivités légèrement plus élevés que pour les autres décorations. Ce sont donc ces paramètres de synthèse (1% d'or en masse et 60 minutes d'irradiation, noté 1H UV-A) qui ont été choisis pour le matériau composite afin de réaliser les essais des performances photocatalytiques en fonction de la masse déposée, l'humidité relative et pour différentes concentrations NO et NO_2 injectées. Ils seront également employés lors des essais de changement d'échelle de la synthèse en 5.3.1,

5.2 Influence des conditions expérimentales sur les performances photocatalytiques du Au/ZnO

5.2.1 Influence de la masse déposée

L'augmentation de la masse de photocatalyseur déposée sous forme de revêtement sur le support accroît le nombre de sites de surface ce qui augmente la cinétique réactionnelle, le rendement quantique, le nombre de sites d'adsorption disponibles et donc les performances photocatalytiques. Cependant, à partir d'une valeur seuil, la masse déposée en surface n'aura plus d'influence et, dans certains cas, une quantité trop importante diminue même l'activité photocatalytique [4,14–16].

La masse de 4 g/m^2 (20 mg pour 50 cm^2 soit $0,4 \text{ mg/cm}^2$) utilisée dans les chapitres III et IV lors de la comparaison des oxydes peut sembler faible par rapport aux valeurs reportées dans la littérature. Pour l'abattement photocatalytique du NO par le TiO_2 P25 sous forme de poudre seule des masses très souvent supérieures à 100 mg sont reportées. Toma *et al.* [17], dans le cas d'essais dans une chambre expérimentale de $0,4 \text{ m}^3$ (1 à 2 ppm NO), ont montré que la valeur seuil d'abattement est atteinte pour 200 mg de poudre de TiO_2 P25 pressée sur verre pour une surface de 54 cm^2 (soit environ 4 mg/cm^2 ou 40 g/m^2). Cependant, lorsqu'il s'agit de revêtements photocatalytiques appliqués en surface des matériaux de construction des quantités faibles d'extrait sec inférieur à 100 mg en OSC sont généralement reportés. Devahasdin *et al.* par exemple ont montré qu'une quantité supérieure à $0,7 \text{ mg/cm}^2$ ne permettait pas d'augmenter les propriétés d'abattement du NO (5 ppm NO, 2 W/m^2 UV-A) [14].

En effet, l'utilisation d'une faible quantité d'OSC est intéressante d'un point de vue économique, environnemental et d'efficacité. En effet, l'irradiation UV de couches d'OSC trop épaisses (couche de plusieurs dizaines voire centaines de micromètres), ne sera que partielle car une grande partie du matériau en sous-couche ne sera pas exposée aux polluants et à l'irradiation [14,15,18]. De plus, une faible quantité d'OSC permettra également une bonne dispersion du matériau au sein du revêtement photocatalytique [15,18].

Dans des conditions proches de celles d'intérieur, Hot *et al.* [19] ont montré que le seuil d'efficacité était atteint pour une valeur de 20 mg d'extrait sec en TiO_2 pour des revêtements photocatalytiques testés sur des supports en mortier (S5300B-CristalActiv™, 400 ppb NO, 1 W/m^2 UV-A) [19]. De même, une valeur de 30 mg pour du TiO_2 dopé au manganèse (Mn, 0,1% atomique) appliqués sur des supports en verre sous forme de revêtement (200 ppb NO, chambre expérimentale de $0,45 \text{ m}^3$, 4 W/m^2 UV-A) [20] ou encore de 50 mg pour des revêtements à base du matériau composite Au/ TiO_2 / SiO_2 sur du béton (TiO_2 P25, 1 ppm NO, 10 W/m^2 UV-A) [21] ont été reportées. Pour l'OSC ZnO, aucune étude de la littérature n'a traité de l'influence de la quantité de masse en surface sur les performances d'abattement du NO ou du NO_2 . Des valeurs de masse appliquée sur du verre sont toutefois reportées dans deux études : 50 mg de ZnO (1 ppm NO, 3 lampes de 20W UV-A) [22] et 20 mg de ZnO dopé au chrome (Cr, 1% atomique) (480 ppb NO, 100 W/m^2) [23].

Afin de montrer l'influence de la masse du ZnO et du matériau composite Au/ZnO déposée sur les performances photocatalytiques, nous avons choisi dans un premier temps un support chimiquement inerte qu'est le verre (le support mortier hygroscopique ne permet pas une mesure précise de la masse déposée en surface). Les valeurs de dégradation du NO et NO₂ ont été comparées à celles obtenues avec du TiO₂ P25 COM pour les deux irradiations artificielles, UV et visible.

5.2.1.1 Dégradation du NO

Les résultats des essais réalisés sous NO sont présentés en Figure V-8.a et V-8.b pour l'irradiation visible et UV, respectivement, et les trois OSC testés.

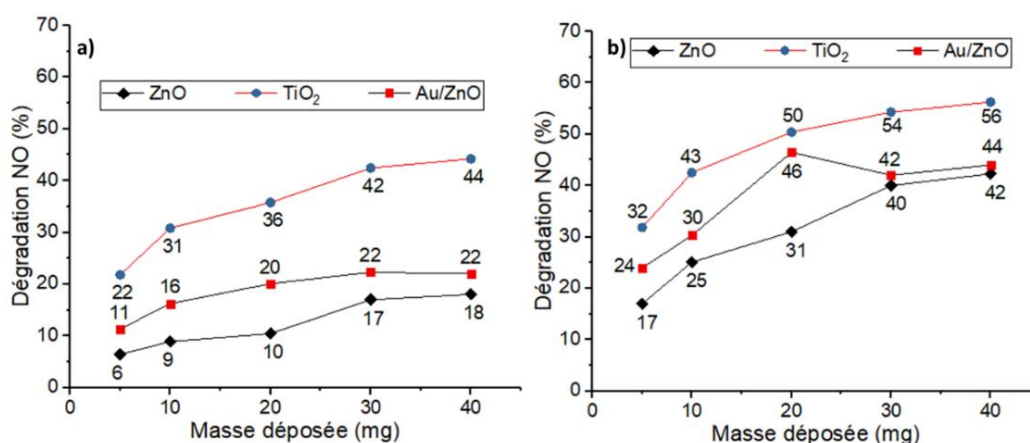


Figure V-8. Résultats des essais d'abatement photocatalytique du NO sur verre par les OSC TiO₂, ZnO et Au/ZnO en fonction de la masse déposée a) sous visible et b) sous UV, injection de 400 ppb (1 essai par masse)

Dans nos conditions, sous irradiation visible (cf. Figure V-8.a), le TiO₂ P25 COM est l'oxyde le plus performant pour abattre le NO sur verre, le palier d'efficacité maximale d'environ 40% à 45% est atteint pour des masses comprises entre 20 et 30 mg (soit entre 4 et 6 g/m²). Pour le ZnO COM, le palier d'abatement maximal d'environ 17% à 20% est atteint entre 25 et 30 mg (5 et 6 g/m²). Pour le matériau composite Au/ZnO, le palier d'abatement de 20% est atteint pour une masse comprise entre 15 et 20 mg (3 à 4 g/m²). Sous irradiation UV (cf. Figure V-8.b), les paliers d'abatement sont atteints pour les mêmes masses que celles retrouvées sous visible pour les trois OSC. Le TiO₂ atteint le palier de dégradation de 50% à 55% pour des masses comprises entre 20 et 30 mg. Le palier est atteint entre 25 et 30 mg pour le ZnO pour un abatement d'environ 40%. Enfin, pour le Au/ZnO le palier est atteint entre 15 et 20 mg pour 45% d'abatement.

En comparant les pourcentages de dégradation du ZnO obtenus sur verre à ceux obtenus lors des essais sur mortier présentés aux chapitres III (cf. 3.3.1) et IV (cf. 4.2.4). On remarque que le pourcentage d'environ 20% sous irradiation visible et 40% sous irradiation UV est atteint pour un dépôt de 30 mg sur verre, alors que le même pourcentage est obtenu sur mortier dès 20 mg. Le résultat semble donc indiquer que les performances du ZnO sont moins sensibles à la masse déposée lorsque ce-dernier est appliqué sur mortier. Et suggère que le support en mortier semble exercer une influence sur la génération de radicaux oxydants du ZnO, ce qui se traduit par une quantité d'OSC nécessaire moins importante pour atteindre le palier d'efficacité.

La comparaison avec des résultats obtenus sur verre pour le matériau Au/ZnO, montre que la décoration à l'or permet d'atteindre le palier d'efficacité pour une quantité de masse déposés quasiment 2 fois moins importante que pour le ZnO (3 à 4 g/m² contre 5 à 6 g/m²). De même, les performances du Au/ZnO pour des masses déposées inférieures à 10 mg (soit avant d'atteindre le palier d'efficacité) sont également deux fois plus élevées que celles obtenues pour le ZnO seul. Ces résultats confirment l'effet bénéfique de la décoration sur la génération de radicaux (cf. 4.4.1 du chapitre IV) permettant ainsi de réduire par deux la masse nécessaire de ZnO pour atteindre le seuil d'efficacité d'abattement maximal du NO sur verre.

Toutefois, lorsque le palier d'efficacité est atteint, les pourcentages de dégradation plafonnent à environ 20% sous visible et 40% sous UV pour les deux oxydes. L'effet du support en mortier sur le ZnO évoqué précédemment semble donc exercer une influence en diminuant la masse nécessaire pour atteindre le palier d'efficacité du ZnO mais son influence n'est plus visible lorsque le palier est atteint comme pour le cas de l'oxyde décoré.

5.2.1.2 Dégradation du NO₂

Les essais réalisés sous NO₂ en présence du matériau composite Au/ZnO et des OSC TiO₂ et ZnO sur support verre sont présentés, respectivement en Figures V-9.a et V-9.b pour l'irradiation visible et UV-A. Comme pour le NO, les résultats montrent des différences en termes de masse déposée pour atteindre le palier d'efficacité maximale en fonction du matériau utilisé.

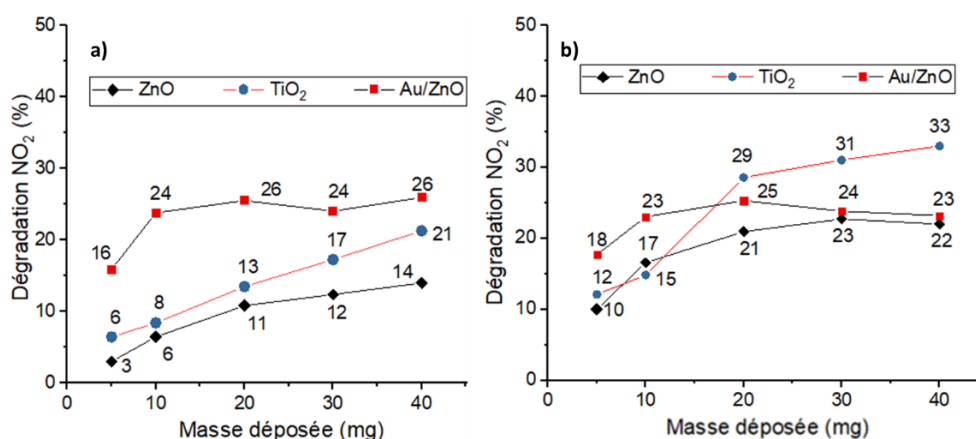


Figure V-9. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO₂ sur verre par les OSC TiO₂, ZnO et Au/ZnO en fonction de la masse déposée a) sous visible et b) sous UV, injection de 400 ppb (1 essai par masse)

Sous UV (1 W/m²) le palier d'abattement de 30% à 35% du TiO₂ est atteint dès 20 mg (4 g/m²). Sous visible (0,1 W/m²), au contraire le palier d'abattement de 30% ne semble pas être atteint pour la quantité maximale testée de 40 mg (8 g/m²) ce qui correspond à une dégradation du NO₂ d'environ 20%. Un comportement similaires est observé pour le ZnO COM, avec un palier d'abattement de 20% à 25% sous UV atteint entre 20 et 30 mg, qui n'est pas atteint sous visible avec une dégradation de 15% pour la quantité maximale testée de 40 mg (8 g/m²). Ces résultats indiquent donc une sensibilité accrue du TiO₂ et du ZnO par rapport à l'intensité UV-A reçue pour abattre le NO₂. Sous irradiation visible malgré une masse deux fois plus importante, la faible intensité UV-A (0,1 W/m²) ne permet pas de générer suffisamment de radicaux HO• pour atteindre le palier d'abattement (de 30 % à 35 % pour le TiO₂ et de 20 % à 25 % pour le ZnO).

La décoration à l'or Au/ZnO au contraire permet d'atteindre un palier d'abattement entre 20 % et 25 % dès 10 mg (2 g/m²) pour les deux irradiations. De plus, sous irradiation UV-A comparée au ZnO seul, elle permet d'atteindre le palier d'efficacité pour une quantité de poudre 2 fois moins élevée (10 mg) que pour le ZnO seul. Sous irradiation visible, la décoration permet même d'obtenir des performances trois fois plus importantes par rapport au ZnO pour 10 mg (24% contre 6 % pour le ZnO seul) et deux fois plus importante pour 20 mg, lorsque le palier d'efficacité du ZnO est atteint (24 % contre 12 %). Ces résultats sont probablement liés au phénomène de génération de charges engendrée par la décoration à l'or. En effet, nous avons démontré que la décoration permet une production très importante de radicaux HO• sous irradiation visible avec une intensité UV-A de 0,1 W/m² ce qui explique cette grande exaltation des résultats photocatalytiques (cf. Figure IV-26 en 4.3.2 et 4.4.1 du chapitre IV).

Les résultats montrent que les paliers d'abattement sous UV sont atteints pour le TiO₂ et le Au/ZnO dès 20 mg (4 g/m²) pour les deux gaz polluants. Cette masse sera donc utilisée pour la préparation des échantillons lors des essais dans la chambre expérimentale. Les résultats corroborent également les résultats obtenus dans le chapitre IV et montre l'intérêt que représente la décoration à l'or du ZnO pour l'abattement du NO et du NO₂ en permettant d'obtenir des performances similaires pour une quantité de ZnO deux fois moins importante.

Lors de l'abattement du NO₂ sous visible, la décoration permet également d'obtenir un photocatalyseur performant pour une faible masse déposée en surface et moins sensible à l'intensité UV-A, contrairement au TiO₂ P25 et au ZnO dont les activités sont plus dépendantes de la masse lorsqu'une intensité UV-A de 0,1 W/m² est utilisée.

5.2.2 Influence de l'humidité relative

L'humidité relative peut jouer un rôle antagoniste sur les performances photocatalytiques. D'une part, l'eau agit comme un donneur d'électrons, elle permet d'augmenter la séparation et la pérennité des charges en réagissant avec les trous photogénérés. Elle joue un rôle essentiel pour la régénération des groupements hydroxyles de surface (OH) mais aussi pour la formation de radicaux hydroxyle (OH•) mis en jeu dans la réaction d'oxydation du NO et du NO₂. Sa présence s'avère donc nécessaire pour la dépollution photocatalytique [5,24].

D'autre part, l'humidité relative entraîne la formation de couches H₂O en surface des oxydes qui deviennent de plus en plus épaisses avec l'augmentation de l'humidité et qui peuvent agir comme une barrière physique entre le gaz et la surface des OSC. Par conséquent, l'humidité affecte la capacité d'adsorption-désorption des polluants et de l'oxygène en surface des OSC et peut donc exercer une influence négative sur la réactivité photocatalytique [3]. Les études à des faibles concentrations en polluant (ppb) montrent généralement une diminution des performances photocatalytiques pour l'abattement du NO par le TiO₂ lorsque l'humidité relative augmente (> 60%) [14,25–29].

Parmi le faible nombre d'études publiées sur l'abattement photocatalytique du NO par des revêtements à base de ZnO, aucune ne s'est intéressée à l'influence de l'humidité relative sur les performances photocatalytiques pour un intervalle d'humidité suffisamment étendu, c'est à dire pour un intervalle inférieur à 40% et supérieur 70%.

Toutefois, Bica *et al.* [25] ont étudié l'influence de l'humidité relative à 40%, 55% et 70% sur des blocs en béton contenant des pourcentages de 3%, 6% et 9% en masse de ZnO ou en TiO₂ P25 (10 W/m² UV-A, 20 ppm NO_x). Leurs résultats montrent une sensibilité similaire de l'humidité sur les performances photocatalytiques pour les blocs contenant les deux OSC. De même, Le Pivert *et al.*[28] ont utilisé des carrelages et des granulats de roches fonctionnalisés par des nano-fils de ZnO. Pour eux aussi les taux de dégradation sont similaires lors de l'abattement du NO pour des humidités relatives comprises entre 45% et 55%.

5.2.2.1 Dégradation du NO sur mortier

L'étude de l'influence de la masse déposée vue précédemment montre que les performances du ZnO pour une masse déposée de 20 mg sur verre ne permet pas d'atteindre le palier d'efficacité maximale d'abattement du NO contrairement au Au/ZnO. Toutefois, pour une masse de 20 mg déposée sur mortier des performances similaires sont retrouvées pour les deux oxydes. Afin de pouvoir comparer l'influence de l'humidité relative (%HR) sur les performances photocatalytiques, et de s'assurer que le palier d'efficacité a été atteint pour les deux oxydes. Les études ont donc été réalisées sur les supports en mortier. Les résultats obtenus pourront ainsi être extrapolés aux essais réalisés dans la chambre expérimentale pour lesquels des supports en mortier seront également utilisés.

Des essais ont été réalisés pour des humidités relatives de 0% ; 20% ; 50% ; 70% et 90% afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur les performances photocatalytiques. Les résultats d'abattement obtenus pour les deux irradiations UV et visible sont présentés en Figure V-10 ainsi que les valeurs de sélectivité NO₃⁻ associées.

