



HAL
open science

Matériaux hybrides AU/WO₃ nanostructurés pour la dégradation de polluants organiques par photocatalyse solaire. : Influence de la morphologie de l'oxyde et étude des mécanismes de dégradation

Margaux Desseigne

► To cite this version:

Margaux Desseigne. Matériaux hybrides AU/WO₃ nanostructurés pour la dégradation de polluants organiques par photocatalyse solaire. : Influence de la morphologie de l'oxyde et étude des mécanismes de dégradation. Chimie analytique. Université de Toulon, 2021. Français. NNT : 2021TOUL0009 . tel-04560799

HAL Id: tel-04560799

<https://theses.hal.science/tel-04560799v1>

Submitted on 26 Apr 2024

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.

ÉCOLE DOCTORALE 548 - MER ET SCIENCES

Equipe Nano-Structure Réactivité Environnement (NSRE)
Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP)

THÈSE présentée par :**Margaux DESSEIGNE**Soutenance le : **16 septembre 2021**

Pour obtenir le grade de Docteur en Chimie

**Matériaux hybrides Au/WO₃ nanostructurés pour
la dégradation de polluants organiques par
photocatalyse solaire**

Influence de la morphologie de l'oxyde et
étude des mécanismes de dégradation

THÈSE dirigée par :

M. ARAB Madjid	Maître de conférences-HDR, <i>Univ. de Toulon</i>	Directeur
Mme CHEVALLIER Virginie	Maître de conférences, <i>Univ. de Toulon</i>	Co-encadrant

JURY :

Mme MILLOT Nadine	Pr. des Universités, <i>Univ. de Bourgogne</i>	Rapporteur
M. WONG-WAH-CHUNG Pascal	Pr. des Universités, <i>Aix-Marseille Univ.</i>	Rapporteur
M. CULIOLI Gérald	Pr. des Universités, <i>Univ. d'Avignon</i>	Examineur
Mme HYND Remita	Directrice de recherche CNRS, <i>Univ. Paris Saclay</i>	Examineur
M. ARAB Madjid	Maître de conférences-HDR, <i>Univ. de Toulon</i>	Directeur
Mme CHEVALLIER Virginie	Maître de conférences, <i>Univ. de Toulon</i>	Co-encadrant

À mes amis parisi trop tôt

Remerciements

Je tiens, en premier lieu, à remercier la direction de l'Institut Matériaux Microélectroniques et Nanosciences de Provence (IM2NP) pour m'avoir accueilli au sein de leur structure ; et le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation (MESRI) pour m'avoir accordé le financement de trois années de recherche dont ce manuscrit en est l'aboutissement.

Je remercie le Dr. Madjid ARAB, mon directeur de thèse, et le Dr. Virginie CHEVALLIER, ma co-encadrante, pour leur encadrement et leur soutien tout au long de cette thèse. Je suis très reconnaissante pour leur confiance, liberté et autonomie qu'ils m'ont accordé à chaque étape. Cela m'a permis de murir scientifiquement et d'apprendre des éléments clés de la gestion de mon projet.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements aux membres du jury : Pr. Nadine MILLOT, Pr. Pascal WONG-WAH-CHUNG, Dr. Hynd REMITA et Pr. Gérald CULIOLI pour avoir accepté de juger mes travaux.

Un grand merci à toutes les personnes qui ont participé à cette thèse, que ce soit d'un point de vue technique ou scientifique. Sans eux, ce travail n'aurait pu être aussi riche. Merci au Dr. Vanessa COULET pour les résultats de sorption ; Dr. Olivier HEINTZ et Mme Coline BERNARD-NICOD pour les analyses en XPS ; M. Bruno VIGUIER, Pr. Gérald CULIOLI et l'équipe POLYMEX pour leurs analyses chromatographiques ; et le laboratoire CINAM pour m'avoir permis d'utiliser leur MET.

Merci également à Gaël, Seb, Christian, Marie-Christine, Valérie, Stéphane, Benjamin, Christophe, Oussam, Annie-Claude, Claude, Jean, Véronique, Ali et toutes les personnes qui m'ont apportées leur aide et/ou soutien à un moment ou à un autre.

Je souhaite également remercier mes collègues Sylvie, Christine, Christian et Marc pour les moments de convivialité partagés durant les pauses repas ou pauses café.

Je remercie profondément une personne qui a été à mes côtés aussi bien du côté scientifique que du côté soutien moral, je parle bien évidemment de toi Véro (alias Dr. Véronique MADIGOU au cas où il faudrait le préciser !). Merci pour ton expertise sur la microscopie. Ne t'en fait pas je ne chercherai jamais à prendre ta place dans ce domaine,

je te laisse ta passion bien volontiers ahah ! Merci pour les sorties vélo et paddle, les moments afterworks et pour m'avoir ouvert ta porte que ce soit lorsque le moral n'était pas top au boulot ou bien le week-end pour souffler autour d'un repas.

Une personne qui aura également joué un rôle important dans la réalisation de ce travail est mon amie Laetitia. La fin de thèse était plus difficile sans toi à mes côtés mais les souvenirs de ta joie de vivre, ta bonne humeur et ton sourire m'ont et me donnent toujours de la force. J'espère que de là où tu es, tu seras fière de moi, j'ai tenue jusqu'au bout en restant fidèle à moi-même comme je te l'avais promis.

Je tiens à remercier tous les doctorants, post-doc et autres belles rencontres avec qui j'ai pu passer d'agréables moments tels que les sorties canyoning, apéro plage, traquenard de bar ou soirées jeux de sociétés. Merci à Clément, Nathan, Laure, Sarita, Amonda, Annass, Isis, Benoit, Nesrine, Vitalys et tous ceux que j'oublie maladroitement (je m'en excuse !). Un grand merci à mes deux amis toulonnais les plus proches : Wiwi pour tes conseils, ton soutien et d'avoir été mon partenaire de jeu de plage ; et Mateusz pour les virées motos et les rires partagés au labo.

Merci aussi à toi, ma Lau'G, bien que nous n'ayons pas choisi de faire notre thèse dans le même domaine il est toujours agréable de partager nos galères ensemble. Hâte de t'entendre chanter nos parcours aux auditions à l'aveugle ahah !

Je remercie tout particulièrement mes copains Esiremiens. Une seconde famille comme celle-ci, c'est rare ! Tous les événements, les voyages, les week-ends que l'on a partagé depuis ces quatre dernières années m'ont apporté la force de concrétiser mon ultime défi universitaire. Il est parfois difficile de lever la tête, prendre du recul et se rendre compte de ce que l'on réalise seul, mais vous avez su, à chacun votre tour, m'apporter un brin de confiance et de fierté quand vous vous intéressiez à mes travaux sans craindre la complexité (en même temps après quelques bières tout devient compréhensible !). Je tiens à remercier en particulier ma Marraine (Marthe) et mon Tonton surfeur (JB) pour l'écoute et l'amitié que vous m'avez apportée lorsque c'était nécessaire (et surtout pour tous les spritz remèdes !).

Un merci mention spécial à mon acolyte des Incertains alias Boudeuse alias de ton vrai prénom Claire pour ... hé bien ... pour beaucoup trop de choses ! Merci pour beaucoup trop de soutien, d'écoute, de coup de pieds aux fesses quand il le fallait, de patience quand

j'étais en boucle sur mes doutes mais surtout pour me montrer l'exemple qu'en réfléchissant parfois moins, on lâche prise et on profite pleinement. Je ne vais pas non plus en écrire des tonnes sinon tu vas prendre la grosse tête donc je m'arrêterai en disant : merci pour qui tu es.

Enfin, il est temps de remercier les trois personnes les plus importantes à mes yeux. Merci à ma Sis d'amour d'être là quoi qu'il arrive et de tout l'amour et le bonheur que tu m'apporte. Voir sa petite sœur grandir et devenir une si belle, intelligente et talentueuse femme est un réel moteur de vie. Merci à ceux qui me soutiennent depuis ma naissance bien qu'ils ne comprennent toujours pas pourquoi j'ai voulu me lancer dans cette aventure galérienne de doctorat, je parle bien évidemment de mes parents. Merci de me soutenir à chaque défi que je m'impose, d'avoir été à mes côtés tout au long de la thèse mais surtout merci de m'avoir supporté pendant la période de rédaction. Merci de vous intéresser à ce que je fais même si vous ne venez pas d'un univers scientifique et de tenter de me poser des questions pour me montrer votre intérêt. Il faudrait être aveugle pour ne pas se rendre compte que vous êtes des parents géniaux. Je vous aime.

Table des matières générale

Introduction générale	1
CHAPITRE 1	9
Table des matières	11
Introduction du chapitre	13
1 Photocatalyse	14
1.1 Généralités.....	14
1.1.1 Définition	14
1.1.2 Etat de l'art.....	14
1.1.3 Procédés d'oxydation avancée	16
1.1.1 Enjeux de la photocatalyse	18
1.2 Mécanisme de la photocatalyse.....	19
1.3 Paramètres d'influence de l'efficacité photocatalytique.....	24
2 Matériaux semiconducteurs pour la photocatalyse	26
2.1 Défauts dans un semiconducteur	26
2.2 Structure de bande d'un semiconducteur	28
2.3 Cas du trioxyde de tungstène WO_3	29
2.3.1 Fondamentaux sur WO_3	32
2.3.2 Stratégies d'amélioration de WO_3 pour la photocatalyse	34
3 Photocatalyseurs plasmoniques	38
3.1 Propriétés optiques d'une nanoparticule plasmonique	39
3.1.1 Résonance plasmonique localisée de surface.....	39
3.1.2 Effet de la géométrie des NPPs.....	40
3.2 Réactions chimiques induites par LSPR.....	40
3.2.1 Réactions par voie photothermique.....	41
3.2.2 Réactions par voie électronique	41
3.2.3 Réactions par voie photochimique	42
3.3 Influence des NPPs au contact du SC sur le diagramme d'énergie	42
3.3.1 Cas 1 : travail de sortie du métal = travail de sortie du SC	43
3.3.2 Cas 2 : travail de sortie du métal > travail de sortie du SC	44
3.3.3 Cas 3 : travail de sortie du métal < travail de sortie du SC	45
3.4 Photocatalyse plasmonique sous lumière visible.....	46
3.4.1 Injection des électrons chauds	46
3.4.2 Echauffement local des NPPs.....	47
Conclusion du chapitre.....	48
Références.....	49

CHAPITRE 2 61

Table des matières	63
Introduction du chapitre	65
1 Elaboration des matériaux hybrides Au/WO ₃	65
1.1 Synthèse des supports WO ₃	65
1.1.1 Méthode de synthèse des nanoplaquettes de WO ₃ (WO ₃ -NP).....	65
1.1.2 Méthode de synthèse des pseudosphères de WO ₃ (WO ₃ -PS).....	66
1.2 Ajout des nanoparticules d'or sur les supports WO ₃	67
2 Techniques de caractérisation des matériaux synthétisés.....	68
2.1 Microscope électronique à balayage (MEB).....	68
2.1.1 Principe de fonctionnement.....	68
2.1.2 Dispositif expérimental.....	69
2.2 Microscopie électronique en transmission (MET).....	69
2.2.1 Principe de fonctionnement.....	69
2.2.2 Dispositif expérimental.....	70
2.3 Diffraction des rayons X.....	71
2.3.1 Principe de fonctionnement.....	71
2.3.2 Dispositif expérimental.....	72
2.3.3 Traitements des données.....	72
2.4 Détermination des isothermes d'adsorption-désorption.....	77
2.4.1 Principe de fonctionnement.....	77
2.4.2 Dispositif expérimental.....	79
2.5 Mesure de photorésistance.....	81
2.5.1 Principe de fonctionnement.....	81
2.5.2 Dispositif expérimental.....	82
2.6 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	82
2.6.1 Principe de fonctionnement.....	82
2.6.2 Dispositif expérimental.....	83
2.7 Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-AES).....	83
2.7.1 Principe de fonctionnement.....	83
2.7.2 Dispositif expérimental.....	84
2.8 Spectroscopie de réflectance diffuse (DRS).....	84
2.8.1 Principe de fonctionnement.....	84
2.8.2 Dispositif expérimental.....	85
2.8.3 Détermination du gap par la fonction Kubelka-Munk.....	85
3 Méthode expérimentale des tests de photocatalyse.....	86
3.1 Dispositif expérimental.....	86
3.2 Source d'irradiation.....	87
3.3 Etapes d'un test de photocatalyse.....	87
3.4 Molécules utilisées dans l'analyse de la capacité de photodégradation des matériaux photocatalytiques.....	90
4 Détermination du mécanisme de dégradation.....	91
Conclusion du chapitre.....	92
Références.....	94

CHAPITRE 3 97

Table des matières	99
Introduction du chapitre	101
1 Détermination de la température de traitement thermique – Caractérisation par ATG-TD et DRX	101
1.1 Premières observations sur la cristallinité des matériaux synthétisés ..	102
1.2 Observation de l'influence de la température.....	103
1.3 Etude des diffractogrammes DRX après affinement Rietveld	105
2 Analyse chimique par XPS	109
3 Analyse de la morphologie par MEB et MET haute résolution.....	110
3.1 Observation par MEB haute résolution	111
3.1.1 Observation des pseudosphères WO ₃ après synthèse et traitement thermique à 500 °C	111
3.1.2 Observation de la formation des plaquettes WO ₃ pendant la phase de maturation et après traitement thermique à 500 °C.....	111
3.2 Observations des particules WO ₃ -NP et WO ₃ -PS par MET à haute résolution.....	114
3.2.1 Caractérisation de l'échantillon WO ₃ -PS	114
3.2.1 Caractérisation de l'échantillon WO ₃ -NP	114
4 Estimation de la taille des cristallites et des contraintes	119
5 Détermination des propriétés de surface par adsorption-désorption d'azote et d'eau	120
5.1 Sorption d'azote.....	120
5.2 Sorption d'eau	122
6 Détermination des propriétés électriques et optiques	123
6.1 Mesures de la photorésistance	123
6.2 Mesure par spectroscopie UV-Vis à réflectance diffuse	124
7 Application des oxydes WO ₃ -NP et WO ₃ -PS à la dégradation du MB sous rayonnement solaire par photocatalyse hétérogène.....	126
7.1 Phase d'équilibre des phénomènes d'adsorption et de désorption entre la molécule et le solide	126
7.2 Influence du traitement thermique sur l'efficacité photocatalytique.....	127
7.3 Influence de la morphologie de WO ₃ sur l'efficacité photocatalytique ..	128
7.4 Influence du rapport polluant/photocatalyseur sur l'efficacité photocatalytique	129
7.5 Proposition de mécanisme de photodégradation de MB sur WO ₃	130
Conclusion du chapitre.....	132
Références.....	137

CHAPITRE 4141

Table des matières	143
Introduction.....	145
1 Conditions de synthèse des matériaux hybrides.....	147
1.1 Détermination du pourcentage massique en Au	148
1.2 Détermination du temps d'imprégnation.....	149
1.3 Détermination de la concentration en H _{AuCl} ₄	150
1.4 Synthèse sur les conditions de préparation des hybrides	151
2 Caractérisations des matériaux hybrides.....	151
2.1 Analyses chimiques : confirmation de la présence d'or.....	152
2.2 Analyses de la surface des support WO ₃ après dépôt d'or	154
2.2.1 Analyses microscopiques.....	154
2.2.2 Analyses par sorption d'azote	158
2.2.3 Analyses par sorption d'eau.....	159
2.3 Propriétés optiques et électriques des hybrides	160
3 Application en photocatalyse sur la dégradation de trois molécules modèles : RhB, MO et MB.....	162
3.1 Influence de la nature des matériaux sur le taux d'adsorption des polluants	163
3.2 Influence de la composition du photocatalyseur sur le mécanisme de dégradation de RhB, MO et MB	167
3.3 Influence de la morphologie du support WO ₃ sur l'efficacité photocatalytique du matériau hybride	170
4 Application de Au/WO ₃ -NP sur la dégradation de MB en condition réel de photocatalyse solaire.....	172
Conclusion	173
Références.....	175

CHAPITRE 5177

Table des matières	179
Introduction du chapitre	181
1 Principe et fonctionnement d'une LC-MS	182
1.1 Principe de la spectrométrie de masse MS.....	182
1.2 Principe du couplage LC-MS.....	184
2 Conditions des tests photocatalytiques et des analyses du suivi de dégradation.....	185
2.1 Suivi par spectroscopie UV-visible	186
2.2 Suivi par LC-MS	186
3 Résultats de l'étude sur la dégradation du MB	188
3.1 Evolution de la concentration du bleu de méthylène.....	189
3.1.1 Au cours de l'étape d'adsorption/désorption.....	189
3.1.2 Au cours de l'irradiation par lumière solaire artificielle	190
Mécanisme de dégradation de MB.....	198
3.2 Conclusion de l'étude sur le MB.....	207
4 Résultats de l'étude sur la dégradation de la SMT.....	208
4.1 Adsorption de la molécule SMT sur les photocatalyseurs.....	209

4.2	Résultats de la dégradation de SMT	210
4.2.1	Dégradation de la SMT par photolyse	210
4.2.2	Dégradation de la SMT en présence des photocatalyseurs.....	211
4.2.3	Stabilité et capacité de réutilisation des photocatalyseurs	213
4.3	Mécanisme de dégradation de la SMT	214
4.3.1	Tests de piégeage des espèces actives	214
4.3.2	Résultats fragments de décomposition de SMT détectés par MS.....	215
4.3.3	Proposition de mécanisme de dégradation	217
4.4	Conclusion de l'étude sur la SMT	220
	Conclusion du chapitre.....	221
	Références	222
	Conclusion générale	225
	Annexes.....	233

Liste des abréviations

AES	Spectromètre à émission atomique
APCI	Ionisation chimique à pression atmosphérique
ATG-TD	Analyse thermogravimétrique - thermodifférentielle
AuNP	Nanoparticule d'or
BC	Bande de conduction
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BI	Bande interdite
BJH	Barrett, Joyner et Halender
BQ	Benzoquinone
BV	Bande de valence
CI	Ionisation chimique
CIF	Fiche d'information cristallographique
CINAM	Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille
COD	Base de données ouverte de cristallographie
CRISP	Logiciel de traitement d'image (Crystallographic image processing)
DFT	Théorie de fonctionnelle de la densité
DRX	Diffraction des rayons X
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
EDTA	Ethylènediaminetétraacétique
ENH	Electrode normale à hydrogène
ESI	Ionisation par electrospray
eV	Electron-Volt
FAB	Ionisation à bombardement d'atome
FFT	Fonction transformée de Fourier
FWHM	Largeur à mi-hauteur
HPLC	Chromatographie liquide haute performance
HR	Haute résolution
H-W	Halder-Wagner
ICP	Spectroscopie à plasma à couplage inductif
ICSD	Base de données des structures cristallines inorganiques (Inorganic crystal structure database)
IM2NP	Institut Matériaux Microélectronique et Nanosciences de Provence
IPA	Isopropanol
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
JCPDS	Comité des références de la diffraction de poudre (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
K-M	Kubelka-Munk
LC-MS	Chromatographie liquide - Spectromètre de masse
LD	Ionisation par désorption laser
LSPR	Résonance plasmonique de surface localisée
MALDI	Ionisation par désorption laser assistée par matrice
MAPIEM	Matériaux Polymères Interface Environnement Marin
MB	Bleu de méthylène
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
MO	Methyle orange

MR	Méthode Rietveld
NP	Nanoplaquette
NPP	Nanoparticule plasmonique
NV	Niveau de vide
POA	Procédé d'oxydation avancée
PS	Pseudosphère
RhB	Rhodamine B
ROS	Espèces actives oxydantes (reactive oxygen species)
RPM	Rotation par minute
SC	Semiconducteur
SMT	Sulfaméthazine
SPR	Résonance plasmonique de surface
SSP	Tracé taille-contrainte (Size-strain plot)
STEP	Station d'épuration
TOC	Carbone organique total
UDM	Modèle de déformation uniforme
UPLC- TOF/MS	Chromatographie liquide ultraperformante - Spectromètre de masse/Temps de vol
USDM	Modèle de tension-déformation uniforme
UV	Ultraviolet
UV-Vis.	Ultraviolet-visible
W-H	Williamson-Hall

Liste des figures

CHAPITRE 1

Figure 1: Evolution des publications avec les termes "photocatalysis" ou 'photocatalyst' au cours des 20 dernières années. (En date du 31 mai 2021; source : Web of Science)	15
Figure 2 : Quelques procédés d'oxydation avancée	16
Figure 3 : Illustration des enjeux de la photocatalyse pour s'inscrire dans un développement durable	19
Figure 4 : Schéma des réactions redox amorcées par la photoexcitation d'un photocatalyseur semiconducteur	20
Figure 5 : Illustration du principe de formation d'une paire électron-trou.....	21
Figure 6 : Représentation schématique de la recombinaison des charges photogénérées	22
Figure 7 : A : Cristal parfait. B : Défauts plans dans le matériau. C : Défauts ponctuels/linéaires : (a) atome interstitiel, (b) lacune, (c) cavité, (d) impureté interstitielle, (e) dislocation et (f) précipité d'impuretés.....	27
Figure 8 : Schéma simplifié des bandes d'énergies d'un matériau isolant, conducteur et semiconducteur.	28
Figure 9 : Evolution du nombre de publication répertoriées dans Web of Science en utilisant les termes « tungsten oxide » et « photocata* » depuis le début du siècle (Source en date du 02 juin 2021)	30
Figure 10 : Structure idéale cubique de type ReO_3 pour le trioxyde de tungstène	32
Figure 11 : Les différentes transitions de phase d'un matériau WO_3 en fonction de la variation de température	32
Figure 12 : Les différentes morphologies de WO_3 classées selon leur dimensionnalité.....	36
Figure 13 : Illustration schématique du processus de transfert et de séparation des paires (e^-/h^+) dans le cas d'un matériau hybride métal noble – semiconducteur (a) cas où NPP joue le rôle de co-catalyseur et (b) amélioration du transfert de charge par effet LSPR.....	37
Figure 14 : Oscillation des électrons de surface d'une NPP sphérique soumise à un champ électromagnétique	39
Figure 15 : Illustration de la réaction induite par activation thermique locale	41
Figure 16 : Illustration d'une réaction chimique induite par transfert d'électrons chauds	42
Figure 17 : Illustration d'une réaction chimique induite par voie photochimique	42
Figure 18 : Diagramme d'énergie (a) d'un métal noble et (b) d'un semiconducteur	43
Figure 19 : Diagrammes d'énergie pour un système hybride métal – semiconducteur à l'équilibrethermodynamique dont le travail de sortie est équivalent entre les deux matériaux. Position des bandes d'énergie (a) avant contact et (b) après contact.....	44
Figure 20 : Diagrammes d'énergie pour un système hybride métal – semiconducteur à l'équilibre thermodynamique dont le travail de sortie du métal est supérieur à celui du SC. Position des	

bandes d'énergie (a) avant contact, après contact dans le cas (b) d'un SC de type n et (c) d'un SC de type p.....	45
Figure 21 : Diagrammes d'énergie pour un système hybride métal – semiconducteur à l'équilibre thermodynamique dont le travail de sortie du métal est inférieur à celui du SC. Position des bandes d'énergie (a) avant contact, après contact dans le cas (b) d'un SC de type n et (c) d'un SC de type p.....	45
Figure 22 : Illustration schématique du transfert d'électrons chauds entre une NPP et la BC d'un SC de type n dans le cas d'un travail de sortie du métal ($e\phi_m$) > à celui du SC ($e\phi_{sc}$).....	46
Figure 23 : Niveaux d'énergie des semiconducteurs les plus couramment utilisés et ceux des métaux plasmoniques.....	47
 <u>CHAPITRE 2</u>	
Figure 1 : Représentation schématique du protocole de synthèse des supports nanoplaquettes de WO_3	67
Figure 2 : Représentation schématique du protocole de synthèse des supports pseudosphères de WO_3	68
Figure 3 : Représentation schématique du protocole de synthèse des photocatalyseurs hybrides Au/WO_3	69
Figure 4 : Rayonnements émis lors de l'interaction d'un électron primaire avec la matière.....	70
Figure 5 : Schéma des modes d'analyses du MET	71
Figure 6 : Schéma du principe du diffractomètre aux rayons X.....	73
Figure 7 : Représentation d'un exemple de diffractogramme utilisé lors d'un affinement par la méthode Rietveld.....	74
Figure 8 : Modèles des isothermes d'adsorption-désorption selon la classification de l'IUPAC.....	79
Figure 9 : Schéma du dispositif de mesure de la réponse de photorésistance d'un matériau photosensible	82
Figure 10 : Illustration d'une analyse par XPS.....	83
Figure 11 : Illustration du dispositif de mesure ICP-AES.....	84
Figure 12 : Schéma du principe de fonctionnement de la DRS.....	86
Figure 13 : Schéma du dispositif de test de photocatalyse.....	88
Figure 14 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorbance UV-visible.....	89
Figure 15 : Méthode du suivi de l'évolution de la concentration de la molécule polluante lors d'un test de photocatalyse.....	91
Figure 16 : Structure chimique des molécules organiques utilisées lors des tests de photocatalyse (a) Rhodamine B, (b) Bleu de méthylène, (c) Orange de méthyle et (d) Sulfaméthazine.....	91

CHAPITRE 3

Figure 1 : Diffractogrammes DRX des poudres (a) WO ₃ -NP et (b) WO ₃ -PS non traitées thermiquement ; (c) représentation du diffractogramme de référence de la tungstite d'après la fiche CIF No. 201806.....	102
Figure 2 : Résultats des analyses ATG/ATD sur les (a) nanoplaquettes WO ₃ et (b) pseudosphères WO ₃ .	103
Figure 3 : Résultats DRX des poudres WO ₃ -NP (a, c et e) et WO ₃ -PS (b, d et f) traitées à 300, 400 et 500 °C respectivement. (g et h) Diffractogrammes de références d'une phase WO ₃ monoclinique et orthorhombique, respectivement.	105
Figure 4 : Résultats XPS pour WO ₃ -NP (bleu) et WO ₃ -PS (vert) sur toute la gamme d'énergie de liaisons étudiées.	109
Figure 5 : Spectre XPS de W 4f (gauche) et O 1s (droite) pour WO ₃ -NP (a, b) et WO ₃ -PS (c, d).....	110
Figure 6 : Images MEB des pseudosphères (a) avant traitement thermique et (b) après traitement thermique à 500 °C. <i>Les inserts représentent la distribution en taille des diamètres des particules considérées comme sphériques.</i>	111
Figure 7 : Images MEB des nanoplaquettes (a – d) à respectivement 6 h, 28 h, 42 h et 96 h de maturation à 80 °C ; (e) particule isolée en début (gauche) et fin de maturation (droite) ; (f) nanoplaquettes après traitement thermique à 500 °C. <i>Les inserts pour les figures (a) à (d) et (f) représentent la distribution en taille des arêtes de la face basale carrée et de l'épaisseur des nanoplaquettes.</i>	113
Figure 8 : (a) Image MET d'une particule de WO ₃ -PS et (b) son cliché de diffraction électronique associé selon l'axe de zone [201]	114
Figure 9 : (a) Image MET de nanoplaquettes WO ₃ . (b) Cliché de diffraction d'une plaquette observée à plat: axe de zone [010]. (c) cliché de diffraction d'une plaquette observée sur la tranche: axe de zone [01-1].....	115
Figure 10 : Image haute résolution d'une plaquette vue sur la tranche (axe de zone [100]) et les FFT associées aux zones délimitées par des cercles.....	116
Figure 11 : Traitement d'une image haute résolution. L'insert 1 représente la maille 2D projetée et l'insert 2 l'image filtrée.	116
Figure 12 : Images MET permettant d'observer des pores carrés en surface des plans (002) (vue à plat)	117
Figure 13 : Image MET-HR d'une nanoplaquette WO ₃ vue à plat avec analyse FFT et motif des pores	117
Figure 14 : Projection de la maille orthorhombique WO ₃ . Sphères grises : O ²⁻ ; sphères hachurées : O ²⁻ appartenant au plan visualisé ; sphères bleues : W ⁶⁺	118
Figure 15 : Illustration schématique de la croissance d'une nanoplaquette WO ₃ selon notre procédé de synthèse	118
Figure 16 : Tracé de la méthode de Halder-Wagner pour les familles des plans {002}, {020} et {200} de (a) WO ₃ -NP et de (b) WO ₃ -PS. Les droites sont issues des régressions linéaires.	119
Figure 17: Isothermes de sorption d'azote de (a) WO ₃ -NP et (b) WO ₃ -PS.....	121
Figure 18 : Distribution en taille de pores déterminée d'après la méthode BJH pour WO ₃ -NP (bleu) et WO ₃ -PS (vert)	122

Figure 19 : Isothermes de sorption d'eau pour (a) WO ₃ -NP et (b) WO ₃ -PS. Les inserts correspondent aux 11 premiers points de la branche de sorption ayant permis de calculer la constante de Henry. En rouge, la courbe ajustée issue des points expérimentaux.	123
Figure 20 : Résultats des mesures de la photorésistance de (a) WO ₃ -NP et (b) WO ₃ -PS. L'insert en (b) représente une vue totale du temps d'acquisition de WO ₃ -PS.....	123
Figure 21 : Spectre de réflectance (a) des supports WO ₃ -NP et (b) WO ₃ -PS. Les graphes insérés correspondent aux tracés obtenus par la méthode de Kubelka-Munk pour déterminer l'énergie du gap.	125
Figure 22 : Evolution de la concentration relative à la solution mère de MB dans l'obscurité au cours de l'équilibre adsorption/désorption	126
Figure 23 : Evolution de la concentration relative de la solution de MB sous irradiation (après équilibre de sorption)	128
Figure 24 : Evolution de la concentration relative de MB au cours des 360 min d'irradiation avec les matériaux WO ₃ -NP (bleu) et WO ₃ -PS (vert)	129
Figure 25 : Résultats photocatalytiques des tests avec différents ratio polluant/photocatalyseur réalisés avec WO ₃ -NP et WO ₃ -PS sur MB.....	130
Figure 26 : Schéma des positions des énergies des bandes des matériaux WO ₃ et des couples redox susceptibles d'intervenir dans la dégradation de MB d'après la littérature	131
Figure 27 : Schéma du mécanisme de dégradation du bleu de méthylène (MB) par un photocatalyseur WO ₃	131

CHAPITRE 4

Figure 1 : Résultats photocatalytiques sur la dégradation de RhB par Au/WO ₃ -NP composé soit de 5 % massique en or (carré noir) soit de 1 % (rond gris)	148
Figure 2 : Résultats photocatalytiques sur la dégradation de RhB par Au/WO ₃ -NP élaboré soit à partir de 24 h (carré noir), de 48 h (rond gris foncé) ou de 72 h (triangle gris clair) d'imprégnation	150
Figure 3 : Images MEB des échantillons (a) H4, (b) H5 et (c) H6 correspondant respectivement aux temps d'imprégnation de 72, 48 et 24 heures	150
Figure 4 : Résultats photocatalytiques sur la dégradation de RhB par Au/WO ₃ -NP élaboré soit à partir d'une solution de HAuCl ₄ de concentration égale à 2,5.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ (triangle gris clair), 10 ⁻² mol.L ⁻¹ (rond gris foncé) ou 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ (carré noir)	151
Figure 5 : Résultats EDS sur les échantillons (a) Au/WO ₃ -NP et (b) Au/WO ₃ -PS.....	152
Figure 6 : (a) Résultats XPS sur les deux matériaux hybrides Au/WO ₃ -NP et Au/WO ₃ -PS. (b) Zoom sur les deux bandes d'énergies situées entre 75 et 100 eV caractéristiques de l'or à l'état métallique	153
Figure 7 : Résultats DRX des matériaux hybrides (a) Au/WO ₃ -NP et (b) Au/WO ₃ -PS comparés au diffractogrammes des supports nus correspondants	154
Figure 8 : Image MEB de (a) Au/WO ₃ -NP et (b) Au/WO ₃ -PS avec, en inserts, la distribution en taille des nanoparticules d'or	155
Figure 9 : Images MET des AuNPs sur (a) WO ₃ -PS, (b) WO ₃ -NP vue selon la direction [010] et (c) WO ₃ -NP vue sur la tranche	155

Liste des figures

Figure 10 : Images haute résolution de nanoparticules Au sur : (a) WO ₃ -NP et (b) WO ₃ -PS.....	156
Figure 11 : Illustration des deux cas possibles de contact entre la particule métallique et le support semiconducteur (a) cas monopoint ; (b) cas multipoint/interface	156
Figure 12 : Image MET représentant la face basale d'une nanoplaquette WO ₃ . Les particules sombres sont les AuNPs supportées sur le support.	157
Figure 13 : Projection de la maille orthorhombique WO ₃ . Sphères grises : O ²⁻ ; sphères hachurées : O ²⁻ appartenant au plan visualisé ; sphères bleues : W ⁶⁺	157
Figure 14 : Comparaison des résultats de sorption de N ₂ avant et après ajout d'or sur les matériaux (a) WO ₃ -NP et (b) WO ₃ -PS	158
Figure 15 : Distribution en taille des pores après greffage d'or des matériaux (a) Au/WO ₃ -NP et (b) Au/WO ₃ -PS	159
Figure 16 : (a) Isothermes de sorption d'eau de Au/WO ₃ -NP (bleu) et Au/WO ₃ -PS (vert). (b) Représentation des constantes de Henry des supports nus (motif plein) et des composés hybrides (motif hachuré).....	160
Figure 17 : Comparaison des mesures DRS dans le domaine de l'UV-visible pour les matériaux avant (traits pointillés) et après (traits continus) greffage d'or sur les supports (a) WO ₃ -NP et (b) WO ₃ -PS	160
Figure 18 : Résultats des mesures de photorésistance des matériaux hybrides (a) Au/WO ₃ -NP et (b) Au/WO ₃ -PS.....	161
Figure 19 : Illustration schématique du transfert d'électrons chauds entre une particule plasmonique (Au) et un oxyde semiconducteur (WO ₃).....	162
Figure 20 : Illustration de la structure chimique des trois molécules organiques polluantes étudiées : (a) la rhodamine B, (b) le bleu de méthylène et (c) l'orange de méthyle	163
Figure 21 : Résultats des analyses par spectroscopie UV-visible pour (a) l'adsorption des molécules polluantes après 1heure dans l'obscurité ; (b-d) l'évolution des absorbances des solutions des molécules polluantes pour respectivement RhB, MB et MO en fonction du temps de photocatalyse. Les courbes épaisses représentent l'absorbance de la solution mère et les courbes plus fines représentent l'absorbance des prélèvements.	164
Figure 22 : (a) Comparaison de l'adsorption de RhB, MB et MO sur WO ₃ -NP avec et sans or, (b à d) Evolution de la dégradation de, respectivement, RhB, MB et MO au cours des tests photocatalytiques réalisés sous rayonnement solaire pendant 180 min.....	165
Figure 23 : Résultats des tests de piégeage des espèces actives sur RhB, MB et MO en présence de Au/WO ₃ -NP et de IPA, EDTA ou BQ pour piéger respectivement les espèces HO [•] , h ⁺ et O ₂ ^{•-}	169
Figure 24 : Illustration schématique des mécanismes de dégradation en présence de Au/WO ₃ -NP sous irradiation solaire	170
Figure 25 : (a) Résultats de la photocatalyse de MB sur Au/WO ₃ -NP (bleu) et Au/WO ₃ -PS (vert). (b) Comparaison des résultats des tests de piégeage des espèces actives sur la dégradation du MB	171
Figure 26 : Image des conditions des tests sous irradiation solaire réelle	172
Figure 27 : Résultats des tests en photolyse et en photocatalyse avec Au/WO ₃ -NP sur la dégradation de MB en (a) conditions de laboratoire (noir) et (b) conditions réelles (bleu)	173