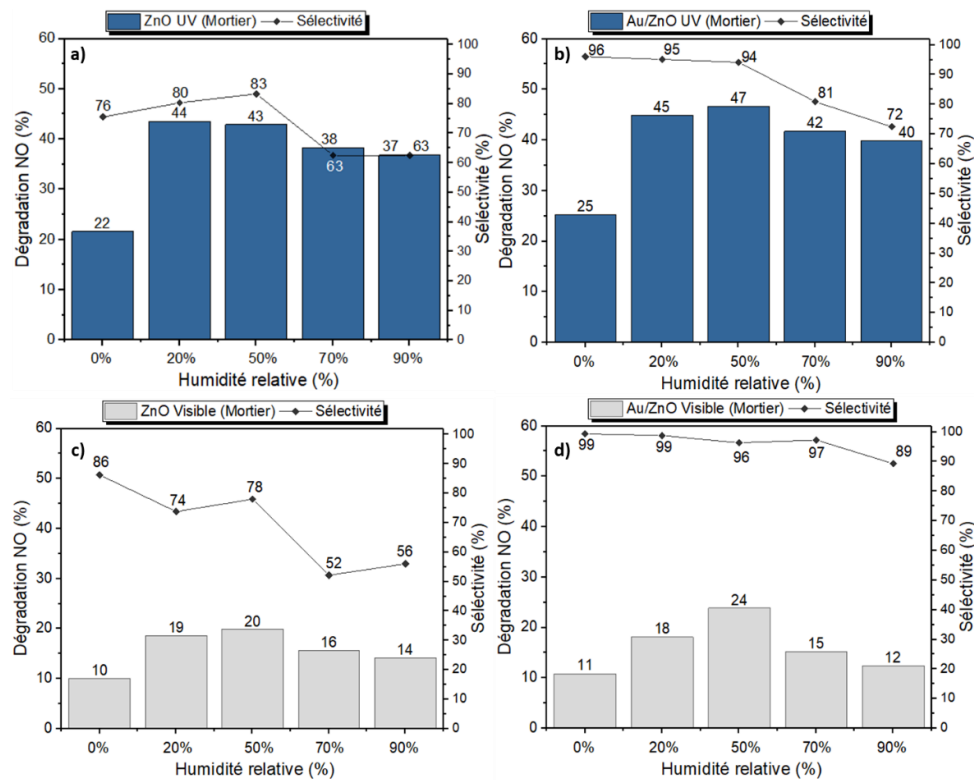


Figure V-10. Dégradation du NO (histogrammes) et valeurs de sélectivité NO₃⁻ associées (points) sur mortier pour le ZnO et le Au/ZnO en fonction de l'humidité relative a) et b) sous UV et c) et d) sous visible, injection de 400 ppb en NO (1 essai par HR%)

Les résultats obtenus montrent une sensibilité similaire de la dégradation du NO vis-à-vis de l'humidité pour les deux OSC. L'abattement maximal du NO est obtenu pour 50% d'humidité et l'efficacité reste élevée dans l'intervalle de 20% à 70%. Pour un taux d'humidité de 90%, une diminution des performances est observée. Lorsque l'humidité est de 0%, une forte diminution des performances est remarquée pour les deux irradiations. Les sélectivités, et par conséquent les émissions de NO₂ lors de l'abattement, évoluent de manière analogue en fonction de l'humidité pour les deux OSC et pour les deux irradiations. Des sélectivités élevées sont obtenues pour les faibles taux d'humidité ($\leq 50\%$) et diminuent pour les taux d'humidité élevés ($\geq 70\%$).

Lorsque les taux d'humidité sont élevés, la compétition entre l'eau, l'oxygène et les polluants en surface des OSC provoque une diminution des taux de dégradation du NO. La faible surface spécifique des oxydes ($< 15 \text{ m}^2/\text{g}$) accentue d'autant plus ce phénomène. La diminution de la quantité d'oxygène adsorbé est probablement un des facteurs majeurs expliquant la diminution des performances et de la sélectivité.

Les travaux de thèse de Thomas Martinez [15] réalisés sur des revêtements à base de TiO₂ appliqués sur mortier en utilisant le même réacteur que dans notre cas n'ont montré aucune variation significative des performances d'abattement photocatalytique du TiO₂ sur l'intervalle de 0% à 75% HR (400 ppb NO, 6 W/m² UV-A). La comparaison avec nos résultats montre donc une sensibilité vis-à-vis de l'humidité plus importante pour les OSC ZnO que pour le TiO₂ lorsqu'ils sont appliqués sur mortier.

5.2.2.2 Dégradation du NO₂ sur mortier

Des essais photocatalytiques avec les deux OSC ZnO sur mortier et sous NO₂ ont été réalisés pour le même intervalle d'humidité relative, à savoir 0%-90%. Les résultats obtenus sont présentés en Figure V-11. Dans nos conditions, aucune variation importante de l'adsorption du NO₂ par le mortier fonctionnalisé n'est observée lors des essais (valeurs de 7 à 8%) elles ont été incluses dans les pourcentages de dégradation présentés. De plus, aucune production de NO n'a été constatée pour toutes les humidités testées, et la formation de sous-produits (HONO, N₂O) a donc été estimée comme négligeable.

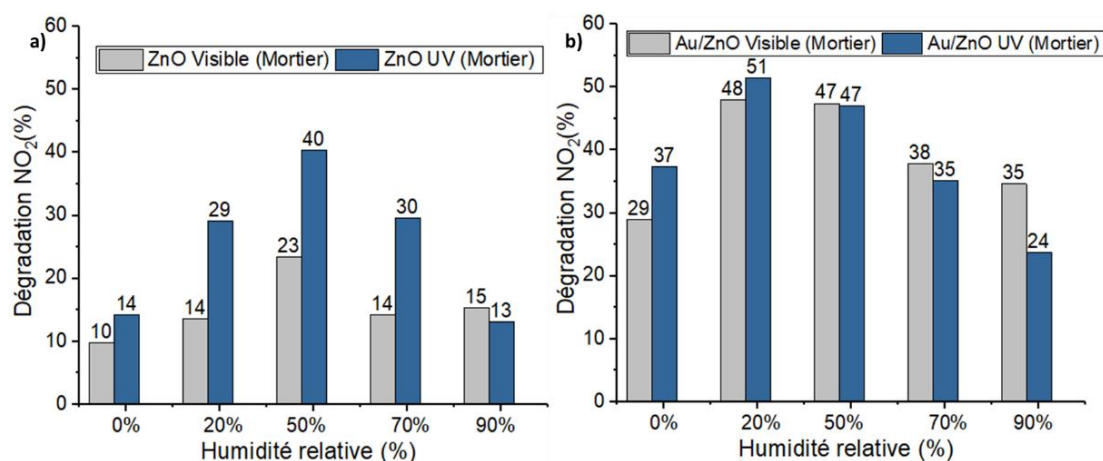


Figure V-11. Dégradation du NO₂ (adsorption incluses) sur mortier sous UV et visible pour le a) ZnO et b) Au/ZnO en fonction de l'humidité relative, injection de 400 ppb en NO₂ (1 essai par HR%)

D'après les résultats, la décoration à l'or modifie l'influence de l'humidité sur les performances du ZnO pour l'abatement du NO₂. Le ZnO possède un taux de dégradation optimal à 50% HR pour les deux illuminants et présente une forte diminution des activités pour les taux d'humidité élevés (≥ 70%) et faibles (≤ 20%). Le Au/ZnO est moins sensible à l'humidité que son homologue non décoré et offre une activité optimale pour des humidités comprises entre 20% et 50%.

La sensibilité moins importante à l'humidité observée pour le matériau composite Au/ZnO ainsi que les performances deux fois plus élevées par rapport au ZnO pour les taux d'humidité inférieurs à 20% et supérieurs à 70% peuvent être attribuées à la décoration qui permet une génération plus efficace de radicaux HO•. L'activité photocatalytique diminue lorsque aucune trace d'eau n'est présente dans le gaz. Une diminution encore plus importante est remarquée pour les humidités élevées (> 70%), qui pourrait s'expliquer par une compétition entre l'eau et le NO₂ en surface des OSC. Des valeurs de dégradation du NO₂ plus élevées sous visible que sous UV sont observées pour les deux OSC lorsque le taux d'humidité est de 90%. Pour le matériau composite Au/ZnO, cette tendance se produit même dès 70%.

Les raisons de cette inversion des performances en fonction de l'intensité de l'irradiation ne sont pas claires et des expériences supplémentaires devraient être réalisées pour l'expliquer.

Par ailleurs, une forte augmentation du pourcentage de dégradation du NO₂ est observée pour le matériau composite Au/ZnO à 0% HR par rapport à l'OSC ZnO seul (cf. Figure V-11). Celle-ci peut être attribuée à la présence de groupements hydroxyles supplémentaires apportés par le mortier. Afin de valider cette hypothèse, des essais supplémentaires sur le support inerte en verre ont été réalisés sous NO₂ pour les deux OSC.

5.2.2.3 Dégradation du NO₂ sur verre

Les résultats obtenus sur verre (cf. Figure V-12), des adsorption de 1 à 2% ont été retrouvés pour toutes les humidités relatives pour les deux photocatalyseurs, elles ont été incluses dans les pourcentages de dégradation présentés.

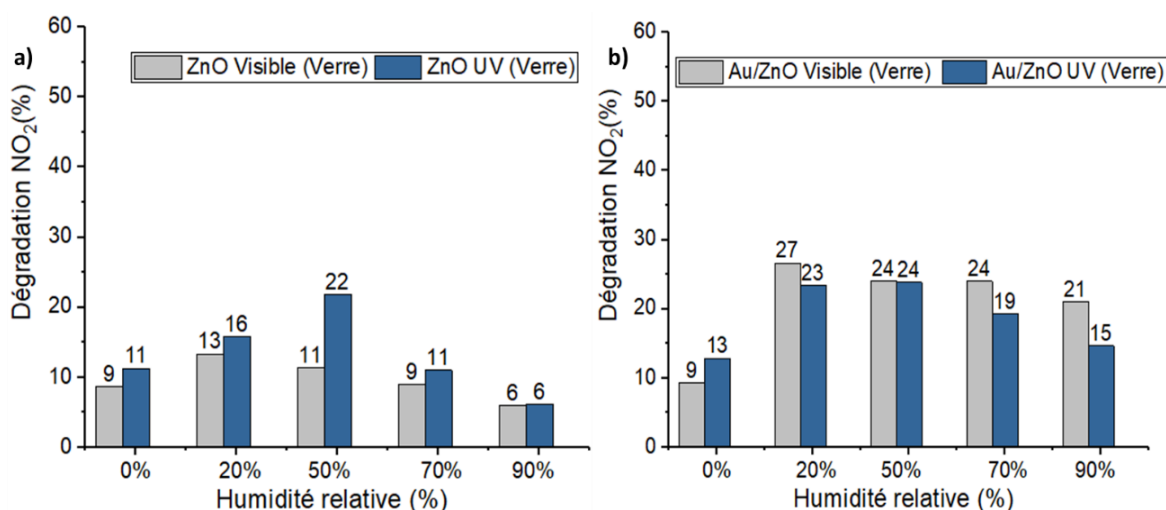


Figure V-12. Dégradation du NO₂ sur verre sous UV et visible pour le a) ZnO et b) Au/ZnO en fonction de l'humidité relative, injection de 400 ppb en NO₂ (1 essai par HR%, adsorption incluses)

Pour 0% HR les dégradations sont similaires pour le ZnO et Au/ZnO. Ce qui montre la participation des groupements OH du mortier sur les performances photocatalytiques pour l'abattement du NO₂. Et confirme les propos avancés précédemment au chapitre IV lors des essais sur mortier (cf. 4.3.2) pour tous les OSC testés. La décoration à l'or du ZnO permet d'obtenir sur mortier une activité trois fois plus importante que celle sur verre lorsque l'humidité relative est nulle. Pour le ZnO, les groupements OH du mortier participent aussi à 0% HR. Cependant, le faible rendement des charges générées améliore que très légèrement les performances, qui sont de 10% sous visible et 14% sous UV sur mortier, contre 9% et 11% sur verre, respectivement.

Les essais réalisés sur verre montrent également que le matériau composite Au/ZnO est moins sensible à l'humidité que le ZnO seul et corroborent les résultats obtenus précédemment sur mortier. Le Au/ZnO atteint une performance optimale sous UV et visible dès 20% HR, qui se maintient élevée jusqu'à 70%. Des taux de dégradation plus élevés sous visible que sous UV sont aussi obtenus sur les supports en verre dès 20% HR pour le matériau composite Au/ZnO et l'écart semble devenir de plus en plus important lorsque l'humidité augmente. Ce phénomène semble apparaître pour le ZnO seul sur mortier pour des taux d'humidité relative élevés (> 90%), mais il n'est pas observé sur verre.

Les résultats obtenus pour les OSC ZnO ressemblent à ceux reportés par Gandolfo *et al.* [30,31]. Ces auteurs ont étudié l'abattement du NO₂ avec des peintures photocatalytiques contenant 7% en masse de TiO₂ sous forme anatase (40 ppb NO₂, 20 W/m² UV-A) appliquées sur verre pour des HR de 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% et 80%. Ils ont retrouvé une activité optimale pour des valeurs d'HR comprises entre 20% et 40% avec une forte diminution pour les forts taux (≥ 60%). L'étude [30] a montré une production de HONO pour les humidités relatives inférieures ou égale à 40%. Pour 30% HR, une génération de 15% en HONO et 33% en NO est associée à une dégradation de 50% en NO₂. La même équipe a également montré que la production de HONO était grandement diminuée avec l'augmentation de la porosité de leurs peintures [31]. Dans notre cas, l'influence du support en mortier très poreux pourrait expliquer l'absence de production de NO lors de la dégradation du NO₂. Enfin, Gandolfo *et al.* ont aussi montré que leurs peintures à base de TiO₂ ne génèrent pas de HONO ni de NO pour des irradiations inférieures à 5 W/m² d'UV-A [30].

5.2.3 Influence de la concentration en polluant

Afin de se rapprocher davantage des conditions de pollution en intérieur, et de celles de la chambre (200 ppb) où la concentration diminue au cours du temps, des essais d'abattement photocatalytique sur mortier ont été réalisés en faisant varier les concentrations initiales en NO et NO₂ de 40 à 400 ppb.

5.2.3.1 Dégradation du NO sur mortier

Les essais réalisés sous NO sont présentés sur les histogrammes en Figure V-13. L'ensemble des valeurs d'abattement obtenues et les sélectivités NO₃⁻ associées sont présentées dans les Tableaux V-3 sous visible et dans le Tableau V-4 sous UV-A. Des valeurs d'adsorption de 1% pour tous les OSC ont été obtenues et elles ont été incluses dans les pourcentages affichés.

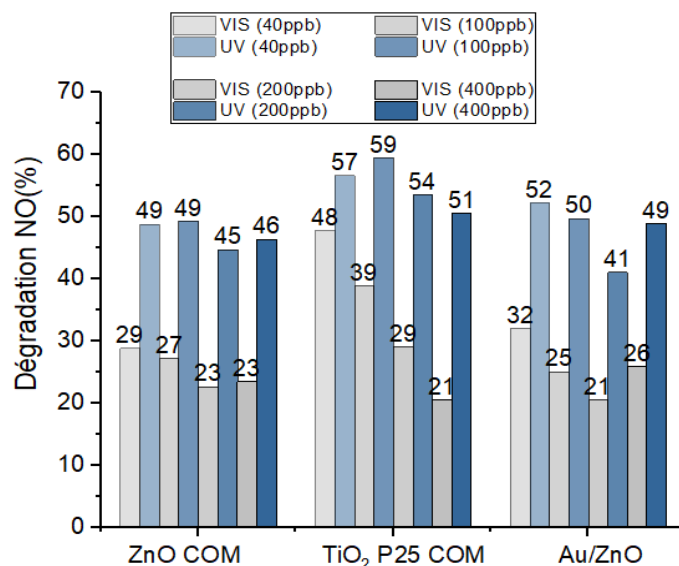


Figure V-13. Dégradation du NO sur mortier par les OSC TiO₂, ZnO COM et Au/ZnO en fonction de la concentration injectée (1 essai par concentration, adsorption incluses). Concentrations croissantes de gauche (40 ppb) à droite (400 ppb)

Tableau V-3. Dégradation photocatalytique du NO, génération de NO₂ et sélectivité NO₃⁻ (S) pour les OSC TiO₂, ZnO et Au/ZnO en fonction de le concentration injectée, sous visible et sur mortier

Visible	ZnO COM			TiO ₂ P25 COM			Au/ZnO		
	Dégradation NO	Génération NO ₂	S	Dégradation NO	Génération NO ₂	S	Dégradation NO	Génération NO ₂	S
40 ppb	29%	15%/6 ppb	39%	48%	11%/5 ppb	71%	32%	1% /1 ppb	99%
100 ppb	27%	11%/11 ppb	44%	39%	15%/15 ppb	50%	25%	< 1%/1 ppb	99%
200 ppb	23%	7%/14 ppb	63%	29%	10%/20 ppb	59%	23%	4%/8 ppb	90%
400 ppb	23%	5%/20 ppb	76%	21%	4%/16 ppb	80%	26%	< 1%/3 ppb	97%

Tableau V-4. Dégradation photocatalytique du NO, génération de NO₂ et sélectivité NO₃⁻ (S) pour les OSC TiO₂, ZnO et Au/ZnO en fonction de le concentration injectée, sous UV et sur mortier

UV	ZnO COM			TiO ₂ P25 COM			Au/ZnO		
	Dégradation NO	Génération NO ₂	S	Dégradation NO	Génération NO ₂	S	Dégradation NO	Génération NO ₂	S
40 ppb	49%	13%/5 ppb	64%	57%	3%/2 ppb	89%	52%	11%/5 ppb	78%
100 ppb	49%	6%/ 6 ppb	74%	59%	3%/3 ppb	89%	50%	6%/6 ppb	88%
200 ppb	45%	5%/ 10 ppb	81%	54%	1%/2 ppb	91%	47%	4%/ 8 ppb	89%
400 ppb	46%	6%/ 24 ppb	85%	51%	5%/20 ppb	87%	49%	2%/ 8 ppb	94%

Dans nos conditions, le TiO_2 reste le meilleur candidat pour la dégradation photocatalytique du NO par rapport aux OSC ZnO sous les deux illuminants. Sous UV, les performances photocatalytiques sont similaires pour l'ensemble des OSC avec une augmentation des performances pour les plus faibles concentrations de NO (≤ 100 ppb). Le TiO_2 est l'oxyde qui présente l'augmentation la plus importante avec un taux de dégradation de 51% à 400 ppb, qui passe à 57% pour 40 ppb et à 59% pour 100 ppb en NO. Des pourcentages de dégradation de 46% pour 400 ppb, et 49% pour 100 ppb et 40 ppb sont obtenus pour le ZnO. Une augmentation est aussi constatée pour le Au/ZnO avec un pourcentage de dégradation de 49% pour 400 ppb, 50% pour 100 ppb et 52% pour 40 ppb.

Sous visible, une augmentation des taux de dégradation est aussi observée pour l'ensemble des OSC pour les plus faibles concentrations (≤ 100 ppb). Elle est nettement plus importante pour le TiO_2 P25 que pour les OSC ZnO. Pour le TiO_2 , le pourcentage de dégradation est de 21% pour 400 ppb et augmente à 48% pour 40 ppb en NO. Des dégradations de 23% et 29% pour le ZnO, et de 26% et 32% pour le Au/ZnO sont obtenues pour 400 et 40 ppb, respectivement. Ces résultats sont en accord avec les études de la littérature menées avec un réacteur en flux continu qui montrent une diminution significative des performances de dégradation du NO lorsque les concentrations initiales en polluant augmentent [6,29,32–34].

L'étude des valeurs de sélectivité NO_3^- (notés S sur les tableaux) montre une sensibilité différente des OSC en fonction de la concentration et de l'illuminant utilisé. Sous visible, les valeurs de sélectivité du ZnO diminuent progressivement lorsque la concentration diminue. En effet, une augmentation de la proportion des émissions de NO_2 est constatée : 20 ppb de NO_2 émis à 400 ppb, soit 5% de la concentration de NO injecté (400 ppb), contre 6 ppb émis à 40 ppb, soit 15% de 40 ppb. En revanche, le Au/ZnO sous visible montre une très bonne sélectivité en comparaison du ZnO avec des valeurs supérieures ou égales à 90% pour toutes les concentrations et des émissions de NO_2 quasiment nulles ($\leq 1\%$ sauf pour 200 ppb). A l'inverse, sous lumière artificielle UV, une diminution progressive de la sélectivité est constatée (de 94 à 78%) lorsque la concentration en NO diminue (de 400 à 40 ppb) comme pour le ZnO (de 46 à 49%).

Ces résultats sont en accord avec ceux du chapitre IV et montrent que, pour un taux d'UV-A élevé, la réaction de minéralisation pour le matériau composite Au/ZnO est moins efficace que pour une faible irradiation. Pour le TiO_2 , la sélectivité sous visible diminue sauf pour la concentration à 40 ppb pour laquelle une dégradation de 48% et une sélectivité de 71% sont obtenues.

La diminution de la sélectivité bien plus élevée sous visible semble indiquer une génération insuffisante de radicaux $\text{HO}\cdot$ et $\text{O}_2\cdot^-$ à cause de la faible intensité UV-A, ce qui produit une augmentation des émissions en NO_2 comme vu au chapitre III (3.3.1.2). Néanmoins, le résultat obtenu pour 40 ppb semble indiquer qu'une irradiation UV-A faible ($0,1 \text{ W/m}^2$) peut s'avérer être très efficace pour l'abattement du NO par le TiO_2 P25 pour de faibles concentrations (< 100 ppb). Des essais supplémentaires devraient être réalisés afin de confirmer cette tendance (une seule mesure a été effectuée).

5.2.3.2 Dégradation du NO₂ sur mortier

Les essais réalisés sous NO₂ pour la même gamme de concentrations sont présentés sur les histogrammes en Figure V-14. Des pourcentages d'adsorption de NO₂ de 7 à 8% (inclus dans les résultats présentés) par les mortiers fonctionnalisés ont été obtenus pour l'ensemble des OSC et pour toutes les concentrations testées. Dans nos conditions, le Au/ZnO est le meilleur candidat pour la dégradation photocatalytique du NO₂ par rapport aux OSC non-décorés pour les deux illuminants utilisés ainsi que pour toutes les concentration testées.

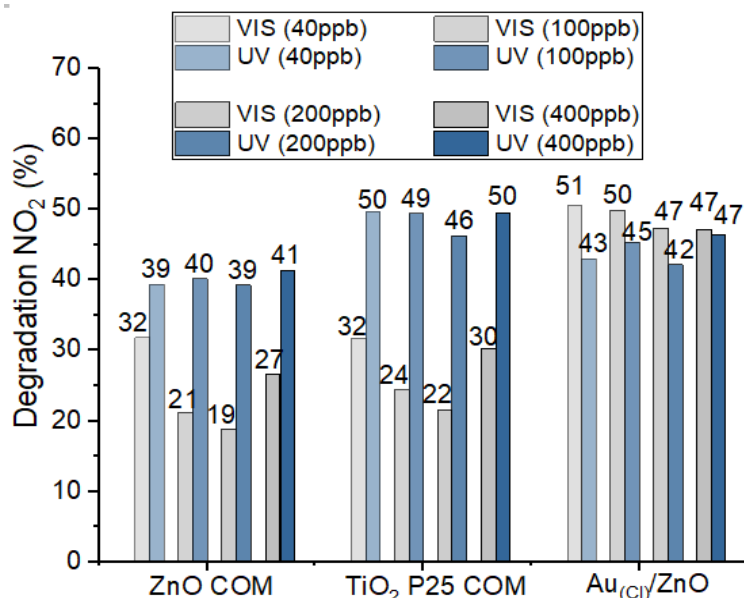


Figure V-14. Dégradation du NO₂ sur mortier par les OSC TiO₂, ZnO COM et Au/ZnO en fonction de concentration injectée (1 essai par concentration, adsorption incluses). Concentrations croissantes de gauche (40 ppb) à droite (400 ppb)

Les performances photocatalytiques de tous les OSC ne varient pas beaucoup en fonction de la concentration et de l'illuminant utiliser. Néanmoins, les performances semblent moins élevées dans l'intervalle 100 – 200 ppb pour les deux illuminants et pour tous les OSC. De plus, les performances du Au/ZnO, qui sont similaires sous UV et sous visible à 400 ppb avec une valeur de dégradation de 47%, présentent un écart de plus en plus important lorsque la concentration diminue pour atteindre 43% de dégradation de NO₂ sous UV et 51% sous visible à 40 ppb. Ce résultat met encore en évidence qu'une trop forte intensité UV (1 W/m²) n'est pas une condition optimale à l'activité photocatalytique du matériau composite Au/ZnO pour de faibles concentrations en NO₂ (≤ 200 ppb). La décoration permet d'améliorer les performances du ZnO, en particulier sous visible (irradiation UV-A de 0,1 W/m²) pour de faibles concentrations, avec des valeurs qui dépassent celles du TiO₂ P25.

L'étude de l'influence des conditions expérimentales que nous venons de présenter va nous permettre de mieux préparer les essais dans la chambre expérimentale qui font l'objet de la partie suivante et comprendre les phénomènes observés. Les principaux résultats d'intérêt sont résumés ci-après. Les performances obtenues pour des dépôts de 20 mg d'OSC (4 g/m²) ont permis de confirmer que le palier d'efficacité maximale était atteint pour le matériau composite Au/ZnO. Cette valeur de 4 g/m² sera donc choisie lors de la préparation des supports en mortier (30 x 30 x 1 cm³) destinés aux essais dans la chambre expérimentale.

L'étude de la variation de l'humidité relative a mis en évidence une sensibilité similaire du ZnO et Au/ZnO à l'humidité relative pour l'abattement du NO sur mortier, avec une efficacité optimale pour 50% HR qui reste élevée dans l'intervalle 20%-70%. Les sélectivités NO_3^- associées à l'abattement du NO évoluent de manière analogue en fonction de l'humidité pour les deux OSC ZnO. La comparaison des performances obtenues pour les deux OSC ZnO par rapport aux résultats reportés par Martinez *et al.* [15] pour des revêtements de TiO_2 sur des supports en mortier avec des conditions similaires aux nôtres montre une sensibilité à l'humidité plus importante des OSC ZnO par rapport au TiO_2 pour 400 ppb de NO.

Les résultats obtenus sous 400 ppb de NO_2 sur mortier ont montré que le matériau décoration permet au ZnO d'être moins sensible à l'humidité. Les performances optimums retrouvés se situent dans l'intervalle d'humidités compris entre 20% et 50%. Et aucune production de NO n'a été constatée pour toutes les humidités testées, absence attribuée à la porosité du mortier.

Les résultats obtenus lors des essais avec différentes concentrations initiales en NO, sur des supports en mortier, montrent que dans nos conditions le TiO_2 est le meilleur candidat pour la dégradation photocatalytique du NO et de très bonnes performances ont été obtenues pour le TiO_2 P25 sous visible pour des concentrations de 40 ppb. Le matériau composite Au/ZnO a montré une sélectivité NO_3^- élevée par rapport au ZnO et TiO_2 P25, et ce d'autant plus pour de faibles irradiations UV-A ($0,1 \text{ W/m}^2$) proches de celles retrouvées en intérieur. Sous NO_2 , les performances photocatalytiques du matériau composite sont très intéressantes sous visible ($0,1 \text{ W/m}^2$) avec des dégradations similaires voire plus élevées que sous UV-A (1 W/m^2).

L'ensemble de ces résultats vont nous permettre de mieux préparer et interpréter les essais réalisés dans la chambre expérimentale de 10 m^3 présentés dans la partie suivante.

5.3 Essais à échelle intermédiaire dans la chambre de 10 m³

5.3.1 Changement d'échelle de la synthèse Au/ZnO

Avant de réaliser les essais dans la chambre expérimentale, une étude portant sur le changement d'échelle de la synthèse du matériau composite Au/ZnO a été menée. Cette étude a été réalisée dans le réacteur à flux continu sous 400 ppb de NO ou NO₂. L'objectif est de définir des conditions de synthèse permettant une production de poudre en plus grande quantité pour une application sur les plaques de mortier placées dans la chambre (surface à traiter de 0,54 m²), tout en conservant les performances photocatalytiques du Au/ZnO présentées dans le chapitre IV.

Des synthèses à 1 gramme de ZnO (contre 200 mg précédemment pour les synthèses à 1 mg/mL) ont été réalisées afin de pouvoir appliquer le matériau sur des surfaces plus importantes. Les essais photocatalytiques d'abattement du NO et du NO₂ sur mortier pour les synthèses à 1 gramme de ZnO (5 mg/mL ZnO, 2,5x10⁻⁴ M de HAuCl₄) avec 1 heure et 2 heures d'irradiation UV-A ont été comparés aux performances de la synthèse de Au/ZnO ayant donné les meilleurs résultats lors des essais précédents (1 mg/mL ZnO, 5x10⁻⁵ M, 1 heure d'irradiation UV-A). Les résultats obtenus pour l'abattement du NO à l'échelle du réacteur sont présentés en Figure V-15 et ceux pour l'abattement du NO₂ en Figure V-16.

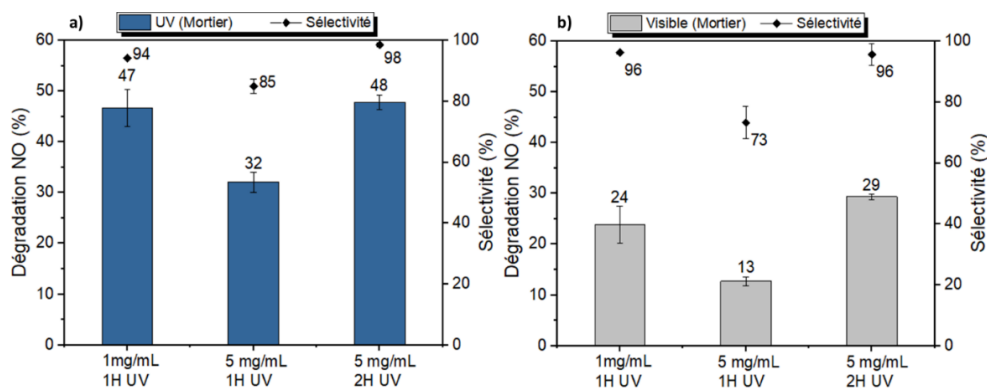


Figure V-15. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO sur mortier et les sélectivités NO₃⁻ associées du Au/ZnO en fonction de la concentration massique du ZnO et du temps d'irradiation UV-A, avec une injection de 400 ppb (3 essais)

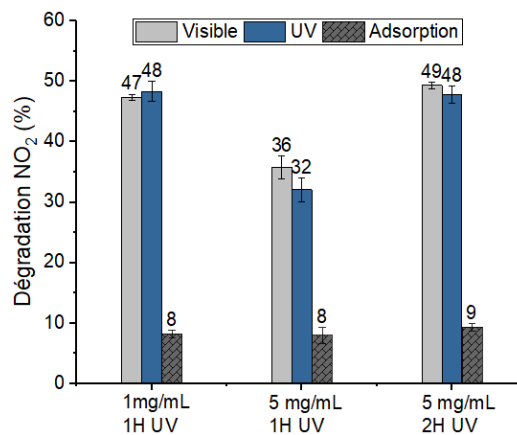


Figure V-16. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO₂ sur mortier et les adsorptions NO₂ associées du Au/ZnO en fonction de la concentration massique du ZnO et du temps d'irradiation UV-A, avec une injection de 400 ppb (3 essais)

Les résultats sous NO et NO₂ montrent une diminution significative de l'efficacité photocatalytique pour la décoration à 5 mg/mL de ZnO comparé à celle à 1 mg/mL pour 1 heure d'irradiation UV-A. Au contraire, lorsque le temps est prolongé à 2 heures, des performances similaires à celles de la synthèse à 1 mg/mL, 1H UV-A ont été obtenues. L'augmentation de la concentration massique en ZnO produit une augmentation de l'opacité de la solution, ce qui diminue considérablement le taux d'irradiation reçu par grain de ZnO. Dans nos conditions, pour la synthèse à 1 gramme, l'irradiation UV-A de 2 heures permet d'obtenir des performances photocatalytiques similaires à celles de la synthèse à 1 mg/mL, 1H UV-A. La diminution des pourcentages de dégradation pour la synthèse à 5 mg/mL, 1H UV-A peut être expliquée par le faible taux d'or retrouvé lors des mesures par microsonde électronique de 0,78 % ± 0,18 % en masse d'or comparé à celui obtenu pour 2H UV-A de 1,12 % ± 0,19 % qui est proche du taux d'or de la synthèse à 1 mg/mL, 1H UV-A (1,30 % ± 0,19 %).

D'autre part, le volume du réacteur étant limité à 200 mL, l'augmentation de la quantité de ZnO (5 mg/mL contre 1mg/mL) induit une augmentation de la concentration initiale de précurseur HAuCl₄ (20 mg, 2,5x10⁻⁴ M contre 4mg, 5x10⁻⁵ M). Comme vu précédemment (cf. 5.1.1), l'augmentation de la concentration initiale en précurseur conduit à la formation d'un nombre plus important de nucleus, ce qui aboutit à une décoration avec une plus grande proportion de petites nanoparticules. La Figure V-17 montre des images TEM et les histogrammes de distribution en taille des NP Au pour les deux conditions de synthèse (1 mg/mL, 1H UV-A et 5mg/mL, 2H UV-A). Une décoration par des NP Au avec un diamètre moyen de 27 nm ± 15 nm est obtenue pour la synthèse à 1 mg/mL, 1H UV-A contre 10 nm ± 10 nm pour la synthèse à 5 mg/mL, 2H UV-A. Des particules sous forme de bâtonnets et de pyramides sont retrouvées pour ces deux conditions de synthèse.

La décoration par des NP Au plus petites produit une bande plasmon légèrement différente, comme on peut l'observer sur les courbes DR UV-Vis en Figure V-18.a, et induit un déplacement de la valeur maximale de la bande d'adsorption vers les plus petites longueurs d'onde de 680 nm (synthèse à 1 mg/mL) à 630 nm (synthèses à 5 mg/mL). Toutefois, la bande plasmon (qui est associée à la présence des nano-bâtonnets et des nano-pyramides) absorbe au-delà de 800 nm pour les deux synthèses. Ce déplacement du maximum se traduit par un changement de couleur de la poudre qui passe du bleu pastel vers un bleu-violet pour les synthèses à 5 mg/mL, comme on peut l'observer sur la photo des supports en mortier en Figure V-18.b. Les essais dans la chambre expérimentale ont donc été réalisés à partir d'une synthèse à 5 mg/mL ZnO, 2H UV-A.