CHAPITRE 5

Figure 1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse	182
Figure 2 : Schéma du couplage d'un spectromètre de masse (MS) avec une chromatographie en phase liquide (LC)	185
Figure 3 : Spectre de la solution mère de (a) MB à 10^{-3} mol.L ⁻¹ et (b) SMT à 10 mg.L ⁻¹	186
Figure 4 : (a) Exemple de la présentation des résultats d'un chromatogramme et son spectre MS associé en insert sur le bleu de methylene, (b) Droite de calibration de la SMT	187
Figure 5 : Mécanisme de référence de la degradation du MB d'après Cohen <i>et al.</i> (Cohen et al., 2019).	189
Figure 6 : Comparaison des résultats obtenus par spectroscopie UV-visible et LC-MS sur le taux d'adsorption du MB en surface des différents photocatalyseurs	189
Figure 7 : Dégradation de MB par photolyse :(a) Spectres UV-vis. de MB; (b) Tracés de l'évolution de MB déterminée par LC-MS et spectroscopie. UV-vis. ; (c) Chromatogrammes des échantillons de MB	190
Figure 8 : Réaction redox du bleu de méthylène entraînant la présence de sa forme réduite incolore	191
Figure 9 : Dégradation de MB par photocatalyse avec WO ₃ -NP: (a) Spectres UV-vis. des échantillons; (b) Tracés de l'évolution de MB déterminée par LC-MS et spectroscopie. UV-vis.; (c) Chromatogrammes des échantillons.....	192
Figure 10 : Evolution de la dégradation de MB avec WO ₃ -PS: (a) Spectres UV-vis. des échantillons; (b) Tracés de l'évolution de MB déterminée par LC-MS et spectroscopie. UV-vis.; (c) Chromatogrammes des échantillons Cas du MB avec Au/WO ₃ -NP.....	193
Figure 11 : Evolution de la dégradation de MB avec Au/WO ₃ -NP: (a) Spectres UV-vis. des échantillons; (b) Tracés de l'évolution de MB déterminée par LC-MS et spectroscopie. UV-vis.; (c) Chromatogrammes des échantillons.....	194
Figure 12 : Evolution de la dégradation de MB avec Au/WO ₃ -PS: (a) Spectres UV-vis. des échantillons; (b) Tracés de l'évolution de MB déterminée par LC-MS et spectroscopie. UV-vis.; (c) Chromatogrammes des échantillons.....	195
Figure 13 : Mécanisme de dégradation du bleu de méthylène.....	198
Figure 14 : Rappels des constantes de Henry des différents photocatalyseurs déterminées à partir de mesure de sorption d'eau.....	206
Figure 15 : Spectres de la SMT centrés sur 262 nm avant et après mise en contact avec les photocatalyseurs	209
Figure 16 : (a) Evolution des spectres UV-visible de la solution de SMT au cours de la photolyse en fonction du temps d'irradiation ; (b) Evolution de la concentration de SMT en fonction du temps d'irradiation	210
Figure 17 : Evolution de la concentration de SMT observée par (a) spectroscopie UV-visible et (b) LC-MS	210
Figure 18 : Spectres des prélèvements de SMT au cours du test photocatalytique avec (a) Au/WO ₃ -NP et (b) Au/WO ₃ -PS.....	211

Liste des figures

Figure 19 : Résultats des trois tests successifs obtenus par photocatalyse sur SMT avec (a) Au/WO ₃ -NP et (b) Au/WO ₃ -PS.....	213
Figure 20 : Résultats des tests des espèces actives intervenant dans le procédé de photocatalyse de SMT en présence de Au/WO ₃ -NP ou Au/WO ₃ -PS. IPA piège HO•, EDTA piège h ⁺ et BQ piège •O ₂ ⁻	214
Figure 21 : Spectres LC-MS obtenus en mode d'ionisation ESI négatif pour les échantillons de dégradation de SMT par photocatalyse avec (a) Au/WO ₃ -NP et (b) Au/WO ₃ -PS	215
Figure 22 : Illustration des 4 attaques possible de la molécule de SMT lors d'une dégradation par photocatalyse.....	217
Figure 23 : Proposition de mécanisme de dégradation de la SMT.....	218

Liste des tableaux

CHAPITRE 1

Ce chapitre ne contient pas de tableaux.

CHAPITRE 2

Tableau 1 : Caractéristiques principales des quatre molécules organiques étudiées lors des tests de photocatalyse..... 92

CHAPITRE 3

Tableau 1 : Résultats des affinements par la méthode Rietveld sur les profils DRX des matériaux WO₃-NP et WO₃-PS après traitement thermique à 400 et 500 °C..... 108

Tableau 2 : Résultats de la méthode Halder-Wagner 120

Tableau 3 : Résultats des calculs d'énergies des bandes des supports WO₃ 125

Tableau 4 : Résumé des caractéristiques des matériaux synthétisés..... 134

CHAPITRE 4

Tableau 1 : Association des noms d'échantillons, paramètres de synthèses et résultats des tests photocatalytiques pour l'étude des meilleures conditions de synthèses des matériaux hybrides 147

Tableau 2 : Concentrations massiques des éléments W, O et Au déterminées par ICP 153

Tableau 3 : Taux de dégradation photocatalytique des molécules RhB, MB et MO après 180 min d'irradiation solaire artificielle en présence de WO₃-NP et Au/WO₃-NP 166

CHAPITRE 5

Tableau 1 : Sources d'ionisation utilisées en spectrométrie de masse 183

Tableau 2 : Les différents types d'analyseurs et leurs principales caractéristiques 183

Tableau 3 : Paramètres d'analyses par LC-MS pour MB et SMT 187

Tableau 4 : Résumé des résultats obtenus par spectro. UV-visible et LC-MS sur la dégradation de MB en présence des différents photocatalyseurs 196

Tableau 5 : Composés détectés en MS lors de la photolyse de MB 199

Tableau 6 : Composés détectés en MS lors de la photocatalyse de MB en présence de WO₃-NP..... 200

Tableau 7 : Composés détectés en MS lors de la photocatalyse de MB en présence de WO₃-PS..... 201

Tableau 8 : Composés détectés en MS lors de la photocatalyse de MB en présence de Au/WO₃-NP..... 203

Tableau 9 : Composés détectés en MS lors de la photocatalyse de MB en présence de Au/WO₃-PS 204

Tableau 10 : Résumé des échantillons analysés en spectroscopie UV-visible et en LC-MS..... 209

Liste des annexes

Tableau 11 : Résultats de la dégradation de la SMT par nos photocatalyseurs Au/WO₃ et d'autres matériaux de la littérature sous lumière visible et sans modification de pH 212

Tableau 12 : Résumé des fragments de décomposition détectés par LC-MS. **X** = composé majoritaire 216

Liste des annexes

Annexe 1 : Image MEB de la maturation d'une nanoplaquettes de WO₃ après la première phase de maturation à 40 °C..... 235

Annexe 2 : Spectres MS de la dégradation du bleu de méthylène en photocatalyse 235

Annexe 3 : Spectres UPLC/TOF-MS de la dégradation de la sulfaméthazine obtenus par le mode d'ionisation ESI+ 249

Introduction générale

La qualité et la disponibilité de la ressource en eau est sans conteste l'une des problématiques majeures de notre siècle. Les demandes en eau potable ne cessent de croître face à l'augmentation de la population tandis que sa qualité se détériore. En raison d'une forte croissance de l'activité industrielle depuis la révolution, d'un développement économique continu et des conséquences du changement climatique, les polluants présents dans nos eaux s'accumulent à tel point que les capacités d'autoépuration de la nature sont désormais insuffisantes. La provenance de cette pollution peut être répertoriée en deux catégories¹. La première représente la pollution de type organique et concerne les microorganismes pathogènes comme les bactéries ou les virus. Elle provient en grande partie des excréments, des ordures ménagères et des déchets végétaux. La seconde est de nature chimique et comprend les nitrates et phosphates contenus dans les pesticides, les médicaments humains et vétérinaires, les produits ménagers ou encore les peintures, métaux lourds, acides et hydrocarbures utilisés dans l'industrie. A titre d'exemple, plusieurs millions de produits chimiques organiques ont été trouvés entre le XX^{ème} et XXI^{ème} siècle dans les eaux du monde entier².

Dans les années 2000, la France était le troisième plus gros consommateur de médicaments avec plus de 3000 substances à usage humain et 300 substances à usage vétérinaires disponibles sur le marché. En 2012, une enquête réalisée par la Chaire ESSEC Santé qui portait sur la consommation de huit classes de médicaments (antibiotiques, anxiolytiques, antidépresseurs, antiulcéreux, hypolipémiants, antihypertenseurs, antidiabétiques et antiasthmatiques) a permis de constater une amélioration. En effet, les résultats ont montré qu'au début du siècle, la France se plaçait parmi les trois pays les plus consommateurs sur 7 de ces 8 classes ; de nos jours, elle ne figure plus que dans 2 de celles-ci (antibiotiques et anxiolytiques). Bien que le bilan de l'évolution du pays sur la consommation de médicaments soit positif, la gestion de leurs rejets dans l'environnement est encore trop peu considérée. Tandis que les médicaments ont pour vocation d'être utilisés à des fins biologiques dans le domaine de la santé humaine ou animale, une partie d'entre eux ou de leurs métabolites sont retrouvés dans les eaux (eau potable, eau de surface, eau souterraine) depuis plusieurs années. La présence de ces résidus médicamenteux est la conséquence de deux principaux facteurs. Le premier

¹ Informations recueillies par le Centre d'Information sur l'Eau

² Lu *et al.* 2020 10.1016/j.ccr.2020.213180

concerne les médicaments directement jetés à l'évier ou dans les toilettes plutôt que d'être ramenés en pharmacie pour le recyclage. A cet égard, une étude menée par l'institut CSA Research et l'association Cyclamed en 2018 a estimé la masse annuelle de médicaments non utilisés en France à 17 600 tonnes. Le deuxième facteur est lié à l'utilisation de médicament pour une personne ou un animal. Lors de la prise d'un médicament, une partie de ce dernier n'est pas totalement utilisée ou dégradée par l'organisme. Les résidus suivent le processus biologique d'élimination jusqu'à être excrétés, rejoignant ainsi les eaux usées ou l'environnement.

Depuis plusieurs années, les pouvoirs publics et la communauté scientifique s'interrogent sur les conséquences de la présence de résidus de médicaments dans les milieux aquatiques et l'eau potable, et leurs effets sur l'environnement et la santé humaine. En France et depuis cette prise de conscience, le ministère en charge de l'écologie et de la santé a initié des plans d'actions visant à évaluer les risques, à améliorer leur gestion et à développer des actions de recherches sur la présence et l'élimination de ces micropolluants dans l'eau³.

Une partie des actions de recherches qui ciblent à éliminer la présence de ces résidus médicamenteux des eaux domestiques consiste en l'amélioration des méthodes de traitements de l'eau existantes. Prenons l'exemple des stations d'épuration (STEP). Les traitements des STEP peuvent être de nature physique, physico-chimique ou biologique et sont classés selon trois niveaux : le traitement primaire, le traitement secondaire et le traitement tertiaire éventuel⁴. Le traitement primaire a pour but d'éliminer les déchets volumineux et solides non biodégradables à travers des procédés mécaniques ou physiques. Le traitement secondaire repose, à la fois, sur des procédés biologiques qui consistent à reproduire les phénomènes d'autoépuration existants à l'état naturel grâce aux micro-organismes, et également sur des procédés physico-chimiques en vue d'éliminer efficacement les matières en suspension. Cette seconde étape a pour objectif d'éliminer les polluants organiques présents dans l'eau tels que les composés azotés, phosphorés ou carbonés. Cependant, il existe des familles de polluants organiques qui, du fait de leur nature chimique, seront difficilement éliminées *via* un traitement biologique. La résistance de ces polluants biorécalcitrants nécessite donc un traitement tertiaire

³ Informations recueillis par l'Office Internationale de l'Eau

spécifique, innovant et plus efficace qui s'appuie généralement sur des procédés d'oxydation avancée.

Le principe des procédés d'oxydation avancée (POAs) est basé sur la production de composés radicalaires fortement oxydants (HO^\bullet principalement) pour dégrader des polluants organiques difficilement biodégradables. La photocatalyse hétérogène est un POA particulièrement prometteur qui se distingue par sa simplicité de mise en œuvre et sa capacité à utiliser le soleil comme source énergétique. En effet, ce procédé ne fait intervenir, autre que le matériau photocatalytique, que de l'oxygène de l'air et des molécules d'eau pour provoquer les réactions de dégradation d'un polluant. A l'inverse, d'autres procédés nécessitent des réactifs chimiques ou ont un besoin énergétique important (ex. : H_2O_2 pour la réaction photo-Fenton ou l'utilisation de rayon γ pour la radiolyse). Ce procédé fait appel à des nanomatériaux qui sont bien souvent de la famille des semi-conducteurs. C'est dans les années 1960 que cette application prend son essor avec l'utilisation du dioxyde de titane TiO_2^5 et dioxyde de zinc ZnO^6 en tant que matériaux photocatalytiques. La haute énergie de gap ($> 3,2$ eV) de ces deux oxydes leur permet d'absorber des photons provenant du rayonnement UV qui représente environ 5 % du spectre solaire. Le défi scientifique actuel est d'étendre la gamme de longueurs d'ondes absorbées par le photocatalyseur vers le domaine du visible pour exploiter davantage le spectre solaire et ainsi utiliser le soleil, une énergie abondante, gratuite et respectueuse de l'environnement, comme source d'énergie pour la dépollution des eaux.

Dans ce contexte, le trioxyde de tungstène (WO_3) a suscité de l'intérêt ces dernières décennies grâce à une énergie de gap comprise entre 2,4 et 2,8 eV correspondant à une longueur d'onde de 517 nm et 443 nm, respectivement⁷. Cependant, cet oxyde comporte un inconvénient non négligeable : une rapide recombinaison des porteurs des charges⁸. Ces derniers sont à l'origine de la création des radicaux oxydants tels qu' HO^\bullet . Une recombinaison rapide diminue la quantité de radicaux produite et impacte l'activité photocatalytique. L'une des méthodes qui permet de compenser ce problème est la création d'un matériau hybride issu d'un couplage métal/semi-conducteur *via* l'intégration de nanoparticules plasmoniques sur le semi-conducteur. Grâce à la propriété

⁵ Kato et Mashio 1956

⁶ Doerffler et Hauffe 1964 10.1016/0021-9517(64)90123-X

⁷ Zheng *et al.* 2020 10.1016/j.apcatb.2019.118561

⁸ Tahir *et al.* 2017 10.1007/s13762-017-1394-z

de résonance plasmonique de surface (SPR) des nanoparticules et à la formation d'une hétérojonction entre le métal et le SC, les propriétés du matériau hybride sont améliorées et augmentent l'efficacité photocatalytique.

C'est dans ce contexte que se sont déroulées les recherches au cours de cette thèse. Le but général était d'améliorer l'efficacité photocatalytique des matériaux à base d'oxyde de tungstène déjà connus par l'équipe. En approfondissant les caractérisations les concernant et en couplant les propriétés de l'oxyde à celle d'un métal plasmonique (dans notre cas l'or), nous souhaitons réussir une complète dégradation de polluant sous rayonnement visible. Pour parvenir à ce résultat ultime, différents objectifs intermédiaires ont été fixé :

L'**objectif premier** de ce travail est basé sur le développement d'un photocatalyseur permettant la décomposition de molécules organiques sous rayonnement solaire. Le matériau choisi pour l'élaboration du photocatalyseur est de nature hybride et issu d'un couplage oxyde semi-conducteur – métal plasmonique. L'association des propriétés du trioxyde de tungstène WO_3 et des nanoparticules d'or AuNPs a été choisi dans le but d'optimiser la recombinaison des charges photogénérées et d'étendre la zone du spectre d'absorption vers le domaine du visible. En plus de vouloir étudier les propriétés photocatalytiques en présence d'or sur un support oxyde, nous avons également étudié l'influence de la morphologie du support WO_3 sur les propriétés du matériau hybride.

Le **second objectif** était d'optimiser la méthode d'analyse des produits de décomposition lors de la dégradation d'une molécule polluante. En plus de la méthode communément utilisée dans ce domaine qui consiste à suivre l'évolution de la concentration d'une molécule par spectroscopie UV-visible, nous nous sommes intéressés au mécanisme de dégradation. Pour cela, nous avons utilisé des techniques chromatographiques couplées à un spectromètre de masse pour détecter et identifier les produits de décomposition. Cela dans le but de pouvoir conclure sur le degré d'efficacité photocatalytique de nos matériaux, en d'autres termes, de savoir si nos photocatalyseurs permettent une partielle dégradation ou une totale décomposition pouvant conduire à la minéralisation.

Les travaux de recherche menés au cours de cette thèse sont présentés dans ce manuscrit et se scindent en cinq chapitres.

Le **premier chapitre** est composé d'un état de l'art abordant les points théoriques pour une bonne compréhension des résultats et des discussions. Tout d'abord, le principe de la photocatalyse hétérogène y sera expliqué en détails suivi d'une exposition des enjeux actuels concernant ce procédé d'oxydation avancé. Ensuite, nous évoquerons les matériaux semiconducteurs pour la photocatalyse et plus particulièrement les propriétés de l'oxyde de tungstène avec les stratégies d'amélioration dont le couplage de WO_3 avec des particules plasmoniques. Enfin, nous parlerons des différents paramètres d'influence sur l'efficacité photocatalytique d'un photocatalyseur plasmonique.

Dans le **deuxième chapitre** seront expliquées les méthodes d'élaborations des matériaux photocatalytique à base de WO_3 et Au/WO_3 ainsi que les différentes techniques de caractérisations et enfin les méthodes d'exploitation de données. Ces dernières nous ont permis de déterminer les propriétés structurales, morphologiques, électriques, thermiques et optiques des matériaux synthétisés. Le dispositif de test photocatalytique et le suivi permettant de déterminer l'efficacité photocatalytique de nos matériaux, seront également décrits.

Le **troisième chapitre** regroupe les caractérisations réalisées sur les oxydes de tungstène de morphologie différente. Diverses techniques ont été utilisées pour comparer les propriétés de particules WO_3 sous forme pseudosphérique ou nanoplaquette. Les premiers tests en photocatalyse sur la dégradation du bleu de méthylène (MB) ont permis de comparer leur efficacité photocatalytique.

Le **quatrième chapitre** évoque les modifications de propriétés des photocatalyseurs après dépôts d'or en surface des particules WO_3 . L'amélioration de l'efficacité photocatalytique a été mise en évidence par la dégradation de trois polluants modèles : la rhodamine B, le bleu de méthylène et l'orange de méthyle. Ces tests ont également permis d'observer l'influence de la nature du polluant et de la morphologie du support oxyde sur le taux maximal de dégradation obtenu dans un temps d'irradiation imparti. Une première étude du mécanisme de dégradation en fonction de la nature du photocatalyseur (WO_3 nu ou hybridé avec l'or) a été réalisée en effectuant des tests de piégeage des principales espèces actives intervenant dans le procédé de photocatalyse.

Pour finir, le **cinquième chapitre** regroupe les résultats dont le but était d'améliorer notre technique de suivi de dégradation d'une molécule polluante et

d'observer plus en détails si nos photocatalyseurs empruntaient des voies différentes de dégradation en fonction de leurs caractéristiques chimique ou morphologique. Cette longue étude se divise en deux parties qui ont utilisé une technique chromatographique couplée à un spectromètre de masse pour suivre la dégradation du polluant. La première partie a été réalisée sur un polluant modèle (le bleu de méthylène) afin de mettre en place cette nouvelle méthode de suivi. La seconde partie a été réalisée sur la dégradation d'un polluant qui est un résidu médicamenteux (la sulfaméthazine). Cette dernière étude a pour objectif de rendre compte de l'efficacité de nos photocatalyseurs à dégrader une molécule qui s'inscrit dans un contexte de pollution de l'eau.

CHAPITRE 1

Synthèse bibliographique

Table des matières

Table des matières	11
Introduction du chapitre	13
1 Photocatalyse	14
1.1 Généralités.....	14
1.1.1 Définition	14
1.1.2 Etat de l'art.....	14
1.1.3 Procédés d'oxydation avancée	16
1.1.4 Enjeux de la photocatalyse	18
1.2 Mécanisme de la photocatalyse.....	19
1.3 Paramètres d'influence de l'efficacité photocatalytique.....	24
2 Matériaux semiconducteurs pour la photocatalyse	26
2.1 Défauts dans un semiconducteur	26
2.2 Structure de bande d'un semiconducteur	28
2.3 Cas du trioxyde de tungstène WO_3	29
2.3.1 Fondamentaux sur WO_3	32
2.3.2 Stratégies d'amélioration de WO_3 pour la photocatalyse	34
3 Photocatalyseurs plasmoniques	38
3.1 Propriétés optiques d'une nanoparticule plasmonique	39
3.1.1 Résonance plasmonique localisée de surface.....	39
3.1.2 Effet de la taille et de la dispersion des NPPs.....	40
3.1.3 Effet de la géométrie des NPPs.....	40
3.2 Réactions chimiques induites par LSPR.....	40
3.2.1 Réactions par voie photothermique.....	41
3.2.2 Réactions par voie électronique	41
3.2.3 Réactions par voie photochimique	42
3.3 Influence des NPPs au contact du SC sur le diagramme d'énergie	42
3.3.1 Cas 1 : travail de sortie du métal = travail de sortie du SC	43
3.3.2 Cas 2 : travail de sortie du métal > travail de sortie du SC.....	44

3.3.3 Cas 3 : travail de sortie du métal < travail de sortie du SC	45
3.4 Photocatalyse plasmonique sous lumière visible.....	46
3.4.1 Injection des électrons chauds	46
3.4.2 Echauffement local des NPPs.....	47
Conclusion du chapitre.....	48
Références.....	49

Introduction du chapitre

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancée étudié depuis plus d'un siècle, d'une grande complexité et regroupant une variété importante de réactions. Très utilisé dans le traitement de l'eau, ce procédé permet de dégrader de nombreux composés organiques non biodégradables (colorants, composés phénoliques, aromatiques, organohalogénés) jusqu'à la minéralisation totale et donc d'éliminer des molécules complexes telles que les pesticides, les tensioactifs et les traces de médicaments rejetées dans nos eaux. Les matériaux permettant de mettre en œuvre ce procédé sont principalement des oxydes semiconducteurs tels que TiO_2 , ZnO , Bi_2O_3 , CuO , WO_3 , etc. Depuis ces vingt dernières années, les équipes de recherche s'intéressent à l'amélioration des oxydes semiconducteurs pour, d'une part optimiser le rendement de dégradation par photocatalyse en améliorant leurs propriétés électriques et, d'autre part rendre possible l'utilisation de ce procédé de traitement de l'eau sous rayonnement solaire. Pour cela, plusieurs méthodes sont étudiées dont l'ajout de particules plasmoniques qui permet à la fois d'améliorer le transfert de charge grâce à la formation d'une hétérojonction et également d'étendre la gamme d'absorption du matériau pour une utilisation sous rayonnement solaire.

Ce chapitre se scinde en trois grandes parties. La première est consacrée à la **photocatalyse**. Elle comporte quelques généralités sur la photocatalyse dont les enjeux actuels de ce procédé d'oxydation avancée, ainsi que le mécanisme de réaction et les paramètres d'influence de l'efficacité photocatalytique. La seconde partie évoque les matériaux utilisés pour la photocatalyse (les **photocatalyseurs**) et plus particulièrement le cas du trioxyde de tungstène WO_3 , dont les différentes stratégies mises en place pour optimiser ses performances en dégradation de polluants par photocatalyse. Enfin, la troisième partie est centrée sur **l'effet plasmonique et le transfert de charge** apportés par le dépôt de nanoparticules de métal noble sur le photocatalyseur WO_3 . Cette dernière partie détaille les propriétés optiques d'une nanoparticule plasmonique et les réactions induites au cours d'une photocatalyse sous rayonnement solaire.

1 Photocatalyse

1.1 Généralités

1.1.1 Définition

Le terme « photocatalyse », qui provient du grec *phos* (photo) et *katalyo* (catalyse), est un procédé d'oxydation avancée dont le concept repose sur l'activation d'un catalyseur par l'absorption de photons générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques. De nos jours, ce terme se réfère plus spécifiquement à la « photocatalyse hétérogène » où le catalyseur est un semiconducteur photosensible et non une molécule ou un complexe métallique de transition.

1.1.2 Etat de l'art

La première publication admettant le terme de « photocatalyse » fût publiée en 1911 par Bruner *et al.* dans un journal allemand et rapportait les premiers résultats de la dégradation de l'acide oxalique sous illumination en présence de sels d'uranium (Bruner and Kozak, 1911). Ce n'est qu'une cinquantaine d'années plus tard que la photocatalyse prend un réel essor avec la découverte des japonais Kato et Mashio sur l'autooxydation à partir de TiO_2 , et celle des allemands Doerffler et Hauffe sur l'oxydation du CO par ZnO sous illumination (Doerffler and Hauffe, 1964; Kato and Mashio, 1956). Par la suite, l'intérêt pour les applications basées sur la méthode de photocatalyse ne cessera de grandir et s'étend désormais à l'échelle mondiale. Depuis ces vingt dernières années, ce n'est pas loin de 60 000 articles scientifiques qui ont été publiés avec le terme « photocatalysis » ou « photocatalyst » (source : Web of Science) suivant une évolution exponentielle année après année. Cette tendance, qui est illustrée en Figure 1, est le résultat d'une utilisation de la photocatalyse dans de multiples domaines de dépollution tels que pour la purification d'air intérieur (Pichat et al., 2000), la désinfection et la destruction de cellules (Koide and Nonami, 2007), la destruction de polluants aqueux (Lhomme, 2006), le traitement antibuée (Kuo et al., 2006) ou encore les matériaux autonettoyants (Puzenat and Pichat, 2003).

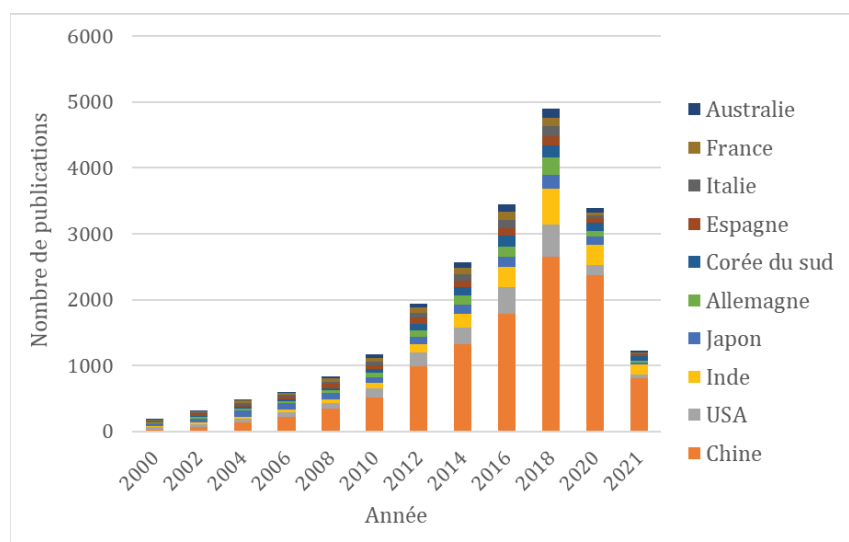


Figure 1: Evolution des publications avec les termes "photocatalysis" ou 'photocatalyst" au cours des 20 dernières années. (En date du 31 mai 2021; source : Web of Science)

Depuis la révolution industrielle, de nouvelles substances chimiques ont émergé dû à un rapide développement technologique dans tous les secteurs (automobile, pharmaceutique, agricole, etc.). Bien que la majorité de ces technologies aient été réalisées dans le but d'améliorer notre niveau de vie, leurs développements rapides et massifs n'ont pas permis d'avoir assez de recul sur les impacts environnementaux futurs. La résistance de certaines de ces substances (résidus pharmaceutiques, produits cosmétiques, perturbateurs endocriniens, pesticides, etc.) face aux procédés biologiques de traitements des eaux traditionnels ne permet pas de dégrader jusqu'à non-toxicité des molécules complexes et/ou persistantes (Jiang et al., 2013; Omar et al., 2016; Yang et al., 2017). En fin de traitement, ces molécules sont donc rejetées dans l'environnement ou dans les eaux municipales et deviennent une menace pour la faune, la flore et la santé humaine. On parle alors de polluants persistants. Des équipes de recherche canadiennes ont montré que des concentrations même à l'état de trace entraînent des effets néfastes sur des organismes aquatiques (François et al., 2015; Quinn et al., 2011, 2009). Certains polluants organiques sont biodégradables mais le processus de décomposition est très lent et ne se produit qu'à faible concentration (Marsolek et al., 2007). Dans ce contexte, il est donc primordial de développer des technologies permettant de traiter, dégrader et neutraliser ces polluants persistants. Parmi les technologies qui suscitent le plus d'intérêt depuis le début du siècle, on retrouve en majorité les procédés d'oxydation avancée (POAs).

1.1.3 Procédés d'oxydation avancée

Le principe des procédés d'oxydation avancée (POAs) est basé sur la production de composés radicalaires fortement oxydants (HO^\bullet principalement) pour dégrader des polluants organiques difficilement biodégradables. Les radicaux libres sont générés par divers mécanismes dans les milieux réactionnels où ils réagissent avec les polluants pour les dégrader en CO_2 , H_2O et autres éléments minéraux non nocifs (Glaze et al., 1987).

Parmi les POAs les plus développés, il est possible de dégager deux catégories en fonction de la source de génération des radicaux : les **procédés non-photochimiques** et les **procédés photochimiques**. Dans les procédés non-photochimiques, les radicaux hydroxyles peuvent être formés à partir d'une phase homogène contenant du peroxyde d'hydrogène (la peroxydation $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ et la réaction Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), d'une réaction de nature physique (la sonochimie basée sur une fréquence sonore > 20 kHz et la radiolyse fondée sur l'irradiation par rayons- γ) ou d'une réaction électrochimique (électro-Fenton et oxydation électrochimique). Dans les POAs photochimiques, les radicaux oxydants peuvent être générés par l'absorption de photons dans un milieu homogène comme pour la photolyse de l'eau ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) et la photolyse de l'ozone (O_3/UV), mais également dans un milieu hétérogène. Il s'agit alors de photocatalyse, qui repose sur l'utilisation d'un matériau à l'état solide pour créer des espèces oxydantes en milieu aqueux (Haddou, 2010).

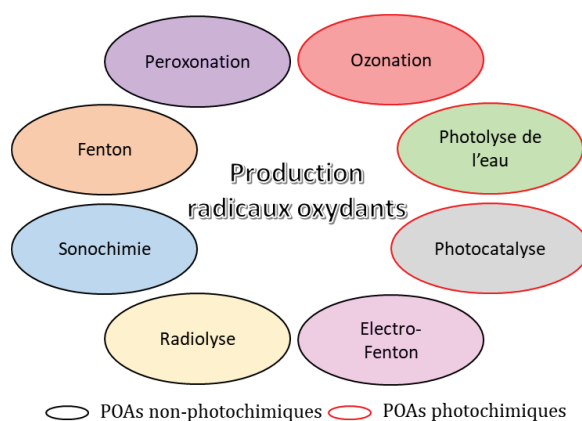
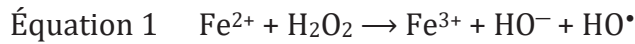


Figure 2 : Quelques procédés d'oxydation avancée

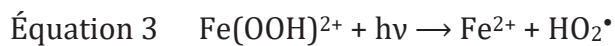
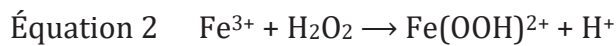
Les procédés d'oxydation avancée les plus étudiés dans le traitement de l'eau sont généralement basés sur une réaction photochimique. Certains d'entre eux sont développés à l'échelle industrielle et sont décrits ci-dessous.

Réaction photo-Fenton

Le procédé Fenton est un procédé simple qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène à partir d'ions ferreux Fe^{2+} en vue de générer des radicaux hydroxyles (Équation 1).



Ce procédé est souvent couplé aux rayons UV pour régénérer les ions catalyseurs Fe^{2+} consommés lors de la réaction. On parle dans ce cas de procédé photo-Fenton. La régénération procède en deux étapes conduisant à la réduction des ions Fe^{3+} . Les ions Fe^{2+} régénérés sont à nouveau disponibles pour réagir avec le peroxyde d'hydrogène et produire des radicaux hydroxyles supplémentaires (Équation 2 à Équation 4).



Le procédé photo-fenton a montré des résultats prometteurs pour la dégradation de pesticides tels que le pyriméthanol, un fongicide utilisé dans le traitement des semences et qui impacte fortement la santé cellulaire neuronale humaine (Coleman et al., 2012). Des équipes de chercheurs telles que Oller *et al.* et Navarro *et al.* ont montré des résultats de dégradation en des temps relativement courts sur le pyriméthanol aussi bien sous rayonnement UV que rayonnement solaire. Près de 90 % du polluant présent dans une solution de concentration initiale de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ est dégradé en quelques minutes sous rayonnement solaire et seulement 15 min sont nécessaires pour dégrader 70 % de ce pesticide sous rayonnement UV (Navarro et al., 2011; Oller et al., 2006).

Photolyse de l'ozone (ou ozonation)

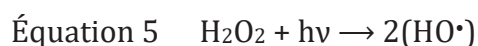
L'ozonation est actuellement la technique d'oxydation classique la plus utilisée dans le traitement de l'eau et permet une alternative au chlore. L'ozonation permet de décolorer les effluents et d'améliorer le goût et/ou l'odeur de l'eau grâce à son agent de désinfection efficace tout en évitant les effets secondaires toxiques (Malik et al., 2001). L'ozone est un oxydant puissant qui agit soit directement sous sa forme moléculaire (action directe) soit se décompose rapidement pour former des radicaux hydroxyles (action indirecte). L'action indirecte est moins sélective et peut conduire à une

minéralisation complète. Le procédé d'ozonation peut être couplé avec le rayonnement UV pour produire davantage de radicaux hydroxyles (Zaviska et al., 2009). Ces derniers, étant très réactifs, éliminent efficacement les polluants chimiques et microbiologiques tels que les pesticides et les colorants (Hsing et al., 2007; Ikehata and El-Din, 2006; Lafi and Al-Qodah, 2006; Wu et al., 2009).

A titre indicatif, le coût de ce procédé d'oxydation est généralement 9 fois plus faible qu'un traitement par chloration (Dore et al., 2013).

Photolyse du peroxyde d'hydrogène

Le procédé de photolyse du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 correspond en la dissociation homolytique de la liaison O-O de la molécule H_2O_2 par simple irradiation UV à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 300 nm. Cette dissociation (Équation 5) entraîne la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène (Buxton et al., 1988; Zaviska et al., 2009).



Les POAs sont des procédés d'autant plus intéressants qu'ils peuvent s'opérer dans des conditions ambiantes de température et de pression. Cependant, leur développement à l'échelle industrielle se heurte à des contraintes techniques, environnementales et économiques. De nos jours, seul le procédé d'ozonation est développé à l'échelle industrielle et constitue l'une des technologies les plus employées dans le traitement des eaux. Les autres procédés sont plutôt à l'étape du développement en laboratoire. L'un des POAs à l'étude et particulièrement prometteur, qui se distingue par sa simplicité de mise en œuvre, est la photocatalyse hétérogène car elle ne nécessite pas de réactifs chimiques tels que H_2O_2 .

1.1.4 Enjeux de la photocatalyse

Aujourd'hui les enjeux de la photocatalyse sont importants et particulièrement celui d'inscrire l'essor de cette technologie dans un développement durable (cf. Figure 3). Bien que la photocatalyse ait fait l'objet de nombreux travaux ces vingt dernières années, il reste encore beaucoup d'éléments à optimiser et contrôler pour appliquer ce procédé à plus grande échelle. Pour ne citer qu'un élément parmi tant d'autres, il y a le choix de la nature du matériau photocatalytique utilisé (également appelé photocatalyseur). Ce

dernier doit permettre non seulement d'améliorer les techniques de traitement des eaux mais son élaboration doit également être respectueuse de l'environnement. Cela implique un cahier des charges important : faible coût de production, procédé durable, faible impact sur l'environnement, etc. Développer le procédé de photocatalyse est d'autant plus intéressant qu'il est possible d'utiliser le rayonnement solaire comme source d'irradiation et donc de se dispenser de source consommatrice d'énergie (ex. : lampe UV).

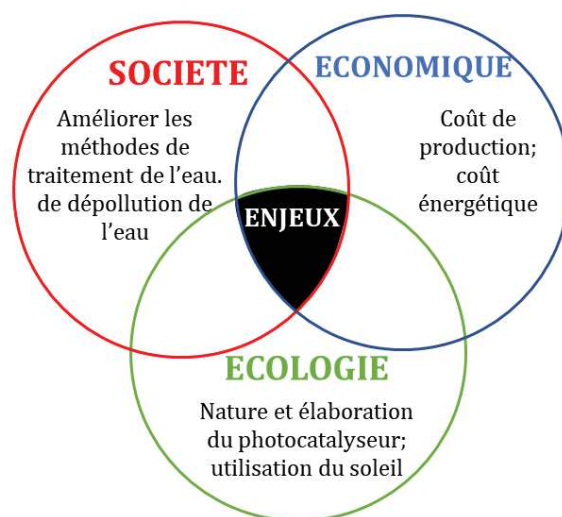


Figure 3 : Illustration des enjeux de la photocatalyse pour s'inscrire dans un développement durable

1.2 Mécanisme de la photocatalyse

Comme dit précédemment, la photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé photochimique, en d'autres termes il est dépendant d'une source d'irradiation pour activer sa réaction. La nature de cette source d'irradiation dépend du photocatalyseur utilisé et plus particulièrement de son énergie de gap. Un photocatalyseur dont le gap sera supérieur à 3,1 eV pourra être utilisé uniquement sous une source d'irradiation du domaine de l'ultraviolet tandis qu'un gap inférieur à cette même valeur aura un spectre d'application plus important qui s'étendra jusque dans le domaine du visible. Avant d'évoquer plus en détails les matériaux utilisés pour l'élaboration des photocatalyseurs et leurs propriétés spécifiques permettant une telle application, il est important de comprendre le principe du mécanisme de la photocatalyse. Une bonne compréhension du fonctionnement de ce procédé est primordiale pour cibler le choix du matériau photocatalyseur.

La dégradation d'une molécule organique par photocatalyse est une réaction composée de trois étapes majeures : la photoexcitation, la production de radicaux et enfin la dégradation de la molécule organique polluante. La photoexcitation du photocatalyseur

va permettre la formation de paires électron-trou au sein du matériau semiconducteur. Ces paires électron-trou migrent ensuite en surface du solide pour former les principaux réactifs oxydants : les radicaux hydroxyles HO•. Une fois ces radicaux HO• créés, ils vont soit réagir directement avec la molécule organique et l'oxyder, soit former des espèces oxydantes secondaires comme l'anion superoxyde O₂^{•-} qui réagiront également avec la molécule polluante pour la dégrader davantage. Ces étapes sont décrites plus en détails ci-dessous.

La Figure 4 est une illustration schématique du mécanisme de dégradation d'un polluant organique par un photocatalyseur semiconducteur dispersé dans un milieu aqueux.

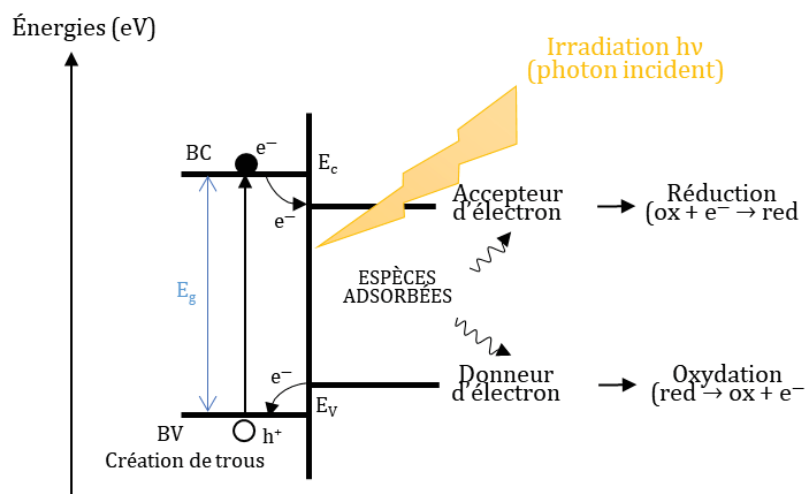


Figure 4 : Schéma des réactions redox amorcées par la photoexcitation d'un photocatalyseur semiconducteur

Etape 1 : Principe de la photoexcitation

Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, l'étape de la photoexcitation repose sur l'absorption par le photocatalyseur d'une radiation lumineuse. Le photocatalyseur est généralement un oxyde semiconducteur dont le diagramme de bandes fait apparaître trois bandes d'énergie principales : la bande de valence (BV) qui est la dernière bande totalement occupée par des électrons, la bande de conduction (BC) qui est la première bande non occupée par les électrons et la bande interdite (BI), qui sépare la BV de la BC, où les électrons ne peuvent séjourner, et dont la largeur est communément désignée par gap (E_g) selon la terminologie anglosaxonne. La photoexcitation a pour but de faire franchir la bande interdite aux électrons. Pour cela, il est nécessaire que l'énergie de la radiation lumineuse incidente soit supérieure ou égale au gap. Une fois cette énergie absorbée, des électrons de la BV se retrouvent dans un état excité et passent dans la BC

créant des lacunes électroniques (communément appelées « trous ») dans la BV (cf. Équation 6). Les électrons et trous photogénérés fonctionnent donc par couple, on les nomme « les paires électron-trou ».

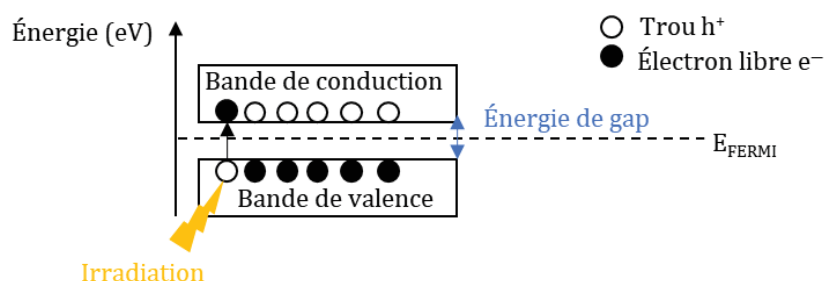
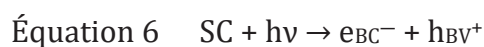


Figure 5 : Illustration du principe de formation d'une paire électron-trou

Étape 2 : Production de radicaux

Les paires électron-trou (e^-/h^+) ainsi générées migrent jusqu'à la surface du solide pour initier des réactions d'oxydo-réduction et rencontrer respectivement un accepteur (A) ou un donneur (D) d'électron adsorbé par le photocatalyseur (cf. Équation 7, Équation 8) (Malato et al., 2009). Les accepteurs/donneurs proviennent généralement des molécules d'eau présentes dans le milieu. Ce sont ces réactions redox qui vont permettre la création des radicaux oxydants (ROS).



La durée de vie de ces paires (e^-/h^+) est l'un des paramètres les plus importants pour juger de l'efficacité d'un photocatalyseur et dépend des propriétés de transport d'électrons du photocatalyseur. La recombinaison des paires (e^-/h^+) est un phénomène très rapide de l'ordre de quelques nanosecondes (Nosaka and Fox, 1988), elle peut être directe par relaxation des électrons photoexcités ou indirecte à cause des défauts de surface ou de volume du photocatalyseur (Haddou, 2010). Le phénomène de recombinaison des paires électron-trou (également appelé recombinaison de charges) est limitant pour la réaction de photocatalyse car il diminue fortement les réactions redox qui sont à l'origine de la dégradation des polluants. Plus la recombinaison de charges est rapide et moins le processus de photocatalyse est efficace (Pelaez et al., 2012).

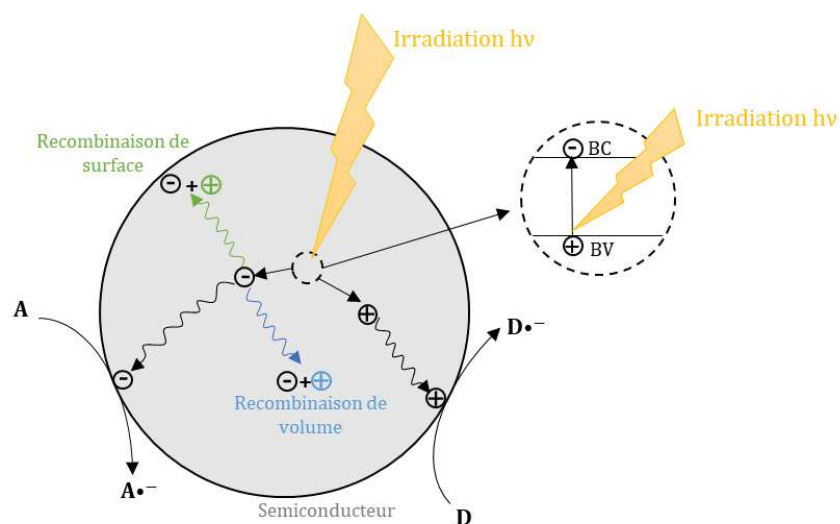
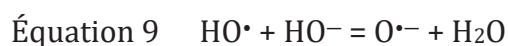


Figure 6 : Représentation schématique de la recombinaison des charges photogénérées

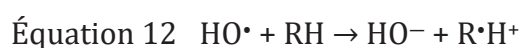
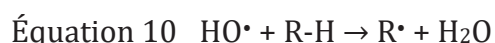
❖ *Les radicaux hydroxyles*

L'une des espèces radicalaires ayant une réactivité importante dans la dégradation de polluants organiques est le radical hydroxyle HO^\bullet qui est connu pour faire partie des oxydants les plus puissants et notamment en solution acide avec un potentiel redox de 2,73 EV (électrode normale à hydrogène). Dans ces conditions, c'est la forme acide de l'espèce qui prédomine, HO^\bullet , qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile (cf. Équation 9). Dans l'eau, le temps estimé de demi-vie des radicaux HO^\bullet est inférieur à 70 ns (Land and Ebert, 1967).



En milieu alcalin fort, ces radicaux existent sous leur forme basique conjuguée $\text{O}^{\bullet-}$ ($\text{pK}_a = 11,9$) mais réagissent plus lentement par attaque nucléophile (Buxton et al., 1988).

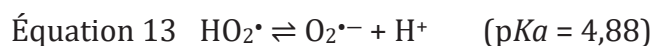
Trois principales réactions peuvent se produire entre HO^\bullet et les composés organiques : l'arrachement d'un atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H ou O-H (cf. Équation 10), l'addition électrophile sur des liaisons π ou des cycles aromatiques (cf. Équation 11) ou le transfert d'électrons, HO^\bullet étant l'accepteur d'électron (cf. Équation 12) (Buxton et al., 1988; von Sonntag et al., 1997).



❖ *Les radicaux oxyles et les anions superoxydes*

Les radicaux carbo-centrés $R\cdot$ libérés lors de l'oxydation d'un radical hydroxyles réagissent rapidement et de manière irréversible avec l'oxygène moléculaire dissous O_2 . La famille des radicaux oxyles $RO\cdot$ tels que les radicaux peroxydes $RO_2\cdot$, hydroperoxydes $HO_2\cdot$ ou l'anion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ sont ainsi formés et amorcent une séquence de réactions d'oxydation en chaîne qui rend possible la minéralisation complète de polluant contenant des hétéroatomes.

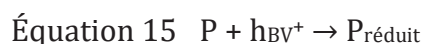
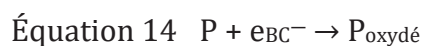
Les radicaux hydroperoxydes $HO_2\cdot$ et superoxydes $O_2^{\cdot-}$ constituent un couple acido-basique (cf. Équation 13). Ils sont formés, entre autres, lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau, de la décomposition de $RO_2\cdot$ ou encore par réaction de $HO\cdot$ avec le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .



Les radicaux peroxydes sont moins réactifs que $HO\cdot$ en raison de l'instabilité de l'anion superoxyde $O_2^{\cdot-}$. Cependant, grâce à un pouvoir réducteur suffisamment fort ($E^\circ_{(O_2/O_2^{\cdot-})} = -0,16 \text{ EV}$), la réduction de polluants récalcitrants comme les quinones est rendue possible (Valentine, 1981).

Etape 3 : Dégradation de la molécule organique polluante

La dégradation de la molécule organique polluante (P) peut se faire d'après trois processus. Le premier est une réaction d'oxydo-réduction directe avec les paires (e^-/h^+) photogénérées en surface du catalyseur (cf. Équation 14 et Équation 15). Ceci a l'avantage d'être une réaction rapide mais dépend fortement du potentiel redox de la molécule et des énergies de bandes du semiconducteur.



Le second est une oxydation de la molécule organique par les espèces oxydantes créées. En règle générale ce sont les $HO\cdot$ qui vont jouer le rôle principal de dégradation et plus il y aura d'espèces oxydantes secondaires créées plus la cinétique de dégradation sera rapide (cf. Équation 16). A noter que les vitesses de réactions entre les radicaux $HO\cdot$ et les composés organiques sont extrêmement élevées. D'après la littérature, elles seraient généralement comprises entre 10^6 et $10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Farhataziz and Ross, 1977).



Enfin, le troisième processus est une photolyse de la molécule organique sous l'effet de la radiation lumineuse (cf. Équation 17). Cependant, ce phénomène est très faible voire inexistant dans le cas des polluants persistants d'où l'intérêt de développer de nouvelles technologies utilisant un catalyseur.



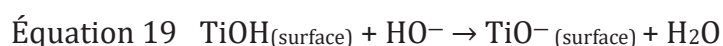
1.3 Paramètres d'influence de l'efficacité photocatalytique

La photocatalyse est une réaction de synergie entre trois principaux acteurs : la source d'irradiation, le photocatalyseur et la molécule organique polluante. De ce fait, de nombreux facteurs peuvent influencer l'efficacité photocatalytique d'un système. Les plus importants sont listés et expliqués ci-dessous.

❖ *Effet du pH*

Le pH est un paramètre pouvant avoir un impact significatif sur le rendement de dégradation par photocatalyse car il peut impacter à la fois les propriétés de surface du photocatalyseur, la formation des espèces oxydantes secondaires et les propriétés de la molécule à dégrader.

La charge en surface du photocatalyseur dépend du pH de la solution dans laquelle il est dispersé. Dans la littérature, il a été démontré que le pH pouvait avoir un effet sur les propriétés de charge en surface des photocatalyseurs (Fox and Dulay, 1993). Par exemple et pour le comprendre, il faut se référer au point de charge nul (PCN) du matériau catalytique. Pour TiO_2 , le point de charge nul est $pH_{PCN} = 6,8$ (Alaton et al., 2002). Ainsi à $pH < 6,8$, la surface du catalyseur sera chargée positivement (cf. Équation 18) et inversement à $pH > 6,8$ (cf. Équation 19) (Behnajady et al., 2006; Kansal et al., 2008). En d'autres termes, à pH plus faible que pH_{PCN} la surface du photocatalyseur sera chargée positivement et le solide sera attracteur d'anion/répulsif de cation.



De plus, la charge en surface joue un rôle sur la dispersion de particules du photocatalyseur (Fox and Dulay, 1993; Neppolian et al., 2002; Tang and Chen, 1996). Dans des conditions où les particules formeraient des agrégats cela diminuerait la surface de

réaction et réduirait le rendement de dégradation (Fernández-Ibáñez et al., 2003; Malato et al., 2009). La photocatalyse étant une réaction de surface, il est donc préférable de se trouver dans des conditions d'attraction molécule/surface du solide et d'une bonne dispersion du photocatalyseur.

❖ ***Effet de la force d'adsorption du polluant***

En photocatalyse hétérogène, la compétition entre l'adsorption des molécules d'eau et celle des molécules ciblées joue un rôle important dans le mécanisme de dégradation (Raillard et al., 2004; Wiszniowski et al., 2002). Cette compétition résulte du fait que les espèces actives photogénérées ne peuvent pas migrer loin de leur centre de formation ce qui entraîne une dégradation très lente voire nulle à quelques nanomètres de la surface des particules catalytiques. C'est pourquoi il est recommandé de toujours favoriser les interactions électrostatiques entre la molécule à dégrader et les radicaux HO•. Par ailleurs, une forte adsorption du polluant par le photocatalyseur peut entraîner la formation de multicouche à sa surface (Bizani et al., 2006) et limiter les interactions du matériau avec la source d'irradiation, les molécules d'eau et les molécules à dégrader. Une forte adsorption a donc de grande chance de se traduire en une pauvre dégradation.

❖ ***Effet de la concentration initiale du polluant***

Une concentration initiale du polluant trop élevée peut affecter le taux de dégradation en empêchant la formation des espèces actives telles que HO• car le contact entre la surface du catalyseur et les molécules d'eau sera limité par une présence trop importante des molécules polluantes (Wang et al., 2007; Zhu et al., 2012).

❖ ***Effet de la quantité de photocatalyseur chargée***

Dans l'objectif d'éviter un usage excessif de catalyseur, il est nécessaire de calculer la dose optimale à intégrer dans le milieu réactionnel pour une dégradation efficace. Il est évident que la quantité dépend de nombreux facteurs opératoires tels que le type de réacteur, le volume de substance polluante à dégrader, l'intensité lumineuse, etc. C'est pourquoi, par praticité, nous parlerons plutôt de ratio entre la masse de photocatalyseur chargée et le volume dans lequel il est intégré. A faible valeur, plus ce ratio est élevé et plus l'efficacité de dégradation est grande. Cependant, il comporte un seuil limite pour lequel, une fois dépassé, le système stagnera ou perdra en efficacité. Ce phénomène peut s'expliquer par trois possibilités :

- (i) Lorsque toutes les molécules polluantes sont adsorbées par le photocatalyseur, en ajouter davantage n'aura aucun effet sur l'efficacité de dégradation car aucun site d'adsorption ne serait disponible (Ajmal et al., 2014)
- (ii) Un excès de particules photocatalytiques peut augmenter l'opacité de la suspension et retarder la diffusion des photons. Ainsi il n'y aura qu'une petite quantité de particules (uniquement celles en surface dans le cas d'une source d'irradiation placée au-dessus du réacteur) qui pourront photogénérer des radicaux hydroxyles et intervenir dans la dégradation du polluant (Matthews, 1987; Saquib et al., 2008)
- (iii) La présence d'une quantité importante de photocatalyseur augmente les interactions particules-particules créant ainsi des collisions entre elles pouvant entraîner des désactivations de surface ce qui réduit les espèces disponibles pour la dégradation du polluant (Lung-Chyuan and Tse-Chuan, 1993; Neppolian et al., 2002)

Les matériaux les plus utilisés comme photocatalyseur sont des oxydes semiconducteurs dont les propriétés sont expliquées dans la partie suivante.

2 Matériaux semiconducteurs pour la photocatalyse

La conduction d'un matériau est généralement conditionnée par sa composition chimique et par l'arrangement de ses atomes. Si la grande majorité des matériaux semiconducteurs sont des cristaux solides, il existe également des semiconducteurs amorphes (les verres) ou à l'état liquide (les composés à base de tellure et de sélénium). Dans cette partie, l'état de l'art sera centré sur les propriétés d'un semiconducteur solide cristallisé.

2.1 Défauts dans un semiconducteur

Dans un cas idéal, le semiconducteur (SC) est constitué de cristaux ayant une structure périodique tridimensionnelle constituant un réseau d'atomes parfait. Cependant, dû au trop grand nombre d'atomes dans un réseau, les matériaux cristallisés contiennent des impuretés ou des défauts de cristallinité qui influencent leurs propriétés structurales, optiques et électroniques. Ces imperfections qui sont créées au cours de l'élaboration du semiconducteur sont classées suivant leur dimensionnalité d'un point de vue cristallographique (cf. Figure 7).

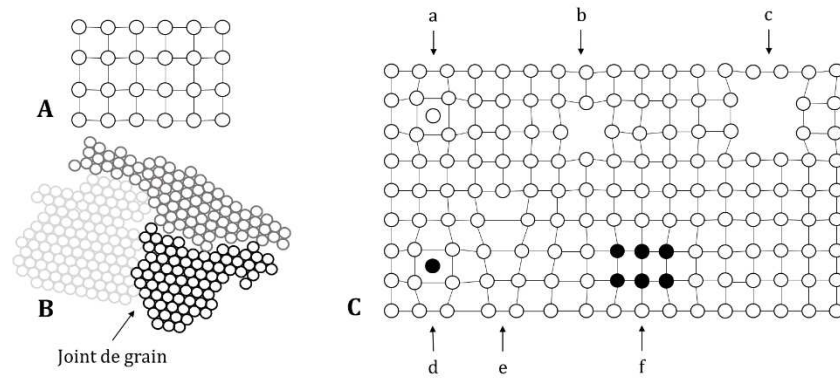


Figure 7: A : Cristal parfait. B : Défauts plans dans le matériau. C : Défauts ponctuels/linéaires : (a) atome interstitiel, (b) lacune, (c) cavité, (d) impureté interstitielle, (e) dislocation et (f) précipité d'impuretés

❖ *Défauts ponctuels (0D)*

La taille géométrique des défauts ponctuels est comparable à celle des atomes du réseau. On distingue deux types de défauts sans dimension : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques. Les défauts intrinsèques sont des défauts de structure du réseau cristallin qui se forment lors de la synthèse du matériau. Ils peuvent être liés soit à l'absence d'un atome à un nœud qui devrait être occupé (lacune) soit à la présence d'un atome supplémentaire inséré dans un espace vide entre les atomes du réseau (interstice). Les défauts extrinsèques sont des impuretés créées par des atomes étrangers incorporés au réseau soit de façon involontaire (par contamination) soit de façon volontaire (par dopage). Les impuretés peuvent être substitutionnelles si elles prennent la place d'autres atomes du réseau ou interstitielles si elles s'insèrent dans les espaces vides entre atomes.

❖ *Défauts linéaires (1D)*

Les défauts à une dimension sont un ensemble de défauts constituant une ligne dans le réseau cristallin appelée dislocation. Une dislocation est formée par la suppression d'une partie d'un plan atomique ou par insertion d'une partie de ce plan.

❖ *Défauts plans (2D)*

Les défauts à deux dimensions correspondent à des surfaces dans le réseau cristallin qui délimitent le contact entre deux et plusieurs domaines d'orientation différentes dans le cristal : joints de grain, macles.

❖ *Défauts de volume (3D)*

Les défauts à trois dimensions sont des défauts volumiques formés dans le matériau par accumulation de lacunes créant des cavités, ou des précipités.

2.2 Structure de bande d'un semiconducteur

Les semiconducteurs sont des matériaux solides qui se démarquent des matériaux isolants et conducteurs grâce à leur capacité de pouvoir moduler leurs propriétés optiques et électriques. De ce fait, les SCs sont utilisés dans de nombreux secteurs tels que dans le secteur sportif avec les nouveaux textiles techniques, le domaine de l'électronique avec les écrans plats et les bibliothèques électroniques de poche ou encore dans le domaine des énergies avec les cellules photovoltaïques nouvelle génération. La différence majeure entre ces trois grandes familles de matériaux solides est fonction de la largeur et de la position de leur bande interdite.

Comme l'illustre la Figure 8, les électrons dans un cristal se regroupent dans des intervalles d'énergie appelés bandes permises, séparées les unes des autres par des intervalles d'énergie inoccupés appelés **bandes interdites**. Les deux bandes permises les plus importantes sont la **bande de conduction** (BC) et la **bande de valence** (BV). Elles sont séparées par une bande interdite dont la largeur, appelée gap, définit le comportement électrique du matériau (isolant, métal (conducteur) ou semiconducteur). Par ordre d'énergie croissant, la BC est la première bande d'énergie inoccupée. Si des électrons y accèdent (excitation thermique ou photonique), l'existence de nombreux niveaux d'énergie inoccupés dans cette bande permettra aux électrons qui s'y trouvent de se déplacer lorsqu'un champ électrique sera appliqué au cristal. A l'inverse, la BV est la dernière bande d'énergie occupée. Si cette bande est pleine, comme pour les isolants et les SCs, les électrons sont dans l'incapacité de s'y déplacer, même si le cristal est soumis à un champ électrique, par manque de niveaux d'énergie libres pouvant les accueillir.

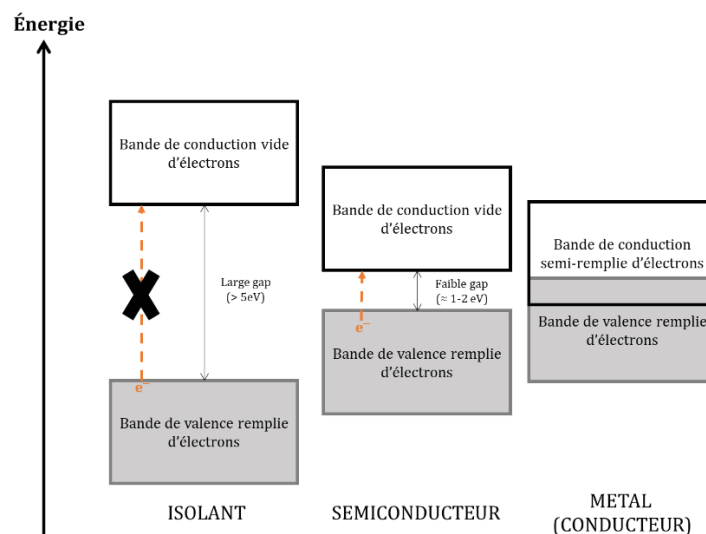


Figure 8 : Schéma simplifié des bandes d'énergies d'un matériau isolant, conducteur et semiconducteur

Dans un métal, la conductivité électrique est élevée car il y a absence de bande interdite. La bande de conduction et la bande de valence se chevauchent permettant aux électrons de se déplacer librement entre les bandes permises sous l'effet d'un champ électrique. Dans un isolant, la conductivité électrique est très faible voire nulle à cause d'un large gap qui empêche les électrons de la bande de valence de rejoindre la bande permise vide (BC). Un matériau isolant est donc incapable de produire une conductivité électrique car aucun déplacement d'électrons n'est possible. Dans le cas d'un semiconducteur, la conductivité est modulable en raison d'un gap faible à moyen (1 à 4 eV). Aux basses températures, les électrons sont confinés dans la BV et le SC se comporte comme un isolant. Lorsque la température augmente ou qu'un apport énergétique (thermique ou optique) lui est fourni, un certain nombre d'électrons de la BV acquièrent une énergie suffisante pour s'élever dans la BC. Ces électrons deviennent libres de se déplacer et créent une petite conduction électrique.

Les énergies de la bande de conduction (E_{BC}) et de la bande de valence (E_{BV}) sont liées d'après les équations suivantes où χ est l'électronégativité de Mulliken d'un matériau et E^e correspond à l'énergie d'un électron libre (4,5 eV) à l'échelle de l'hydrogène (Ke et al., 2018; Trasatti, 1986):

$$\text{Équation 20 } E_{BC} = \chi - E^e - 0,5E_g$$

$$\text{Équation 21 } E_g = E_{BV} - E_{BC}$$

$$\text{Équation 22 } E_{BV} = \chi - E^e + 0,5E_g$$

2.3 Cas du trioxyde de tungstène WO_3

Dans les dernières décennies, TiO_2 a été l'un des matériaux les plus étudiés pour la photocatalyse (Fujishima et al., 2008, 2000). Cependant, son large gap compris entre 3,0 et 3,2 eV le contraint à une utilisation uniquement sous lumière UV ce qui ne correspond qu'à 3-5 % du spectre solaire (Zhao and Miyauchi, 2008). Ceci limite donc son développement vers les technologies n'utilisant pas de lampes UV et notamment la purification de l'eau en extérieur qui utiliserait la lumière solaire comme source énergétique. De ce fait, de nombreux efforts ont été réalisés pour améliorer les propriétés photosensibles de TiO_2 et permettre une utilisation sous lumière visible (Etacheri et al., 2015; Irie et al., 2003; Ohno et al., 2003; Sakthivel et al., 2004; Ullattil et al., 2018). En parallèle, de nombreuses recherches ont été menées pour trouver des alternatives basées sur l'utilisation d'autres matériaux ayant un gap inférieur à 3,0 eV permettant une

utilisation à des irradiations de longueurs d'ondes > 400 nm. A ce jour, divers matériaux photosensibles sous lumière visible sont rapportés dans la littérature tels que WO_3 (Desseigne et al., 2019), $SrWO_4$ (Dirany et al., 2020), $\alpha-Fe_2O_3$ (Mishra and Chun, 2015), CdS (Bao et al., 2008), $BiVO_4$ (Tokunaga et al., 2001), Bi_2WO_4 (Fu et al., 2005), Ag_3PO_4 (Yi et al., 2010), g- C_3N_4 (Wen et al., 2017). Parmi eux, le trioxyde de tungstène WO_3 a reçu un intérêt grandissant comme le montre la Figure 9 qui représente l'évolution des publications contenant les mots clés « tungsten oxide » et « photocata* » depuis les années 2000.

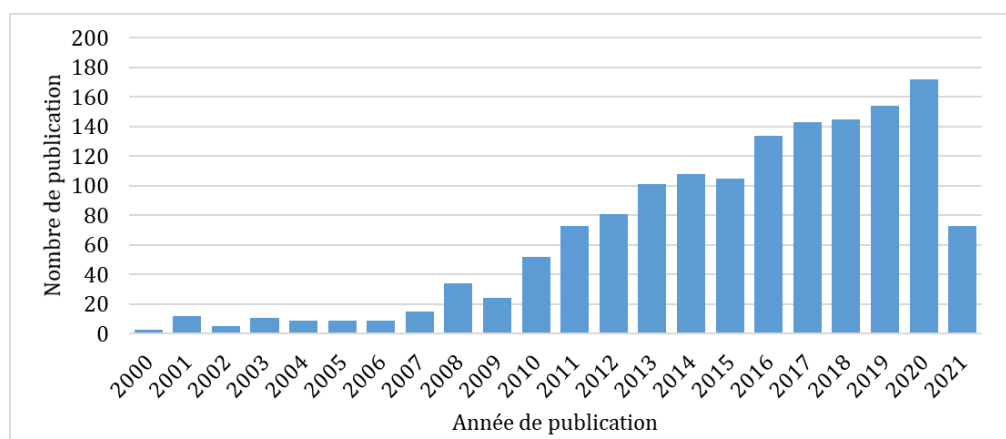


Figure 9 : Evolution du nombre de publication répertoriées dans Web of Science en utilisant les termes « tungsten oxide » et « photocata* » depuis le début du siècle (Source en date du 02 juin 2021)

Sa facilité de préparation, sa capacité à moduler sa stœchiométrie, son polymorphisme, son gap compris entre 2,4 et 2,8 eV permettant une utilisation d'environ 12 % du spectre solaire, sa forte capacité photocatalytique, sa haute stabilité chimique, sa non-toxicité et son abondance font de WO_3 un candidat prometteur pour l'amélioration du procédé de photocatalyse (Huang et al., 2015). De plus, les oxydes de tungstène WO_x possèdent une mobilité des porteurs de charges plus élevée ($10-12 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$) que TiO_2 ($0,3 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$) et une distance de diffusion des trous bien plus longue (150-500 nm) que d'autres matériaux alternatifs comme $\alpha-Fe_2O_3$ (2-4 nm). Ces deux caractéristiques sont essentielles pour le transfert et la séparation des porteurs de charge photogénérés (Kalanur et al., 2019a; Soltani et al., 2019). Cependant, les photocatalyseurs composés uniquement de WO_3 montrent une faible efficacité due à une rapide recombinaison des paires (e^-/h^+) qui provient en partie du faible niveau d'énergie de sa bande de conduction (0,3-0,7 eV). Cette énergie n'est pas suffisamment négative pour réduire l'oxygène ($O_2/O_2^{\cdot-} = -0,284 \text{ eV}$; $HO_2^{\cdot}/O_2 = -0,046 \text{ eV}$). Cette faible valeur de E_{BC} empêche également une consommation efficace des électrons photogénérés car ces derniers, après

création, s'accroissent et entraînent une augmentation de la recombinaison des paires (e^-/h^+) (Abe et al., 2008).