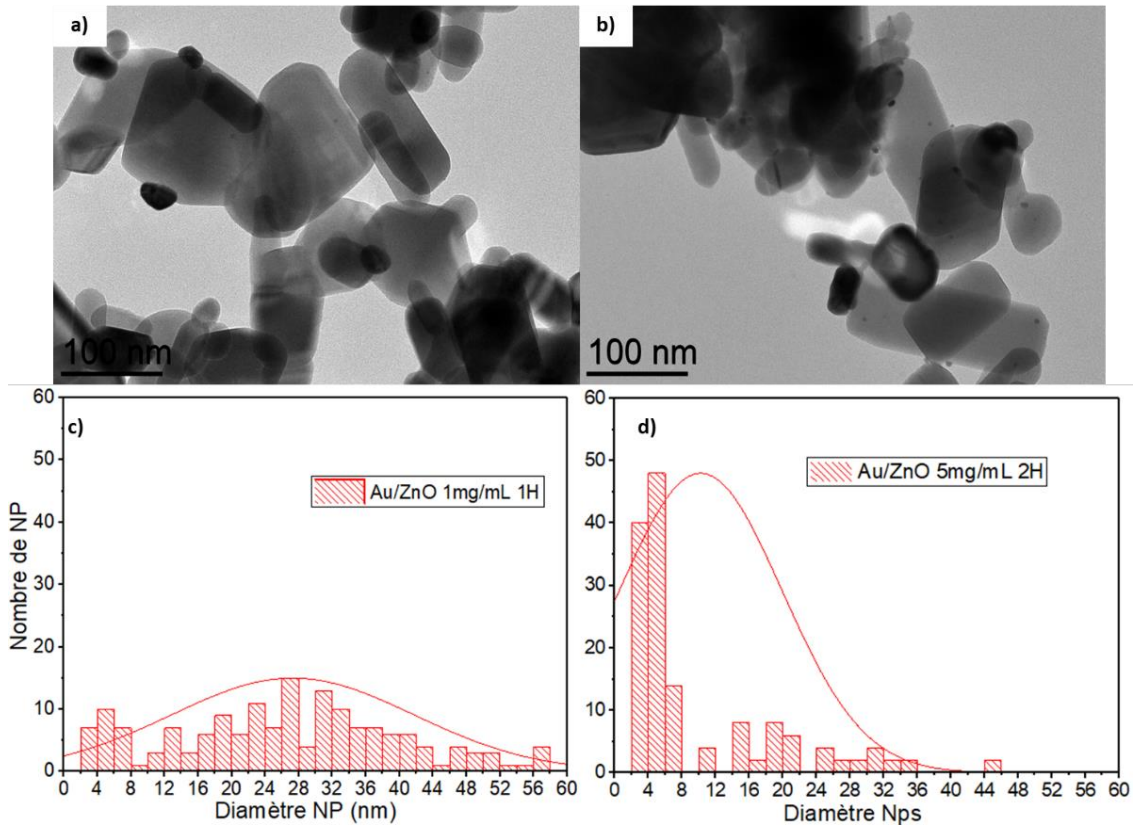


Figure V-17. Images TEM du Au/ZnO 1% en masse d'or obtenu par photodéposition pour la synthèse à a) 1mg/mL, 1H UV-A et b) 5mg/mL, 2H UV-A, ainsi que les histogrammes de distribution en taille des NP Au associés à chaque synthèse c) et d) respectivement.

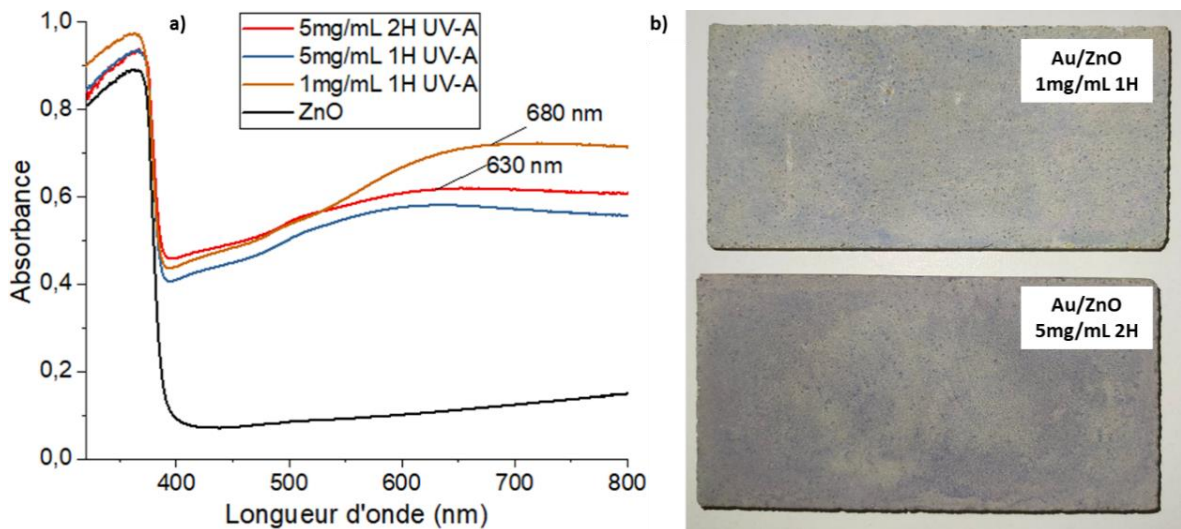


Figure V-18.a) Spectre DR UV-Vis du ZnO et des décoration Au/ZnO en fonction de la concentration massique du ZnO et du temps d'irradiation UV-A et b) photos des supports en mortier avec Au/ZnO appliqué en surface

5.3.2 Conditions d'illumination UV-A dans la chambre

Lors des essais dans le réacteur sous flux continu, les taux de dégradation obtenus sous l'irradiation visible contenant $0,1 \text{ W/m}^2$ en UV-A ont été très prometteurs et permettent d'envisager l'utilisation en intérieur de supports recouverts par les OSC pour de très faibles irradiations UV-A. Avant de réaliser des essais d'abattement photocatalytique, l'intensité lumineuse reçue par les plaques de mortier positionnées sur les murs de la chambre a donc été mesurée. Des mesures d'irradiation UV-A pour la gamme 315 nm - 400 nm réalisées lors d'une étude précédente dans des pièces exposées à la lumière solaire indirecte et diffuse traversant du double vitrage ont donné des valeurs d'irradiation comprises entre $0,05 \text{ W/m}^2$ et $0,5 \text{ W/m}^2$ pour une journée ensoleillée et entre $0,02 \text{ W/m}^2$ à $0,06 \text{ W/m}^2$ dans des conditions nuageuses (Toulouse, Avril 2016) [19]. De plus, d'autres études de la littérature ont reporté des activités photocatalytiques du TiO_2 P25 pour des valeurs d'intensité UV-A comprises entre 10 mW/m^2 et 50 mW/m^2 [35].

Lors de nos essais, trois illuminants avec de faibles intensités UV-A ont été utilisés. Deux illuminants artificiels UV-A et visible (tubes fluorescents) similaires à ceux utilisés dans le réacteur, et l'irradiation naturelle solaire indirecte à travers le double vitrage de la porte-fenêtre de la chambre expérimentale exposée plein Sud. Les essais en conditions d'éclairage naturelles ont été réalisés entre 10h00 à 14h00, pendant des journées ensoleillées sans couverture nuageuse et sans vent (Toulouse, Avril 2022), comme indiqué sur la Figure V-19 (données fournies par le site météoblue.com [36]). Le TiO_2 P25 et le Au/ZnO ont été appliqués sur six plaques en mortier offrant une surface totale $0,54 \text{ m}^2$, positionnées sur le mur nord de la chambre expérimentale. En fonction de la source lumineuse utilisée, l'intensité UV-A reçue par les plaques en mortier fonctionnalisées varient selon leur position et leur hauteur sur le mur. Comme illustré en Figure V-20, la position de chaque plaque a été numérotée de 1 à 6, et les valeurs d'irradiations UV-A (gamme 315 nm – 400 nm) mesurées sont données dans les Tableaux V-5, V-6 et V-7 pour les trois sources lumineuses utilisées.

Les valeurs obtenues montrent des intensités UV-A plus élevées lors de l'utilisation des tubes fluorescents UV-A et visible pour les plaques 2; 3; 4 et 5 par rapport aux plaques 1 et 6. Cette variation est due à la position des réglettes supportant les illuminants, 10 cm plus basse sur le côté gauche (hauteur 210 cm) par rapport au côté droit (hauteur 220 cm). La différence peut être observée sur la photo en Figure V-20. La distance moins importante entre la source et les plaques explique les intensités enregistrées légèrement plus élevées pour les plaques 3 et 4. En conditions d'éclairage naturelle, l'irradiation solaire indirecte provient de la porte-fenêtre en face du mur où sont disposées les plaques. La réflexion de la lumière sur le sol et sur les murs produit donc une augmentation de l'irradiation reçue pour les plaques en mortier 1, 2 et 3 par rapport aux plaques 4, 5 et 6 situées en hauteur.

L'analyse des intensités UV-A montrent des valeurs plus importantes lors de l'utilisation du tube fluorescent UV-A par rapport aux deux autres conditions (tubes fluorescent visible et éclairage naturelle). Les valeurs d'intensités avec le tube fluorescent UV-A fluctuent entre 100 mW/m^2 et 1100 mW/m^2 en fonction de la position et de la hauteur des plaques. L'éclairage naturel offre des intensités UV-A qui fluctuent entre 30 mW/m^2 et 300 mW/m^2 . Enfin, l'illuminant visible offre de très faibles intensités UV-A variant entre 10 mW/m^2 et 50 mW/m^2 .

Une variation du taux d'humidité relative dans la chambre avant et après les essais entre 40% et 60% a été mesurée pour des températures comprises entre 10°C et 20°C. Des variations d'humidité relative de moins de 10% et de 5°C en température ont été enregistrées entre le début et la fin de chacun des essais. Les humidités relatives mesurées dans la chambre se situent dans l'intervalle offrant des efficacités maximales lors des essais réalisés en réacteur sous NO (20% à 70%) et NO₂ (20% à 50%) pour le matériau composite Au/ZnO (cf. 5.2.2), ainsi que pour le TiO₂ [15].

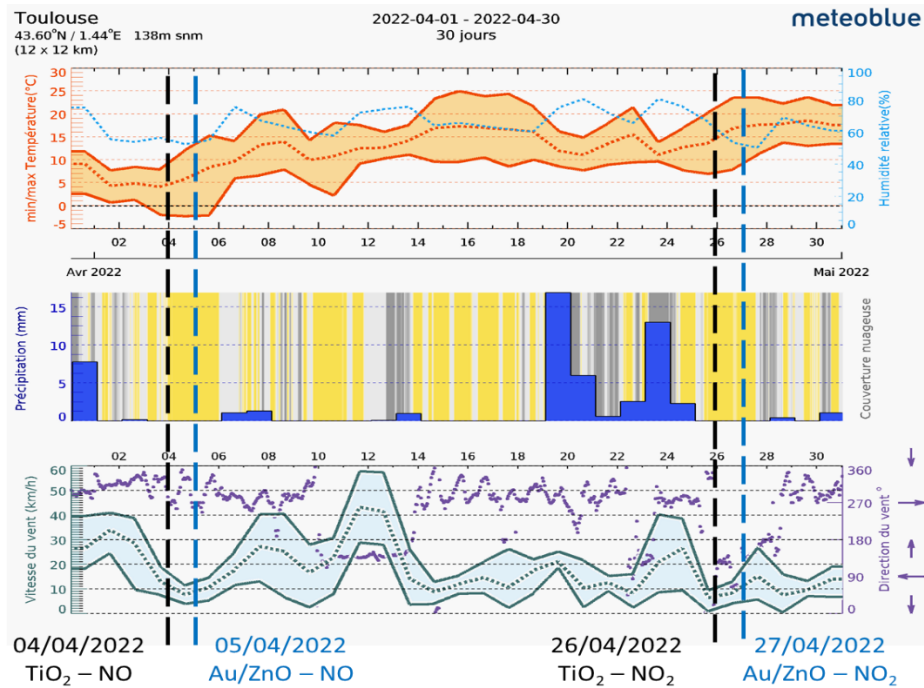


Figure V-19. Données météorologiques : températures, précipitations et vitesses moyennes du vent enregistrées lors des essais d'abatement du NO et du NO₂ dans la chambre en utilisant l'irradiation solaire [36]

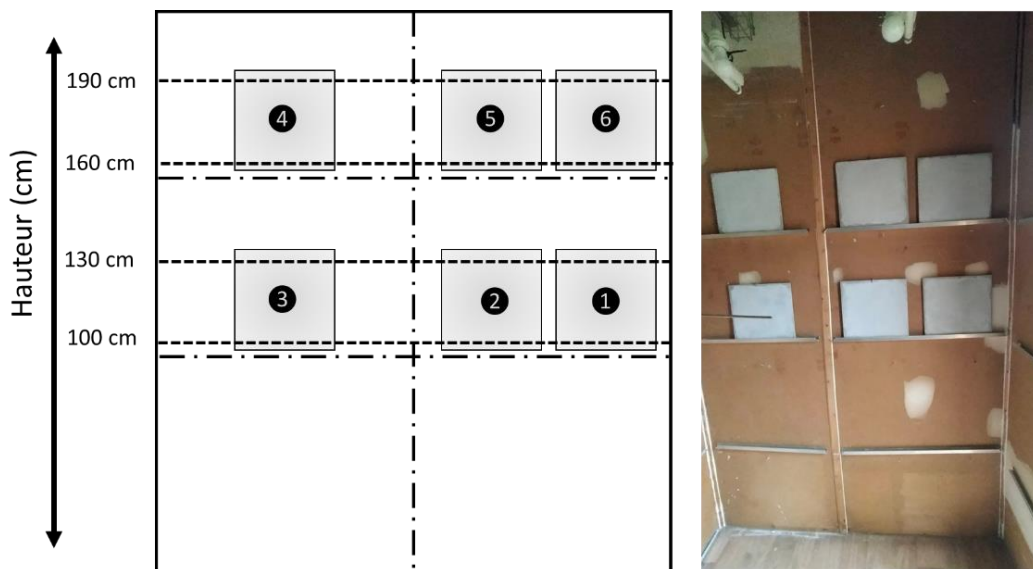


Figure V-20. Schéma et photo de la position des 6 plaques en mortier fonctionnalisés sur le mur nord de la chambre expérimentale. La différence d'hauteur (10 cm) entre les illuminants au côté gauche et ceux du côté droit est visible sur la photo

Tableau V-5. Valeurs de l'irradiance UV-A reçue par chacune des plaques en mortier aux extrémités supérieure et inférieure lors de l'utilisation des deux tubes fluorescents UV-A

UV-A	Intensité UV-A mesurée en fonction de la hauteur (mW/m ²)					
	①	②	③	④	⑤	⑥
190 cm				1100	800	700
160 cm				700	600	500
130 cm	200	200	150			
100 cm	150	150	100			

Tableau V-6. Valeurs de l'irradiance UV-A reçue par chacune des plaques en mortier aux extrémités supérieure et inférieure lors de l'utilisation des deux tubes fluorescents visible

Visible	Intensité UV-A mesurée en fonction de la hauteur (mW/m ²)					
	①	②	③	④	⑤	⑥
190 cm				50	30	30
160 cm				25	25	20
130 cm	15	20	25			
100 cm	10	10	10			

Tableau V-7. Valeurs de l'irradiance UV-A reçue par chacune des plaques en mortier aux extrémités supérieure et inférieure lors de l'irradiation solaire indirecte à travers le double vitrage entre 11h00 et 14h00

Solaire	Intensité UV-A mesurée en fonction de la hauteur (mW/m ²)					
	①	②	③	④	⑤	⑥
190 cm				30	40	30
160 cm				70	70	60
130 cm	120	180	130			
100 cm	200	300	200			

5.3.3 Essais d'abattement photocatalytique

Comme vu au chapitre I, les valeurs d'exposition préconisées (par l'OMS et l'Union Européenne) pour le NO₂ sont de 200 µg/m³ (≈ 110 ppb) à court terme (1 heure) et 40 µg/m³ (≈ 20 ppb) à long terme (moyenne annuelle) [37,38]. En intérieur, des valeurs allant de 15 à 200 ppb ont déjà été mesurées [30]. Pour des bureaux proches de sites industriels ou pour des maisons équipées de chaudière à gaz, des concentrations moyennes de 500 ppb avec des pics de pollution ponctuels pouvant atteindre 1 à 2 ppm ont déjà été relevées [30].

Afin de se rapprocher des conditions réelles, nous avons décidé de poursuivre les essais dans une chambre expérimentale de 10 m³ pouvant être assimilée à un réacteur d'une échelle intermédiaire [6,39,40]. Cette chambre se comporte comme une enceinte non étanche pouvant contenir un air artificiellement pollué. Des concentrations de 200 ppb de NO ou de NO₂ ont été injectées afin de simuler un pic de pollution ponctuel en intérieur. L'évolution des concentrations en NO, NO₂ et NO_x a été suivie en fonction du temps. Des essais d'abattement photocatalytique du NO et du NO₂ par le TiO₂ P25 et le Au/ZnO appliqués sur mortier ont été réalisés pour les trois illuminants à faible intensité UV-A présentés précédemment (cf. Tableaux V-5, V-6 et V-7).

L'évolution des concentrations du NO et NO₂ au cours du temps a été comparée avec celle de la fuite naturelle sans irradiation que présente la chambre expérimentale. La prise en compte de la fuite permettra d'évaluer l'influence de la réaction photocatalytique sur la diminution de la concentration du polluant gazeux et de comparer ainsi les performances du Au/ZnO et TiO₂ P25. Les concentrations ont été enregistrées jusqu'à obtenir une valeur de 10 ppb en NO et de 2 ppb en NO₂, considérées comme des valeurs de fond rémanentes mesurées dans l'air ambiant de la chambre. En effet, celle-ci est soumise à la pollution de l'air extérieur car située à environ 800 mètres d'une voie rapide (limitation de vitesse à 90 km/h). Les concentrations de fond (10 ppb en NO et de 2 ppb en NO₂) sont associées aux pics de pollution dus au trafic routier le matin (entre 7 heure et 9 heure) pouvant atteindre jusqu'à 40 ppb en NO et 5 ppb en NO₂ (valeurs mesurées par l'analyseur).

5.3.3.1 Dégradation du NO

Les résultats des essais réalisés sous NO pour les illuminants UV-A, visible et solaire sont présentés en Figure V-21.a, b et c, respectivement. L'irradiation est allumée en même temps que l'injection est stoppée. La durée d'injection nécessaire afin d'atteindre la concentration de 200 ppb ± 10 ppb en polluant dans la chambre est 30 minutes environ (1,5 L/min, 45 ppm NO), soit 6,5 ppb/min. Une diminution de la concentration attribuée à l'effet photocatalytique a été retrouvée pour les trois illuminants utilisés, les valeurs des taux de dégradation obtenus et celles de la perte de concentration correspondant à la fuite sont présentées dans le Tableau V-8. Des abattements similaires sont obtenus pour le TiO₂ et le Au/ZnO sous irradiation UV-A et solaire. Une activité légèrement moins élevée du TiO₂ par rapport au Au/ZnO est constatée sous l'illuminant visible. Néanmoins, les résultats peuvent être considérés comme similaires pour le deux OSC et les trois irradiations testées. Ces observations sont en accord avec les taux de dégradation du NO obtenus lors des essais dans le réacteur à flux continu sur les supports en mortier. En effet, des taux de dégradation proches ont été retrouvés pour le deux photocatalyseurs, à savoir : 19% et 24% sous visible, et 45% et 47% sous irradiation UV pour le TiO₂ et le Au/ZnO, respectivement.

La diminution de la concentration causée par la fuite naturelle pour des valeurs supérieures à 100 ppb est quasi-linéaire avec une perte d'environ 0,92 ppb/min (soit 110 ppb « perdus » en 120 minutes après l'arrêt de l'injection). Entre 100 et 50 ppb, la perte diminue et passe à 0,55 ppb/min (soit 50 ppb « perdus » en 90 minutes). Lorsque la concentration est inférieure à 50 ppb, la valeur de la fuite diminue encore et passe à environ 0,22 ppb/min (soit 40 ppb « perdus » en 180 minutes). La durée nécessaire pour que la concentration atteigne une valeur inférieure ou égale à 10 ppb en NO grâce à la fuite naturelle de la chambre est de 6h30 environ (390 minutes). Aucun phénomène important d'adsorption n'est observé.

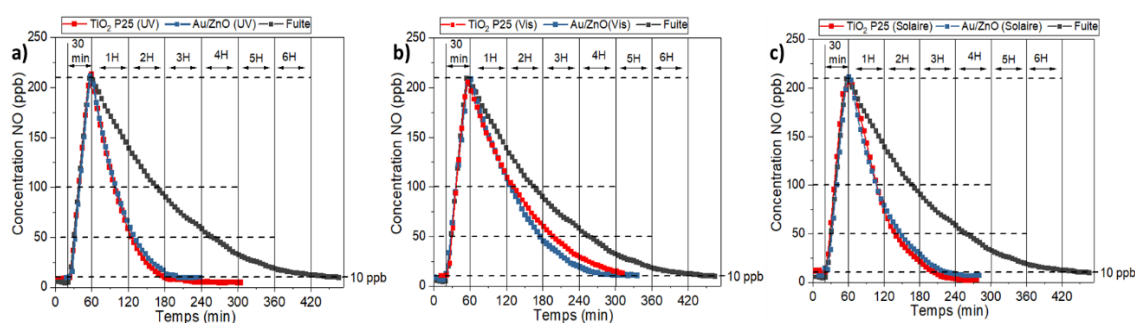


Figure V-21. Evolution de la concentration de NO en fonction du temps lors des essais réalisés dans la chambre expérimentale avec le TiO₂ et le Au/ZnO sur mortier sous la source d'irradiation a) UV-A, b) visible et c) solaire (45% d'humidité relative, 15°C). L'évolution de la concentration de NO due à la fuite naturelle sans irradiation est donnée sur chaque graphe à titre de comparaison

Tableau V-8. Valeurs de perte de concentration (correspondant à la fuite) et de dégradation photocatalytique (avec soustraction des valeurs associées à la fuite) pour le Au/ZnO et le TiO₂ sous les source d'irradiation UV-A, visible et solaire obtenues lors des essais dans la chambre expérimentale sous NO (injection de 210 ppb). La durée nécessaire pour atteindre la concentration de fond est indiquée

NO	Perte (ppb/min)	Dégradation (ppb/min)		
		UV-A	Visible	Solaire
Intervalle de concentrations (ppb)	Fuite			
210 – 100	0,92	1,83	0,91	1,28
100 – 50	0,55	1,95	0,28 (Au/ZnO) 0,16 (TiO ₂)	1,12
50 – 10	0,22	0,45	0,11	0,45
Durée (minutes) nécessaire pour atteindre les 10 ppb	390 (6h30)	120 (2h)	240 (4h)	150 (2h30)

Les performances de dégradation obtenues sous irradiation UV-A (cf. Figure V-21.a) sont les plus élevées en accord avec les intensités plus importantes mesurées lors de l'utilisation de cet illuminant (de 100 à 1100 mW/m², cf. Tableau V-5). La concentration diminue de manière quasi-linéaire de 210 à 50 ppb. Elle diminue de 210 à 100 ppb en 40 minutes, ce qui correspond à une dégradation d'environ 2,75 ppb/min. La prise en compte de la diminution de la concentration due à la fuite (0,92 ppb/min) donne une valeur finale de 1,83 ppb/min. La concentration diminue ensuite de 100 à 50 ppb en 20 minutes, ce qui correspond à une diminution de 2,5 ppb/min et de 1,95 ppb/min en tenant compte de la contribution de la fuite (0,55 ppb/min). Enfin, 60

minutes ont été nécessaires pour que la concentration passe de 50 à 10 ppb, soit une diminution de 0,67 ppb/min et de 0,45 ppb/min après prise en compte de la fuite (0,22 ppb/min).

Il aura fallu 2 heures pour que la concentration en NO passe de 210 à 10 ppb sous UV-A contre 6h30 (390 minutes) pour l'essai sans irradiation (influence de la fuite uniquement). L'utilisation de 0,54 m² d'OSC supportés sur mortier permet donc une élimination 3,3 fois plus élevée grâce à l'effet photocatalytique activé sous UV-A.

Les performances obtenues sous irradiation visible (cf. Figure V-21.b) sont les plus faibles par rapport aux autres irradiations et s'expliquent par une intensité en UV-A très réduite, de 10 à 50 mW/m². La concentration diminue de manière quasi-linéaire de 210 à 100 ppb, et atteint 100 ppb en 60 minutes pour les deux photocatalyseurs, ce qui correspond à une dégradation de 1,83 ppb/min, soit 0,91 ppb/min après prise en compte de la fuite. La concentration diminue de 100 à 50 ppb en 60 minutes pour le Au/ZnO, ce qui correspond à une diminution de 0,83 ppb/min, soit 0,28 ppb/min après soustraction de la perte due à la fuite. Des valeurs de 0,71 ppb/min et 0,16 ppb/min sans la fuite sont obtenues pour le TiO₂. Enfin, la diminution de 50 à 10 ppb est obtenue après 120 minutes, soit une diminution de 0,33 ppb/min et de 0,11 ppb/min en tenant compte de la fuite pour les deux photocatalyseurs. Les performances du Au/ZnO sont légèrement plus élevées que pour le TiO₂ entre 100 et 10 ppb de NO. Néanmoins, leur activité peut être considérée comme équivalente car la concentration de fond est atteinte en même temps. Il aura fallu 4 heures sous irradiation visible pour atteindre 10 ppb contre 6h30 sans irradiation, soit environ 1,6 fois plus rapidement grâce à l'effet photocatalytique.

Sous irradiation solaire (cf. Figure V-21.c), la diminution de la concentration de 210 à 100 ppb se produit en 50 minutes, ce qui correspond à une efficacité de dégradation de 2,2 ppb/min, soit 1,28 ppb/min sans la fuite. Entre 100 et 50 ppb, des taux de dégradation de 1,67 ppb/min et de 1,12 ppb/min sans la fuite sont obtenus. La concentration passe de 50 à 10 ppb en 60 minutes, soit environ 0,67 ppb/min et 0,45 ppb/min sans la fuite. Malgré des valeurs d'intensité en UV-A moins élevées par rapport à l'illuminant artificiel UV-A, des taux de dégradation proches sont retrouvés pour les deux sources lumineuses. La concentration de 10 ppb en NO est ainsi atteinte au bout de 2h30 (150 minutes), soit 2,6 fois plus rapidement que sans irradiation (fuite).

Les concentrations en NO₂ générées lors de la dégradation du NO dans la chambre pour les trois sources lumineuses utilisées sont présentées en Figure V-22. L'injection du NO pendant les 30 premières minutes produit une augmentation de la concentration du NO₂ (présent dans le mélange de la bouteille de 45 ppm en NO) à environ 10 ppb ± 4 ppb, comme illustré par les essais réalisés sans irradiation (fuite naturelle). La concentration de NO₂ sans irradiation diminue alors très lentement et atteint 2 ppb après 7h30 (450 minutes). Lorsque l'irradiation est allumée, on remarque une production de NO₂ induite par la réaction photocatalytique. Des générations différentes sont observées en fonction de la source lumineuse utilisée.

Sous UV (Figure V-22.a), au bout de 60 minutes d'irradiation, une concentration de 22 ppb en NO₂ est obtenue pour le TiO₂ contre 12 ppb pour le Au/ZnO, soit une production de NO₂ d'environ 12 ppb et 2 ppb pour le TiO₂ et Au/ZnO, respectivement. La concentration diminue alors progressivement pour les deux OSC pour atteindre 2 ppb au bout de 2 heures, moment où la concentration en NO atteint 10 ppb. L'élimination du NO₂ est ainsi 3,5 fois plus rapide sous irradiation UV-A par rapport à la fuite.

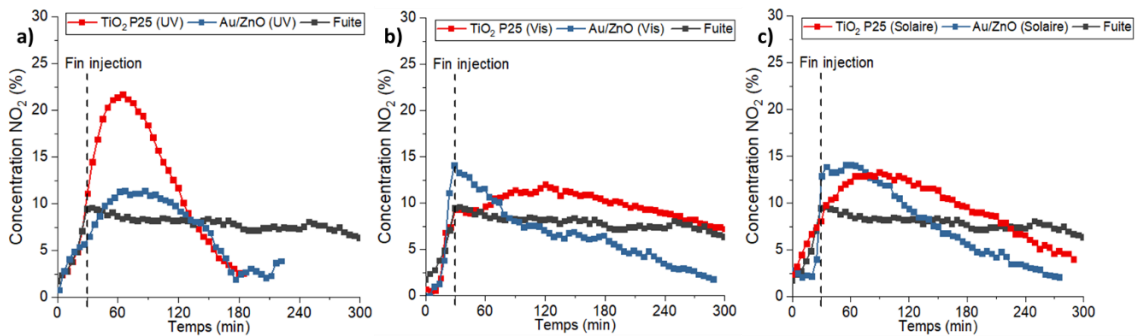


Figure V-22. Evolution de la concentration de NO₂ généré lors de la dégradation du NO dans la chambre expérimentale avec le TiO₂ et le Au/ZnO sur mortier sous la source d'irradiation a) UV-A, b) visible et c) « solaire ». L'évolution de la concentration de NO₂ due à la fuite naturelle sans irradiation est donnée sur chaque graphe à titre de comparaison.

Sous visible (Figure V-22.b), seul le TiO₂ présente une production de NO₂ (5 ppb) pour atteindre une concentration de 12 ppb après 90 minutes d'irradiation, qui diminue ensuite lentement pour atteindre 2 ppb au bout de 7 heures (420 minutes). L'évolution de concentration s'avère être similaire à celle de la fuite sans irradiation à partir de 4 heures d'essai (240 minutes) et sous-entend que l'effet photocatalytique n'est pas responsable de la diminution observée en dessous de 10 ppb en NO₂. Le Au/ZnO, au contraire, ne produit pas de NO₂. La concentration maximale de 14 ppb atteinte lors de l'injection du NO diminue progressivement et tend vers 2 ppb au bout de 4 heures (240 minutes) après le début de l'irradiation, soit 1,8 fois plus rapidement que la fuite et l'essai sous visible avec le TiO₂.

Sous irradiation solaire (cf. Figure V-22.c), on observe une production puis une diminution de la concentration de NO₂ pour les deux photocatalyseurs. La production de NO₂ pour le TiO₂ est similaire à celle obtenue lors de l'irradiation visible et atteint une concentration de 12 ppb après 60 minutes d'irradiation. La diminution est cependant plus rapide que pour l'illuminant visible et atteint 2 ppb au bout de 5 heures (300 minutes) au lieu de 7 heures. Pour le Au/ZnO, une concentration maximale de 14 ppb est obtenue après 30 minutes d'irradiation. La concentration diminue plus rapidement que pour le TiO₂ et atteint la concentration de 2 ppb après 4 heures (240 minutes) après le début de l'irradiation, soit 1,8 plus rapidement que la fuite et environ 1,3 fois plus que pour le TiO₂.

Les résultats obtenus dans la chambre expérimentale montrent que le Au/ZnO est tout aussi efficace que le TiO₂ pour la dégradation photocatalytique du NO pour les trois sources lumineuses testées. L'utilisation du Au/ZnO présente l'avantage de réduire la concentration de NO₂ produit et permet de l'éliminer plus rapidement dans le cas d'une irradiation UV-A de très faible intensité (visible et irradiation solaire naturelle indirecte). L'activité du Au/ZnO sous UV-A est la plus élevée et permet d'abattre 200 ppb de NO en 2 heures (120 minutes). Sous irradiation solaire, elle est légèrement moins élevée puisqu'il faut 2 heures et demie (150 minutes). Enfin, sous irradiation visible, la durée nécessaire est de 4 heures (240 minutes).

Ces résultats confirment, de ce fait, ceux préalablement obtenus sur mortier dans le réacteur à flux continu, où le Au/ZnO a montré les mêmes performances d'abatement que le TiO₂ avec une sélectivité NO₃⁻ plus élevée.

Nos essais ont été comparés à ceux réalisés préalablement dans la même chambre expérimentale par Hot *et al.* [39] avec 9 m² de plaques de Placoplatre® peintes et fonctionnalisées en surface avec une dispersion de TiO₂ (> 95% anatase) ayant une teneur de 0,85% en masse. Sous lumière UV, une dégradation du NO d'environ 1,04 ppb/min (soit 140 ppb éliminés, diminution de 160 à 20 ppb en 135 minutes) a été obtenue, ce qui correspond à 0,44 ppb/min après soustraction de la fuite (estimée à 0,6 ppb/min). La comparaison avec nos résultats montre le fort intérêt que représente la synergie mortier-OSC qui permet d'atteindre des cinétiques de dégradation de 1,67 ppb/min (200 ppb en 120 minutes) et de 1,16 ppb/min après soustraction de la fuite (0,51 ppb/min, soit 200 ppb « perdus » en 390 minutes). La différence d'abattement observée pourrait également provenir de la réaction entre l'OSC et le support en placo peint de nature organique (carton + peinture acrylique) qui diminuerait fortement l'activité photocatalytique. De plus, cette réaction est susceptible d'émettre des produits secondaires, comme des composés organique volatils (COV), par oxydation du support organique, comme il a déjà été reporté dans la littérature pour des peintures photocatalytiques à base de TiO₂ dans une matrice acrylique [30,31]. Le support en mortier de nature inorganique, aux propriétés d'adsorption du NO₂, favorise alors la minéralisation des NO_x et permet ainsi d'obtenir des abattements du NO 2,6 fois plus élevés (soit 1,16 ppb/min contre 0,44 ppb/min) malgré une surface fonctionnalisée 17 fois plus faible (0,54 m² contre 9 m²).

5.3.3.2 Dégradation du NO₂

Les mêmes essais réalisés sous NO₂ pour les illuminants UV-A, visible et solaire sont présentés en Figure V-23.a, b et c, respectivement. Une diminution de la concentration induite par l'effet photocatalytique a été retrouvée pour les trois illuminants utilisés. Comme pour les essais sur mortier dans le réacteur, aucune production notable de NO n'est observée pendant les essais sous les différents illuminants. Les essais de fuite dans le noir ont été effectués en présence des plaques fonctionnalisées par le TiO₂ P25. Les essais sous UV-A (cf. Figure V-23.a) ont été réalisés avec une injection de 190 ppb, les résultats de perte de concentration par la fuite et ceux de la dégradation sont présentés dans le Tableau V-9. Les essais sous irradiation visible et solaire indirecte ont été réalisés avec une injection de 210 ppb (cf. Figure V-23.b et c), les résultats de perte de concentration par la fuite et ceux de la dégradation sont présentés dans le Tableau V-10.

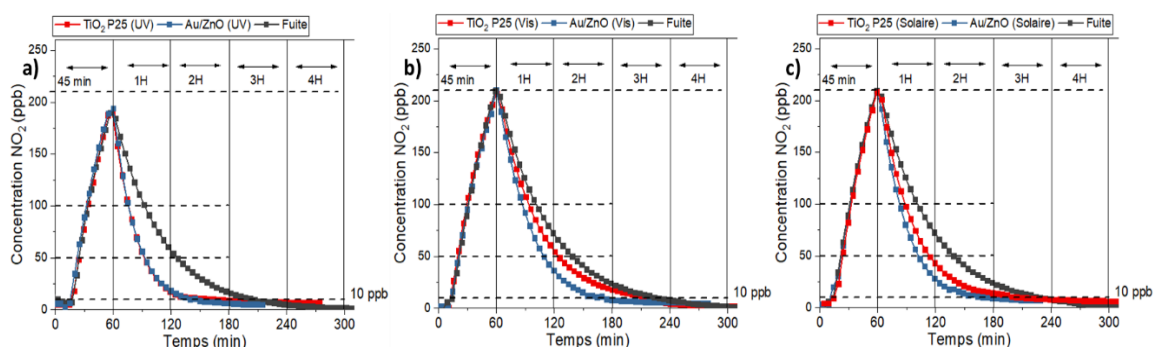


Figure V-23. Evolution de la concentration de NO₂ en fonction du temps lors des essais réalisés dans la chambre expérimentale avec le TiO₂ et le Au/ZnO sur mortier sous la source d'irradiation a) UV-A, b) visible et c) solaire. L'évolution de la concentration de NO₂ due à la fuite naturelle et à l'adsorption sans irradiation est donnée sur chaque graphe à titre de comparaison.