D'après la littérature, de nombreuses stratégies sont actuellement développées pour rendre plus performants les photocatalyseurs basés sur WO_3 , telles que :

- le contrôle de sa phase cristalline (Hernandez-Uresti et al., 2014; Kong et al., 2015; Li et al., 2017) et de ses lacunes d'oxygènes (Kalanur et al., 2019a; Li et al., 2015; X. Wang et al., 2017; Zhang et al., 2015)
- le contrôle de sa morphologie (Aslam et al., 2014; Liang et al., 2019; Z. Wang et al., 2017)
- le dopage soit l'ajout volontaire d'impuretés (Kalanur et al., 2019b; Tijani et al., 2019; Ying et al., 2019)
- le couplage avec d'autres matériaux (Fu et al., 2019; Shi et al., 2019; Tie et al., 2018; Zhang et al., 2017)
- l'hybridation par greffage de particules métalliques en surface du photocatalyseur semiconducteur ou par combinaison avec un autre semiconducteur à large gap tels que TiO_2 ou ZnO (DePuccio et al., 2015; Mai et al., 2019)

D'après les bases du mécanisme de photocatalyse, ces modifications peuvent entraîner une amélioration de l'efficacité photocatalytique sur plusieurs aspects : une extension du domaine d'absorption de la lumière, une amplification du transfert de charges photogénérées, une réduction de la recombinaison des paires (e^-/h^+), une intensification des sites réactifs en surface pour une optimisation de la création des radicaux oxydants ou une augmentation de la surface spécifique du photocatalyseur. Parmi ces différentes voies d'amélioration, l'élaboration de photocatalyseurs WO_3 nanostructurés est l'une des plus étudiées pour l'oxydation et les traitements de l'eau (Tahir et al., 2017).

Dans cette partie, nous aborderons tout d'abord les aspects fondamentaux d'un nanomatériau composé de trioxyde de tungstène (structure cristalline, propriétés électroniques et optiques) puis nous évoquerons plus en détails les différentes stratégies d'amélioration des photocatalyseurs à base de WO_3 .

2.3.1 Fondamentaux sur WO_3

❖ *Structures cristallines*

La structure idéale d'un cristal WO_3 peut être décrite comme une structure pérovskite ABO_3 en l'absence d'un cation A^+ , elle est composée d'un système à trois dimensions formé par des octaèdres WO_6 partageant leurs sommets. Dans cette structure idéale comme illustrée en Figure 10, les atomes W forment un réseau cubique simple dont les nœuds coïncident avec les centres des octaèdres constitués d'atomes d'oxygène (Woodward et al., 1997).

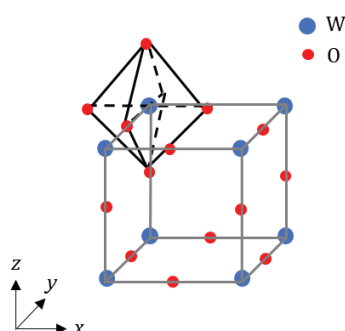


Figure 10 : Structure idéale cubique de type ReO_3 pour le trioxyde de tungstène

Cependant, cette structure idéale n'a jamais été observée expérimentalement en raison d'au moins cinq transitions de phases réversibles pour WO_3 qui varient en fonction de la température et des vitesses de chauffage/refroidissement au cours de l'élaboration (Corà et al., 1996; Diehl et al., 1978; Kehl et al., 1952). Ces phases sont tétragonale (t- ou α - WO_3) (Salje, 1977), orthorhombique (o- ou β - WO_3) (Vogt et al., 1999), monoclinique I (m- ou γ - WO_3) (Tanisaki, 1960), triclinique (tr- ou δ - WO_3) (Diehl et al., 1978), monoclinique II (ϵ - WO_3) (Woodward et al., 1997). Toutes ces phases sont similaires à une structure cubique de type ReO_3 mais sans une symétrie parfaite dû à une distorsion des polyèdres de coordination (Woodward et al., 1997). A température ambiante, les structures m- WO_3 , tr- WO_3 et hexagonale ont été rapportées comme étant les plus stables (Adhikari et al., 2017; Hayat et al., 2011; Yao et al., 2017; Zheng et al., 2011). La structure hexagonale résulte également d'une distorsion des octaèdres WO_6 dont le réarrangement s'accompagne de la formation de cercle dans les plans (\mathbf{a} , \mathbf{b}) de la maille ce qui entraîne la formation d'un large tunnel hexagonal ($\sim 5,6$ Å) selon l'axe \mathbf{c} (Gerand et al., 1979). La Figure 11 représente le caractère polymorphique de WO_3 en fonction de la variation de la température.

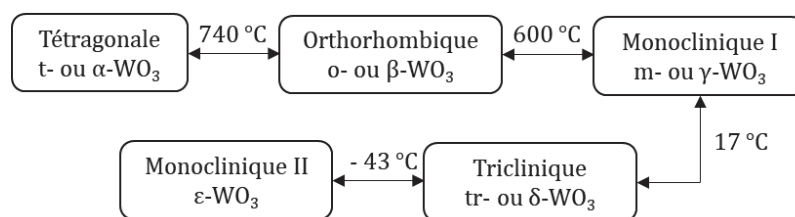


Figure 11 : Les différentes transitions de phase d'un matériau WO_3 en fonction de la variation de température

❖ Propriétés électroniques et optiques

WO_3 est un semiconducteur de type n à gap indirect dont l'énergie E_g est généralement située aux alentours de 2,4-2,8 eV (Woodward et al., 1997). Cette valeur de gap correspond à une gamme d'absorption de longueurs d'ondes comprises entre 517 et 443 nm ce qui correspond à une partie du domaine spectrale du visible. Dans le cas de WO_3 et d'après les équations mettant en relation les différentes positions de bandes d'un semiconducteur où l'électronégativité de Mulliken $\chi(WO_3)$ est 6,59 eV (Ke et al., 2018) (cf. partie 2.2), E_{BC} est située entre (+0,89)-(+0,69) eV et, par conséquent, E_{BV} est située entre (+3,29)-(+3,49) eV (Luo et al., 2015). Ceci implique que les trous photogénérés dans la BV de WO_3 ont un pouvoir oxydant largement suffisant pour permettre la décomposition de molécules d'eau ($E(O_2/H_2O) = +1,23$ eV) et de la plupart des composés organiques. A cette position, les trous de la BV peuvent également réagir avec l'eau et les ions hydroxydes de surface HO^- pour former des radicaux hydroxydes HO^\bullet ($E(HO^\bullet/H_2O) = +2,72$ V/ENH ; $E(HO^\bullet/HO^-) = +1,99$ V/ENH) (Luo et al., 2015). Cependant, l'inconvénient principal de WO_3 pour la photocatalyse est la position de sa BC qui n'est pas assez négative pour permettre aux électrons photogénérés de réduire H^+ en H_2 ($E(H^+/H_2) = 0$ eV) et donc de produire des radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$ ($E(O_2/O_2^{\bullet-}) = -0,28$ V/ENH) (Chen et al., 2010).

La valeur E_g de WO_3 est fortement dépendante de la phase cristalline stabilisée et donc de la température. En général, la valeur de E_g décroît lorsque la température diminue et s'accompagne d'un déplacement du domaine d'absorption de WO_3 vers les fortes longueurs d'onde (*i.e.* le rouge) (Woodward et al., 1997). Le gap est également dépendant de la taille de la particule WO_3 . A l'échelle nanométrique, E_g peut considérablement augmenter avec la diminution de la taille de particules en raison de l'effet de confinement quantique (Gullapalli et al., 2010; Paik et al., 2018).

Généralement, les techniques d'élaboration des photocatalyseurs WO_3 comprennent deux étapes. Un produit hydraté $WO_3 \cdot H_2O$ est d'abord obtenu par

différentes voies de synthèse telles que la voie hydrothermale (Ke et al., 2018) ou la voie sol-gel (Dirany et al., 2016) puis traité thermiquement (jusqu' à 500 °C) pour obtenir les échantillons de WO₃ cristallisés.

2.3.2 Stratégies d'amélioration de WO₃ pour la photocatalyse

Pour pallier le problème de position de E_{BC}(WO₃) et optimiser l'efficacité de WO₃ en tant que photocatalyseur sous rayonnement solaire, différentes stratégies sont étudiées dont certaines sont expliquées ci-dessous.

❖ *Contrôle de la phase cristalline et de la morphologie*

Des études ont montré que l'une des meilleures efficacités de WO₃ en photocatalyse était lorsqu'il est cristallisé dans une phase monoclinique (Hernandez-Uresti et al., 2014). Toutefois, il reste difficile de comparer et classer les performances des différentes phases de cet oxyde en raison de l'influence de nombreux facteurs sur l'efficacité photocatalytique d'un matériau (Ahmed et al., 2017; Hernandez-Sanchez et al., 2008). L'une des techniques pour mieux contrôler la phase est de former une jonction entre deux phases distinctes de WO₃. Cette jonction peut s'établir en appliquant des conditions intermédiaires au processus de synthèse initialement prévu pour obtenir une monophasé. A titre d'exemple, Li *et al.* ont récemment rapporté les conditions de préparation d'une jonction photocatalytique d'un composé σ -WO₃.0,33H₂O/h-WO₃ grâce à l'ajout de chlorure de sodium (NaCl) au cours de la méthode de synthèse hydrothermale (Li et al., 2017). En réalisant cette méthode sans ajout de NaCl, ils ont obtenu une phase pure de σ -WO₃.0,33H₂O tandis que l'ajout de 0,1 à 0,2 g de NaCl permet d'obtenir un mélange σ -WO₃.0,33H₂O/h-WO₃ dont le ratio massique σ/h diminue lorsque la quantité de NaCl augmente.

❖ *Contrôle de l'orientation cristalline de la face active*

Etant donné que la réaction de photocatalyse est une réaction de surface, les propriétés de la surface du photocatalyseur telles que l'énergie, la coordination atomique et la structure électronique influencent directement l'efficacité du matériau.

Plus l'énergie de surface d'un matériau est élevée et plus sa réactivité photocatalytique sera grande grâce à une forte capacité d'adsorption et de nombreux sites actifs. De ce point de vue, {002} est l'orientation des plans cristallographiques la plus active aussi bien pour la phase monoclinique (m-WO₃) que la phase orthorhombique

(o-WO₃). Les énergies de surface de ces deux phases suivent l'ordre suivant : {002} (1,56 J.m⁻²) > {020} (1,54 J.m⁻²) > {200} (1,43 J.m⁻²) et {002} (1,74 J.m⁻²) > {020} = {200} (1,69 J.m⁻²), respectivement (Zhang et al., 2012). Cela a été confirmé par de nombreuses mesures expérimentales dans lesquelles des matériaux m-WO₃ et o-WO₃ avec une orientation préférentielle {002} permettent une meilleure performance photocatalytique que les autres orientations (Guo et al., 2007; Liang et al., 2019; Wang et al., 2016; Zhang et al., 2015).

Les synthèses hydrothermales/solvothermales sont communément employées pour l'élaboration de matériaux avec un contrôle de l'orientation cristalline des faces de WO_x. De nombreux facteurs peuvent influencer la morphologie ultime du cristal. En contrôlant la nature du solvant, les impuretés et les solutions chimiques utilisées au cours de la méthode de synthèse, il est alors possible de contrôler la croissance du cristal dans des directions préférentielles. A titre d'exemple, Liang *et al.* ont synthétisé des nanofeuillets m-WO₃ dont plus de 90% des faces exposées sont orientées {002} grâce à l'utilisation d'un surfactant (le Pluronic P123) comme agent limitant (Liang et al., 2019). {002} ayant une plus forte énergie de surface, les groupes polaires du surfactant vont préférentiellement s'adsorber sur {002} ce qui inhibera la croissance de la particule en cette orientation. D'autres sels inorganiques à base d'anions tels que NO₃⁻, BF₄⁻, Cl⁻ et SO₄⁻ ont également été rapportés dans la littérature comme agents limitants permettant de contrôler l'orientation majoritaire de particules m-WO₃ et o-WO₃ (X. Wang et al., 2017; Xie et al., 2012; Zhang et al., 2012, 2015).

❖ *Contrôle de la morphologie*

La morphologie et plus particulièrement la forme et la taille sont des caractéristiques ayant une forte influence sur les performances d'un matériau en photocatalyse. De façon générale, une morphologie offrant une large surface spécifique, un grand nombre de sites actifs et des caractéristiques de microporosité sont à privilégier. La littérature regorge de multiples morphologies de WO₃ qui peuvent être classées en fonction de leur dimensionnalité (cf. Figure 12) :

- 0D : nanoparticules sphériques et pseudosphériques (Shukla et al., 2016; Tanaka et al., 2010; Watanabe et al., 2013)
- 1D : nanobâtonnets, nanotubes, nanofils, nanofibres (Chen et al., 2015; Lou et al., 2015; Ofori et al., 2015; Sui et al., 2011; Zhang et al., 2016; Zhao and Miyauchi, 2008)

- 2D : nanoplaquettes, nanofeuillets (Ullattil et al., 2018; Zhang et al., 2014)
- 3D : structures poreuses, interporeuses, structures cœur-coquille, les structures hiérarchiques assemblées par blocs (A. Capeli et al., 2020; Chen et al., 2017; Nandiyanto et al., 2013; Villa et al., 2015; Yao et al., 2016; Yu et al., 2008; Yu and Qi, 2009)

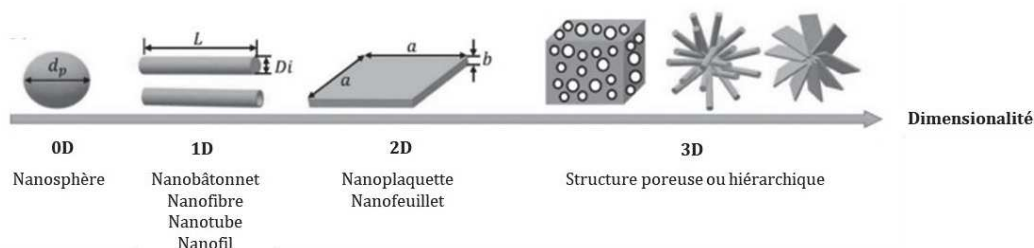


Figure 12 : Les différentes morphologies de WO_3 classées selon leur dimensionnalité

❖ *Dopage*

Une autre stratégie pour améliorer les propriétés de WO_3 est d'intégrer un élément dopant dans sa structure. L'incorporation d'un élément étranger (souvent un ion) dans la structure de WO_x résulte en un changement de structure du cristal, de sa morphologie et de sa structure électronique. L'élément dopant peut s'incorporer de deux façons : soit en intégrant la maille par substitution d'un atome W ou O, soit en s'intercalant dans un interstice d'un octaèdre WO_6 . Généralement, un élément dopant possédant un rayon inférieur ou égal à celui de l'atome hôte est plus simple à intégrer. Par exemple, ces derniers peuvent être Mo^{5+} , Ti^{4+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} (Kalanur et al., 2017, 2017; Kalanur and Seo, 2018; Mehmood et al., 2017; Song et al., 2015; Xu et al., 2017; Zhang et al., 2018).

❖ *Couplage avec d'autres semiconducteurs*

Tout comme la méthode de créer un mélange avec deux phases cristallines distinctes, le couplage de WO_x avec d'autres semiconducteurs permet une modulation du diagramme d'énergie du produit composite. Cela représente une voie efficace d'amélioration du transfert/séparation des charges permettant une optimisation de la photocatalyse. Cette stratégie est l'une des plus utilisées actuellement et l'on retrouve de nombreuses compositions dans la littérature. Pour en citer quelques-unes, il y a WO_x/TiO_2 (Khan et al., 2018; Lara et al., 2019), $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Memar et al., 2015), WO_3/ZnO (Lei et al., 2019), WO_3/CdS (Zhang et al., 2019), $\text{WO}_x/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Huang et al., 2017), *etc.*

❖ Couplage particules de métal noble/ WO_3

Au cours des vingt dernières années, un grand intérêt s'est concentré sur le développement de photocatalyseurs en couplant WO_x et un métal noble tel que Pt (Kim et al., 2010), Au (Choi et al., 2010) et Ag (Chen et al., 2019). Cette stratégie est prometteuse pour pallier l'inconvénient lié à l'énergie trop élevée de la BC du SC qui rend impossible la réaction redox pour réduire l'oxygène (Abe et al., 2008). En 2008, Abe *et al.* ont chargé des nanoparticules de platine Pt (Pt) en surface de WO_3 et leurs résultats ont démontré que ce composé hybride est capable de réduire O_2 à travers une réduction multi-électron ($O_2 + 2H^+ = H_2O_2$; +0,682 V/ENH) (Yao et al., 2016). Dans ce procédé, Pt fonctionne comme un puit d'électrons pour recueillir les électrons photogénérés dans WO_3 et devient co-catalyseur de la réaction de réduction de O_2 pour produire des molécules H_2O_2 . D'autre part, les études menées par Kim *et al.* ont révélé qu'en surface de Pt/ WO_3 , la décomposition de H_2O_2 produit à partir de O_2 amenait à la formation de radicaux hydroxyles HO^\bullet , qui, rappelons-le, sont une espèce ayant un rôle majeur dans la dégradation de polluants organiques par photocatalyse (Kim et al., 2010). Une amélioration similaire a également été observée pour un composé hybride Au/ WO_3 (DePuccio et al., 2015) et Ag/ WO_3 (Choi et al., 2010).

La Figure 13 illustre le mécanisme typique de transfert et de séparation des paires (e^-/h^+) pour un composé hybride composé de nanoparticule plasmoniques (NPP) et de trioxyde de tungstène (WO_3). L'amélioration de l'efficacité photocatalytique par couplage de WO_3 avec une particule de métal noble provient de la résonance plasmon localisé de surface (LSPR) de cette dernière. Les détails de cette caractéristique seront évoqués dans la partie suivante.

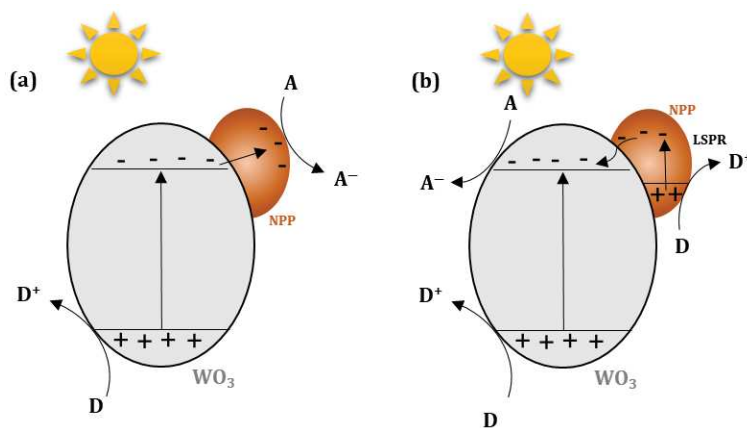


Figure 13 : Illustration schématique du processus de transfert et de séparation des paires (e^-/h^+) dans le cas d'un matériau hybride métal noble – semiconducteur (a) cas où NPP joue le rôle de co-catalyseur et (b) amélioration du transfert de charge par effet LSPR

De manière générale, l'effet de résonnance plasmonique d'un métal noble varie en fonction de la taille, de la morphologie et de la proximité des nanoparticules plasmoniques (NPPs) entre elles. En chargeant des NPPs de taille ≤ 10 nm, dont la résonnance plasmon correspond au domaine du visible et du proche infrarouge (Au, Ag), cela permet d'amplifier les réactions sous lumière solaire d'un matériau NPP/WO₃. Une distribution uniforme des NPPs en surface de WO₃ est d'autant plus recherchée qu'une quantité excessive peut entraîner une agglomération des NPPs et détériorer les performances du photocatalyseur (Ding et al., 2017). La quantité d'ajout de NPP optimale dépend de nombreux facteurs et peut varier en fonction de la morphologie et des propriétés de surface du support WO₃. Les méthodes les plus populaires pour déposer des NPPs en surface de WO_x sont réalisées par l'ajout d'une solution aqueuse contenant les ions métalliques nobles (AgNO₃ (Zhu et al., 2016), H₂PtCl₆ (Widiyandari et al., 2012) et HAuCl₄ (DePuccio et al., 2015)) qui seront ensuite réduits par diverses méthodes.

Dans le cadre de ce sujet de recherche, nous nous sommes intéressés à l'amélioration des performances d'un photocatalyseur WO₃ nanostructuré par couplage avec des nanoparticules d'or pour former un composé hybride Au/WO₃.

3 Photocatalyseurs plasmoniques

Une nouvelle thématique en pleine émergence dans le domaine de la photocatalyse est le couplage d'un semiconducteur (SC) avec des nanoparticules plasmoniques (NPPs). Cette combinaison apporte de nouvelles propriétés au photocatalyseur dont spécifiquement une meilleure photosensibilité dans le visible et une augmentation de l'excitation des électrons grâce à la résonnance plasmon (Awazu et al., 2008; Yu et al., 2009). De plus, comme il sera vu au paragraphe 3.3, selon les combinaisons métal/SC, une barrière dite de « Schottky » ou un contact Ohmique sont formés au contact de la NPP et du SC (Memming, 2015; Nozik and Memming, 1996; Takai and Kamat, 2011; Tian and Tatsuma, 2005) qui permettent d'améliorer la séparation et la durée de vie des paires (e⁻/h⁺) (Ingram and Linic, 2011; Takai and Kamat, 2011; Thomann et al., 2011; Tian and Tatsuma, 2005).

Afin de pouvoir discuter des effets plasmoniques et de leur influence sur la photocatalyse, il est primordial d'introduire le phénomène de résonnance plasmon localisé. Par la suite, nous évoquerons les réactions chimiques induites et l'influence des NPPs au contact d'un SC particulièrement sur la modification du diagramme d'énergie du

photocatalyseur. Enfin, nous parlerons des effets physiques pouvant être impliqués dans le mécanisme photocatalytique en présence de NPPs sous lumière visible.

3.1 Propriétés optiques d'une nanoparticule plasmonique

3.1.1 Résonance plasmonique localisée de surface

Lorsqu'une nanoparticule de métal noble est excitée par une onde électromagnétique, elle absorbe une partie de la lumière incidente ce qui entraîne un phénomène d'oscillation collective des électrons libres du métal. Ceci est largement exploité par les chercheurs pour catalyser des réactions chimiques grâce au plasmon de surface.

Gustave Mie a montré en 1908 que les propriétés optiques des NPPs dépendent fortement de leur nature, de leur taille et de leur forme. Le phénomène d'oscillation des électrons dans la particule métallique peut être expliquée par résolution des équations électrodynamiques de Maxwell (Bohren and Huffman, 2008). Dans le cas d'une particule sphérique soumise à un champ électrique externe et uniforme E , le nuage d'électrons chargés négativement se déplace dans le sens contraire du champ et crée une polarisation du milieu. Ainsi, lorsque le nuage électronique est déplacé par rapport aux noyaux mais est soumis à une force de rappel de la part de ceux-ci cela se traduit par une oscillation collective des électrons à une fréquence propre. Lorsque la fréquence du rayonnement incident coïncide avec cette fréquence propre d'oscillation des électrons du métal, il se produit un phénomène de résonance désigné par résonance plasmonique de particules dipolaires. Dans le cas d'une très petite particule sphérique (beaucoup plus petite que la longueur d'onde), celle-ci peut être considérée comme un dipôle lorsqu'elle est soumise à un champ électromagnétique (Zijlstra and Orrit, 2011). La Figure 14 illustre ce phénomène.

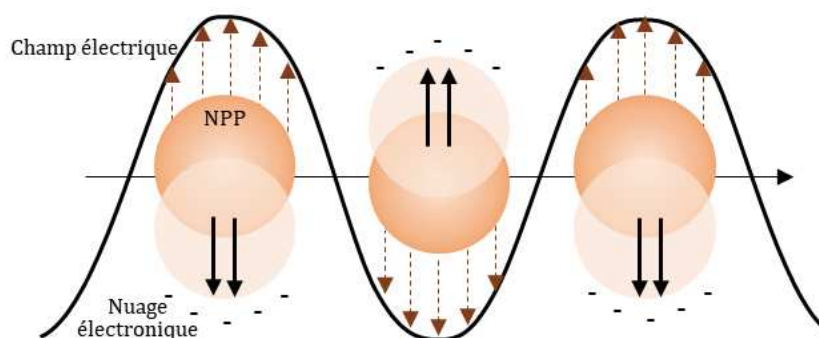


Figure 14 : Oscillation des électrons de surface d'une NPP sphérique soumise à un champ électromagnétique

3.1.2 Effet de la taille et de la dispersion des NPPs

La somme de l'efficacité d'absorption (σ_{abs}) et de diffusion d'énergie (σ_{diff}) est caractérisée par σ_{exc} et est quantifiée par l'efficacité photothermique μ qui dépend de la taille et de la forme des NPPs. μ est définie par l'Équation 23 avec $\sigma_{\text{exc}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{diff}}$

Équation 23
$$\mu = \frac{\sigma_{\text{abs}}}{\sigma_{\text{exc}}}$$

Pour une nanoparticule de diamètre inférieur à 90 nm, le phénomène d'absorption sera prédominant, tandis que la diffusion des photons incidents prévaudra pour un diamètre supérieur. (Baffou and Quidant, 2013; Kreibig and Vollmer, 2013).

La position et la largeur de la bande de résonance varie en fonction de la taille et de la dispersion en taille des NPPs. Plus la taille des nanoparticules diminue et plus le plasmon sera déplacé vers le bleu, et inversement. En effet, lorsque la taille des nanoparticules augmente, l'approximation d'un champ électrique incident pouvant être considéré uniforme en tout point de la particule n'est plus vérifiée. Cette répartition inhomogène de champ se traduit par une atténuation de l'oscillation collective des électrons qui entraîne un élargissement de la résonance et un décalage vers le rouge (Tian et al., 2014; Yamaguchi et al., 1974).

3.1.3 Effet de la géométrie des NPPs

Le mode d'oscillation des électrons de surface varie également en fonction de la morphologie de la nanoparticule. Dans le cas d'une particule sphérique, il y a un seul mode de résonance dipolaire et par conséquent une seule fréquence associée. Dans le cas d'une particule de forme allongée type elliptique, il existe deux modes de résonance dipolaire donc le spectre plasmon est composé de deux résonances : une aux fréquences longitudinales et l'autre aux fréquences transversales. De plus, une déviation de la forme sphérique à une forme allongée entraîne un décalage vers les grandes longueurs d'ondes (*i.e.* le rouge) (Zijlstra and Orrit, 2011).

3.2 Réactions chimiques induites par LSPR

L'intérêt pour les réactions chimiques assistées par résonance plasmon localisé de surface a considérablement augmenté au cours de ces dernières années. On les retrouve par exemple dans des réactions de décomposition de l'eau (Tanaka et al., 2013b), d'oxydation des alcools (Kitano et al., 2014) ou encore d'oxydation de CO et NH₃ (Christopher et al., 2011). Elles peuvent être induites par différentes voies telles que la

voie photothermique, la voie électronique et la voie photochimique dont les principes sont expliqués ci-après (Baffou and Quidant, 2014; Linic et al., 2015; Wang et al., 2013).

3.2.1 Réactions par voie photothermique

Les réactions induites par voie photothermique utilisent la chaleur des NPPs excitées pour activer localement le mécanisme réactionnel. Cette utilisation permet également de catalyser à température ambiante des réactions qui nécessitent normalement une source de chaleur macroscopique pour être initiées (cf. Figure 15). Un grand nombre d'études ont été centrées sur ce type de réaction en utilisant des nanoparticules d'or (AuNPs).

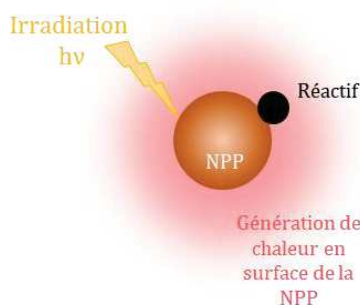


Figure 15 : Illustration de la réaction induite par activation thermique locale

Par exemple, Pineda *et al.* ont montré l'efficacité des AuNPs chargées en surface d'oxyde de silicium (SiO_2) pour la conversion du 4-benzoylmorpholine à partir de morpholine et de benzaldéhyde. Lorsque le matériau hybride Au@SiO_2 est irradié par une source laser émettant à une longueur d'onde de 532 nm, la réaction de conversion atteint 99% après seulement 3 heures d'irradiation tandis qu'en l'absence d'irradiation, le taux de conversion n'atteint que 30% (Pineda et al., 2013).

3.2.2 Réactions par voie électronique

Les réactions chimiques induites par voie électronique se basent sur le transfert d'électrons excités par effet plasmonique (également appelés « électrons chauds ») de la NPP à une molécule adsorbée (cf. Figure 16). Ce type de réaction est notamment utilisé dans la déchloronation du chlorobenzène (Tanaka et al., 2013a), la dissociation d'hydrogène (Mukherjee et al., 2013) et les réactions de réductions (Kominami et al., 2014). Dans le cas de la dissociation de dihydrogène H_2 , l'utilisation d'une NPP irradiée par une source visible et de puissance totale maximale de 250 mW permet la réaction de dissociation à température ambiante. A noter que H_2 possède une énergie d'activation de

436 KJ.mol⁻¹ (équivalent à 4,51 eV) ; une valeur trop élevée pour être accessible par un processus purement thermique.

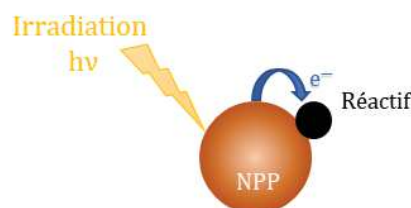


Figure 16 : Illustration d'une réaction chimique induite par transfert d'électrons chauds

3.2.3 Réactions par voie photochimique

Les réactions par voie photochimique consistent à concentrer la lumière à la surface de la NPP, cette lumière est ensuite absorbée par une molécule photosensible adjacente ce qui amorce une réaction photochimique locale (cf. Figure 17). Cela revient donc à utiliser la nanoparticule plasmonique comme nano-source de photons. En couplant la NPP à un autre matériau, cela permet d'introduire de nouvelles propriétés et de coupler le plasmon de surface à d'autres phénomènes. A titre d'exemple, Bachelot *et al.* ont montré la possibilité de fabriquer des nanoémetteurs bicolores par polymérisation à deux photons. En couplant le polymère et la nanoparticule d'or, il a été possible de polariser la NPP en deux orientations distinctes permettant une émission du matériau soit dans le rouge soit dans le vert. L'émission est d'autant plus importante grâce à son exaltation engendrée par la présence d'une NPP (Zhou et al., 2015).

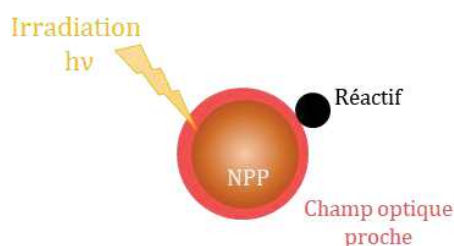


Figure 17 : Illustration d'une réaction chimique induite par voie photochimique

3.3 Influence des NPPs au contact du SC sur le diagramme d'énergie

On considère l'énergie potentielle d'un électron dans le vide (ou niveau de vide NV) au voisinage de différents matériaux ; ce NV reste inchangé pour tous les matériaux électriquement neutres. Le niveau de Fermi (E_F) du matériau se situe à un travail de sortie (e_ϕ) au-dessous du NV. On peut définir le travail de sortie d'un métal (e_{ϕ_m}) et d'un SC ($e_{\phi_{sc}}$) comme le minimum d'énergie à fournir pour en extraire un électron. Lors de la formation d'une hétérojonction métal/SC, une fois l'équilibre thermodynamique atteint, les niveaux

de Fermi des deux matériaux s'alignent. En conséquence les travaux de sortie évoluent suite à la redistribution des charges au voisinage des interfaces métal/SC.

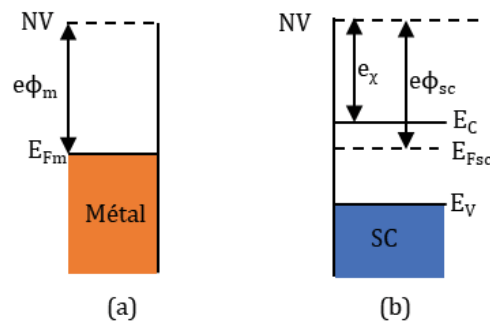


Figure 18 : Diagramme d'énergie (a) d'un métal noble et (b) d'un semiconducteur

La redistribution électronique après contact du métal noble avec le SC peut se présenter sous trois cas distincts en fonction des valeurs des travaux de sortie des deux constituants.

3.3.1 Cas 1 : travail de sortie du métal = travail de sortie du SC

La Figure 19 représente les diagrammes énergétiques d'un métal et d'un SC ayant un travail de sortie identique, avant et après contact. Le niveau de vide NV est le niveau de référence. Lorsqu'ils entrent en contact, le métal et le SC échangent de l'énergie et constituent un seul système thermodynamique. Les niveaux de Fermi des deux constituants s'alignent après distribution statistique d'électrons et le nouveau niveau de Fermi du système hybride est formé.