Des abattements similaires ont été retrouvés pour le TiO₂ et Au/ZnO sous irradiation UV-A. Une activité légèrement moins élevée du TiO₂ par rapport au Au/ZnO est constatée sous l'illuminant solaire, et une activité supérieure du Au/ZnO est observée sous irradiation visible (la concentration de fond de NO₂ est atteinte plus rapidement avec le Au/ZnO). Ces observations sont en accord avec les taux de dégradation de NO₂ obtenus lors des essais dans le réacteur sur les supports en mortier (cf. Figure IV-25 en 4.3.2 et Tableau IV-5 du chapitre IV), où des valeurs similaires (adsorption exclue) pour le TiO₂ (41%) et Au/ZnO (40%) sous irradiation UV, et une activité supérieure pour le Au/ZnO sous irradiation visible (39% contre 23% pour le TiO₂) sont obtenues. De même, les essais réalisés sous différentes concentrations de NO₂ (cf. Figure V-14, partie 5.2.3.2) ont montré des valeurs d'abattement supérieures avec le Au/ZnO sous irradiations visible pour toutes les concentrations inférieures ou égales à 200 ppb, et des valeurs similaires pour les deux photocatalyseurs sous UV-A.

Dans le cas où 190 ppb sont injectés (cf. Figure V-23.a), la diminution de la concentration causée par la fuite naturelle (absence d'irradiation) entre 190 et 100 ppb est quasi-linéaire et s'élève à environ 3 ppb/min (soit 90 ppb « perdus » en 30 minutes après l'arrêt de l'injection). Entre 100 et 50 ppb, la valeur de la perte diminue à 1,43 ppb/min (soit 50 ppb « perdus » en 35 minutes). Entre 50 et 10 ppb, le taux est de 0,47 ppb/min (soit 40 ppb « perdus » en 85 minutes). Enfin, la concentration diminue de 10 à 2 ppb en 30 minutes, soit environ 0,27 ppb/min. Dans nos conditions, la durée nécessaire pour que la concentration atteigne une valeur inférieure ou égale à 10 ppb par l'effet de la fuite est d'environ 2 heures et demie (150 minutes) et de 3 heures (180 minutes) pour atteindre 2 ppb. Les valeurs de perte du polluant en ppb/min plus élevées pour le NO₂ que pour le NO s'expliquent par l'action combinée de la fuite et de l'adsorption du NO₂ sur les parois de la chambre ainsi que sur les plaques en mortier. Le phénomène d'adsorption augmente également la durée d'injection nécessaire afin d'atteindre la concentration initiale de 200 ppb ± 10 ppb, qui est d'environ 45 minutes pour le NO₂ contre environ 30 minutes pour le NO (1,5 L/min, bouteille de 45 ppm en NO ou en NO₂ dans de l'azote). Le ralentissement de la dégradation constatée en dessous de la concentration de 10 ppb est probablement dû à la désorption lente et progressive du NO₂ adsorbé sur les murs de la chambre.

Tableau V-9. Valeurs de perte concentration (correspondant à la fuite+ l'adsorption) et de dégradation photocatalytique (avec soustraction des valeurs associée à la fuite) pour le Au/ZnO et le TiO₂ sous UV-A obtenues lors des essais dans la chambre expérimentale sous NO₂ (190 ppb). La durée nécessaire pour atteindre la concentration de fond est indiquée

NO ₂	Perte (ppb/min)	Dégradation (ppb/min)
Intervalle de concentrations (ppb)	Fuite + adsorption	UV-A
190 – 100	3	3
100 – 50	1,43	1,9
50 – 10	0,47	0,53
Durée (minutes) nécessaire pour atteindre les 10 ppb	150 (2h30)	70 (1h10)

Les performances de dégradation obtenues sous irradiation UV-A (cf. Figure V-23.a et Tableau V-9) sont les plus élevées et sont similaires pour les deux photocatalyseurs. La concentration diminue de manière quasi-linéaire de 190 à 100 ppb en 15 minutes, ce qui correspond à une dégradation d'environ 6 ppb/min, soit 3 ppb/min après soustraction de la contribution de la fuite du NO₂. La concentration diminue de 100 à 50 ppb en 15 minutes supplémentaires, soit une diminution de 3,33 ppb/min et de 1,90 ppb/min après soustraction de la fuite. Entre 50 et 10 ppb, 40 minutes ont été nécessaires pour atteindre la concentration de 40 ppb, soit une diminution de 1 ppb/min et de 0,53 ppb/min après soustraction de la fuite. En dessous de 10 ppb en NO₂, la dégradation ralentie fortement et la concentration de fond de 2 ppb en NO₂ est atteinte en 30 minutes. Cette même durée est obtenue sans irradiation, ce qui indique que l'effet photocatalytique sous UV-A est négligeable par rapport à l'effet de la fuite lorsque la concentration est inférieure à 10 ppb. Les performances de dégradation des deux photocatalyseurs en fonction de l'irradiation seront donc comparées jusqu'à la concentration de 10 ppb en NO₂. Grâce à l'effet photocatalytique sous UV-A, l'élimination de 180 ppb en NO₂ (soit pour atteindre la concentration de 10 ppb) a lieu en 1h10 (70 minutes) d'irradiation contre 2h30 (150 minutes) pour la fuite naturelle sans irradiation, soit environ 2,1 fois plus rapidement.

Dans le cas des injections à 210 ppb en NO₂ (cf. Figure V-23.b et c, et Tableau V-10), les valeurs varient légèrement. La diminution de la concentration causée par la fuite naturelle pour des valeurs supérieures à 100 ppb est quasi-linéaire et s'élève à 2,44 ppb/min environ (soit 110 ppb « perdus » en 45 minutes après l'arrêt de l'injection). Entre 100 et 50 ppb, la valeur de la perte diminue à 1,25 ppb/min (soit 50 ppb « perdus » en 40 minutes). Entre 50 et 10 ppb, la perte est de 0,44 ppb/min, soit 90 minutes pour atteindre 10 ppb. Dans nos conditions, la durée nécessaire pour que la concentration atteigne une valeur inférieure ou égale à 10 ppb sans irradiation (fuite) est d'environ 2h55 (175 minutes).

Tableau V-10. Valeurs de perte de concentration (correspondant à la fuite) et de dégradation photocatalytique (avec soustraction des valeurs associée à la fuite) pour le Au/ZnO et le TiO₂ sous les source d'irradiation visible et solaire obtenues lors des essais dans la chambre expérimentale sous NO₂ (210 ppb). La durée nécessaire pour atteindre la concentration de fond est indiquée

NO ₂	Perte (ppb/min)	Dégradation (ppb/min)			
		Visible		Solaire	
		TiO ₂	Au/ZnO	TiO ₂	Au/ZnO
Intervalle de concentrations (ppb)	Fuite + adsorption				
210 – 100	2,44	0,7	1,96	1,23	3,06
100 – 50	1,25	0,18	0,75	0,75	1,25
50 – 10	0,44	0	0,36	0	0,23
Temps (minutes) nécessaire pour atteindre les 10 ppb	165 (2h45)	150 (2h30)	100 (1h40)	145 (2h25)	100 (1h40)

Lors des essais sous irradiation visible (cf. Figure V-23.b et Tableau V-10), la concentration diminue de manière quasi-linéaire de 210 à 100 ppb et atteint 100 ppb en 25 minutes pour le Au/ZnO, ce qui correspond à une dégradation de 4,4 ppb/min, soit 1,96 ppb/min après prise en compte de la fuite. Des valeurs plus faibles sont obtenues pour le TiO₂ pour lequel 35 minutes sont nécessaires, ce qui correspond à une dégradation d'environ 3,14 ppb/min et de 0,70 ppb/min sans la fuite.

La comparaison des deux valeurs montre que, dans cet intervalle de concentrations, le Au/ZnO permet d'abattre le NO₂ 2,8 fois plus rapidement que le TiO₂. La concentration diminue de 100 à 50 ppb en 25 minutes pour le Au/ZnO et en 35 minutes pour le TiO₂, ce qui correspond à une diminution de 2 ppb/min et de 1,43 ppb/min, respectivement. La prise en compte de la fuite conduit à des valeurs de 0,75 ppb/min et 0,18 ppb/min, respectivement. Dans cet intervalle de concentrations, le Au/ZnO permet d'abattre le NO₂ 4,2 fois plus vite que le TiO₂. La diminution de 50 à 10 ppb en NO₂ a lieu en 50 minutes pour le Au/ZnO, soit des taux de dégradation de 0,8 ppb/min et 0,36 ppb/min après prise en compte de la fuite. Le TiO₂ y parvient en 80 minutes, soit à un taux de 0,5 ppb/min. Cette valeur proche de celle obtenue pour la fuite (0,44 ppb/min) sous-entend donc un effet photocatalytique négligeable du TiO₂ et une activité faible du Au/ZnO dans cet intervalle de concentrations sous irradiation visible. L'élimination de 200 ppb est atteinte en 1h40 (100 minutes) pour le Au/ZnO contre 2h30 (150 minutes) pour le TiO₂ et environ 2h45 (165 minutes) pour la fuite. Les résultats sous visible (intensité UV-A comprise entre 10 mW/m² et 50 mW/m², cf. Tableau V-6) montrent que pour des concentrations inférieures à 50 ppb en NO₂, le TiO₂ P25 n'a pas d'influence sur la dégradation du NO₂ et l'effet est très faible entre 100 et 50 ppb (0,13 ppb/min). Le Au/ZnO, au contraire, permet d'abattre environ 3 fois plus de NO₂ que le TiO₂ entre 200 et 100 ppb et 4,2 fois plus entre 100 et 50 ppb.

Sous irradiation solaire (cf. Figure V-23.c et Tableau V-10), les premiers 110 ppb sont éliminés en 20 minutes pour le Au/ZnO et en 30 minutes pour le TiO₂, soit des taux de dégradation de 3,06 ppb/min et de 1,23 ppb/min après déduction de la fuite, respectivement. Le Au/ZnO est donc environ 2,5 fois plus efficace que le TiO₂ sur l'intervalle de concentrations de 210 à 100 ppb. La concentration diminue de 100 à 50 ppb en 20 minutes pour le Au/ZnO, soit de 2,5 ppb/min et de 1,25 ppb/min sans la fuite. Pour le TiO₂, la concentration de 50 ppb est atteinte après 25 minutes, ce qui correspond à un taux de dégradation de 2 ppb/min et de 0,75 ppb/min sans la fuite. Le Au/ZnO permet d'abattre le NO₂ 1,6 fois plus rapidement que le TiO₂ sur l'intervalle de concentrations de 100 à 50 ppb. Enfin, la concentration passe de 50 à 10 ppb en 60 minutes (0,67 ppb/min) pour le Au/ZnO et en 90 minutes (0,44 ppb/min) pour le TiO₂. En comparant ces valeurs à celle de la fuite (0,44 ppb/min), l'effet photocatalytique dans cet intervalle de concentrations est donc négligeable pour le TiO₂ et faible pour le Au/ZnO (0,23 ppb/min). Dans nos conditions, la concentration de 10 ppb en NO₂ est ainsi atteinte en 1h40 (100 minutes) pour le Au/ZnO et en 2h25 (145 minutes) pour le TiO₂ contre 2h45 (165 minutes) pour la fuite. L'élimination du NO₂ sous irradiation solaire grâce au Au/ZnO est donc 1,4 fois plus rapide par rapport au TiO₂.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux reportés par Hot *et al.* [39] qui ont réalisé les essais dans la chambre sous NO₂ avec 9 m² de plaques de Placoplatre® peintes et fonctionnalisées avec du TiO₂ (> 95% anatase) pour deux formulations (teneur de 0,85% et 5% en masse de TiO₂). Malgré une intensité en UV-A plus élevée (4 tubes fluorescents UV-A de 30 W chacun contre deux tubes dans notre cas) et une surface traitée 17 fois plus importante (9 m² de surface de placo contre 0,54 m² de surface de mortier dans notre étude), aucune dégradation du NO₂ n'a été observée avec les deux formulations testées (concentrations initiales de NO₂ dans la chambre de 90 et 60 ppb environ).

Dans notre cas, la synergie Au/ZnO-mortier permet d'obtenir des abattements importants pour des concentrations en NO₂ supérieures à 50 ppb, et son effet photocatalytique dans l'intervalle de 50 à 10 ppb, bien que faible, reste tout de même visible par rapport à la diminution causée par la fuite. Ceci n'est pas le cas du TiO₂ P25 dont l'effet photocatalytique devient négligeable en dessous de 50 ppb pour les deux irradiations à faible intensité UV-A utilisées ici. De plus, une durée similaire pour éliminer le NO₂ sous visible et sous irradiation solaire de 1h40 a été retrouvée pour le Au/ZnO, ce qui illustre encore le fort potentiel de ce matériau pour la dépollution de l'air dans des conditions de faible irradiation UV-A et démontre une dépendance moins importante du matériau à l'intensité lumineuse par rapport au TiO₂.

En conclusion, les essais sous NO et NO₂ réalisés dans la chambre à échelle intermédiaire proche des conditions d'intérieur à faible intensité UV-A (entre 10 mW/m² et 50 mW/m² pour l'illuminant visible et entre 30 mW/m² et 300 mW/m² pour l'irradiation solaire) ont permis de démontrer l'efficacité accrue du matériau composite Au/ZnO par rapport au TiO₂ P25 pour l'élimination des NOx. Alors que ces deux photocatalyseurs présentent une dégradation du NO similaire pour les trois irradiations testées, une production moins importante de NO₂ est retrouvée pour le Au/ZnO par rapport au TiO₂ P25 lors de l'abattement du NO. D'autre part, le matériau composite Au/ZnO permet d'éliminer le NO₂ généré plus rapidement lorsque l'irradiation UV-A est très faible. Sous NO₂, des abattements similaires sont retrouvés pour les deux photocatalyseurs sous lumière artificielle UV-A (plus forte intensité en UV-A). Pour de faibles irradiations en UV-A (visible et solaire) et des intervalles de concentrations compris entre 200 et 50 ppb, le Au/ZnO est le photocatalyseur le plus efficace pour la dégradation photocatalytique du NO₂.

Conclusion

Ce dernier chapitre présente les essais réalisés dans la chambre expérimentale de 10 m³, réacteur à échelle intermédiaire, afin d'envisager l'utilisation du matériau composite Au/ZnO pour l'élimination des NO_x dans des conditions d'intérieur. Les performances du matériau composite Au/ZnO synthétisé dans ce projet ont été comparées à celles du TiO₂ P25, photocatalyseur de référence.

Avant de passer à l'échelle de la chambre, des essais préliminaires dans le réacteur à flux continu ont été réalisés afin de déterminer l'influence des paramètres de synthèse du Au/ZnO et de certaines conditions expérimentales sur la dégradation du NO et NO₂. Ils nous ont permis de trouver et de confirmer les conditions optimales pour la dégradation des NO_x. Ainsi, le matériau composite Au/ZnO à 1% en masse d'or et une quantité déposée de 4 g/m² à la surface du mortier ont été choisis. Des humidités relatives comprises entre 40% et 60%, proches des conditions réelles d'intérieur, ont été confirmées comme étant l'intervalle d'efficacité optimal du matériau pour la dépollution des deux gaz, NO et NO₂. Enfin, pour des concentrations injectées inférieures ou égales à 200 ppb, une minéralisation très efficace du NO et du NO₂ a été obtenue pour de très faibles intensités UV-A (0,1 W/m²), proches de celles mesurées en intérieur sous irradiation solaire non directe reçue à travers un double vitrage [19].

Dans la chambre expérimentale (soumise aux conditions environnementales extérieures), des humidités relatives comprises entre 40% et 60% et des températures de 10°C à 20°C ont été enregistrées pendant les essais. De plus, la chambre non-étanche présente une fuite induisant naturellement une diminution de la concentration du polluant. Cette fuite a été prise en compte dans l'analyse des résultats et afin de la différencier de la diminution des concentrations induites par l'effet photocatalytique. Trois illuminants avec de faibles intensités UV-A ont été testés : sous irradiation UV-A artificielle (tubes fluorescents) avec des intensités allant de 0,1 W/m² à 1,1 W/m², sous irradiation visible artificielle (tubes fluorescents) avec des intensités UV-A allant de 0,01 W/m² à 0,05 W/m², et finalement sous irradiation naturelle solaire indirecte et diffuse à travers le double vitrage de la porte-fenêtre avec des intensités allant de 30 mW/m² et 300 mW/m².

Une concentration de 200 ppb de NO a été injectée dans la chambre. Le Au/ZnO s'est avéré être tout aussi efficace que le TiO₂ pour la dégradation photocatalytique du NO pour les trois sources lumineuses testées. L'activité photocatalytique permet d'accélérer la diminution de la concentration du NO par rapport à la fuite naturelle (sans irradiation) : elle est 3,3 fois plus rapide sous UV-A, 1,6 fois plus rapide sous irradiation visible et 2,6 fois plus rapide sous irradiation solaire naturelle.

L'étude des émissions en NO₂ lors de l'abattement du NO indique que le Au/ZnO est le photocatalyseur le plus efficace. Il permet d'émettre moins de NO₂ sous UV et irradiation solaire, voire d'éviter totalement sa génération sous irradiation visible. Le matériau composite permet également d'atteindre la valeur de fond de 2 ppb en NO₂ dans la chambre plus rapidement sous des conditions de faibles irradiation UV-A.

Sous visible, le matériau composite permet d'abattre 1,8 fois plus rapidement la concentration en NO₂ par rapport à la fuite contrairement au TiO₂ pour lequel aucune influence de l'irradiation sur la diminution de la concentration de NO₂ n'a été remarquée. Enfin, sous irradiation solaire, la concentration en NO₂ a diminué 1,3 fois plus rapidement pour le Au/ZnO par rapport au TiO₂ et 1,8 fois par rapport à la fuite.

Lors de l'injection de 200 ppb ± 10 ppb de NO₂, des activités photocatalytiques dépolluantes du TiO₂ et du Au/ZnO sur mortier ont été retrouvées pour toutes les irradiations utilisées. Sous UV-A (intensités allant de 0,1 W/m² à 1,1 W/m² d'UV-A), des dégradations similaires ont été constatées pour les deux photocatalyseurs et l'élimination de 180 ppb de NO₂ est réalisée 2 fois plus rapidement par rapport à la fuite. Le Au/ZnO s'est montré plus efficace que le TiO₂ pour les deux autres sources lumineuses à plus faibles irradiations UV-A. Sous visible (intensités allant de 0,01 W/m² à 0,05 W/m² d'UV-A), les 200 ppb de NO₂ ont été éliminés environ 1,7 fois et 1,8 fois plus rapidement par rapport au TiO₂ et à la fuite, respectivement. Sous solaire (intensités allant de 0,03 W/m² à 0,3 W/m² d'UV-A), 200 ppb de NO₂ ont été éliminés environ 1,3 fois et 1,5 fois plus rapidement par rapport au TiO₂ et à la fuite, respectivement.

L'ensemble de ces résultats illustrent le fort intérêt que représente le Au/ZnO supporté sur un support en mortier pour l'élimination photocatalytique des NOx dans des conditions d'intérieur avec de faibles intensités en UV-A. Ses performances de minéralisation élevées du NO et du NO₂ en font un candidat de substitution du TiO₂ intéressant. Sa mise en œuvre par photodéposition est facile et relativement peu onéreuse (18€ de matériaux pour recouvrir 1 m², soit 4 g). De plus, nos résultats montrent qu'une surface fonctionnalisée de 0,54 m² peut assainir un volume d'air de 10 m³. Le revêtement photocatalytique pourrait, par exemple, se présenter sous forme d'un cadre amovible, être déplacé sur les murs les plus exposés à l'irradiation solaire en intérieur et se régénérer par lavage à l'eau (élimination des nitrates adsorbés).

Références bibliographiques

- [1] COMMISSION DELEGATED REGULATION (EU) 2020/217 of 4 October 2019 amending, for the purposes of its adaptation to technical and scientific progress, Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council on classification, labelling and packaging of substances and mixtures and correcting that Regulation n.d. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R0217&from=EN> (accessed January 3, 2022).
- [2] De Corrado JM, Fernando JFS, Shortell MP, Poad BLJ, Blanksby SJ, Waclawik ER. ZnO Colloid Crystal Facet-Type Determines both Au Photodeposition and Photocatalytic Activity. *ACS Appl Nano Mater* 2019;2:7856–69. <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b01864>.
- [3] Hernández Rodríguez MJ, Pulido Melián E, García Santiago D, González Díaz O, Navío JA, Doña Rodríguez JM. NO photooxidation with TiO₂ photocatalysts modified with gold and platinum. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;205:148–57. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.006>.
- [4] Mamaghani AH, Haghghat F, Lee C-S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017;203:247–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.037>.
- [5] Lin L, Chai Y, Zhao B, Wei W, He D, He B, et al. Photocatalytic oxidation for degradation of VOCs. *Open Journal of Inorganic Chemistry* 2013;3:14–25. <https://doi.org/10.4236/ojic.2013.31003>.
- [6] Hot J, Ringot E, Koufi L, Bertron A. Modelling of NO photocatalytic degradation in an experimental chamber. *Chemical Engineering Journal* 2021;408:127298. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127298>.
- [7] Su L, Qin N. A facile method for fabricating Au-nanoparticles-decorated ZnO nanorods with greatly enhanced near-band-edge emission. *Ceramics International* 2015;41:2673–9. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.081>.
- [8] Chan SC, Barteau MA. Preparation of Highly Uniform Ag/TiO₂ and Au/TiO₂ Supported Nanoparticle Catalysts by Photodeposition. *Langmuir* 2005;21:5588–95. <https://doi.org/10.1021/la046887k>.
- [9] Dedova T, Acik IO, Chen Z, Katerski A, Balmasov K, Gromyko I, et al. Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanorods by surface treatment with H₂AuCl₄: Synergic effects through an electron scavenging, plasmon resonance and surface hydroxylation. *Materials Chemistry and Physics* 2020;245:122767. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122767>.
- [10] Wu J-J, Tseng C-H. Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites. *Applied Catalysis B: Environmental* 2006;1–2:51–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.02.013>.
- [11] Gromyko I, Acik IO, Krunk M, Dedova T, Katerski A, Mere A, et al. Surface plasmon resonance in ZnO nanorod arrays caused by gold nanoparticles for solar cell application. *Physica Status Solidi c* 2015;12:1338–43. <https://doi.org/10.1002/pssc.201510103>.
- [12] Luna M, Gatica JM, Vidal H, Mosquera MJ. Au-TiO₂/SiO₂ photocatalysts with NO_x depolluting activity: Influence of gold particle size and loading. *Chemical Engineering Journal* 2019;368:417–27. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.167>.
- [13] Wenderich K, Mul G. Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review. *Chem Rev* 2016;116:14587–619. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00327>.
- [14] Devahasdin S, Fan C, Li K, Chen DH. TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2003;156:161–70. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00005-4).

- [15] Martinez T, Bertron A, Coutand M, Escadeillas G, Ringot E, Simon V. Revêtements photocatalytiques pour les matériaux de construction : formulation, évaluation de l'efficacité de la dépollution de l'air et de l'écotoxicité. 2012.
- [16] Hodgson AT, Destailats H, Sullivan DP, Fisk WJ. Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications. *Indoor Air* 2007;17:305–16. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2007.00479.x>.
- [17] Toma FL, Bertrand G, Klein D, Coddet C. Photocatalytic removal of nitrogen oxides via titanium dioxide. *Environ Chem Lett* 2004;2:117–21. <https://doi.org/10.1007/s10311-004-0087-2>.
- [18] Gunnarsson SG. Self Cleaning Paint: Introduction of Photocatalytic Particles into a Paint System. Technical University of Denmark, 2012.
- [19] Hot J, Topalov J, Ringot E, Bertron A. Investigation on parameters affecting the effectiveness of photocatalytic functional coatings to degrade NO : TiO₂ amount on surface , illumination and substrate roughness 2017;2017:1–35.
- [20] Kotzias D, Binas V, Kiriakidis G. Smart Surfaces: Photocatalytic Degradation of Priority Pollutants on TiO₂-Based Coatings in Indoor and Outdoor Environments-Principles and Mechanisms. *Materials (Basel)* 2022;15:402. <https://doi.org/10.3390/ma15020402>.
- [21] Luna M, Gatica JM, Vidal H, Mosquera MJ. Use of Au/N-TiO₂/SiO₂ photocatalysts in building materials with NO depolluting activity. *Journal of Cleaner Production* 2020;243:118633. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118633>.
- [22] Nava Núñez MY, Martínez-de la Cruz A. Nitric oxide removal by action of ZnO photocatalyst hydrothermally synthesized in presence of EDTA. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2018;81:94–101. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.012>.
- [23] Nguyen SN, Truong TK, You S-J, Wang Y-F, Cao TM, Pham VV. Investigation on Photocatalytic Removal of NO under Visible Light over Cr-Doped ZnO Nanoparticles. *ACS Omega* 2019;4:12853–9. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01628>.
- [24] Mamaghani A, Haghighat F, Lee C-S. Performance of various commercial TiO₂ in photocatalytic degradation of a mixture of indoor air pollutants: Effect of photocatalyst and operating parameters. *Science and Technology for the Built Environment* 2019;25:600–14. <https://doi.org/10.1080/23744731.2018.1556051>.
- [25] Bica BO, de Melo JVS. Concrete blocks nano-modified with zinc oxide (ZnO) for photocatalytic paving: Performance comparison with titanium dioxide (TiO₂). *Construction and Building Materials* 2020;252:119120. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119120>.
- [26] Maggos T, Plassais A, Bartzis JG, Vasilakos C, Moussiopoulos N, Bonafous L. Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels. *Environ Monit Assess* 2008;136:35–44. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9722-2>.
- [27] Wang D, Leng Z, Yu H, Hüben M, Kollmann J, Oeser M. Durability of epoxy-bonded TiO₂-modified aggregate as a photocatalytic coating layer for asphalt pavement under vehicle tire polishing. *Wear* 2017;382–383:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.04.004>.
- [28] Le Pivert M, Kerivel O, Zerelli B, Leprince-Wang Y. ZnO nanostructures based innovative photocatalytic road for air purification. *Journal of Cleaner Production* 2021;318:128447. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128447>.
- [29] Ao CH, Lee SC, Mak CL, Chan LY. Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂ : promotion versus inhibition effect of NO. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003;2:119–29. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00219-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00219-9).

- [30] Gandolfo A, Bartolomei V, Gomez Alvarez E, Tlili S, Gligorovski S, Kleffmann J, et al. The effectiveness of indoor photocatalytic paints on NO_x and HONO levels. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015;166–167:84–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.011>.
- [31] Gandolfo A, Bartolomei V, Truffier-Boutry D, Temime-Roussel B, Brochard G, Bergé V, et al. The impact of photocatalytic paint porosity on indoor NO_x and HONO levels. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2020;22:589–98. <https://doi.org/10.1039/C9CP05477D>.
- [32] Yu QL, Brouwers HJH. Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009;92:454–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.004>.
- [33] Hüsken G, Hunger M, Brouwers HJH. Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification. *Building and Environment* 2009;44:2463–74. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.04.010>.
- [34] Song YW, Kim MY, Chung MH, Yang YK, Park JC. NO_x-Reduction Performance Test for TiO₂ Paint. *Molecules* 2020;25:4087. <https://doi.org/10.3390/molecules25184087>.
- [35] Kuo C-S, Tseng Y-H, Huang C-H, Li Y-Y. Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2007;270:93–100. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.01.031>.
- [36] Données météo-Archive météo Toulouse- Meteoblue.com. meteoblue n.d. https://www.meteoblue.com/fr/meteo/historyclimate/weatherarchive/toulouse_france_2972315 (accessed May 26, 2022).
- [37] Air quality in Europe 2019 — European Environment Agency n.d. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2019> (accessed January 3, 2022).
- [38] « Air – données de base pour le plan » Chapitre 8. Oxydes d’azotes (NO_x) sur données de L’Institut Bruxellois pour la Gestion de l’Environnement (IBGE), juin 2016. Bruxelles Environnement n.d. https://document.environnement.brussels/opac_css/electfile/Air_Labo_o3_no2.PDF (accessed January 4, 2022).
- [39] Hot J, Martinez T, Wayser B, Ringot E, Bertron A. Photocatalytic degradation of NO/NO₂ gas injected into a 10-m³ experimental chamber. *Environ Sci Pollut Res* 2017;24:12562–70. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7701-2>.
- [40] Topalov J, Hot J, Ringot E, Bertron A. In situ NO abatement by photocatalysis—study under continuous NO injection in a 10-m³ experimental chamber. *Air Qual Atmos Health* 2019;12:229–40. <https://doi.org/10.1007/s11869-018-0644-7>.

Table des illustrations du chapitre V

Figure V-1. Images TEM du Au/ZnO obtenu par photodéposition sous 1H UV pour des taux massique d'or de a) 0,5% ; b) 1% ; c) 3% et d) 5%	196
Figure V-2. Histogrammes de distribution des NP Au réalisés à partir des clichés TEM du Au/ZnO obtenu par photodéposition pour des taux massiques d'or de a) 0,5% (N=59); b) 1% (N=150) ; c) 3% (N=150) et d) 5% (N=200).....	197
Figure V-3. Images MEB-BSE du Au/ZnO obtenu par photodéposition pour des taux massiques d'or de a) 0,5% ; b) 1% ; c) 3% et d) 5%.....	198
Figure V-4. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO et les sélectivités NO ₃ ⁻ associées par les Au/ZnO en fonction du pourcentage d'or en masse déposé, sur mortier avec une injection de 400 ppb (3 essais, adsorption incluses).....	199
Figure V-5. Images TEM du Au/ZnO 1% en masse d'or obtenu par photodéposition pour des temps d'irradiation UV-A de a) 10 ; b) 60 ; c) 120 et 180 minutes	201
Figure V-6. Histogrammes de distribution des NP Au réalisés à partir des clichés TEM du Au/ZnO 1% en masse obtenu par photodéposition pour des temps d'irradiation UV-A de a) 10 minutes (N=150); b) 60 minutes (N=150) ; c) 120 minutes (N=150) et d) 180 minutes (N=150)	201
Figure V-7. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO et les sélectivités NO ₃ ⁻ associées des Au/ZnO en fonction du temps d'irradiation UV-A, sur mortier avec une injection 400 ppb (3 essais).....	202
Figure V-8. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO sur verre par les OSC TiO ₂ , ZnO et Au/ZnO en fonction de la masse déposée a) sous visible et b) sous UV, injection de 400 ppb (1 essai par masse).....	204
Figure V-9. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO ₂ sur verre par les OSC TiO ₂ , ZnO et Au/ZnO en fonction de la masse déposée a) sous visible et b) sous UV, injection de 400 ppb (1 essai par masse).....	205
Figure V-10. Dégradation du NO (histogrammes) et valeurs de sélectivité NO ₃ ⁻ associées (points) sur mortier pour le ZnO et le Au/ZnO en fonction de l'humidité relative a) et b) sous UV et c) et d) sous visible, injection de 400 ppb en NO (1 essai par HR%)	207
Figure V-11. Dégradation du NO ₂ (adsorption incluses) sur mortier sous UV et visible pour le a) ZnO et b) Au/ZnO en fonction de l'humidité relative, injection de 400 ppb en NO ₂ (1 essai par HR%)	208
Figure V-12. Dégradation du NO ₂ sur verre sous UV et visible pour le a) ZnO et b) Au/ZnO en fonction de l'humidité relative, injection de 400 ppb en NO ₂ (1 essai par HR%, adsorption incluses).....	209
Figure V-13. Dégradation du NO sur mortier par les OSC TiO ₂ , ZnO COM et Au/ZnO en fonction de la concentration injectée (1 essai par concentration, adsorption incluses). Concentrations croissantes de gauche (40 ppb) à droite (400 ppb)	211
Figure V-14. Dégradation du NO ₂ sur mortier par les OSC TiO ₂ , ZnO COM et Au/ZnO en fonction de concentration injectée (1 essai par concentration, adsorption incluses). Concentrations croissantes de gauche (40 ppb) à droite (400 ppb)	213
Figure V-15. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO sur mortier et les sélectivités NO ₃ ⁻ associées du Au/ZnO en fonction de la concentration massique du ZnO et du temps d'irradiation UV-A, avec une injection de 400 ppb (3 essais)	215

Figure V-16. Résultats des essais d'abattement photocatalytique du NO ₂ sur mortier et les adsorptions NO ₂ associées du Au/ZnO en fonction de la concentration massique du ZnO et du temps d'irradiation UV-A, avec une injection de 400 ppb (3 essais)	215
Figure V-17. Images TEM du Au/ZnO 1% en masse d'or obtenu par photodéposition pour la synthèse à a) 1mg/mL, 1H UV-A et b) 5mg/mL, 2H UV-A, ainsi que les histogrammes de distribution en taille des NP Au associés à chaque synthèse c) et d) respectivement.	217
Figure V-18. a) Spectre DR UV-Vis du ZnO et des décoration Au/ZnO en fonction de la concentration massique du ZnO et du temps d'irradiation UV-A et b) photos des supports en mortier avec Au/ZnO appliqué en surface	217
Figure V-19. Données météorologiques : températures, précipitations et vitesses moyennes du vent enregistrées lors des essais d'abattement du NO et du NO ₂ dans la chambre en utilisant l'irradiation solaire [36].....	219
Figure V-20. Schéma et photo de la position des 6 plaques en mortier fonctionnalisés sur le mur nord de la chambre expérimentale. La différence d'hauteur (10 cm) entre les illuminants du côté gauche et ceux du côté droit est visible sur la photo	219
Figure V-21. Evolution de la concentration de NO en fonction du temps lors des essais réalisés dans la chambre expérimentale avec le TiO ₂ et le Au/ZnO sur mortier sous la source d'irradiation a) UV-A, b) visible et c) solaire (45% d'humidité relative, 15°C). L'évolution de la concentration de NO due à la fuite naturelle sans irradiation est donnée sur chaque graphe à titre de comparaison.....	222
Figure V-22. Evolution de la concentration de NO ₂ généré lors de la dégradation du NO dans la chambre expérimentale avec le TiO ₂ et le Au/ZnO sur mortier sous la source d'irradiation a) UV-A, b) visible et c) « solaire ». L'évolution de la concentration de NO ₂ due à la fuite naturelle sans irradiation est donnée sur chaque graphe à titre de comparaison.	224
Figure V-23. Evolution de la concentration de NO ₂ en fonction du temps lors des essais réalisés dans la chambre expérimentale avec le TiO ₂ et le Au/ZnO sur mortier sous la source d'irradiation a) UV-A, b) visible et c) solaire. L'évolution de la concentration de NO ₂ due à la fuite naturelle et à l'adsorption sans irradiation est donnée sur chaque graphe à titre de comparaison.	225
Tableau V-1. Quantité d'or photodéposé, concentration initiales en HAuCl ₄ et les diamètres moyens des nanoparticules d'or des Au/ZnO pour les différents pourcentages d'or.	198
Tableau V-2. Tableau du taux d'or photodéposé et des diamètre moyens des nanoparticules Au/ZnO 1wt% pour les différents temps d'irradiation UV-A	200
Tableau V-3. Dégradation photocatalytique du NO, génération de NO ₂ et sélectivité NO ₃ ⁻ (S) pour les OSC TiO ₂ , ZnO et Au/ZnO en fonction de le concentration injectée, sous visible et sur mortier	211
Tableau V-4. Dégradation photocatalytique du NO, génération de NO ₂ et sélectivité NO ₃ ⁻ (S) pour les OSC TiO ₂ , ZnO et Au/ZnO en fonction de le concentration injectée, sous UV et sur mortier	211
Tableau V-5. Valeurs de l'irradiance UV-A reçue par chacune des plaques en mortier aux extrémités supérieure et inférieure lors de l'utilisation des deux tubes fluorescents UV-A....	220
Tableau V-6. Valeurs de l'irradiance UV-A reçue par chacune des plaques en mortier aux extrémités supérieure et inférieure lors de l'utilisation des deux tubes fluorescents visible ..	220

Tableau V-7. Valeurs de l'irradiance UV-A reçue par chacune des plaques en mortier aux extrémités supérieure et inférieure lors de l'irradiation solaire indirecte à travers le double vitrage entre 11h00 et 14h00	220
Tableau V-8. Valeurs de perte de concentration (correspondant à la fuite) et de dégradation photocatalytique (avec soustraction des valeurs associées à la fuite) pour le Au/ZnO et le TiO ₂ sous les source d'irradiation UV-A, visible et solaire obtenues lors des essais dans la chambre expérimentale sous NO (injection de 210 ppb). La durée nécessaire pour atteindre la concentration de fond est indiquée.....	222
Tableau V-9. Valeurs de perte concentration(correspondant à la fuite+ l'adsorption) et de dégradation photocatalytique (avec soustraction des valeurs associée à la fuite) pour le Au/ZnO et le TiO ₂ sous UV-A obtenues lors des essais dans la chambre expérimentale sous NO ₂ (190 ppb). La durée nécessaire pour atteindre la concentration de fond est indiquée.....	226
Tableau V-10. Valeurs de perte de concentration (correspondant à la fuite) et de dégradation photocatalytique (avec soustraction des valeurs associée à la fuite) pour le Au/ZnO et le TiO ₂ sous les source d'irradiation visible et solaire obtenues lors des essais dans la chambre expérimentale sous NO (210 ppb). La durée nécessaire pour atteindre la concentration de fond est indiquée.....	227

Conclusion générale et perspectives

Dans un premier temps, l'étude bibliographique a permis de situer le contexte de la pollution de l'air intérieur ainsi que les causes et les conséquences d'une pollution par les oxydes d'azotes (NO_x). Elle a permis également de présenter le principe de la photocatalyse, les paramètres expérimentaux qui influencent ce procédé de dépollution ainsi que les oxydes semi-conducteurs (OSC) qui sont les matériaux photo-actifs utilisés pour la dépollution photocatalytique. La mise en œuvre des OSC et les modifications permettant d'améliorer leurs performances photocatalytiques, ainsi que l'état de l'art des OSC choisis (TiO₂, ZnO et WO₃) et les mécanismes de dépollution photocatalytique des NO_x y ont été décrits en détail.