De plus, il se forme une différence de potentiel à l'interface que l'on nomme barrière de Schottky (E_b) et qui s'exprime par l'expression suivante où $e\chi$ est l'affinité électronique du SC (Qin et al., 2021):

$$\text{Équation 24 } E_b = e\phi_m - e\chi$$

$e\phi_m$ est défini comme l'énergie à fournir à un électron pour l'extraire du niveau de Fermi du métal et le placer dans le vide. Tout comme pour le métal, le travail de sortie $e\phi_{sc}$ est défini comme l'énergie à fournir à un électron pour l'extraire du niveau de Fermi du SC et le placer dans le vide. Cependant, bien que le travail de sortie d'un métal soit une caractéristique importante, il n'en est pas de même pour le SC en raison d'un niveau de Fermi trop fluctuant lors du dopage. C'est pourquoi on considère l'affinité électronique $e\chi$ du SC comme sa grandeur spécifique lors du calcul de E_b . Ce diagramme énergétique est valable aussi bien pour un SC de type n que de type p.

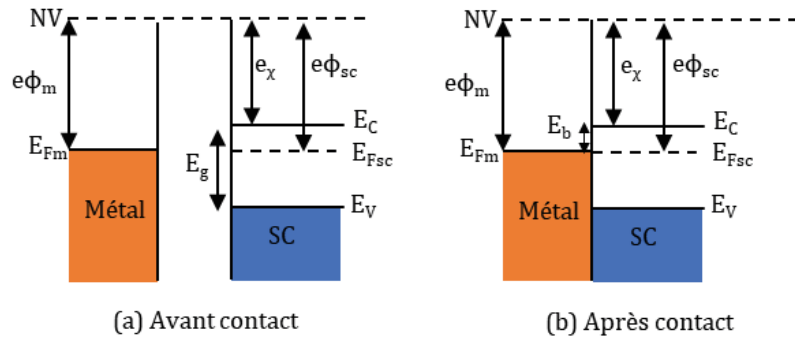


Figure 19 : Diagrammes d'énergie pour un système hybride métal - semiconducteur à l'équilibre thermodynamique dont le travail de sortie est équivalent entre les deux matériaux. Position des bandes d'énergie (a) avant contact et (b) après contact

3.3.2 Cas 2 : travail de sortie du métal > travail de sortie du SC

La Figure 20 représente la modification du diagramme énergétique du système hybride dans le cas où le travail de sortie du métal est supérieur au travail de sortie du SC.

Considérons tout d'abord le cas d'un SC de type n. Lorsque le métal et le SC sont mis en contact, les électrons passent du constituant ayant le travail de sortie le plus élevé (ici le métal) à celui ayant le travail de sortie d'énergie inférieure (ici le SC). Le système se stabilise par alignement de leurs niveaux de Fermi respectifs afin de trouver un état d'équilibre, en générant là encore une barrière de Schottky, une fois l'équilibre thermodynamique atteint.

Les électrons donneurs excités et transférés vers le métal ne sont plus compensés ce qui entraîne l'apparition de charges positives à l'interface donnant lieu à une zone de déplétion électronique. De ce fait, une accumulation d'électrons apparaît aussi à l'interface côté métal. A ceci est associé un champ électrique intrinsèque induit par la création de la zone de charge d'espace (ZCE). En fonction de la taille de ZCE et de la densité de charges, le champ interne avec les interactions électrostatiques accélère plus ou moins la recombinaison (e^-/h) (cf. Figure 20b). Pour un SC de type p, les charges créées ne sont pas des électrons tel que pour un SC-n mais des trous qui diffusent de la BV vers le métal. Le contact ohmique entre les deux matériaux favorise un régime d'alimentation et non de déplétion. Le transfert des trous photoinduits du SC au métal se poursuit après l'équilibre, favorisant la séparation spatiale des porteurs de charges et retardant la recombinaison (cf. Figure 20c)

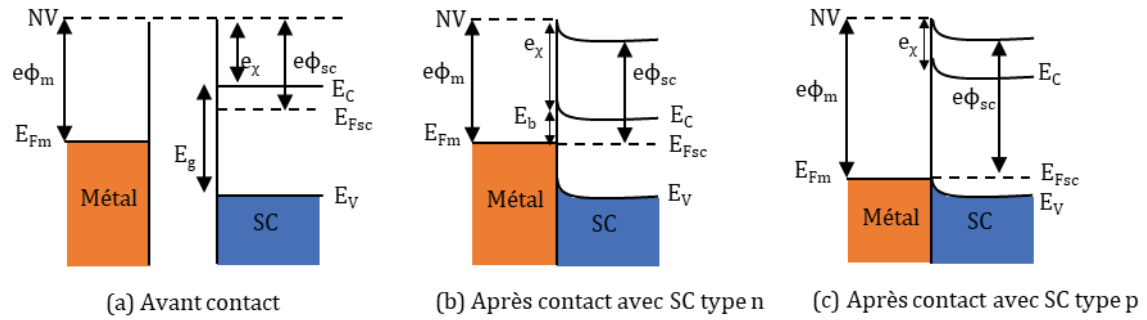


Figure 20 : Diagrammes d'énergie pour un système hybride métal – semiconducteur à l'équilibre thermodynamique dont le travail de sortie du métal est supérieur à celui du SC. Position des bandes d'énergie (a) avant contact, après contact dans le cas (b) d'un SC de type n et (c) d'un SC de type p.

3.3.3 Cas 3 : travail de sortie du métal < travail de sortie du SC

Le troisième et dernier cas correspond au diagramme énergétique après contact entre un métal et un SC où $e\phi_m < e\phi_{sc}$. Ce dernier est illustré en Figure 21.

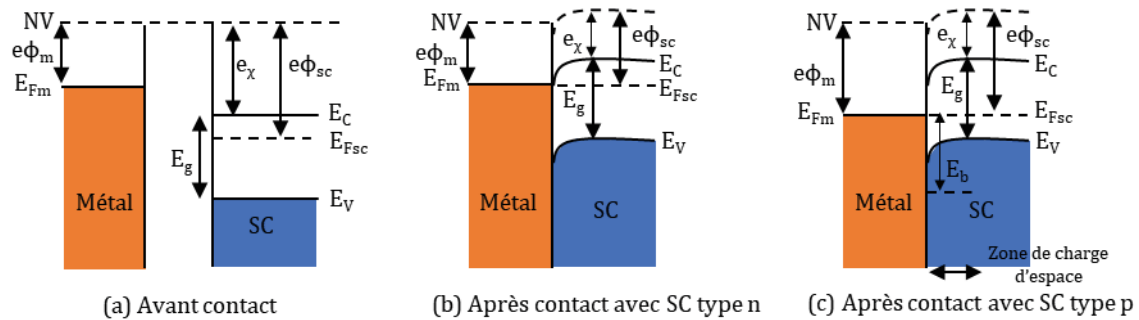


Figure 21 : Diagrammes d'énergie pour un système hybride métal – semiconducteur à l'équilibre thermodynamique dont le travail de sortie du métal est inférieur à celui du SC. Position des bandes d'énergie (a) avant contact, après contact dans le cas (b) d'un SC de type n et (c) d'un SC de type p.

Dans le cas d'un SC de type n, un contact ohmique se forme, entraînant une courbure de la bande d'énergie vers le bas. Puisqu'il n'y a pas de barrière au transfert d'électrons, les électrons photoinduits peuvent facilement passer du semi-conducteur au métal à travers l'interface, limitant ainsi la recombinaison des porteurs de charge hors d'équilibre. Le transfert d'électrons entraîne un déficit de charges localisées à la surface du métal et une zone d'accumulation très peu stable dans le SC.

Dans le cas d'un SC de type p, les trous passent de la BV du SC au métal. Il y a formation d'une barrière de Schottky dont l'énergie est donnée par l'Équation 25. Cependant, celle-ci n'impacte pas le transfert des trous photoinduits vers le métal, et cette hétérojonction restreint donc la recombinaison des paires électrons -trous.

Équation 25 $E_b = E_g + e\chi - e\phi_m$

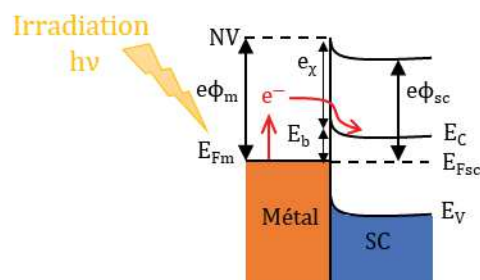
Il apparaît donc que la seule combinaison défavorable à un allongement de la durée de vie des porteurs de charges est celle d'un métal de travail de sortie $e\phi_m$ plus grand que celui du semi-conducteur de type n. Pour toutes les autres hétérostructures, la jonction Schottky ou la jonction ohmique accélèrent la séparation spatiale des porteurs de charge et améliorent les performances photocatalytiques à leur manière (Qin et al., 2021).

3.4 Photocatalyse plasmonique sous lumière visible

L'excitation des nanoparticules plasmoniques entraîne des effets physiques conséquents qui sont recherchés pour l'optimisation de l'efficacité photocatalytique d'un matériau. Lorsqu'une NPP est en contact avec un SC, l'activité photocatalytique peut être améliorée soit par injection d'électrons chauds de la NPP au SC soit par échauffement local de la particule métallique. Ces derniers sont expliqués ci-dessous.

3.4.1 Injection des électrons chauds

L'injection des électrons chauds de la NPP vers le SC est possible par simple calcul en se servant des diagrammes d'énergies. Comme le montre les diagrammes présentés dans le paragraphe précédent, ce transfert n'est permis que dans les conditions où le travail de sortie de la NPP est supérieur à celui du SC. Les électrons chauds générés suite à l'excitation des NPPs sont transférés dans la BC du semiconducteur à condition que l'énergie soit supérieure à la barrière de Schottky formée au contact des deux matériaux (cf. Figure 22). Cela offre ainsi une alimentation continue en électron de la BC. Ces électrons vont ensuite pouvoir intervenir dans le processus de photodégradation du polluant.



(b) Après contact avec SC type n

Figure 22 : Illustration schématique du transfert d'électrons chauds entre une NPP et la BC d'un SC de type n dans le cas d'un travail de sortie du métal ($e\phi_m$) > à celui du SC ($e\phi_{sc}$).

La photocatalyse plasmonique est principalement utilisée avec des particules d'or (Au) ou d'argent (Ag) couplées à un oxyde semiconducteur. D'après la Figure 23 qui représente les niveaux d'énergie entre ces deux matériaux plasmoniques et les oxydes couramment utilisés, il est possible d'établir les remarques suivantes :

- Le travail de sortie de Au est de 5,1 eV soit $> \text{WO}_3$ (5 eV) $> \text{TiO}_2$ et ZnO (4,2 eV) $> \text{CdS}$ (3,79 eV)
- Le travail de sortie de Ag est de 4,7 eV soit $> \text{TiO}_2$ et ZnO (4,2 eV) $> \text{CdS}$ (3,79 eV)

De ce fait, il ne paraît pas judicieux de coupler des nanoparticules d'argent à WO_3 car l'injection d'électrons chauds ne serait pas possible donc les propriétés plasmoniques ne seraient pas complètement exploitées pour un tel photocatalyseur hybride.

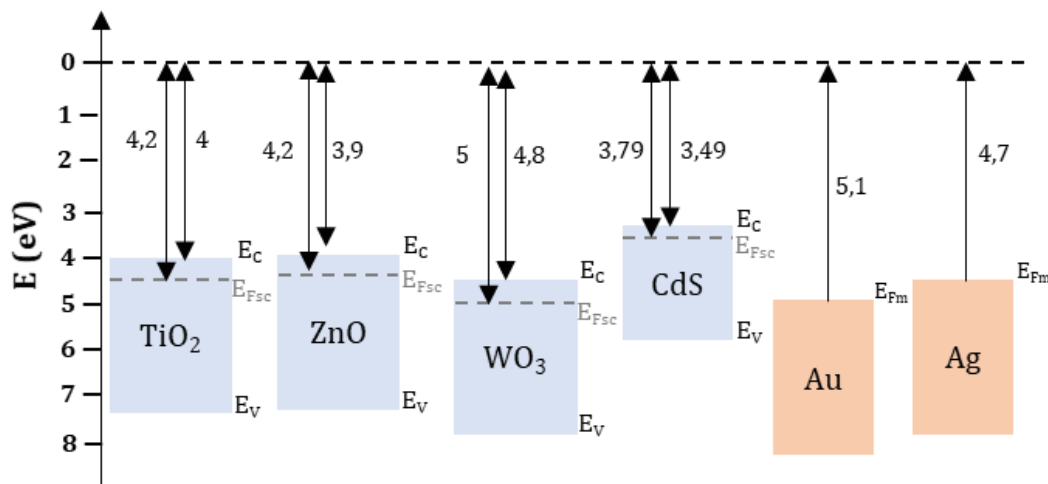


Figure 23 : Niveaux d'énergie des semiconducteurs les plus couramment utilisés et ceux des métaux plasmoniques.

3.4.2 Echauffement local des NPPs

L'échauffement local d'une NPP est créé par la relaxation phonon-phonon. La chaleur produite peut être transférée à la surface du SC et à son environnement. Généralement, cette relaxation a une durée comprise entre plusieurs dizaines et plusieurs centaines de picosecondes et dépend de la nature de la particule plasmonique, de la puissance de la lumière incidente et de son environnement local (Link and El-Sayed, 2003). Cet effet physique a été démontré sur un photocatalyseur composé de nanoparticules d'or supportées sur de l'oxyde de zinc (ZnO). Par analyse en spectroscopie Raman, l'activité photocatalytique du matériau s'est révélée être deux fois plus grande que celle de ZnO seul sous irradiation solaire artificielle (Christopher et al., 2011).

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de présenter les points clés du contexte de notre étude à savoir les intérêts à développer un matériau photosensible sous rayonnement solaire, composé d'oxyde de tungstène et de nanoparticules d'or pour la dégradation de polluants par photocatalyse. De plus, en pointant les facteurs influençant l'efficacité photocatalytique, cela aura permis d'apporter les éléments clés à une bonne compréhension des résultats obtenus au cours de cette thèse.

Références

- Abe, R., Takami, H., Murakami, N., Ohtani, B., 2008. Pristine simple oxides as visible light driven photocatalysts: highly efficient decomposition of organic compounds over platinum-loaded tungsten oxide. *Journal of the American Chemical Society* 130, 7780–7781.
- A. Capeli, R., J. Dalmascio, C., R. Teixeira, S., R. Mastelaro, V., J. Chiquito, A., Longo, E., M. Pontes, F., 2020. One-step controllable synthesis of three-dimensional WO₃ hierarchical architectures with different morphologies decorated with silver nanoparticles: enhancing the photocatalytic activity. *RSC Advances* 10, 6625–6639. <https://doi.org/10.1039/C9RA10173J>
- Adhikari, S., Swain, R., Sarkar, D., Madras, G., 2017. Wedge-like WO₃ architectures for efficient electrochromism and photoelectrocatalytic activity towards water pollutants. *Molecular Catalysis* 432, 76–87. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.02.009>
- Ahmed, B., Kumar, S., Ojha, A.K., Donfack, P., Materny, A., 2017. Facile and controlled synthesis of aligned WO₃ nanorods and nanosheets as an efficient photocatalyst material. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 175, 250–261. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.11.044>
- Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R.N., Idriss, H., Nadeem, M.A., 2014. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Adv.* 4, 37003–37026. <https://doi.org/10.1039/C4RA06658H>
- Alaton, I.A., Balcioglu, I.A., Bahnemann, D.W., 2002. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research* 36, 1143–1154. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00335-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00335-9)
- Aslam, M., Ismail, I.M.I., Chandrasekaran, S., Hameed, A., 2014. Morphology controlled bulk synthesis of disc-shaped WO₃ powder and evaluation of its photocatalytic activity for the degradation of phenols. *Journal of Hazardous Materials* 276, 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.022>
- Awazu, K., Fujimaki, M., Rockstuhl, C., Tominaga, J., Murakami, H., Ohki, Y., Yoshida, N., Watanabe, T., 2008. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society* 130, 1676–1680.
- Baffou, G., Quidant, R., 2014. Nanoplasmonics for chemistry. *Chemical Society Reviews* 43, 3898–3907.
- Baffou, G., Quidant, R., 2013. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat. *Laser & Photonics Reviews* 7, 171–187. <https://doi.org/10.1002/lpor.201200003>
- Bao, N., Shen, L., Takata, T., Domen, K., 2008. Self-templated synthesis of nanoporous CdS nanostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen production under visible light. *Chemistry of Materials* 20, 110–117.
- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Hamzavi, R., 2006. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of hazardous materials* 133, 226–232.
- Bizani, E., Fytianos, K., Poullos, I., Tsiridis, V., 2006. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide. *Journal of Hazardous Materials, Selected Proceedings of the Seventh Biennial Protection and Restoration of the Environment International Conference* 136, 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.017>
- Bohren, C.F., Huffman, D.R., 2008. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons.

- Bruner, L., Kozak, J., 1911. Information on the photocatalysis I The light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 17, 354–360.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17, 513–886. <https://doi.org/10.1063/1.555805>
- Chen, J., Ren, Y., Hu, T., Xu, T., Xu, Q., 2019. Fabrication and application of substoichiometric tungsten oxide with tunable localized surface plasmon resonances. *Applied Surface Science* 465, 517–525. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.140>
- Chen, P., Qin, M., Zhang, D., Chen, Z., Jia, B., Wan, Q., Wu, H., Qu, X., 2015. Combustion synthesis and excellent photocatalytic degradation properties of W18O49. *CrystEngComm* 17, 5889–5894. <https://doi.org/10.1039/C5CE00995B>
- Chen, X., Shen, S., Guo, L., Mao, S.S., 2010. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem. Rev.* 110, 6503–6570. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>
- Chen, Z., Wang, J., Zhai, G., An, W., Men, Y., 2017. Hierarchical yolk-shell WO₃ microspheres with highly enhanced photoactivity for selective alcohol oxidations. *Applied Catalysis B: Environmental* 218, 825–832. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.027>
- Choi, H.W., Kim, E.J., Hahn, S.H., 2010. Photocatalytic activity of Au-buffered WO₃ thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Chemical Engineering Journal* 161, 285–288. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.050>
- Christopher, P., Xin, H., Linic, S., 2011. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nature chemistry* 3, 467–472.
- Coleman, M.D., O'Neil, J.D., Woehrling, E.K., Ndunge, O.B.A., Hill, E.J., Menache, A., Reiss, C.J., 2012. A Preliminary Investigation into the Impact of a Pesticide Combination on Human Neuronal and Glial Cell Lines In Vitro. *PLOS ONE* 7, e42768. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0042768>
- Corà, F., Patel, A., Harrison, N.M., Dovesi, R., Catlow, C.R.A., 1996. An ab Initio Hartree–Fock Study of the Cubic and Tetragonal Phases of Bulk Tungsten Trioxide. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 12174–12182. <https://doi.org/10.1021/ja961514u>
- DePuccio, D.P., Botella, P., O'Rourke, B., Landry, C.C., 2015. Degradation of Methylene Blue Using Porous WO₃, SiO₂–WO₃, and Their Au-Loaded Analogs: Adsorption and Photocatalytic Studies. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 1987–1996. <https://doi.org/10.1021/am507806a>
- Desseigne, M., Dirany, N., Chevallier, V., Arab, M., 2019. Shape dependence of photosensitive properties of WO₃ oxide for photocatalysis under solar light irradiation. *Applied Surface Science* 483, 313–323. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.269>
- Diehl, R., Brandt, G., Salje, E., 1978. The crystal structure of triclinic WO₃. *Acta Cryst B* 34, 1105–1111. <https://doi.org/10.1107/S0567740878005014>
- Ding, J., Zhang, L., Liu, Q., Dai, W.-L., Guan, G., 2017. Synergistic effects of electronic structure of WO₃ nanorods with the dominant {001} exposed facets combined with silver size-dependent on the visible-light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 203, 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.028>
- Dirany, N., Arab, M., Madigou, V., Leroux, C., Gavarri, J.R., 2016. A facile one step route to synthesize WO₃ nanoplatelets for CO oxidation and photodegradation of RhB: microstructural, optical and electrical studies. *RSC Adv.* 6, 69615–69626. <https://doi.org/10.1039/C6RA13500E>

- Dirany, N., Hallaoui, A., Valmalette, J.C., Arab, M., 2020. Effect of morphology and temperature treatment control on the photocatalytic and photoluminescence properties of SrWO₄ crystals. *Photochem. Photobiol. Sci.* 19, 235–250. <https://doi.org/10.1039/C9PP00331B>
- Doerffler, W., Hauffe, K., 1964. Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis* 3, 171–178. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90124-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90124-1)
- Dore, M., Singh, R., Khaleghi-Moghadam, A., Achari, G., 2013. Cost differentials and scale for newer water treatment technologies. <https://doi.org/10.5897/IJWREE12.103>
- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S.C., 2015. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 25, 1–29.
- Farhataziz, P.C., Ross, A.B., 1977. Selective Specific Rates of Reactions of Transients in Water and Aqueous Solutions. P-III. Hydroxyl Radical and Perhydroxyl Radical and Their Radical Ions. *Natl. Stand. Ref. Data Ser* 59.
- Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S., de las Nieves, F.J., 2003. Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Res* 37, 3180–3188. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(03\)00157-x](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(03)00157-x)
- Fox, M.A., Dulay, M.T., 1993. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews* 93, 341–357.
- François, G., Mélanie, D., Marlène, F., Michel, F., 2015. Effects of a municipal effluent on the freshwater mussel *Elliptio complanata* following challenge with *Vibrio anguillarum*. *Journal of Environmental Sciences* 37, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.03.029>
- Fu, H., Pan, C., Yao, W., Zhu, Y., 2005. Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆. *The Journal of Physical Chemistry B* 109, 22432–22439.
- Fu, J., Xu, Q., Low, J., Jiang, C., Yu, J., 2019. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 243, 556–565. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.011>
- Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews* 1, 1–21.
- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A., 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface science reports* 63, 515–582.
- Gerand, B., Nowogrocki, G., Guenot, J., Figlarz, M., 1979. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *Journal of Solid State Chemistry* 29, 429–434. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90199-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90199-3)
- Glaze, W.H., Kang, J.-W., Chapin, D.H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.
- Gullapalli, S.K., Vemuri, R.S., Ramana, C.V., 2010. Structural transformation induced changes in the optical properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.* 96, 171903. <https://doi.org/10.1063/1.3421540>
- Guo, Y., Quan, X., Lu, N., Zhao, H., Chen, S., 2007. High Photocatalytic Capability of Self-Assembled Nanoporous WO₃ with Preferential Orientation of (002) Planes. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4422–4427. <https://doi.org/10.1021/es062546c>
- Haddou, M., 2010. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse.
- Hayat, K., Gondal, M.A., Khaled, M.M., Yamani, Z.H., Ahmed, S., 2011. Laser induced photocatalytic degradation of hazardous dye (Safranin-O) using self synthesized nanocrystalline WO₃. *Journal of Hazardous Materials* 186, 1226–1233. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.133>

- Hernandez-Sanchez, B.A., Boyle, T.J., Pratt, H.D., Rodriguez, M.A., Brewer, L.N., Dunphy, D.R., 2008. Morphological and Phase Controlled Tungsten Based Nanoparticles: Synthesis and Characterization of Scheelite, Wolframite, and Oxide Nanomaterials. *Chem. Mater.* 20, 6643–6656. <https://doi.org/10.1021/cm801387z>
- Hernandez-Uresti, D.B., Sánchez-Martínez, D., Martínez-de La Cruz, A., Sepúlveda-Guzmán, S., Torres-Martínez, L.M., 2014. Characterization and photocatalytic properties of hexagonal and monoclinic WO₃ prepared via microwave-assisted hydrothermal synthesis. *Ceramics International* 40, 4767–4775.
- Hsing, H.-J., Chiang, P.-C., Chang, E.-E., Chen, M.-Y., 2007. The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: a comparative study. *J Hazard Mater* 141, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.122>
- Huang, H., Han, X., Li, X., Wang, S., Chu, P.K., Zhang, Y., 2015. Fabrication of Multiple Heterojunctions with Tunable Visible-Light-Active Photocatalytic Reactivity in BiOBr–BiOI Full-Range Composites Based on Microstructure Modulation and Band Structures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 482–492. <https://doi.org/10.1021/am5065409>
- Huang, Z.-F., Song, J., Wang, X., Pan, L., Li, K., Zhang, X., Wang, L., Zou, J.-J., 2017. Switching charge transfer of C₃N₄/W₁₈₀O₄₉ from type-II to Z-scheme by interfacial band bending for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Nano Energy* 40, 308–316. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.032>
- Ikehata, K., El-Din, M.G., 2006. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *Journal of Environmental Engineering and Science* 5, 81–135. <https://doi.org/10.1139/s05-046>
- Ingram, D.B., Linic, S., 2011. Water splitting on composite plasmonic-metal/semiconductor photoelectrodes: evidence for selective plasmon-induced formation of charge carriers near the semiconductor surface. *Journal of the American Chemical Society* 133, 5202–5205.
- Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K., 2003. Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst. *Chemistry Letters* 32, 772–773.
- Jiang, J.-Q., Zhou, Z., Sharma, V.K., 2013. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. *Microchemical Journal* 110, 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.014>
- Kalanur, S.S., Seo, H., 2018. Influence of molybdenum doping on the structural, optical and electronic properties of WO₃ for improved solar water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science* 509, 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.025>
- Kalanur, S.S., Yoo, I.-H., Cho, I.-S., Seo, H., 2019a. Effect of oxygen vacancies on the band edge properties of WO₃ producing enhanced photocurrents. *Electrochimica Acta* 296, 517–527.
- Kalanur, S.S., Yoo, I.-H., Cho, I.S., Seo, H., 2019b. Niobium incorporated WO₃ nanotriangles: Band edge insights and improved photoelectrochemical water splitting activity. *Ceramics International* 45, 8157–8165. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.117>
- Kalanur, S.S., Yoo, I.-H., Seo, H., 2017. Fundamental investigation of Ti doped WO₃ photoanode and their influence on photoelectrochemical water splitting activity. *Electrochimica Acta* 254, 348–357. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.142>
- Kansal, S.K., Singh, M., Sud, D., 2008. Studies on TiO₂/ZnO photocatalysed degradation of lignin. *Journal of Hazardous materials* 153, 412–417.

- Kato, S., Mashio, F., 1956. Autooxidation by TiO₂ as a photocatalyst. *Abtr. Book Annu. Meet Chemical Society of Japan* 223.
- Ke, J., Zhou, H., Liu, J., Duan, X., Zhang, H., Liu, S., Wang, S., 2018. Crystal transformation of 2D tungstic acid H₂WO₄ to WO₃ for enhanced photocatalytic water oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science* 514, 576–583. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.066>
- Kehl, W.L., Hay, R.G., Wahl, D., 1952. The Structure of Tetragonal Tungsten Trioxide. *Journal of Applied Physics* 23, 212–215. <https://doi.org/10.1063/1.1702176>
- Khan, H., Rigamonti, M.G., Patience, G.S., Boffito, D.C., 2018. Spray dried TiO₂/WO₃ heterostructure for photocatalytic applications with residual activity in the dark. *Applied Catalysis B: Environmental* 226, 311–323. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.049>
- Kim, J., Lee, C.W., Choi, W., 2010. Platinized WO₃ as an Environmental Photocatalyst that Generates OH Radicals under Visible Light. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6849–6854. <https://doi.org/10.1021/es101981r>
- Kitano, S., Tanaka, A., Hashimoto, K., Kominami, H., 2014. Selective oxidation of alcohols in aqueous suspensions of rhodium ion-modified TiO₂ photocatalysts under irradiation of visible light. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 12554–12559.
- Koide, S., Nonami, T., 2007. Disinfecting efficacy of a plastic container covered with photocatalyst for postharvest. *Food Control* 18, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2005.08.001>
- Kominami, H., Yamamoto, S., Imamura, K., Tanaka, A., Hashimoto, K., 2014. Photocatalytic chemoselective reduction of epoxides to alkenes along with formation of ketones in alcoholic suspensions of silver-loaded titanium (iv) oxide at room temperature without the use of reducing gases. *Chemical Communications* 50, 4558–4560.
- Kong, Y., Sun, H., Zhao, X., Gao, B., Fan, W., 2015. Fabrication of hexagonal/cubic tungsten oxide homojunction with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis A: General* 505, 447–455. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.015>
- Kreibig, U., Vollmer, M., 2013. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer Science & Business Media.
- Kuo, C.-S., Tseng, Y.-H., Li, Y.-Y., 2006. Wettability and Superhydrophilic TiO₂ Film Formed by Chemical Vapor Deposition. *Chem. Lett.* 35, 356–357. <https://doi.org/10.1246/cl.2006.356>
- Lafi, W.K., Al-Qodah, Z., 2006. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 137, 489–497. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.027>
- Land, E.J., Ebert, M., 1967. Pulse radiolysis studies of aqueous phenol. Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl. *Transactions of the Faraday Society* 63, 1181–1190.
- Lara, M.A., Jaramillo-Páez, C., Navío, J.A., Sánchez-Cid, P., Hidalgo, M.C., 2019. Coupling of WO₃ with anatase TiO₂ sample with high {001} facet exposition: Effect on the photocatalytic properties. *Catalysis Today*, SI: SPEA10 328, 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.012>
- Lei, R., Zhang, H., Ni, H., Chen, R., Gu, H., Zhang, B., 2019. Novel ZnO nanoparticles modified WO₃ nanosheet arrays for enhanced photocatalytic properties under solar light illumination. *Applied Surface Science* 463, 363–373. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.218>
- Lhomme, L., 2006. *Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support : application aux effluents agricoles (thesis)*. Rennes 1.

- Li, Y., Tang, Z., Zhang, J., Zhang, Z., 2017. Fabrication of vertical orthorhombic/hexagonal tungsten oxide phase junction with high photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental* 207, 207–217.
- Li, Y., Tang, Z., Zhang, J., Zhang, Z., 2015. Exposed facet and crystal phase tuning of hierarchical tungsten oxide nanostructures and their enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *CrystEngComm* 17, 9102–9110. <https://doi.org/10.1039/C5CE01829C>
- Liang, Y., Yang, Y., Zou, C., Xu, K., Luo, X., Luo, T., Li, J., Yang, Q., Shi, P., Yuan, C., 2019. 2D ultra-thin WO₃ nanosheets with dominant {002} crystal facets for high-performance xylene sensing and methyl orange photocatalytic degradation. *Journal of Alloys and Compounds* 783, 848–854. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.384>
- Linic, S., Aslam, U., Boerigter, C., Morabito, M., 2015. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles. *Nature materials* 14, 567–576.
- Link, S., El-Sayed, M.A., 2003. Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals. *Annual review of physical chemistry* 54, 331–366.
- Lou, Z., Gu, Q., Xu, L., Liao, Y., Xue, C., 2015. Surfactant-Free Synthesis of Plasmonic Tungsten Oxide Nanowires with Visible-Light-Enhanced Hydrogen Generation from Ammonia Borane. *Chemistry – An Asian Journal* 10, 1291–1294. <https://doi.org/10.1002/asia.201500319>
- Lung-Chyuan, C., Tse-Chuan, C., 1993. Photobleaching of methyl orange in titanium dioxide suspended in aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis* 85, 201–214. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)80102-Z](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)80102-Z)
- Luo, J., Zhou, X., Ma, L., Xu, X., 2015. Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of WO₃/BiOI heterojunction photocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 410, 168–176. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.09.019>
- Mai, J., Fang, Y., Liu, J., Zhang, J., Cai, X., Zheng, Y., 2019. Simple synthesis of WO₃-Au composite and their improved photothermal synergistic catalytic performance for cyclohexane oxidation. *Molecular Catalysis* 473, 110389. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.04.018>
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today, MONOGRAPH: Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends* 147, 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Malik, M.A., Ghaffar, A., Malik, S.A., 2001. Water purification by electrical discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* 10, 82–91. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/10/1/311>
- Marsolek, M.D., Kirisits, M.J., Rittmann, B.E., 2007. Biodegradation of 2,4,5-trichlorophenol by aerobic microbial communities: biorecalcitrance, inhibition, and adaptation. *Biodegradation* 18, 351–358. <https://doi.org/10.1007/s10532-006-9069-3>
- Matthews, R.W., 1987. Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase. *Solar Energy* 38, 405–413. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(87\)90021-1](https://doi.org/10.1016/0038-092X(87)90021-1)
- Mehmood, F., Iqbal, J., Jan, T., Mansoor, Q., 2017. Structural, Raman and photoluminescence properties of Fe doped WO₃ nanoplates with anti cancer and visible light driven photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds* 728, 1329–1337. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.234>
- Memar, A., Phan, C.M., Tade, M.O., 2015. Photocatalytic activity of WO₃/Fe₂O₃ nanocomposite photoanode. *International Journal of Hydrogen Energy* 40, 8642–8649. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.016>

- Memming, R., 2015. Semiconductor electrochemistry. John Wiley & Sons.
- Mishra, M., Chun, D.-M., 2015. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General* 498, 126–141.
- Mukherjee, S., Libisch, F., Large, N., Neumann, O., Brown, L.V., Cheng, J., Lassiter, J.B., Carter, E.A., Nordlander, P., Halas, N.J., 2013. Hot electrons do the impossible: plasmon-induced dissociation of H₂ on Au. *Nano letters* 13, 240–247.
- Nandiyanto, A.B.D., Arutanti, O., Ogi, T., Iskandar, F., Kim, T.O., Okuyama, K., 2013. Synthesis of spherical macroporous WO₃ particles and their high photocatalytic performance. *Chemical Engineering Science* 101, 523–532. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.049>
- Navarro, S., Fenoll, J., Vela, N., Ruiz, E., Navarro, G., 2011. Removal of ten pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment. *Chemical Engineering Journal* 167, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.105>
- Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., 2002. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere* 46, 1173–1181.
- Nosaka, Y., Fox, M.A., 1988. Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width. *The Journal of Physical Chemistry* 92, 1893–1897.
- Nozik, A.J., Memming, R., 1996. Physical chemistry of semiconductor– liquid interfaces. *The Journal of Physical Chemistry* 100, 13061–13078.
- Ofori, F.A., Sheikh, F.A., Appiah-Ntiamoah, R., Yang, X., Kim, H., 2015. A Simple Method of Electrospun Tungsten Trioxide Nanofibers with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Nano-Micro Lett.* 7, 291–297. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0042-8>
- Ohno, T., Mitsui, T., Matsumura, M., 2003. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light. *Chemistry letters* 32, 364–365.
- Oller, I., Gernjak, W., Maldonado, M.I., Pérez-Estrada, L.A., Sánchez-Pérez, J.A., Malato, S., 2006. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *Journal of Hazardous Materials* 138, 507–517. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.075>
- Omar, T.F.T., Ahmad, A., Aris, A.Z., Yusoff, F.M., 2016. Endocrine disrupting compounds (EDCs) in environmental matrices: Review of analytical strategies for pharmaceuticals, estrogenic hormones, and alkylphenol compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 85, 241–259. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.08.004>
- Paik, T., Cargnello, M., Gordon, T.R., Zhang, S., Yun, H., Lee, J.D., Woo, H.Y., Oh, S.J., Kagan, C.R., Fornasiero, P., Murray, C.B., 2018. Photocatalytic Hydrogen Evolution from Substoichiometric Colloidal WO_{3-x} Nanowires. *ACS Energy Lett.* 3, 1904–1910. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00925>
- Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O’Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D., 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
- Pichat, P., Disdier, J., Hoang-Van, C., Mas, D., Goutailler, G., Gaysse, C., 2000. Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis. *Catalysis Today* 63, 363–369. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00480-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00480-6)
- Pineda, A., Gomez, L., Balu, A.M., Sebastian, V., Ojeda, M., Arruebo, M., Romero, A.A., Santamaria, J., Luque, R., 2013. Laser-driven heterogeneous catalysis: efficient

- amide formation catalysed by Au/SiO₂ systems. *Green Chem.* 15, 2043–2049. <https://doi.org/10.1039/C3GC40166A>
- Puzenat, E., Pichat, P., 2003. Studying TiO₂ coatings on silica-covered glass by O₂ photosorption measurements and FTIR–ATR spectrometry: Correlation with the self-cleaning efficacy. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Proceedings of the Catalysis Research Center International Symposium on Photochemistry at interfaces, held at Hokkaido University, Sapporo, Japan, 9-11 August 2002.* 160, 127–133. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00231-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00231-4)
- Qin, Y., Lu, J., Meng, F., Lin, X., Feng, Y., Yan, Y., Meng, M., 2021. Rationally constructing of a novel 2D/2D WO₃/Pt/g-C₃N₄ Schottky-Ohmic junction towards efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution and mechanism insight. *Journal of Colloid and Interface Science* 586, 576–587. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.123>
- Quinn, B., Gagné, F., Blaise, C., 2009. Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, *Hydra attenuata*. *Science of The Total Environment* 407, 1072–1079. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.022>
- Quinn, B., Schmidt, W., O'Rourke, K., Hernan, R., 2011. Effects of the pharmaceuticals gemfibrozil and diclofenac on biomarker expression in the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) and their comparison with standardised toxicity tests. *Chemosphere* 84, 657–663. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.033>
- Raillard, C., Héquet, V., Le Cloirec, P., Legrand, J., 2004. Comparison of different TiO₂ photocatalysts for the gas phase oxidation of volatile organic compounds. *Water Science and Technology* 50, 241–250.
- Sakthivel, S., Janczarek, M., Kisch, H., 2004. Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* 108, 19384–19387.
- Salje, E., 1977. The orthorhombic phase of WO₃. *Acta Crystallographica Section B* 33, 574–577. <https://doi.org/10.1107/S0567740877004130>
- Saquib, M., Abu Tariq, M., Haque, M.M., Muneer, M., 2008. Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO₂/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Management* 88, 300–306. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.03.012>
- Shi, W., Guo, X., Cui, C., Jiang, K., Li, Z., Qu, L., Wang, J.-C., 2019. Controllable synthesis of Cu₂O decorated WO₃ nanosheets with dominant (0 0 1) facets for photocatalytic CO₂ reduction under visible-light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 243, 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.076>
- Shukla, S., Chaudhary, S., Umar, A., Chaudhary, G.R., Kansal, S.K., Mehta, S.K., 2016. Surfactant functionalized tungsten oxide nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal* 288, 423–431. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.039>
- Soltani, T., Tayyebi, A., Lee, B.-K., 2019. Sonochemical-driven ultrafast facile synthesis of WO₃ nanoplates with controllable morphology and oxygen vacancies for efficient photoelectrochemical water splitting. *Ultrasonics sonochemistry* 50, 230–238.
- Song, H., Li, Y., Lou, Z., Xiao, M., Hu, L., Ye, Z., Zhu, L., 2015. Synthesis of Fe-doped WO₃ nanostructures with high visible-light-driven photocatalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental* 166–167, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.020>
- Sui, C., Gong, J., Cheng, T., Zhou, G., Dong, S., 2011. Fabrication of tungsten oxide microfibers with photocatalytic activity by electrospinning from PVA/H3PW12O₄₀ gel. *Applied Surface Science* 257, 8600–8604. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.028>

- Tahir, M.B., Nabi, G., Rafique, M., Khalid, N.R., 2017. Nanostructured-based WO₃ photocatalysts: recent development, activity enhancement, perspectives and applications for wastewater treatment. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14, 2519–2542. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1394-z>
- Takai, A., Kamat, P.V., 2011. Capture, store, and discharge. Shuttling photogenerated electrons across TiO₂–silver interface. *ACS nano* 5, 7369–7376.
- Tanaka, A., Fuku, K., Nishi, T., Hashimoto, K., Kominami, H., 2013a. Functionalization of Au/TiO₂ plasmonic photocatalysts with Pd by formation of a core–shell structure for effective dechlorination of chlorobenzene under irradiation of visible light. *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 16983–16989.
- Tanaka, A., Nakanishi, K., Hamada, R., Hashimoto, K., Kominami, H., 2013b. Simultaneous and stoichiometric water oxidation and Cr (VI) reduction in aqueous suspensions of functionalized plasmonic photocatalyst Au/TiO₂–Pt under irradiation of green light. *Acs Catalysis* 3, 1886–1891.
- Tanaka, D., Oaki, Y., Imai, H., 2010. Enhanced photocatalytic activity of quantum-confined tungsten trioxide nanoparticles in mesoporous silica. *Chem. Commun.* 46, 5286–5288. <https://doi.org/10.1039/C0CC00540A>
- Tang, W.Z., Chen, R.Z., 1996. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system. *Chemosphere* 32, 947–958.
- Tanisaki, S., 1960. Crystal Structure of Monoclinic Tungsten Trioxide at Room Temperature. *J. Phys. Soc. Jpn.* 15, 573–581. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.15.573>
- Thomann, I., Pinaud, B.A., Chen, Z., Clemens, B.M., Jaramillo, T.F., Brongersma, M.L., 2011. Plasmon enhanced solar-to-fuel energy conversion. *Nano letters* 11, 3440–3446.
- Tian, F., Bonnier, F., Casey, A., Shanahan, A.E., Byrne, H.J., 2014. Surface enhanced Raman scattering with gold nanoparticles: effect of particle shape. *Analytical Methods* 6, 9116–9123.
- Tian, Y., Tatsuma, T., 2005. Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO₂ films loaded with gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 127, 7632–7637.
- Tie, L., Yu, C., Zhao, Y., Chen, H., Yang, S., Sun, Jingyu, Dong, S., Sun, Jianhui, 2018. Fabrication of WO₃ nanorods on reduced graphene oxide sheets with augmented visible light photocatalytic activity for efficient mineralization of dye. *Journal of Alloys and Compounds* 769, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.176>
- Tijani, J.O., Ugochukwu, O., Fadipe, L.A., Bankole, M.T., Abdulkareem, A.S., Roos, W.D., 2019. Photocatalytic degradation of local dyeing wastewater by iodine-phosphorus co-doped tungsten trioxide nanocomposites under natural sunlight irradiation. *Journal of Environmental Management* 236, 519–533. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.027>
- Tokunaga, S., Kato, H., Kudo, A., 2001. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties. *Chemistry of Materials* 13, 4624–4628.
- Trasatti, S., 1986. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986). *Pure and Applied Chemistry* 58, 955–966. <https://doi.org/10.1351/pac198658070955>
- Ullattil, S.G., Narendranath, S.B., Pillai, S.C., Periyat, P., 2018. Black TiO₂ nanomaterials: a review of recent advances. *Chemical Engineering Journal* 343, 708–736.
- Valentine, J., 1981. How super is superoxide. *Acc Chem Res* 14, 393–400.
- Villa, K., Murcia-López, S., Andreu, T., Morante, J.R., 2015. Mesoporous WO₃ photocatalyst for the partial oxidation of methane to methanol using electron scavengers.

- Applied Catalysis B: Environmental 163, 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.055>
- Vogt, T., Woodward, P.M., Hunter, B.A., 1999. The High-Temperature Phases of WO₃. *Journal of Solid State Chemistry* 144, 209–215. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8173>
- von Sonntag, C., Dowideit, P., Fang, X., Mertens, R., Pan, X., Schuchmann, M.N., Schuchmann, H.-P., 1997. The fate of peroxy radicals in aqueous solution. *Water Science and Technology* 35, 9–15.
- Wang, F., Li, C., Chen, H., Jiang, R., Sun, L.-D., Li, Q., Wang, J., Yu, J.C., Yan, C.-H., 2013. Plasmonic harvesting of light energy for Suzuki coupling reactions. *Journal of the American Chemical Society* 135, 5588–5601.
- Wang, H., Xie, C., Zhang, W., Cai, S., Yang, Z., Gui, Y., 2007. Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales. *Journal of Hazardous Materials* 141, 645–652. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.021>
- Wang, S., Chen, H., Gao, G., Butburee, T., Lyu, M., Thaweesak, S., Yun, J.-H., Du, A., Liu, G., Wang, L., 2016. Synergistic crystal facet engineering and structural control of WO₃ films exhibiting unprecedented photoelectrochemical performance. *Nano Energy* 24, 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.010>
- Wang, X., Fan, H., Ren, P., 2017. Effects of exposed facets on photocatalytic properties of WO₃. *Advanced Powder Technology* 28, 2549–2555. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.07.005>
- Wang, Z., Chu, D., Wang, Limin, Wang, Lipeng, Hu, W., Chen, X., Yang, H., Sun, J., 2017. Facile synthesis of hierarchical double-shell WO₃ microspheres with enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science* 396, 492–496. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.181>
- Watanabe, H., Fujikata, K., Oaki, Y., Imai, H., 2013. Band-gap expansion of tungsten oxide quantum dots synthesized in sub-nano porous silica. *Chem. Commun.* 49, 8477–8479. <https://doi.org/10.1039/C3CC44264K>
- Wen, J., Xie, J., Chen, X., Li, X., 2017. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Applied surface science* 391, 72–123.
- Widiyandari, H., Purwanto, A., Balgis, R., Ogi, T., Okuyama, K., 2012. CuO/WO₃ and Pt/WO₃ nanocatalysts for efficient pollutant degradation using visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal* 180, 323–329. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.095>
- Wiszniewski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Weber, J.-V., 2002. Photocatalytic decomposition of humic acids on TiO₂: Part I: Discussion of adsorption and mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 152, 267–273.
- Woodward, P.M., Sleight, A.W., Vogt, T., 1997. Ferroelectric Tungsten Trioxide. *Journal of Solid State Chemistry* 131, 9–17. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7268>
- Wu, J., Lan, C., Chan, G.Y.S., 2009. Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates. *Chemosphere* 76, 1308–1314. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.04.060>
- Xie, Y.P., Liu, G., Yin, L., Cheng, H.-M., 2012. Crystal facet-dependent photocatalytic oxidation and reduction reactivity of monoclinic WO₃ for solar energy conversion. *J. Mater. Chem.* 22, 6746–6751. <https://doi.org/10.1039/C2JM16178H>
- Xu, L., Gu, D., Chang, X., Chai, L., Li, Z., Jin, X., Sun, S., 2017. Rare-earth-doped tungsten oxide microspheres with highly enhanced photocatalytic activities. *Ceramics International* 43, 10263–10269. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.055>

- Yamaguchi, T., Yoshida, S., Kinbara, A., 1974. Effect of retarded dipole–dipole interactions between island particles on the optical plasma-resonance absorption of a silver-island film. *JOSA* 64, 1563–1568.
- Yang, Y., Ok, Y.S., Kim, K.-H., Kwon, E.E., Tsang, Y.F., 2017. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of The Total Environment* 596–597, 303–320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>
- Yao, S., Qu, F., Wang, G., Wu, X., 2017. Facile hydrothermal synthesis of WO₃ nanorods for photocatalysts and supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds* 724, 695–702. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.123>
- Yao, S., Zhang, X., Qu, F., Umar, A., Wu, X., 2016. Hierarchical WO₃ nanostructures assembled by nanosheets and their applications in wastewater purification. *Journal of Alloys and Compounds* 689, 570–574. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.025>
- Yi, Z., Ye, J., Kikugawa, N., Kako, T., Ouyang, S., Stuart-Williams, H., Yang, H., Cao, J., Luo, W., Li, Z., 2010. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. *Nature materials* 9, 559–564.
- Ying, Z., Chen, S., Zhang, S., Peng, T., Li, R., 2019. Efficiently enhanced N₂ photofixation performance of sea-urchin-like W18O₄₉ microspheres with Mn-doping. *Applied Catalysis B: Environmental* 254, 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.005>
- Yu, J., Dai, G., Huang, B., 2009. Fabrication and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/TiO₂ nanotube arrays. *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 16394–16401.
- Yu, J., Qi, L., 2009. Template-free fabrication of hierarchically flower-like tungsten trioxide assemblies with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials* 169, 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.082>
- Yu, J., Yu, H., Guo, H., Li, M., Mann, S., 2008. Spontaneous Formation of a Tungsten Trioxide Sphere-in-Shell Superstructure by Chemically Induced Self-Transformation. *Small* 4, 87–91. <https://doi.org/10.1002/sml.200700738>
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J.-F., 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *rseau* 22, 535–564. <https://doi.org/10.7202/038330ar>
- Zhang, D., Wang, S., Zhu, J., Li, H., Lu, Y., 2012. WO₃ nanocrystals with tunable percentage of (001)-facet exposure. *Applied Catalysis B: Environmental* 123–124, 398–404. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.049>
- Zhang, H., Yang, J., Li, D., Guo, W., Qin, Q., Zhu, L., Zheng, W., 2014. Template-free facile preparation of monoclinic WO₃ nanoplates and their high photocatalytic activities. *Applied Surface Science* 305, 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.061>
- Zhang, J., Ma, Y., Du, Y., Jiang, H., Zhou, D., Dong, S., 2017. Carbon nanodots/WO₃ nanorods Z-scheme composites: Remarkably enhanced photocatalytic performance under broad spectrum. *Applied Catalysis B: Environmental* 209, 253–264. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.017>
- Zhang, J., Zhang, P., Wang, T., Gong, J., 2015. Monoclinic WO₃ nanomultilayers with preferentially exposed (002) facets for photoelectrochemical water splitting. *Nano Energy* 11, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.021>
- Zhang, L., Zhang, H., Wang, B., Huang, X., Ye, Y., Lei, R., Feng, W., Liu, P., 2019. A facile method for regulating the charge transfer route of WO₃/CdS in high-efficiency

- hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental* 244, 529–535. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.055>
- Zhang, N., Chen, C., Mei, Z., Liu, X., Qu, X., Li, Y., Li, S., Qi, W., Zhang, Y., Ye, J., Roy, V.A.L., Ma, R., 2016. Monoclinic Tungsten Oxide with {100} Facet Orientation and Tuned Electronic Band Structure for Enhanced Photocatalytic Oxidations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 10367–10374. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02275>
- Zhang, N., Jalil, A., Wu, D., Chen, S., Liu, Y., Gao, C., Ye, W., Qi, Z., Ju, H., Wang, C., Wu, X., Song, L., Zhu, J., Xiong, Y., 2018. Refining Defect States in W18O49 by Mo Doping: A Strategy for Tuning N₂ Activation towards Solar-Driven Nitrogen Fixation. *J. Am. Chem. Soc.* 140, 9434–9443. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02076>
- Zhao, Z., Miyauchi, M., 2008. Nanoporous-Walled Tungsten Oxide Nanotubes as Highly Active Visible-Light-Driven Photocatalysts. *Angewandte Chemie* 120, 7159–7163.
- Zheng, H., Ou, J.Z., Strano, M.S., Kaner, R.B., Mitchell, A., Kalantar-zadeh, K., 2011. Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications. *Advanced Functional Materials* 21, 2175–2196. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>
- Zhou, X., Wenger, J., Viscomi, F.N., Le Cunff, L., Béal, J., Kochtcheev, S., Yang, X., Wiederrecht, G.P., Colas des Francs, G., Bisht, A.S., 2015. Two-color single hybrid plasmonic nanoemitters with real time switchable dominant emission wavelength. *Nano letters* 15, 7458–7466.
- Zhu, H., Jiang, R., Fu, Y., Guan, Y., Yao, J., Xiao, L., Zeng, G., 2012. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. *Desalination* 286, 41–48.
- Zhu, W., Liu, J., Yu, S., Zhou, Y., Yan, X., 2016. Ag loaded WO₃ nanoplates for efficient photocatalytic degradation of sulfanilamide and their bactericidal effect under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 318, 407–416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.066>
- Zijlstra, P., Orrit, M., 2011. Single metal nanoparticles: optical detection, spectroscopy and applications. *Rep. Prog. Phys.* 74, 106401. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/74/10/106401>

CHAPITRE 2

Protocoles d'élaboration et techniques de caractérisation des photocatalyseurs

Table des matières

Table des matières	63
Introduction du chapitre	65
1 Elaboration des matériaux hybrides Au/WO ₃	65
1.1 Synthèse des supports WO ₃	65
1.1.1 Méthode de synthèse des nanoplaquettes de WO ₃ (WO ₃ -NP).....	65
1.1.2 Méthode de synthèse des pseudosphères de WO ₃ (WO ₃ -PS).....	66
1.2 Ajout des nanoparticules d'or sur les supports WO ₃	67
2 Techniques de caractérisation des matériaux synthétisés.....	68
2.1 Microscope électronique à balayage (MEB).....	68
2.1.1 Principe de fonctionnement.....	68
2.1.2 Dispositif expérimental.....	69
2.2 Microscopie électronique en transmission (MET).....	69
2.2.1 Principe de fonctionnement.....	69
2.2.2 Dispositif expérimental.....	70
2.3 Diffraction des rayons X.....	71
2.3.1 Principe de fonctionnement.....	71
2.3.2 Dispositif expérimental.....	72
2.3.3 Traitements des données.....	72
2.4 Détermination des isothermes d'adsorption-désorption.....	77
2.4.1 Principe de fonctionnement.....	77
2.4.2 Dispositif expérimental.....	79
2.5 Mesure de photorésistance.....	81
2.5.1 Principe de fonctionnement.....	81
2.5.2 Dispositif expérimental.....	82
2.6 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	82
2.6.1 Principe de fonctionnement.....	82

2.6.2	Dispositif expérimental.....	83
2.7	Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-AES).....	83
2.7.1	Principe de fonctionnement.....	83
2.7.2	Dispositif expérimental.....	84
2.8	Spectroscopie de réflectance diffuse (DRS).....	84
2.8.1	Principe de fonctionnement.....	84
2.8.2	Dispositif expérimental.....	85
2.8.3	Détermination du gap par la fonction Kubelka-Munk	85
3	Méthode expérimentale des tests de photocatalyse	86
3.1	Dispositif expérimental	86
3.2	Source d'irradiation	87
3.3	Etapes d'un test de photocatalyse.....	87
3.4	Molécules utilisées dans l'analyse de la capacité de photodégradation des matériaux photocatalytiques	90
4	Détermination du mécanisme de dégradation.....	91
	Conclusion du chapitre.....	92
	Références.....	94

Introduction du chapitre

Ce second chapitre décrira dans une première partie l'élaboration des matériaux photocatalytiques hybrides composés de nanoparticules d'or supportées sur des nanomatériaux à base de trioxyde de tungstène WO_3 . Une seconde partie sera dédiée aux techniques analytiques qui ont permis de caractériser les matériaux issus de synthèse. La troisième partie s'intéressera à la présentation du montage expérimental des tests de photocatalyse suivie d'une explication de la méthode employée pour déterminer la capacité de photodégradation des matériaux synthétisés. Les molécules organiques utilisées comme polluants seront également présentées.

1 Elaboration des matériaux hybrides Au/ WO_3

L'élaboration des matériaux hybrides Au/ WO_3 se réalise en deux étapes distinctes. Dans un premier temps, les supports semiconducteurs à base de trioxyde de tungstène sont synthétisés par une méthode de précipitation acide suivie d'un traitement thermique. Dans un second temps, les nanoparticules d'or sont greffées en surface des supports WO_3 par une méthode d'imprégnation-réduction sans ajout de surfactant ni traitement thermique supplémentaire.

1.1 Synthèse des supports WO_3

Deux morphologies nanostructurées de supports WO_3 ont été étudiées aux cours de ces recherches. L'une est anisotrope et facettée avec des grains s'apparentant à des plaquettes ; la seconde est isotrope et de forme pseudosphérique. Les méthodes de synthèse permettant leur obtention sont présentées ci-dessous.

1.1.1 Méthode de synthèse des nanoplaquettes de WO_3 (WO_3 -NP)

Les nanoplaquettes de WO_3 , abrégées par WO_3 -NP, sont obtenues par précipitation acide à partir de tungstate d'ammonium hydraté ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, 10210-10-2, Sigma Aldrich de pureté $\geq 99\%$). Le protocole de synthèse consiste à dissoudre 1 g de précurseur de tungstène dans un volume de 20 ml d'eau ultra-pure. Une fois la dissolution totale, le pH de la solution est ajusté jusqu'à atteindre une valeur entre 1 et 1,5 grâce à une solution d'acide chlorhydrique HCl 2 mol.L⁻¹ (préparée à partir d' HCl 37%, 7647-01-0, Fischer Scientific). Le bécher contenant la solution est ensuite placé dans un bain marie à température de 70 °C et laissé sous agitation magnétique continue (200 RPM) jusqu'à évaporation totale du solvant donnant lieu à une poudre hydratée de couleur jaunâtre.

Cette dernière est ensuite dispersée dans 60 mL de solution HCl 2 mol.L⁻¹ et laissée 24 h sous agitation continue dans un bain marie à 40 °C. L'étape suivante est l'une des plus importantes, elle correspond à la phase de maturation des plaquettes permettant d'atteindre la morphologie souhaitée. Elle se réalise dans une étuve à 80 °C sous flux d'air et sans agitation pendant 96 h. Les détails de la croissance des plaquettes seront évoqués ultérieurement (cf. chapitre 3). Par la suite, la poudre de couleur jaune vif obtenue est lavée sur Büchner avec de l'eau ultra-pure afin d'éliminer les résidus de synthèse puis séchée à l'étuve sous flux d'air à 60 °C pendant 12 h. L'étape ultime est un traitement thermique à 500 °C pendant 2 h avec une montée en température de 5 °C.min⁻¹. Il permet d'éliminer les molécules d'eau adsorbées ou piégées dans la structure cristalline de l'oxyde lors de la maturation et d'obtenir une cristallisation optimale. Le protocole de synthèse des WO₃-NP est schématisé dans la Figure 1.

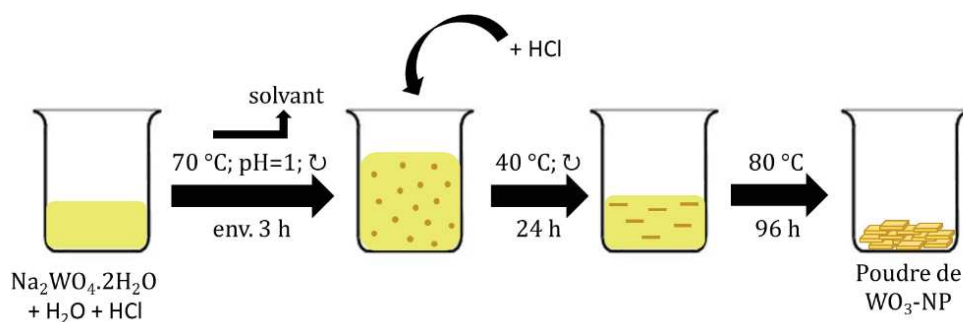


Figure 1 : Représentation schématisée du protocole de synthèse des supports nanoplaquettes de WO₃

1.1.2 Méthode de synthèse des pseudosphères de WO₃ (WO₃-PS)

Les supports WO₃ sous forme de pseudosphères, abrégés en WO₃-PS, sont obtenus par précipitation acide à partir de paratungstate d'ammonium ((NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂)·4H₂O, 11120-25-5, Sigma Aldrich de pureté 99,99%). Le protocole de synthèse consiste à dissoudre 6 g de précurseur de tungstène dans 30 ml d'éthanol absolu (74-17-5, Sigma Aldrich) puis, à placer la solution dans un bain marie à 70 °C avant d'ajouter 3 ml d'acide nitrique HNO₃ concentré (HNO₃ 70%, 7697-37-2, Fischer Scientific). La solution est ensuite agitée en continue (200 RPM) grâce à une plaque d'agitation magnétique jusqu'à l'évaporation totale du solvant. Généralement, il suffit d'1 h pour obtenir une poudre de couleur jaune vif. Les étapes qui suivent sont identiques au protocole de synthèse des nanoplaquettes et correspondent au lavage sur Büchner, au séchage et au traitement thermique. Le protocole de synthèse des WO₃-PS est schématisé dans la Figure 2.

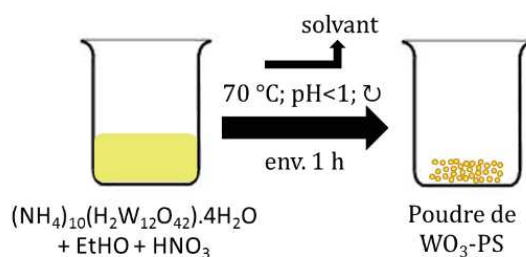


Figure 2 : Représentation schématique du protocole de synthèse des supports pseudosphères de WO₃

1.2 Ajout des nanoparticules d'or sur les supports WO₃

L'ajout des nanoparticules d'or se réalise d'après le même protocole que ce soit pour les supports nanoplaquettes ou pseudosphères. Il s'effectue suivant une technique d'imprégnation-précipitation à partir de sel chloraurique (HAuCl₄, 16961-25-4, Sigma Aldrich de pureté ≥ 99,9%) et de tétrahydroborate de sodium (NaBH₄, 16940-56-2, Sigma Aldrich) comme réducteur. Une étude paramétrique a été nécessaire afin de déterminer les conditions optimales de dépôts des nanoparticules d'or (AuNPs). Le but était d'obtenir un maximum d'AuNPs en surface des supports WO₃ avec une distribution de taille d'AuNPs relativement homogène. Les paramètres importants sont (i) la concentration massique en or souhaitant être déposée, (ii) la concentration de la solution contenant le précurseur et (iii) le temps d'imprégnation. Les résultats de cette étude seront développés dans le chapitre suivant et ne seront évoqués ici que les paramètres définis comme ceux permettant une synthèse de matériaux hybrides Au/WO₃ optimale.

Dans un ballon simple col à fond rond, 200 mg de supports WO₃ sont dispersés dans 50 mL d'une solution HAuCl₄ de concentration 10⁻³ mol.L⁻¹. L'imprégnation des ions auriques en surface des supports s'effectue dans le noir, sous agitation continue (500 RPM) grâce à une plaque d'agitation magnétique et dure 48 h. Ensuite, ces ions sont réduits grâce à l'ajout de 0,15 mmol du réducteur NaBH₄ en solution aqueuse. La réduction des ions Au³⁺ et leur précipitation en nanoparticules d'or engendre un changement de couleur de la suspension où cette dernière passe d'une couleur jaune clair à mauve. Après une heure d'agitation pour assurer une formation homogène des AuNPs, la suspension est lavée à l'eau ultra-pure en suivant plusieurs cycles de centrifugation à une vitesse de 4000 RPM pendant 10 min puis séchée dans une étuve sous flux d'air à 60 °C pendant 12 h. Le protocole d'élaboration des matériaux photocatalytiques hybrides est illustré par la Figure 3.

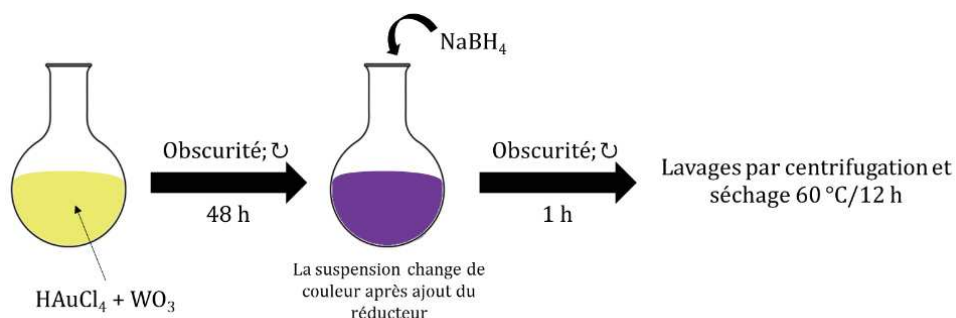


Figure 3 : Représentation schématique du protocole de synthèse des photocatalyseurs hybrides Au/ WO_3

2 Techniques de caractérisation des matériaux synthétisés

Différentes techniques de caractérisation physico-chimiques sont utilisées pour étudier les propriétés des photocatalyseurs synthétisés. Les propriétés morphologiques (forme, taille de grain, dimensions des particules) sont déterminées à partir de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la microscopie électronique en transmission (MET). Les compositions chimiques sont évaluées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB et par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP). Les propriétés structurales (phase cristalline, degré de cristallisation, taille de cristallite) sont étudiées à partir de la diffraction des rayons X (DRX). La détermination des isothermes d'adsorption d'azote et d'adsorption d'eau permettent d'évaluer les propriétés de surface des poudres synthétisées (porosité, surface spécifique) et leur polarité. Concernant les analyses optiques et électriques, deux techniques ont été employées : la spectroscopie de réflectance diffuse (DRS) et la mesure de photorésistance.

2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

2.1.1 Principe de fonctionnement

Le MEB (ou SEM pour scanning electron microscopy en anglais) est un outil puissant permettant de produire des images tridimensionnelles à haute résolution et de fournir des caractéristiques morphologiques. La technique, issue des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, est basée sur le principe d'interaction électrons-matière (Ruska et Knoll 1931). Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon à analyser par un faisceau d'électrons primaires issu du faisceau incident. Au contact de l'échantillon, l'électron primaire subit une succession de chocs inélastiques et élastiques qui contribuent à son ralentissement ce qui engendre différentes émissions

telles que les électrons primaires rétrodiffusés, les électrons secondaires, les photons X et les électrons d'Auger. Ces émissions, qui sont représentées sur la Figure 4, sont analysées par différents détecteurs situés dans la chambre afin de reproduire une image.

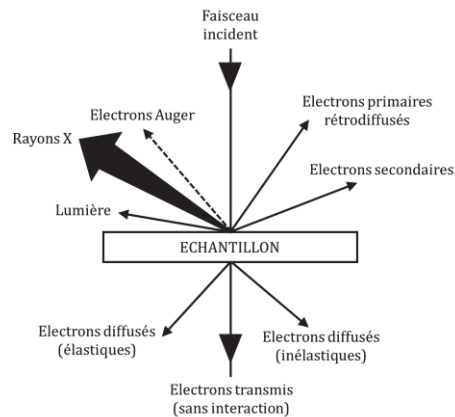


Figure 4 : Rayonnements émis lors de l'interaction d'un électron primaire avec la matière

2.1.2 Dispositif expérimental

L'appareillage utilisé est un MEB de type SUPRA 40Vp GEMINI Zeiss. Les observations ont été réalisées en mode InLens à une distance de travail comprise entre 3 et 5 mm et sous une tension de 5 kV. Les échantillons n'ont subi aucun traitement préalable.

Les mesures de taille des particules observées sur les images obtenues ont été effectuées *via* le logiciel « ImageJ ».

2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les échantillons préalablement analysés en MEB sont ensuite observés en MET qui possède une meilleure résolution. Cela permet notamment d'améliorer la précision de mesure des tailles de grain et d'obtenir des clichés de diffraction à l'échelle locale, au niveau des grains élémentaires.

2.2.1 Principe de fonctionnement

Le MET (ou TEM pour transmission electronic microscopy en anglais) est une technique de microscopie permettant d'étudier la structure d'un échantillon solide à l'échelle réduite (quelques nanomètres). Tout comme le MEB, elle repose sur le principe d'interaction électrons-matière et a été mise au point par Max Knoll et Ernst Ruska qui recevront le prix Nobel de physique en 1986 (Ruska 1987). Son principe consiste à bombarder un échantillon mince avec un flux focalisé d'électrons et à former une image

électronique avec les électrons issus de la traversée de l'échantillon grâce à un système de lentilles électromagnétiques. Cette image électronique est ensuite convertie en image optique à partir d'un scintillateur couplé à une caméra. Les électrons envoyés sur l'échantillon sont produits par effet Joule à partir d'un filament de tungstène ou d'un cristal d'hexaborure de lanthane puis accélérés par une forte tension électrique. La résolution de l'image diffère d'un appareil à un autre suivant l'utilisation de tensions électriques comprises entre 100 et 1000 kV (suivant les appareils). En plus du mode permettant d'obtenir une image agrandie de l'échantillon, le MET possède également un mode de diffraction. Le diagramme de diffraction est obtenu en plaçant un diaphragme de sélection dans le plan de l'image objet. L'image observée représentera soit des taches de diffraction si le matériau est monocristallin soit des anneaux de diffractions si le matériau est constitué de petits grains désorientés les uns par rapport aux autres. Les deux modes du MET sont représentés en Figure 5.