Ensuite, la synthèse et la caractérisation des OSC WO₃, TiO₂, ZnO ont été réalisées et leurs propriétés ont été comparées à celles de leurs homologues commerciaux. Le WO₃ a été obtenu par déshydratation des nanopétales WO₃·2H₂O de synthèse, et les oxydes TiO₂ et ZnO par hydrolyse d'un précurseur organométallique de titane ou de zinc. Le nano-composite ZnWO₄/WO₃ a été obtenu par une méthodologie de synthèse originale et inédite et ses propriétés ont également été évaluées. Les performances photocatalytiques des divers OSC obtenus ont d'abord été testées sous NO et NO₂ sur des substrats en verre. Les essais ont permis de hiérarchiser les performances photocatalytiques des OSC en fonction de leur nature chimique : TiO₂ > ZnO > WO₃ ≈ ZnWO₄/WO₃. Les résultats ont ensuite été analysés en fonction des paramètres physico-chimiques de chacun des OSC caractérisés préalablement. Les résultats indiquent une génération plus élevée de radicaux HO• et O₂•⁻ pour le TiO₂ P25 et le ZnO commerciaux par rapport à ceux issus de la synthèse ce qui se traduit par de meilleures performances pour les deux illuminants artificiels visible et UV sous NO et sous NO₂. Cette meilleure génération s'explique par la cristallinité plus importante des oxydes commerciaux alors que le TiO₂ et ZnO de synthèse présentent des impuretés. La surface spécifique semble, quant à elle, jouer un rôle important lors de l'application sur verre pour la diminution des émissions de NO₂ lors de la dégradation par photo-oxydation du NO. Les oxydes commerciaux et de synthèse les plus performants à base de TiO₂ et de ZnO ont ensuite été testés sous NO et NO₂ sur le substrat mortier. Les résultats montrent le grand intérêt que représente l'utilisation d'un substrat inorganique, riche en groupements OH et aux propriétés d'adsorption NO₂ élevées, afin d'améliorer les performances et la sélectivité NO₃⁻ de la réaction d'abattement par photo-oxydation du NO et du NO₂. Les résultats sous NO ont permis de classer les OSC en fonction de leurs performances de dégradation du NO ainsi que vis-à-vis de la sélectivité pour la formation des ions NO₃⁻ sur mortier sous visible et UV : TiO₂ P25 COM ≈ ZnO COM > TiO₂ > ZnO. Les résultats montrent que le ZnO, rarement étudié en photocatalyse pour l'abattement des NO_x, possède une activité photocatalytique intéressante pouvant concurrencer celle du TiO₂ P25 de référence en termes d'abattement et de sélectivité du NO. Sous NO₂, le classement est légèrement modifié : TiO₂ P25 COM > ZnO COM ≈ TiO₂ > ZnO.

Les OSC commerciaux TiO₂ P25 COM et ZnO COM ont donc été choisis par la suite afin d'être décorés à l'or et d'étudier l'influence de la décoration sur les performances photocatalytiques du NO et du NO₂. Les décorations ont été réalisées par la photodéposition (PD) dans l'eau à partir d'un sel d'or H₂AuCl₄ (Au_(Cl)/OSC), dans le toluène à partir d'un précurseur organométallique methyl-amidinate d'or (Me-amd(Au), Au_(Me)/OSC), ainsi que par le dépôt précipitation à l'urée (DPU) à partir d'un sel d'or H₂AuCl₄ (Au_(DPU)/OSC) à 1% théorique en masse.

Les caractérisations ont montré que toutes les décorations ont été réalisées avec succès pour les trois matériaux composites Au/TiO₂ et Au/ZnO. La décoration par PD dans l'eau a abouti à une distribution de taille hétérogène composée de petites (≤ 5 nm), moyennes (< 20 nm) et grosses (≥ 20 nm) NP Au pour le TiO₂ P25 et ZnO. La décoration Au_(Cl)/ZnO est particulièrement intéressante avec des particules anisotropes sous forme de sphères, bâtonnets et triangles permettant à l'oxyde d'adsorber au-delà de 800 nm. Des particules sphériques ont été obtenues pour le Au_(Cl)/TiO₂ avec un pic d'adsorption à 550 nm qui s'étale jusqu'à 800 nm. La PD dans le toluène a abouti à une décoration homogène composée de petites (≤ 5 nm) et moyennes (< 20 nm) NP Au sphériques présentant des adsorptions entre 520 et 540 nm pour les deux OSC. Enfin, la décoration par DPU, homogène, a permis d'obtenir des petites particules d'or (≤ 5 nm) sphériques avec des adsorptions comprises entre 520 et 570 nm pour les deux OSC.

Les résultats photocatalytiques obtenus sur verre dans nos conditions montrent que la décoration par PD dans l'eau est la plus intéressante des trois décorations. Les matériaux composites sont légèrement plus performants que leurs homologues non-décorés et un comportement équivalent est retrouvé en termes d'émission de NO₂. Les décorations avec une proportion plus importante des petites particules d'or (PD dans le toluène et DPU) présentent le défaut d'être les plus émissives en NO₂ lors de l'abattement du NO. De manière générale, sur verre, les décorations à 1% en masse d'or du TiO₂ P25 n'améliorent pas les performances et s'avèrent être même néfastes pour la dégradation photocatalytique du NO et du NO₂. Les décorations du Au/ZnO, au contraire, ont montré un intérêt avec une meilleure sélectivité NO₃⁻ obtenue lors de l'abattement du NO et une efficacité pour abattre le NO₂ sous faible irradiation UV-A (0,1 W/m² avec l'illuminant visible). Les études photocatalytiques menées dans le visible pur en utilisant un filtre UV et sous une irradiation purement UV-A à faible irradiation de 0,1W/m² ont permis de montrer que la faible irradiation UV-A de 0,1W/m² présente dans l'illuminant visible est responsable des abattements obtenus avec cet illuminant artificiel pour tous les OSC testés. De plus, les essais ont permis de discriminer l'effet de séparation de charge de la contribution de l'effet plasmon de surface (LSPR) sur les performances photocatalytiques sous visible obtenus pour les différents matériaux composites. Et elles ont montré que la séparation de charge est l'effet prédominant responsable des améliorations des performances photocatalytiques lors de l'abattement du NO₂ par les matériaux Au/ZnO dans nos conditions. Contrairement aux essais sur verre, les performances d'abattement du NO du TiO₂, ZnO et des matériaux composites, Au_(Cl)/OSC et Au_(DPU)/OSC, sur mortier se sont avérées être similaires. Des sélectivités supérieures à 90% ont été obtenues pour tous les matériaux composites, ce qui montre une synergie entre les matériaux et le mortier permettant d'obtenir des photocatalyseurs efficaces très peu émissifs en NO₂. Sous NO₂, comme pour les essais sur verre, les matériaux composites Au/ZnO sont les plus performants avec des abattements similaires pour des puissances d'irradiation faibles (0,1 W/m²) comme plus élevées (1W/m²). Ce sont des candidats très intéressants pour l'abattement de polluants dans des conditions d'intérieur ou de très faibles contributions UV sont présentes dans le visible (lumière solaire indirecte ou éclairage artificiel). Les Au/TiO₂ ont des performances similaires à celles du TiO₂ P25 pour le NO₂ et leur décoration à 1% en masse ne montre que peu de gain en efficacité. Un classement englobant les performances obtenus lors de l'abattement du NO et NO₂ sur mortier a pu être établi : Au_(DPU)/ZnO > Au_(Cl)/ZnO > Au_(DPU)/TiO₂ > Au_(Cl)/TiO₂ > TiO₂ > ZnO. Une augmentation des valeurs d'abattement sous irradiation visible pour les décorations obtenues par DPU (TiO₂ et ZnO) ont été observées par rapport à ceux décorés par PD. Bien que faibles, elles ont été

attribuées à la contribution de l'effet de LSPR (induite uniquement par la gamme spectrale visible du spectre d'émission) sur les performances photocatalytiques.

Les études RPE réalisées sur les OSC Au/ZnO ont montré une importante augmentation de la quantité des radicaux oxydants HO• et des électrons photogénérés par les OSC Au/ZnO par rapport au ZnO. Une génération plus élevée de charges a été observée pour la décoration Au_(DPU)/ZnO et elle s'explique par la croissance en épitaxie des NP Au et leur plus grande densité par rapport au Au_(CI)/ZnO. Enfin, les essais sous NO pendant une longue période (16 heures) sous UV montrent une désactivation très rapide de l'Au_(DPU)/ZnO qui devient alors le matériau composite le moins efficace. Le Au_(CI)/ZnO qui se désactive progressivement reste cependant l'oxyde le plus intéressant sous UV et sous visible. Du fait de ses performances accrues et de la simplicité de sa mise en œuvre, l'oxyde Au_(CI)/ZnO a été choisi pour les essais menés dans la chambre expérimentale.

Les essais réalisés dans la chambre expérimentale de 10 m³ présentés au dernier chapitre ont permis d'évaluer l'utilisation du matériau composite Au/ZnO pour l'élimination des NOx dans des conditions d'intérieur, à une échelle intermédiaire entre le réacteur de laboratoire et les conditions réelles. Les performances du matériau composite Au/ZnO ont été comparées à celles du TiO₂ P25. Avant de passer à l'échelle de la chambre, des essais préliminaires dans le réacteur à flux continu ont été réalisés afin de déterminer l'influence des paramètres de synthèse du Au/ZnO et de certaines conditions expérimentales sur la dégradation du NO et NO₂. Ils nous ont permis de trouver et de confirmer les conditions optimales pour la dégradation des NOx dans la chambre (humidité relative entre 40 et 60%, efficacité préservée pour des concentrations comprises entre 40 et 400 ppb) avec un Au/ZnO à 1% en masse d'or pour une quantité déposée de 4 g/m² sur mortier. Les essais sous NO et NO₂ ont ensuite été réalisés, en intégrant la fuite que présente la chambre dans l'analyse des résultats. Trois illuminants avec de faibles intensités UV-A ont été testés : sous irradiation UV-A artificielle (tubes fluorescents) avec des intensités allant de 0,1 W/m² à 1,1 W/m², sous irradiation visible artificielle (tubes fluorescents) avec des intensités UV-A allant de 0,01 W/m² à 0,05 W/m², et sous irradiation naturelle solaire indirecte et diffuse à travers le double vitrage de la porte-fenêtre avec des intensités allant de 30 mW/m² et 300 mW/m².

Une concentration de 200 ppb de NO a été injectée dans la chambre. Le Au/ZnO s'est avéré être tout aussi efficace que le TiO₂ pour la dégradation photocatalytique du NO pour les trois sources lumineuses testées. L'activité photocatalytique permet d'accélérer la diminution de la concentration du NO par rapport à la fuite naturelle (sans irradiation) : elle est 3,3 fois plus rapide sous UV-A, 1,6 fois plus rapide sous irradiation visible et 2,6 fois plus rapide sous irradiation solaire naturelle. L'étude des émissions en NO₂ lors de l'abattement du NO indique que le Au/ZnO est le photocatalyseur le plus efficace et permet d'émettre moins de NO₂ sous UV et irradiation solaire, voire d'éviter totalement sa génération sous irradiation visible. Le matériau composite permet également d'atteindre la valeur de fond de 2 ppb en NO₂ dans la chambre plus rapidement sous des conditions de faible irradiation UV-A. Sous visible, le matériau composite permet d'abattre 1,8 fois plus rapidement la concentration en NO₂ par rapport à la fuite, contrairement au TiO₂ pour lequel aucune influence de l'irradiation sur la diminution de la concentration de NO₂ n'a été remarquée. Enfin, sous irradiation solaire, la concentration en NO₂ a diminué 1,3 fois plus rapidement pour le Au/ZnO par rapport au TiO₂ et 4,8 fois par rapport à la fuite. Lors de l'injection de 200 ppb ± 10 ppb de NO₂, des activités photocatalytiques dépolluantes du TiO₂ et du Au/ZnO sur mortier ont été retrouvées pour toutes

les irradiations utilisées. Sous UV-A (intensités allant de 0,1 W/m² à 1,1 W/m² d'UV-A), des dégradations similaires ont été constatées pour les deux photocatalyseurs et l'élimination du NO₂ est réalisée 2 fois plus rapidement par rapport à la fuite. Le Au/ZnO s'est montré plus efficace que le TiO₂ pour les deux autres sources lumineuses à plus faibles irradiations UV-A. Sous visible, le NO₂ a été éliminé environ 1,7 fois et 1,8 fois plus rapidement par rapport au TiO₂ et à la fuite, respectivement. Sous solaire, le NO₂ a été éliminé environ 1,3 fois et 1,5 fois plus rapidement par rapport au TiO₂ et à la fuite, respectivement. L'ensemble de ces résultats illustre le fort intérêt que représente le Au/ZnO supporté sur un substrat en mortier pour l'élimination photocatalytique des NO_x dans des conditions d'intérieur avec de faibles intensités en UV-A. De plus, sa mise en œuvre par photodéposition est facile et relativement peu onéreuse (18€ de matériaux pour recouvrir 1 m², soit 4 g). Les résultats de la chambre montrent, par ailleurs, qu'une surface fonctionnalisée de 0,54 m² peut assainir un volume d'air de 10 m³. Ce travail montre ainsi la possibilité d'utiliser le Au/ZnO comme oxyde alternatif au TiO₂ pour assainir l'air intérieur des oxydes d'azotes.

En perspectives, des efforts restent à faire quant à la durée des performances du Au/ZnO supporté sur un substrat en mortier et sa possible régénération. La réalisation d'essais dans des conditions réelles en présence d'autres gaz polluants (O₃, COV, etc.) ainsi que de particules solides (particules fines, poussière, pollens, etc.) devrait également être envisagée. De plus, des essais de formulation et de durabilité des revêtements restent également à réaliser afin d'envisager une application du matériau en conditions réelles. En effet, dans notre cas, les nanoparticules ont été appliquées à l'aide d'un spray sur les substrats en mortier et sont donc sujettes à un possible décrochage du support par lixiviation et/ou abrasion de la surface fonctionnalisée. Des formulations à base de liants inorganiques (de types xérogels ou silicones) sont fortement conseillées afin de minimiser une perte d'efficacité par oxydation des liants causée par la réaction photocatalytique, et d'éviter la génération et la libération de COV dans l'air, comme c'est le cas pour les liants organiques (acryliques, vinyliques, etc.). Une étude minutieuse des sous-produits générés lors de l'abattement du NO mais surtout du NO₂ devrait être aussi envisagée afin de s'assurer que d'autres sous-produits (acide nitreux (HONO), protoxyde d'azote (N₂O)) dangereux pour l'Homme et l'environnement ne sont pas émis. Ces études permettraient également de mieux comprendre les mécanismes de transfert de charges engendrés par la décoration mais aussi les mécanismes qui régissent la réaction de dépollution photocatalytique. Les résultats prometteurs obtenus avec le Au/ZnO pour la dégradation des NO_x ouvrent la possibilité d'utiliser ce matériau pour l'abattement d'autres gaz polluants chimiques de l'air intérieur, comme le formaldéhyde ou les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène), l'abattement de polluants de nature biologique (bactéries, virus, champignons) présents dans des hôpitaux, ou encore comme produit anti-odorant (pour les centres de dépollution par exemple). L'application du revêtement photocatalytique peut être réalisée directement sur les murs (sur une sous-couche inorganique préalable) ou sous forme d'un cadre amovible, qui pourrait être déplacé sur les murs les plus exposés à l'irradiation solaire en intérieur et se régénérer par lavage à l'eau (élimination des nitrates adsorbés). Dans le cas où l'exposition solaire n'est pas présente, l'irradiation par des illuminants artificiels en intérieur (LED par exemple) contenant une faible proportion d'UV-A inoffensive pour l'Homme pourrait être envisagée.