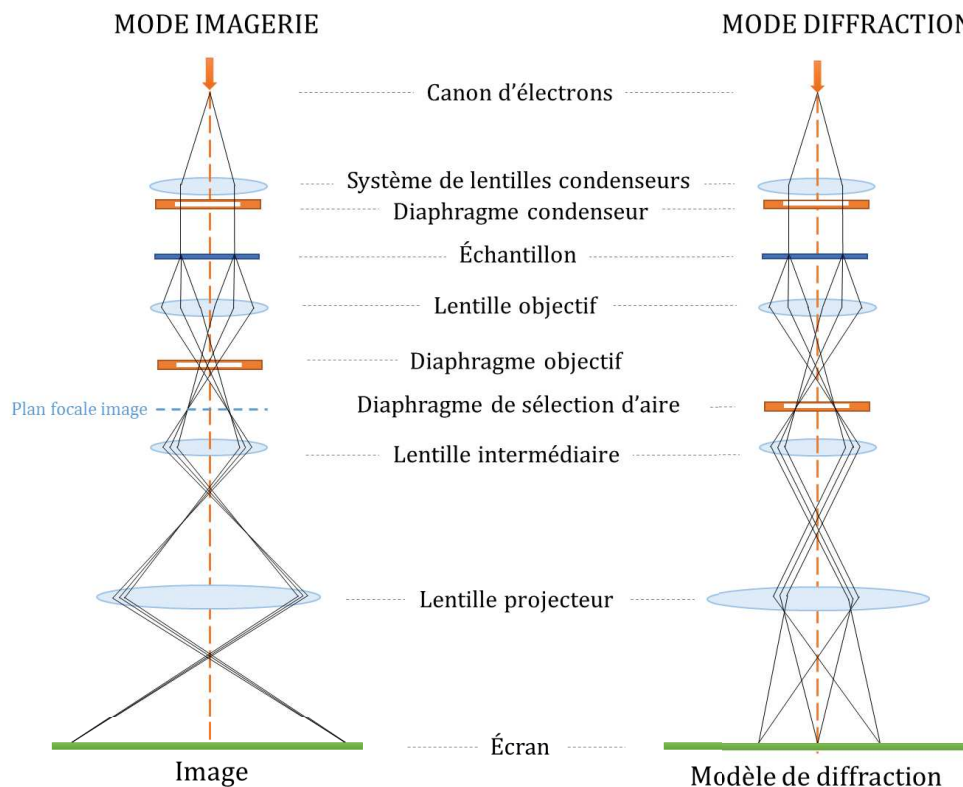


Figure 5 : Schéma des modes d'analyses du MET

2.2.2 Dispositif expérimental

La préparation des échantillons pour l'observation au MET est un protocole minutieux. Les nanoparticules étudiées sont mises en suspension dans de l'éthanol absolu

dont une goutte de la suspension sera déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film carbone amorphe. Une fois le solvant évaporé, la grille est installée sur un porte-échantillon avant d'être introduite dans le microscope. Le microscope utilisé est celui du Centre interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CiNAM¹) de type JEOL JEM-3010. Il est muni d'un canon à électrons à cathode LaB₆ et accéléré par une tension de 300 kV.

2.3 Diffraction des rayons X

2.3.1 Principe de fonctionnement

La DRX est une technique d'analyse permettant d'étudier des échantillons solides cristallisés tels que les nanoparticules. Cette technique est un outil essentiel d'une part pour identifier les phases en présence dans les matériaux synthétisés et d'autre part pour identifier leur structure cristalline : symétrie, groupe d'espace, paramètres cristallins de la maille, ainsi que l'orientation préférentielle éventuelle des monocristaux.

Le fonctionnement est basé sur la production de rayons X à partir d'une anticathode. Le métal constituant l'anticathode détermine la longueur d'onde des rayons X émis. Le faisceau de rayons X incidents émis par l'anticathode irradie un échantillon placé au centre d'un goniomètre. Ces rayons sont ensuite diffractés par l'échantillon jusqu'à atteindre un détecteur de photons X. Ce détecteur se déplace sur le goniomètre afin de mesurer l'intensité du rayonnement X en fonction de l'angle 2θ . Les diagrammes obtenus sont appelés diffractogrammes et représentent l'intensité des photons diffractés en fonction de l'angle 2θ de détection. A chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction. Ainsi, à partir de table cristallographiques ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) ou de fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), il est possible de déterminer la structure, la phase cristalline ainsi que la taille et l'orientation des cristallites de l'échantillon.

¹ <http://www.cinam.univ-mrs.fr>

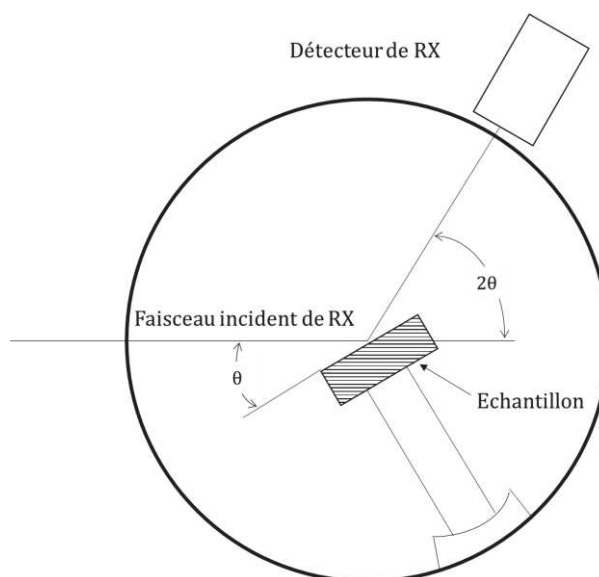


Figure 6 : Schéma du principe du diffractomètre aux rayons X

2.3.2 Dispositif expérimental

Les poudres synthétisées sont disposées et compressées dans un porte échantillon. L'appareil utilisé est un diffractomètre à poudre de modèle EMPYREAN Panalytical Diffractometer équipé d'une source de rayon X en cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,5440 \text{ \AA}$) et d'un détecteur Pixel-1D-detector. Les analyses ont été réalisées avec une tension de 45 kV et une intensité de 35 mA. Un filtre en nickel permet d'éliminer la radiation $K\beta$. Le mode d'acquisition utilisé est la configuration θ - 2θ pour un balayage entre 10° et 70° avec un pas de $0,0263^\circ$ et une vitesse de scan de $0,001^\circ.s^{-1}$.

2.3.3 Traitements des données

Les données brutes sont traitées avec le logiciel « HighScore XRD Analysis » développé par Malvern Panalytical. Une première identification est réalisée en comparant les diagrammes mesurés avec les références disponibles dans les bases de données ICSD et JCPDS.

2.3.3.1 Affinement structural par la méthode Rietveld

Dans le but de définir finement la structure cristalline des matériaux synthétisés, le profil des diffractogrammes obtenus a été affiné par la méthode Rietveld (Young 1993). Cette méthode est basée sur la description d'un diffractogramme RX sur poudre telle que représentée par la Figure 7, obtenue à partir de la formule suivante :

$$\text{Équation 1} \quad y_{ci} = \sum_{\{h\}} I_h \Omega (T_i - T_h) + b_i$$

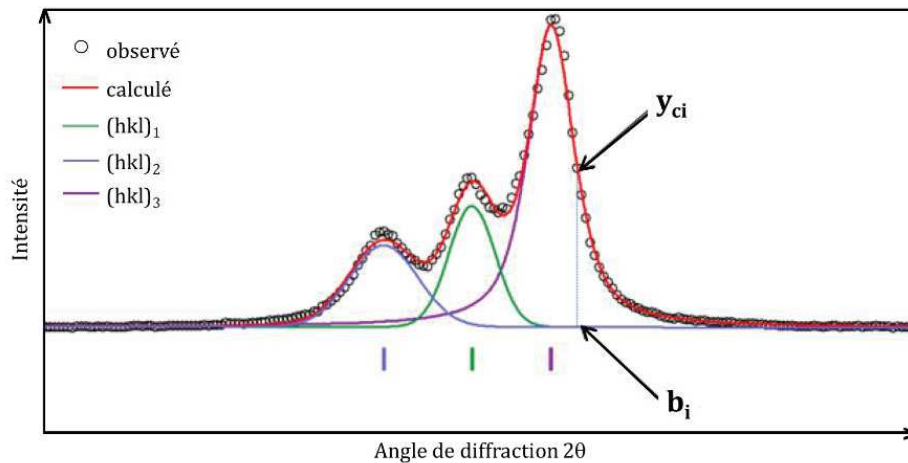


Figure 7 : Représentation d'un exemple de diffractogramme utilisé lors d'un affinement par la méthode Rietveld

La méthode Rietveld (MR) consiste à comparer les intensités des pics de diffraction recalculées aux intensités des pics observées à partir d'un programme d'affinement (dans ce cas, le logiciel Full Prof). La MR est une méthode des moindres carrés non-linéaire qui vise à minimiser la fonction suivante :

$$\text{Équation 2} \quad \chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} \{y_i - y_{ci}(\beta)\}^2$$

où σ_i^2 représente la déviation standard et β est un vecteur.

Le principe repose sur la sélection d'un modèle de départ β_0 à partir duquel, après inversion de la matrice des moindres carrés, on obtient les corrections de chaque paramètres δ_β . En ajoutant les nouveaux paramètres au modèle initial, on obtient une meilleure estimation $\beta = \beta_0 + \delta_\beta$. Ce nouveau modèle remplace alors le modèle initial. Ce cycle est répété jusqu'au moment où les δ_β deviennent négligeables. On dit alors que la procédure « a convergé ». Ensuite, plusieurs facteurs de fiabilité peuvent être calculés tels que le facteur de Bragg R_B (Équation 3), de structure R_F (Équation 4), de profil R_p (Équation 5), le résidu pondéré de profil R_{wp} (Équation 6) ou encore le facteur attendu R_{exp} (Équation 7). Le facteur de Bragg est le plus sensible aux paramètres structuraux, en particulier aux paramètres atomiques. Les facteurs R_p , R_{wp} et R_{exp} sont les mieux appropriés pour juger de la qualité de l'affinement. Les facteurs R_F et R_B évaluent la qualité du modèle de structure et leurs valeurs sont déviées en faveur du modèle structural utilisé.

$$\text{Équation 3} \quad R_B = \frac{\sum_k |I_k(\text{observée}) - I_k(\text{calculée})|}{\sum_k I_k(\text{observée})}$$

$$\text{Équation 4} \quad R_F = \frac{\sum_k |\sqrt{I_k(\text{observée})} - \sqrt{I_k(\text{calculée})}|}{\sum_k \sqrt{I_k(\text{calculée})}}$$

$$\text{Équation 5} \quad R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$$

$$\text{Équation 6} \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i^2 y_i}}$$

$$\text{Équation 7} \quad R_{exp} = \left(\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{i, \text{observée}}^2} \right)^2 = \frac{R_{wp}}{\sqrt{\chi^2}}$$

où S est la fonction de coût, N est le nombre de points expérimentaux, P est le nombre de paramètres affinés et C est le nombre de contraintes. A noter que (N-P+C) représente le nombre de degrés de liberté utilisés au cours de l'affinement.

2.3.3.2 Calcul des tailles de cristallites

Dans un cas idéal, tout cristal serait considéré comme parfait car ses dimensions s'étendraient à l'infini dans toutes les directions et il ne comporterait aucun défaut (en particulier pas de tensions, définies ci-après). Or, ce n'est pas le cas dans notre réalité où tout objet à une dimension fini et comporte des défauts. Le cristal parfait n'existe pas, on parle alors de cristal réel. Cette déviation d'une cristallinité parfaite entraîne un élargissement des pics de diffraction. Les deux principales propriétés structurales qui peuvent être extraites de cet élargissement sont donc les tailles des cristallites et les tensions du réseau cristallin. La taille de cristallite est une mesure de la taille des domaines de diffraction cohérents et sa valeurs n'est généralement pas la même que celle de la taille des particules due à la formation d'agrégats polycristallins (Hebbar 2007). Les tensions de réseaux, également appelées contraintes, sont une mesure de la distribution des constantes de réseaux résultants des imperfections du cristal telles que les dislocations ou les défauts d'empilements (Zhang et al. 2006). La taille des cristallites et les contraintes affectent le pic de Bragg sur sa largeur, son intensité et peut également provoquer un léger décalage de sa position 2θ . Leurs valeurs peuvent être estimées à partir des diffractogrammes DRX préalablement affinés. Pour cela, il est important de déterminer l'influence de l'instrument lui-même sur l'élargissement des pics de Bragg noté β . En effet, l'élargissement observé β_{obs} est une combinaison entre l'effet de taille et de contrainte propre à l'échantillon $\beta_{\text{éch}}$ et l'effet de l'instrument β_{inst} tel qu'écrit en Équation 8.

$$\text{Équation 8} \quad \beta_{\text{obs}}^2 = \beta_{\text{éch}}^2 + \beta_{\text{inst}}^2$$

β_{inst} a été défini avec du silicium cristallisé habituellement utilisé comme matériau de référence pour la calibration de la position angulaire et les calculs d'élargissement instrumental.

De nombreuses méthodes, présentées ci-dessous, sont utilisées pour déterminer la taille de cristallite D et le taux de contrainte ε engendré par les imperfections du cristal. Ces méthodes sont la méthode de Scherrer, la méthode de Williamson-Hall, la méthode SSP et la méthode de Halder-Wagner.

(i) Méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer considère que l'élargissement des pics est dû uniquement à un effet de taille de cristallite soit :

$$\text{Équation 9} \quad \beta_{\text{D}}^2 = \beta_{\text{obs}}^2 = \beta_{\text{éch}}^2 + \beta_{\text{inst}}^2$$

En utilisant l'équation de Scherrer, il est possible de faire la relation :

$$\text{Équation 10} \quad D = \frac{0,9\lambda}{\beta_{\text{D}} \cos \theta}$$

où D correspond à la taille de cristallite, λ est la longueur d'onde d'irradiation (1,5440 Å dans notre cas), β_{D} est l'élargissement à mi-hauteur du pic et θ est la position du pic.

En traçant $\cos \theta$ en fonction de $(1/\beta_{\text{D}})$ et en effectuant une régression linéaire, il est alors possible de déterminer la taille de cristallite D à partir de la valeur de la pente de la droite obtenue.

(ii) Méthode de Williamson-Hall (UDM et USDM)

La méthode de Williamson-Hall (W-H) considère que l'élargissement des pics est dû à l'effet de taille de cristallite mais aussi aux contraintes ε provenant des distorsions et des imperfections du cristal (Équation 11).

$$\text{Équation 11} \quad \varepsilon = \frac{\beta_{\text{S}}}{\tan \theta}$$

Une propriété remarquable de l'équation de Scherrer (Équation 10) est la dépendance de l'angle de diffraction θ . Dans le cas de W-H, cette dépendance ne s'exprime pas sous la forme de $1/\cos \theta$ mais sous la forme de $\tan \theta$. Cette différence fondamentale

permet de considérer l'effet de taille (β_D) et l'effet de contrainte (β_S) comme des contributions additionnelles à l'élargissement de pic et non comme une seule entité contrairement à la méthode de Scherrer. $\beta_{éch}$ devient (Équation 12) :

$$\text{Équation 12 } \beta_{éch} = \beta_S + \beta_D$$

En injectant l'équation de Scherrer dans l'Équation 12 on obtient :

$$\text{Équation 13 } \beta_{éch} = \frac{0,9\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \Leftrightarrow \beta_{éch} \times \cos \theta = \frac{0,9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta$$

L'Équation 13 représente la méthode UDM (uniform deformation model) où la contrainte est considérée comme uniforme dans toutes les directions cristallographiques, ce qui implique de considérer la nature du cristal comme isotrope. En traçant ($\beta \cos \theta$) vs. ($4 \sin \theta$) il est possible d'en déterminer une droite dont l'interception avec l'axe y permettra d'estimer la taille de cristallite et la pente permettra de déterminer le taux de contrainte du cristal.

Dans le cas d'un cristal anisotrope, on considère le modèle USDM (uniform stress deformation model) en généralisant la loi de Hook, $\sigma = Y\varepsilon$, où σ représente la contrainte du cristal et Y le module d'Young (ou module d'élasticité), l'équation de W-H devient :

$$\text{Équation 14 } \beta_{éch} \times \cos \theta = \frac{0,9\lambda}{D} + \frac{4\sigma \sin \theta}{Y}$$

(iii) Méthode SSP

La méthode SSP (size-strain plot) est une méthode plus appropriée dans le cas des cristaux isotropes. Son avantage est d'intégrer un paramètre donnant moins de poids aux données obtenues aux grands angles de diffractions, où la précision est généralement plus faible. Avec cette approximation, il est considéré que le profil d'effet de taille de cristallite suit une loi Lorentzienne et celui des contraintes une loi Gaussienne. L'équation à considérer est :

$$\text{Équation 15 } (d_{hkl} \beta_{éch} \cos \theta)^2 = \frac{K}{D} (d_{hkl}^2 \beta_{éch} \cos \theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2$$

où K est une constante qui dépend de la forme des particules (pour une forme sphérique $K = \frac{3}{4}$),

De façon similaire à la méthode W-H, les estimations de la taille de cristallite et de la contrainte sont obtenues en traçant $(d_{hkl} \beta_{éch} \cos \theta)^2$ vs. $(d_{hkl}^2 \beta_{éch} \cos \theta)$. Dans ce cas, D est

déterminée par la pente de la droite linéaire et l'intersection avec l'axe y donne la valeur de ε .

(iv) Méthode Halder-Wagner

Dans la méthode SSP, l'élargissement de taille des pics du profil DRX est supposé suivre une fonction Lorentzienne tandis que l'élargissement de contrainte est considéré comme suivant une fonction Gaussienne. Cependant, le profil DRX après affinement n'est ni Lorentzien ni Gaussien. La méthode de Halder-Wagner (H-W) considère que les profils suivent une fonction Voigt (qui est une combinaison d'une fonction de Gauss et d'une fonction de Lorentz) (Izumi s. d.; Nath, Singh, et Das 2020). Ainsi, dans le cas de la méthode d'H-W, l'élargissement à mi-hauteur des pics de diffractions s'écrit :

$$\text{Équation 16 } \beta_{\acute{e}ch}^2 = \beta_{\acute{e}ch} \cdot \beta_L + \beta_G^2$$

Où β_L et β_G sont respectivement l'élargissement à mi-hauteur d'une loi Lorentzienne et d'une loi Gaussienne. La méthode d'H-W a pour avantage de donner plus de poids aux pics diffractés à faibles et moyens angles. En considérant l'Équation 16, la relation entre la taille de cristallite et la contrainte du réseau cristallin peut être décrite comme :

$$\text{Équation 17 } \left(\frac{\beta_{\acute{e}ch}^*}{d_{hkl}^*} \right)^2 = \frac{1}{D} \times \frac{\beta_{\acute{e}ch}^*}{d_{hkl}^{*2}} + \left(\frac{\varepsilon}{2} \right)$$

$$\text{Où } \beta_{\acute{e}ch}^* = (\beta_{\acute{e}ch} \cdot \cos \theta) / \lambda \text{ et } d_{hkl}^* = (2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta) / \lambda$$

En portant $(\beta_{\acute{e}ch}^* / d_{hkl}^{*2})$ en abscisses et $(\beta_{\acute{e}ch}^* / d_{hkl}^*)^2$ en ordonnées, la pente de la droite obtenue par régression linéaire donnera D et l'ordonnée à l'origine donnera ε .

Dans notre cas, la méthode Halder-Wagner est la plus appropriée car elle considère un profil Gaussien et Lorentzien des profils des pics DRX ce qui est le plus en cohérence avec les profils ajustés lors des affinements Rietveld.

2.4 Détermination des isothermes d'adsorption-désorption

2.4.1 Principe de fonctionnement

L'adsorption est un phénomène de surface dont le principe repose sur la propriété que possèdent les solides (adsorbants) de fixer certains gaz (adsorbats) sur leur surface. Après tracé des isothermes, il est possible de déterminer certaines propriétés physico-chimiques de l'adsorbant analysé en fonction de la nature de l'adsorbat. Par

exemple, les isothermes d'adsorption d'azote permettent de calculer la surface spécifique (Lippens, Linsen, et Boer 1964) et d'analyser la porosité du solide tandis que les isothermes d'adsorption d'eau renseignent sur la polarité de l'échantillon (Dissegna et al. 2017).

Les isothermes sont obtenues en envoyant un volume de gaz à température et pression connues sur l'échantillon préalablement dégazé. La quantité de gaz adsorbé est calculée à partir de la différence de pression dans la cellule de mesure avant et après équilibre. L'isotherme obtenue est caractéristique du comportement d'adsorption-désorption de l'échantillon et son allure s'apparente à l'un des 6 modèles présentés en Figure 8 selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC).

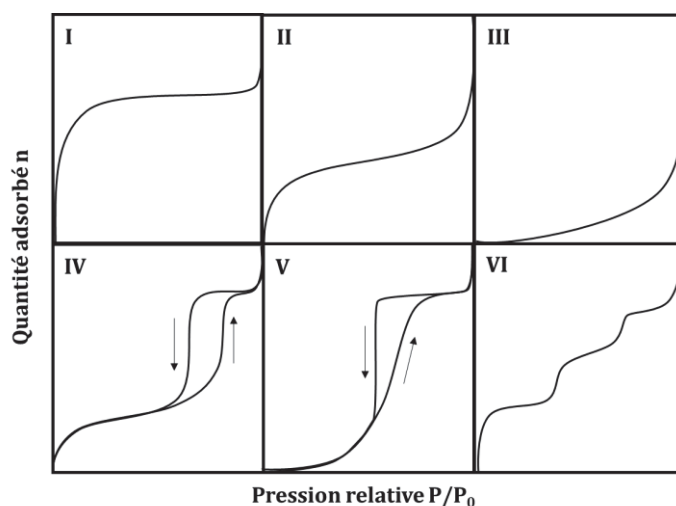


Figure 8 : Modèles des isothermes d'adsorption-désorption selon la classification de l'IUPAC

L'isotherme d'adsorption de type I est caractérisée par l'existence d'un plateau traduisant une saturation de l'adsorbant malgré l'augmentation de la pression. Elle est obtenue pour des matériaux possédant des pores uniquement microporeux (*i.e.* < 2 nm).

L'isotherme d'adsorption de type II est caractéristique d'un matériau non-poreux ou macroporeux (*i.e.* > 50 nm). Elle est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire et se remarque par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre.

L'isotherme d'adsorption de type IV à la même allure que l'isotherme de type II aux basses pressions mais se démarque aux pressions élevées par l'apparition d'un palier de

saturation de longueur variable. Cette isotherme est obtenue pour des adsorbants mésoporeux (*i.e.* 2-50 nm).

Les isothermes de type III et V sont beaucoup plus rares. Elles se distinguent des isothermes de type II et IV aux plus basses pressions et peuvent être obtenues, par exemple, dans le cas d'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption de type VI caractérisée par une adsorption en plusieurs paliers (à marches) est également rare. Elle peut s'obtenir dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Dans le cas des matériaux étudiés au cours de ce sujet de recherche, les isothermes de type II et IV seront rencontrées.

2.4.2 Dispositif expérimental

Les isothermes ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire MADIREL² de l'Université d'Aix-Marseille. Avant analyse, les échantillons sont prétraités à 150 °C pendant 15 h. Les données sont obtenues en utilisant un appareil de type BELSORP MAX. Les températures de mesures sont de -196 °C pour N₂ et 25 °C pour l'eau.

2.4.2.1 Calcul de la surface spécifique

La surface spécifique est calculée à partir des isothermes d'adsorption d'après la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Brunauer, Emmett, et Teller 1938). Cette théorie repose sur le concept de couche monomoléculaire élaborée à partir d'adsorption chimique par Langmuir (Langmuir 1916) qui donna lieu aux hypothèses de l'existence d'un seul site d'adsorption indépendant et de l'absence d'interactions entre les molécules adsorbées. En supplément des hypothèses de Langmuir, Brunauer *et al.* considèrent qu'à partir d'une seconde couche E₂, l'énergie d'adsorption est égale à l'énergie de liquéfaction E_l. Ils établissent alors une équation reliant la quantité adsorbée n^a à la pression relative d'équilibre p/p⁰. Dans le cas où le nombre N de couches adsorbées à une valeur limitée, l'équation est :

$$\text{Équation 18 } \frac{n^a}{n_m^a} = \left(\frac{Cx}{1-x} \right) \left(\frac{1-(N+1)x^N + Nx^{N+1}}{1+(C-1)x - Cx^{N+1}} \right)$$

² www.madirel.univ-amu.fr

avec n_m^a qui représente la quantité de substance adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire, C qui est une constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à la température T de l'adsorption et à la constante des gaz R selon la relation :

$$\text{Équation 19 } C = \exp \left[\frac{E_1 - E_\ell}{RT} \right]$$

L'Équation 18 est plus communément exprimée sous la forme linéaire suivante et est appelée « équation transformée B.E.T » :

$$\text{Équation 20 } \frac{1}{n^a \left(1 - \frac{p}{p^0}\right)} = \frac{1}{n_m^a C} + \left[\frac{C-1}{n_m^a C} \right] \left(\frac{p}{p^0} \right)$$

Lorsque la surface d'un gramme de solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées, son aire a se calcule facilement après détermination de n_m^a et de σ_m . On peut écrire :

$$\text{Équation 21 } a = n_m^a \times N_A \times \sigma_m$$

avec σ_m qui correspond à l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire et N_A le nombre d'Avogadro. Par convention proposée par l'IUPAC, $\sigma_m = 0,162 \text{ nm}^2$ dans le cas de l'azote.

En remplaçant les constantes par leurs valeurs, l'Équation 21 devient l'Équation 22 ou l'Équation 23 si l'on exprime le contenu de la couche monomoléculaire en volume de gaz rapporté aux conditions normales de températures et de pression en utilisant le volume de gaz v_m^a exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$:

$$\text{Équation 22 } a = 0,097 \times n_m^a$$

$$\text{Équation 23 } a = 4,35 \times v_m^a$$

En utilisant les données issues du tracé de l'isotherme d'adsorption d'azote obtenue par manométrie il est possible de tracer $x/n_a(1-x)$ (avec $x = p/p^0$) en fonction de p/p^0 . Les valeurs de C et de n_m^a peuvent en être déduites par, respectivement, la pente et l'ordonnée à l'origine de l'équation de droite qui s'en dégage.

2.5 Mesure de photorésistance

2.5.1 Principe de fonctionnement

Le but d'une mesure de photorésistance est d'estimer le temps de recombinaison des porteurs de charge créés lors de l'irradiation d'un matériau photosensible. Les résultats obtenus sont à utiliser de façon comparative entre deux ou plusieurs matériaux analysés dans les mêmes conditions.

Pour cela, un peigne interdigité recouvert du matériau photosensible à analyser est placé sous une source d'irradiation. Les électrodes du peigne sont reliées à un multimètre digital permettant de mesurer les variations de résistance. Le principe de fonctionnement se déroule en trois étapes :

- (i) attendre que l'équilibre de la résistance de l'échantillon soit atteint en appliquant une intensité définie. Cette étape se déroule dans l'obscurité ;
- (ii) une fois l'équilibre atteint, l'échantillon est irradié ce qui se traduit par une chute de la résistance. Le matériau utilisé est un semiconducteur photosensible au rayonnement solaire. Lorsqu'il se retrouve irradié, des électrons photoinduits sont produits permettant ainsi la création d'un courant électrique. L'irradiation est appliquée jusqu'à l'obtention d'un plateau de saturation ;
- (iii) lorsque le matériau n'est plus irradié, les porteurs de charge se recombinent et induisent ainsi une diminution progressive de la résistance. Le temps entre l'arrêt de l'irradiation et le retour à l'équilibre initial correspond au temps de recombinaison des porteurs de charge du matériau étudié.

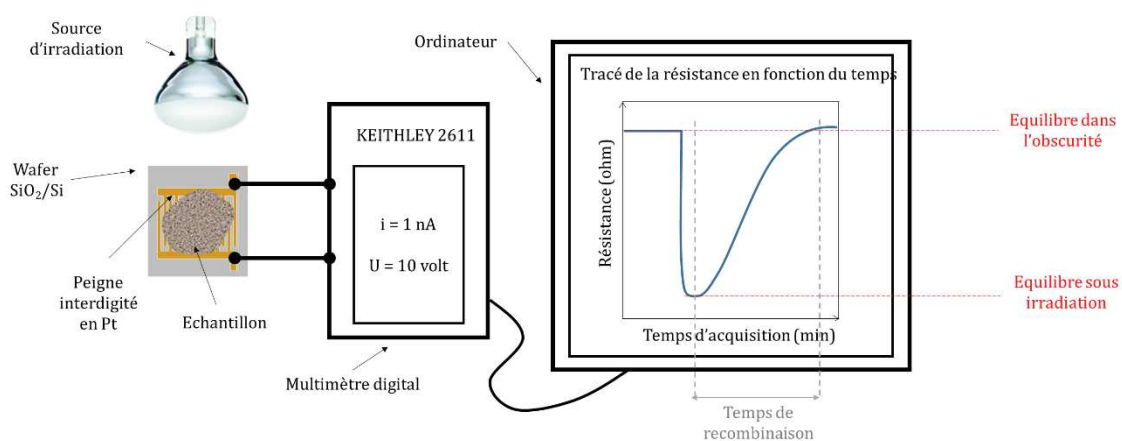


Figure 9 : Schéma du dispositif de mesure de la réponse de photorésistance d'un matériau photosensible

2.5.2 Dispositif expérimental

L'échantillon est préparé en dispersant une petite quantité de la poudre à analyser dans de l'éthanol absolu puis dépôt de cette suspension goutte à goutte sur un peigne interdigité. Le peigne interdigité est composé d'électrodes de platine espacées de 50 μm , d'épaisseur 100 nm et de largeur 50 μm supportées sur un wafer SiO_2/Si . La source d'irradiation est une lampe solaire de référence « OSRAM® Ultra Vitalux E27 300W », identique à celle utilisée dans le dispositif des tests de photocatalyse (cf. §3). Les mesures de réponse de la photorésistance de l'échantillon ont été acquises en utilisant un multimètre digital Keithley 2611.

2.6 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

2.6.1 Principe de fonctionnement

La XPS est un outil puissant qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement et la composition chimique de surface d'un matériau sur une profondeur de 1 à 10 nm. Le principe consiste à placer l'échantillon dans une chambre d'analyse sous ultra vide ($P < 10^{-8}$ bar) comme illustré en Figure 10. La cible à analyser est bombardée par un flux de photons mono-énergétiques qui entraîne une émission d'électrons. Les électrons émis sont ensuite analysés en énergie à l'aide d'un spectromètre dont le résultat est retranscrit à travers une courbe représentant la variation du nombre de photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique. Les énergies détectées correspondent soit aux énergies de liaison d'un niveau de cœur spécifique de l'atome et renseigne sur l'état chimique du composé ; soit à la distribution en énergie des électrons de valence qui renseigne sur la nature des liaisons chimiques et la structure électronique du système (Hofmann 1986).

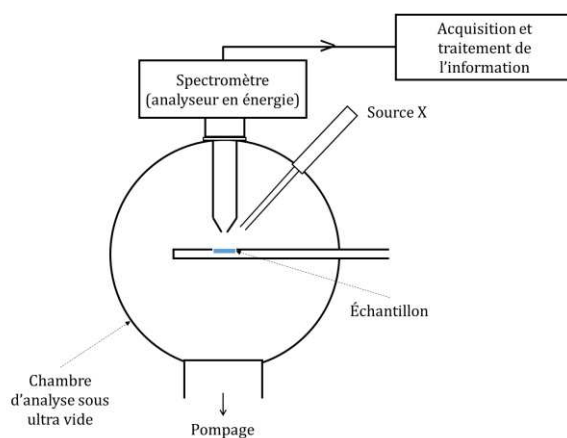


Figure 10 : Illustration d'une analyse par XPS

2.6.2 Dispositif expérimental

Les analyses ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec le Centre de Micro/Nano Caractérisation³ (CMNC) de l'institut Carnot de Bourgogne (ICB). L'appareil utilisé est un XPS-Auger PHI 500 Versaprobe. Les analyses sont réalisées à partir d'une radiation monochromatique K_{α} Al ($E_{K_{\alpha}}(\text{Al})=1486,7$ eV) avec un faisceau de diamètre 200 μm . Les données ont été collectées et traitées avec le logiciel CasaXPS et l'analyse quantitative a été effectuée sur le logiciel MultiPak. L'échantillon analysé est à l'état solide, sous forme de poudre. Avant analyse, il est préparé sous forme de poudre pressée sur une feuille d'indium.

2.7 Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-AES)

2.7.1 Principe de fonctionnement

L'ICP-AES est une technique de spectroscopie atomique d'émission qui permet de mesurer la teneur d'un élément inorganique majeur d'un composé. La méthode d'analyse débute par une minéralisation de l'échantillon grâce à un acide fort. La préparation est ensuite introduite par vaporisation au plasma d'argon puis placée à très hautes températures créant des excitations thermiques qui entraînent des phénomènes d'ionisation et de séparation d'éléments. Ces derniers sont détectés par un spectromètre à émission atomique (AES) qui mesure les longueurs d'ondes émises par les ions. Le principe de fonctionnement est illustré en Figure 11.

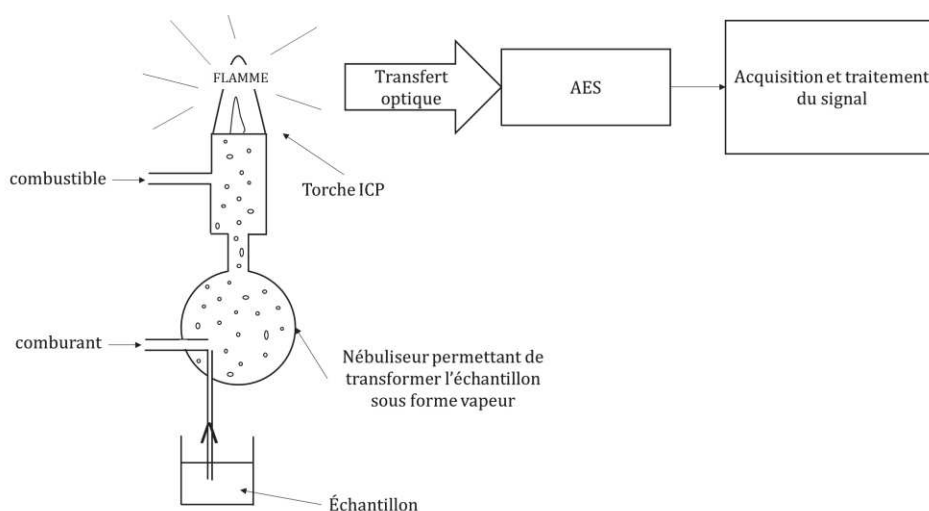


Figure 11 : Illustration du dispositif de mesure ICP-AES

³ www.icb.u-bourgogne.fr/centre-de-micro-nano-caracterisation-cmnc

2.7.2 Dispositif expérimental

Les mesures ICP ont été réalisées par le laboratoire CREALINS⁴ du groupe 6NAPSE. Les appareils utilisés sont un ICP AES iCAP 6500 DUO et un ICP AES 7400 Radial de Thermo Scientific. Avant l'analyse, les échantillons sous forme de poudre ont été minéralisés en milieu acide et basique.

2.8 Spectroscopie de réflectance diffuse (DRS)

2.8.1 Principe de fonctionnement

La spectroscopie de réflectance diffuse utilise un spectromètre double faisceau UV-visible-PIR équipé d'un module de sphère d'intégration tel que schématisé en Figure 12.

Le principe de cette analyse consiste à envoyer un rayon de longueur d'onde λ sur la surface d'un échantillon dont l'épaisseur est importante par rapport à λ . Le rayonnement est ensuite réfléchi suivant deux processus : (i) les rayons sont directement réfléchis au contact de la surface du solide et l'angle de réflexion est identique à l'angle d'incidence (le phénomène obéit aux lois de Descartes) ; (ii) les rayons sont réfléchis après avoir traversé une partie du milieu (Kortüm, Braun, et Herzog 1963; López et Gómez 2012). La réflexion diffuse correspond à l'ensemble du rayonnement diffusé et est déterminée par l'appareil suivant la relation ci-dessous.

$$\text{Équation 24} \quad \text{réflectance diffuse} = \frac{\text{réflectance diffuse de l'échantillon}}{\text{réflectance diffuse de la référence}}$$

Après traitement du signal, le résultat obtenu est un spectre représentant la réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde. Lorsqu'il y a réflectance diffuse, des bandes d'absorption correspondante aux transitions électroniques apparaissent sur le spectre et sont provoquées soit par des phénomènes électroniques dans le visible soit par des phénomènes de vibrations dans le proche infrarouge.

⁴ www.crealins.com

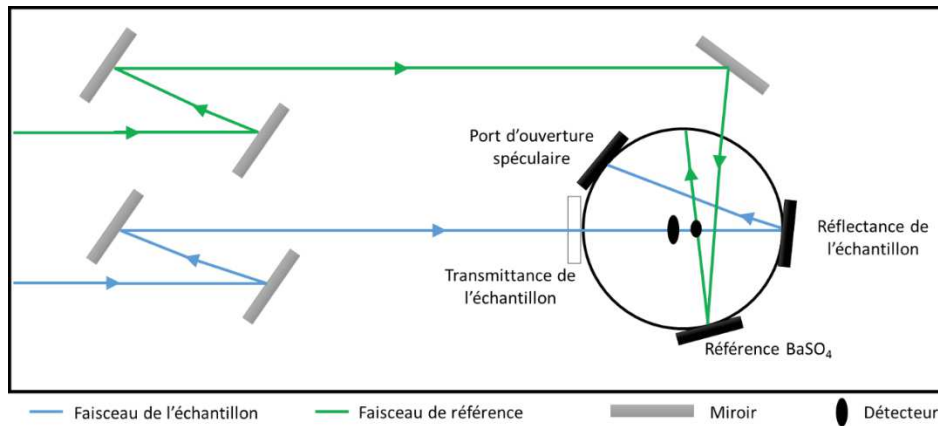


Figure 12 : Schéma du principe de fonctionnement de la DRS

2.8.2 Dispositif expérimental

Les échantillons sont préparés en compactant une quantité de poudre dans un porte échantillon sphérique de diamètre 1,2 cm. Le dispositif utilisé est un spectromètre UV-visible NIR SHIMADZU 2600 équipé d'une sphère d'intégration 150 mm. Les mesures sont effectuées sur une plage de longueurs d'onde comprise entre 200 et 1200 nm à température ambiante avec une résolution de 0,08 nm. La référence utilisée est une pastille de BaSO₄ permettant d'obtenir une précision de réflectance de l'ordre de 0,5 %.

2.8.3 Détermination du gap par la fonction Kubelka-Munk

Les spectres obtenus par DRS permettent de déterminer la valeur de l'énergie de la bande interdite d'un matériau semi-conducteur en utilisant la fonction de Kubelka-Munk (K-M) (Nowak, Kauch, et Szperlich 2009).

Le modèle de K-M a la particularité d'être une solution simple dans le cas d'échantillons semi-infinis. Le coefficient de réflectance R_∞ est donné par :

$$\text{Équation 25 } R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K}{S} \left(2 + \frac{K}{S} \right)}$$

où K représente le coefficient d'absorption molaire et S le coefficient de diffusion. Cette forme relativement simple est facilement résolue pour K/S donnant la transformée familière de la fonction de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$ exprimée comme suit :

$$\text{Équation 26 } F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

L'énergie de la bande interdite d'un semiconducteur est généralement liée au coefficient d'absorption α et à l'énergie de photon $h\nu$ par la relation :

Équation 27 $\alpha hv = B(hv - E_g)^n$

où B est une constante de proportionnalité, E_g représente la valeur du gap et n est le coefficient déterminé par le type de transition électronique optique d'un semi-conducteur ($n = 1/2$ pour une transition directe et $n = 2$ pour une transition indirecte).

En considérant les équations 26 et 27 et en admettant le coefficient de diffusion constant et que $K = 2\alpha$, on obtient la relation liant la fonction K-M à la valeur de E_g :

Équation 28 $(F(R_\infty)hv)^{1/2} = B'(hv - E_g)$

Ainsi, dans le cas d'un semiconducteur à gap indirect, il est possible d'obtenir une zone linéaire en traçant la courbe $[F(R_\infty)hv]^{1/2}$ en fonction de hv . L'extrapolation de cette partie linéaire coupe l'axe des abscisses et donne donc accès à la valeur E_g .

3 Méthode expérimentale des tests de photocatalyse

3.1 Dispositif expérimental

Le schéma du dispositif expérimental permettant de réaliser un test de photocatalyse est représenté par la Figure 13. Il est composé d'un système d'agitation magnétique placé sous une lampe artificielle simulant le rayonnement solaire. Le photocatalyseur à l'état de poudre est mis en suspension dans une solution aqueuse contenant la molécule polluante. La suspension est placée dans un bécher double paroi qui est relié à un système de réfrigération par eau afin de contrôler la température de la suspension. Le suivi de la dégradation de la molécule polluante au contact du photocatalyseur sous rayonnement solaire s'effectue grâce à un système de prélèvement à intervalles réguliers.

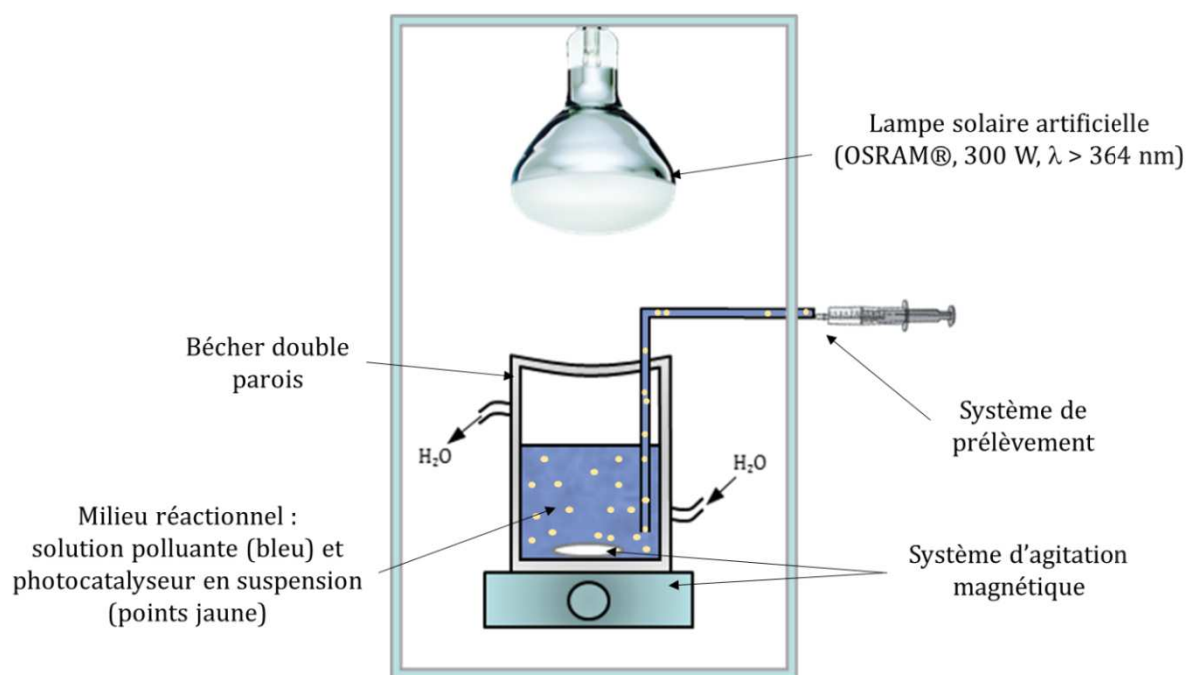


Figure 13 : Schéma du dispositif de test de photocatalyse

3.2 Source d'irradiation

La lampe utilisée comme source d'irradiation est une lampe solaire de référence « OSRAM® Ultra Vitalux E27 300W ». Sa puissance nominale est 300 W. Elle émet principalement dans le visible et légèrement dans l'UV dont 13,6 W en UVA (315 - 400 nm) et 3,0 W en UVB (280 - 315 nm)⁵.

En considérant les différents paramètres de montage du dispositif de test à t_0 (distance entre la lampe et la solution = 20 cm, diamètre interne du bécher = 55 mm et puissance de la lampe = 300 W) il en a été déduit une émittance de 597 W.m^{-2} . A titre de comparaison, l'émittance solaire au niveau de la couche atmosphérique est de 1360 W.m^{-2} et celle au niveau de la croûte terrestre est de 1000 W.m^{-2} .

3.3 Etapes d'un test de photocatalyse

Un test de photocatalyse se déroule suivant les étapes détaillées ci-dessous :

(i) Préparation du milieu réactionnel

Le milieu réactionnel est préparé en ajoutant une masse définie du photocatalyseur à l'état de poudre dans une solution aqueuse comportant la molécule organique polluante. La poudre est ensuite dispersée dans la solution grâce à un bac à ultrason (5 min), puis

⁵ Selon les données du constructeur.

placée sur l'agitateur magnétique du dispositif de test. Après la mise en contact du photocatalyseur avec la molécule organique polluante, il est nécessaire d'attendre que l'équilibre d'adsorption/désorption entre la molécule et la surface du solide soit atteint. Cette étape se réalise dans l'obscurité, sous agitation continue pendant 1 h.

(ii) Photodégradation de la molécule polluante

Une fois que l'équilibre adsorption/désorption entre le photocatalyseur et le polluant est établi, la lampe solaire artificielle est allumée et le processus de photocatalyse débute. Afin de suivre l'évolution de la dégradation de la molécule polluante en présence du matériau photocatalytique sous irradiation solaire, des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers. Les échantillons prélevés sont ensuite centrifugés pour séparer le photocatalyseur des produits de dégradation et les surnageants (qui contiennent la molécule dégradée et ses produits de dégradations) sont transférés dans de nouveaux contenants.

(iii) Analyse des prélèvements par spectroscopie UV-visible

Chaque prélèvement est ensuite systématiquement analysé par spectrophotométrie d'absorbance UV-visible. Le principe de cette spectroscopie (illustré en Figure 14) consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique en solution limpide en utilisant une lumière monochromatique (Penner 2017). Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . L'absorbance A de la solution est alors définie par l'Équation 29 :

$$\text{Équation 29 } A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle sera d'autant plus grande que l'intensité transmise sera faible.

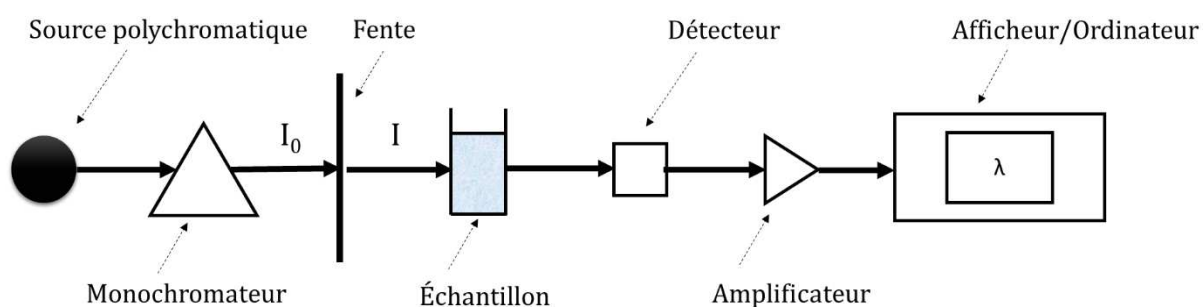


Figure 14 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorbance UV-visible

La relation de Beer-Lambert, valable pour des solutions diluées, décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes présentes dans la solution et à la longueur du trajet optique. Ainsi, la loi de Beer-Lambert se traduit par l'équation ci-dessus:

$$\text{Équation 30 } A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \times \ell \times C$$

A_{λ} est l'absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ , ε_{λ} est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution à la longueur d'onde λ exprimé en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, C est la concentration de l'espèce absorbante exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et ℓ représente la longueur du trajet optique en cm. Les molécules organiques polluantes étudiées au cours de ces recherches absorbent dans le domaine de l'ultraviolet et/ou du visible. En se basant sur la loi de Beer-Lambert précédemment décrite, il est possible de déterminer l'évolution de la concentration de la molécule polluante étudiée en fonction du temps d'irradiation. Pour cela, on considère la valeur de l'absorbance A_0 de la solution mère avant irradiation soit à t_0 (cf. Équation 31) et l'absorbance A_t à un instant t d'irradiation (cf. Équation 32). Etant donné que les mesures sont réalisées dans la même cuve, avec le même appareil et que l'on considère la même espèce absorbante, les valeurs de ε_{λ} et ℓ sont constantes ce qui conduit à l'Équation 33 et permet de relier l'évolution de la concentration C de la solution absorbante à l'évolution de l'absorbance A à une longueur d'onde donnée λ .

$$\text{Équation 31 } A_{\lambda}^0 = \varepsilon_{\lambda} \times \ell \times C^0$$

$$\text{Équation 32 } A_{\lambda}^t = \varepsilon_{\lambda} \times \ell \times C^t$$

$$\text{Équation 33 } \frac{A_{\lambda}^t}{A_{\lambda}^0} = \frac{C^t}{C^0}$$

Il est alors possible de tracer le graphique représentant le rapport C_t/C_0 en fonction du temps d'irradiation et de pouvoir en déduire le taux et la cinétique de dégradation. La Figure 15 illustre les étapes permettant le suivi de la dégradation par photocatalyse d'une molécule polluante en fonction du temps d'irradiation.

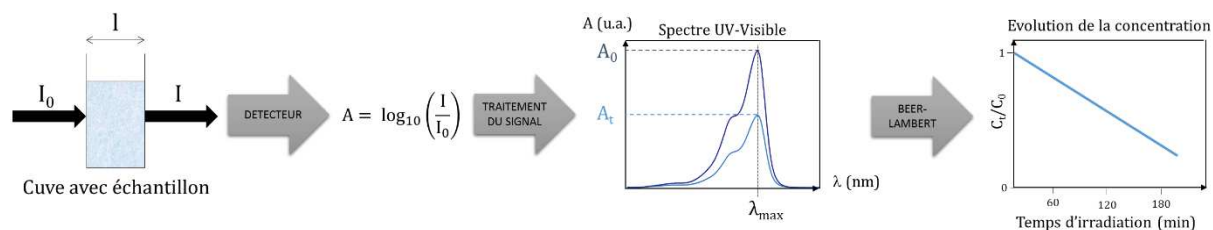


Figure 15 : Méthode du suivi de l'évolution de la concentration de la molécule polluante lors d'un test de photocatalyse

3.4 Molécules utilisées dans l'analyse de la capacité de photodégradation des matériaux photocatalytiques

La capacité de dégradation des matériaux photocatalytiques a été évaluée sur quatre molécules différentes représentées sur la Figure 16. Avec les trois premières molécules, considérées comme molécules modèles, l'objectif visé était de comprendre le comportement de la réaction en photocatalyse sous rayonnement solaire des matériaux synthétisés et de déterminer pour quels types de polluants organiques ces derniers permettaient une dégradation optimale. Les molécules modèles utilisées sont la rhodamine B (RhB), l'orange de méthyle (MO) et le bleu de méthylène (MB). Dans un second temps, les matériaux hybrides ont été testés sur une molécule s'inscrivant dans un contexte de pollution actuelle. Cette molécule est issue du domaine pharmaceutique et se retrouve dans les eaux potables sous forme de résidus médicamenteux (Kaniou et al. 2005; Xiong et al. 2019; Xu et al. 2007). Il s'agit de la sulfaméthazine (SMT).

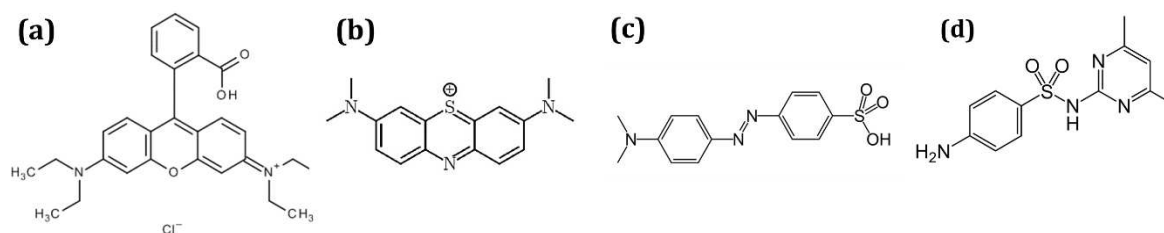


Figure 16 : Structure chimique des molécules organiques utilisées lors des tests de photocatalyse (a) Rhodamine B, (b) Bleu de méthylène, (c) Orange de méthyle et (d) Sulfaméthazine

Les caractéristiques principales des molécules étudiées sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques principales des quatre molécules organiques étudiées lors des tests de photocatalyse

Nom de la molécule	Rhodamine B	Bleu de méthylène	Orange de méthyle	Sulfaméthazine
Abréviation	RhB	MB	MO	SMT
No. CAS	81-88-9	61-73-4	547-58-0	57-68-1
Concentration de la solution utilisée lors des tests	1.10^{-5} mol.L ⁻¹	1.10^{-5} mol.L ⁻¹	3.10^{-5} mol.L ⁻¹	$3,6.10^{-6}$ mol.L ⁻¹
Couleur en solution à pH neutre	Magenta	Bleu	Orange	Incolore
Formule chimique	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S
Longueur d'onde d'absorption maximale dans l'UV-visible	554 nm	664 nm	464 nm	262 nm
pKa	3,2		3,39	2,28 et 2,42 (Tian et al. 2020)
Masse molaire	479,02 g.mol ⁻¹	319,85 g.mol ⁻¹	327,34 g.mol ⁻¹	278,33 g.mol ⁻¹
E⁰	+ 0,82 V	+ 0,53 V	+ 0,74 V	
Intérêt d'étudier la molécule	Molécule modèle cationique	Molécule modèle cationique avec une forte capacité d'adsorption	Molécule modèle de charge neutre	Molécule incolore, de charge neutre

4 Détermination du mécanisme de dégradation

Il est possible d'émettre une ou plusieurs hypothèses sur le mécanisme de dégradation des molécules polluantes grâce à des tests de piègeage des espèces actives. Cette technique consiste à réaliser un test standard de photocatalyse en y ajoutant une solution qui permettra de piéger l'une des espèces actives produites lors de la réaction de photocatalyse.

Comme expliqué dans le premier chapitre, plusieurs espèces actives sont produites lors d'une réaction de photocatalyse dans nos conditions de tests. Cependant, suivant la nature de la molécule organique, une espèce peut influencer davantage la dégradation. La connaissance de l'espèce majoritaire participant à la décomposition de la molécule polluante permet de formuler des hypothèses sur les voies de dégradation de la molécule mère selon les données de la littérature.

Expérimentalement, cela revient à réaliser un test de photocatalyse comme expliqué précédemment à la seule différence qu'après avoir dispersé le photocatalyseur dans la solution aqueuse contenant la molécule polluante, 25 mmol de substance piège sont ajoutés à la suspension. Une seule espèce active est piégée à la fois d'où la nécessité de réaliser trois tests pour en déterminer l'espèce majoritaire intervenant dans la photodécomposition (Lu et al. 2013; Wang et al. 2019). Les substances pièges sont :

- (i) L'isopropanol (IPA) pour les radicaux hydroxyles HO^\bullet
- (ii) L'éthylènediaminetétraacétique (EDTA) pour les trous h^+ formés après photoexcitation d'un électron
- (iii) La benzoquinone (BQ) pour les radicaux anions superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$

Une fois les trois tests effectués, les taux de dégradation sont comparés à un test standard qui servira de référence. Plus la dégradation sera moindre par rapport à la référence et plus l'espèce piégée jouera un rôle important dans le mécanisme de décomposition.

Conclusion du chapitre

Dans la première partie de ce chapitre, la méthode de mise en œuvre des poudres de photocatalyseurs hybrides a été présentée. Elle a pour objectif d'élaborer des supports hétérostructurés basés sur un couplage métal-semiconducteur. La méthode de synthèse est décomposée en deux étapes majeures : (i) la préparation des supports WO_3 nanostructurés à morphologie contrôlée en effectuant une précipitation acide à partir d'un précurseur de tungstène suivi de (ii) l'ajout de nanoparticules d'or en surface des supports *via* une technique d'imprégnation-réduction d'ions auriques.

La deuxième partie a été consacrée à la description des méthodes d'analyses permettant de définir les caractéristiques physico-chimiques des poudres. L'ensemble des techniques employées a permis de déterminer les propriétés morphologiques,

structurales, chimiques et électriques des photocatalyseurs. Les techniques microscopiques ont permis d'identifier la morphologie et la taille des grains. La diffraction de rayons X a mis en évidence la structure et la phase cristalline des nanoparticules de WO_3 , les paramètres et la géométrie des mailles ainsi que l'orientation des monocristaux. Les sorptions d'azote et d'eau ont conduit à des informations sur la porosité, la surface spécifique et la polarité des particules. Plusieurs techniques de spectroscopie ont permis de mettre en évidence la composition chimique des matériaux issus de synthèses et des grandeurs importantes telles que l'état chimique des éléments et la valeur de la bande interdite des semiconducteurs. Enfin, le temps de recombinaison des porteurs de charge a été évalué en observant le comportement de la réponse en photorésistance du matériau sous rayonnement solaire.

La troisième partie s'est portée sur la méthodologie de test utilisée pour déterminer l'efficacité des catalyseurs sur la dégradation d'une molécule organique par procédé de photocatalyse. Ainsi, le couplage de toutes les techniques d'analyses présentées en seconde partie a permis de définir les principaux pièges ou sites de recombinaisons qui sont responsables des résultats obtenus lors des tests photocatalytiques. Ceci, en vue de déterminer le(s) paramètre(s) essentiel(s) améliorant significativement les performances des photocatalyseurs.

Références

- Brunauer, Stephen, Paul Hugh Emmett, et Edward Teller. 1938. « Adsorption of gases in multimolecular layers ». *Journal of the American chemical society* 60(2):309-19.
- Dissegna, Stefano, Rifan Hardian, Konstantin Epp, Gregor Kieslich, Marie-Vanessa Coulet, Philip Llewellyn, et Roland A. Fischer. 2017. « Using Water Adsorption Measurements to Access the Chemistry of Defects in the Metal–Organic Framework UiO-66 ». *CrystEngComm* 19(29):4137 - 41. doi: 10.1039/C7CE00224F.
- Hebbar, K. Ramakanth. 2007. *Basics of X-ray diffraction and its applications*. IK International Publishing House Pvt. Limited.
- Hofmann, Siegfried. 1986. « Practical Surface Analysis: State of the Art and Recent Developments in AES, XPS, ISS and SIMS ». *Surface and Interface Analysis* 9(1):3-20. doi: 10.1002/sia.740090104.
- Izumi, Fujio. s. d. « Implementation of the Williamson–Hall and Halder–Wagner Methods into RIETAN-FP ». 6.
- Kaniou, S., K. Pitarakis, I. Barlagianni, et I. Poullos. 2005. « Photocatalytic Oxidation of Sulfamethazine ». *Chemosphere* 60(3):372 - 80. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.069.
- Kortüm, G., W. Braun, et G. Herzog. 1963. « Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy ». *Angewandte Chemie International Edition in English* 2(7):333-41. doi: 10.1002/anie.196303331.
- Langmuir, Irving. 1916. « The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. » *Journal of the American chemical society* 38(11):2221-95.
- Lippens, B. C., B. G. Linsen, et J. H. de Boer. 1964. « Studies on Pore Systems in Catalysts I. The Adsorption of Nitrogen; Apparatus and Calculation ». *Journal of Catalysis* 3(1):32-37. doi: 10.1016/0021-9517(64)90089-2.
- López, Rosendo, et Ricardo Gómez. 2012. « Band-Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol–Gel and Commercial TiO₂: A Comparative Study ». *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 61(1):1-7. doi: 10.1007/s10971-011-2582-9.
- Lu, Nan, Ying Lu, Fangyuan Liu, Kun Zhao, Xing Yuan, Yahui Zhao, Yuan Li, Hongwei Qin, et Jia Zhu. 2013. « H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ Catalyst-Induced Photodegradation of Bisphenol A (BPA): Kinetics, Toxicity and Degradation Pathways ». *Chemosphere* 91(9):1266-72. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.02.023.
- Nath, Debojyoti, Fouran Singh, et Ratan Das. 2020. « X-Ray Diffraction Analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and Size-Strain Plot Methods of CdSe Nanoparticles- a Comparative Study ». *Materials Chemistry and Physics* 239:122021. doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122021.

- Nowak, M., B. Kauch, et P. Szperlich. 2009. « Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy ». *Review of Scientific Instruments* 80(4):046107. doi: 10.1063/1.3103603.
- Penner, Michael H. 2017. « Basic Principles of Spectroscopy ». P. 79-88 in *Food Analysis, Food Science Text Series*, édité par S. S. Nielsen. Cham: Springer International Publishing.
- Ruska, Ernst. 1987. « The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy ». *Bioscience Reports* 7(8):607-29. doi: 10.1007/BF01127674.
- Ruska, Ernst, et M. Knoll. 1931. « Die magnetische Sammelspule für schnelle Elektronenstrahlen ». *The magnetic concentrating coil for fast electron beams.* *Z. techn. Physik* 12:389-400.
- Tian, Suhong, Chen Zhang, Danlian Huang, Rongzhong Wang, Guangming Zeng, Ming Yan, Weiping Xiong, Chengyun Zhou, Min Cheng, Wenjing Xue, Yang Yang, et Wenjun Wang. 2020. « Recent Progress in Sustainable Technologies for Adsorptive and Reactive Removal of Sulfonamides ». *Chemical Engineering Journal* 389:123423. doi: 10.1016/j.cej.2019.123423.
- Wang, Huanli, Yafei Wang, Ailing Xu, Qipeng Yang, Fujun Tao, Mingliang Ma, Zhiwen Song, et Xiaobo Chen. 2019. « Facile Synthesis of a Novel WO₃/Ag₂MoO₄ Particles-on-Plate Staggered Type II Heterojunction with Improved Visible-Light Photocatalytic Activity in Removing Environmental Pollutants ». *RSC Advances* 9(60):34804-13. doi: 10.1039/C9RA07175J.
- Xiong, Jiu-Qiang, Sanjay Govindwar, Mayur B. Kurade, Ki-Jung Paeng, Hyun-Seog Roh, Moonis Ali Khan, et Byong-Hun Jeon. 2019. « Toxicity of Sulfamethazine and Sulfamethoxazole and Their Removal by a Green Microalga, *Scenedesmus Obliquus* ». *Chemosphere* 218:551-58. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.11.146.
- Xu, Wei-hai, Gan Zhang, Shi-chun Zou, Xiang-dong Li, et Yu-chun Liu. 2007. « Determination of Selected Antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China Using High-Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry ». *Environmental Pollution* 145(3):672-79. doi: 10.1016/j.envpol.2006.05.038.
- Young, Robert Alan. 1993. *The rietveld method*. Vol. 6. Oxford university press Oxford.
- Zhang, Jian-Min, Yan Zhang, Ke-Wei Xu, et Vincent Ji. 2006. « General Compliance Transformation Relation and Applications for Anisotropic Hexagonal Metals ». *Solid State Communications* 139(3):87-91. doi: 10.1016/j.ssc.2006.05.026

CHAPITRE 3
Caractérisation des oxydes de tungstène WO_3
appliqués à la photocatalyse d'une
molécule modèle sous irradiation solaire

Table des matières

Table des matières	99
Introduction du chapitre	101
1 Détermination de la température de traitement thermique – Caractérisation par ATG-TD et DRX	101
1.1 Premières observations sur la cristallinité des matériaux synthétisés .	102
1.2 Observation de l'influence de la température.....	103
1.3 Etude des diffractogrammes DRX après affinement Rietveld	105
2 Analyse chimique par XPS	109
3 Analyse de la morphologie par MEB et MET haute résolution.....	110
3.1 Observation par MEB haute résolution	111
3.1.1 Observation des pseudosphères WO_3 après synthèse et traitement thermique à 500 °C	111
3.1.2 Observation de la formation des plaquettes WO_3 pendant la phase de maturation et après traitement thermique à 500 °C.....	111
3.2 Observations des particules WO_3 -NP et WO_3 -PS par MET à haute résolution.....	114
3.2.1 Caractérisation de l'échantillon WO_3 -PS.....	114
3.2.1 Caractérisation de l'échantillon WO_3 -NP	114
4 Estimation de la taille des cristallites et des contraintes	119
5 Détermination des propriétés de surface par adsorption-désorption d'azote et d'eau	120
5.1 Sorption d'azote.....	120
5.2 Sorption d'eau	122
6 Détermination des propriétés électriques et optiques	123
6.1 Mesures de la photorésistance	123
6.2 Mesure par spectroscopie UV-Vis à réflectance diffuse	124
7 Application des oxydes WO_3 -NP et WO_3 -PS à la dégradation du MB sous rayonnement solaire par photocatalyse hétérogène.....	126

7.1 Phase d'équilibre des phénomènes d'adsorption et de désorption entre la molécule et le solide	126
7.2 Influence du traitement thermique sur l'efficacité photocatalytique.....	127
7.3 Influence de la morphologie de WO ₃ sur l'efficacité photocatalytique ..	128
7.4 Influence du rapport polluant/photocatalyseur sur l'efficacité photocatalytique	129
7.5 Proposition de mécanisme de photodégradation de MB sur WO ₃	130
Conclusion du chapitre.....	132
Références.....	137

Introduction du chapitre

La caractérisation des supports oxyde de tungstène WO_3 a été réalisée grâce à de multiples techniques et s'est déroulée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, une étude de l'influence de la température sur la structuration et la cristallisation des particules nanoplaquettes et pseudosphères a été réalisée en associant les résultats des analyses ATG-TD et DRX. Ces premiers résultats ont permis de déterminer la température de traitement thermique à appliquer aux matériaux après synthèse pour qu'ils demeurent stables et efficaces lors des applications de photodégradation. Dans un second temps a eu lieu une caractérisation approfondie des propriétés des deux matériaux traités à la température définie en première partie. Des mesures en XPS ont permis une analyse chimique des échantillons. Une investigation par MEB et MET à haute résolution a donné des informations importantes sur la morphologie et la structure des particules. De plus, la structure a été finement étudiée en exploitant les résultats DRX par différentes méthodes dont celle de Rietveld pour affiner les profils obtenus ou encore la méthode de Halder-Wagner pour estimer la taille de cristallite. Les techniques de sorption d'azote et d'eau ont fourni des éléments sur la surface spécifique, la porosité et la polarité des particules. Enfin, les propriétés optiques et électriques des deux matériaux WO_3 ont été étudiées grâce à des mesures de photorésistance et de spectroscopie à réflectance diffuse (DRS). Après ces caractérisations, les deux supports oxydes WO_3 à morphologies différenciées ont été soumis à des tests afin de déterminer leur efficacité photocatalytique.

1 Détermination de la température de traitement thermique – Caractérisation par ATG-TD et DRX

L'objectif principal des protocoles de synthèses est d'obtenir des particules WO_3 de morphologies contrôlées, dans notre cas des nanoplaquettes (WO_3 -NP) et des pseudosphères (WO_3 -PS), nanostructurées et photosensibles sous irradiation solaire. L'application envisagée de ces matériaux relève du domaine de la photocatalyse hétérogène sous rayonnement solaire. Les protocoles de synthèse des deux morphologies WO_3 ont été détaillés dans le chapitre précédent (cf. chapitre 2 – partie 1). En bref résumé, les deux méthodes correspondent à une réaction de dissolution-précipitation dans un milieu aqueux, acide et à température contrôlée. La forme facettée des particules nommées WO_3 -NP est produite par une étape de maturation supplémentaire en deux phases propres à cette morphologie (une courte période maintenue à 40 °C suivie d'une

longue phase de 96 h à 80 °C). Une fois les étapes de lavage et de séchage terminées, les matériaux sont analysés en DRX pour définir leur état de cristallisation.

1.1 Premières observations sur la cristallinité des matériaux synthétisés

La Figure 1 représente les diffractogrammes des poudres WO₃-NP et WO₃-PS, juste après synthèse. Le premier élément notable est la différence du degré de cristallinité. Le diffractogramme de WO₃-PS est composé de pics de très faible intensité (< 1000 coups) et d'un fort bruit de fond contrairement au diffractogramme de WO₃-NP dont les pics sont mieux définis, le bruit de fond est plus faible et le retour à la ligne de base est meilleur. Cela met en évidence une meilleure cristallisation après synthèse de WO₃-NP. L'identification des pics de diffraction de ce dernier permet d'identifier la phase cristalline en présence, à savoir une orthorhombique hydratée WO₃.H₂O également appelée tungstite (CIF No. 201806). Le second élément notable concerne le nombre important de pics dans le diffractogramme de WO₃-PS qui montre une phase moins pure que celle de WO₃-NP après synthèse. Ces nombreux pics peuvent être significatifs de la présence d'impuretés provenant des précurseurs utilisés au cours de la méthode de synthèse. Une analyse thermogravimétrie est nécessaire pour conclure sur cette hypothèse.

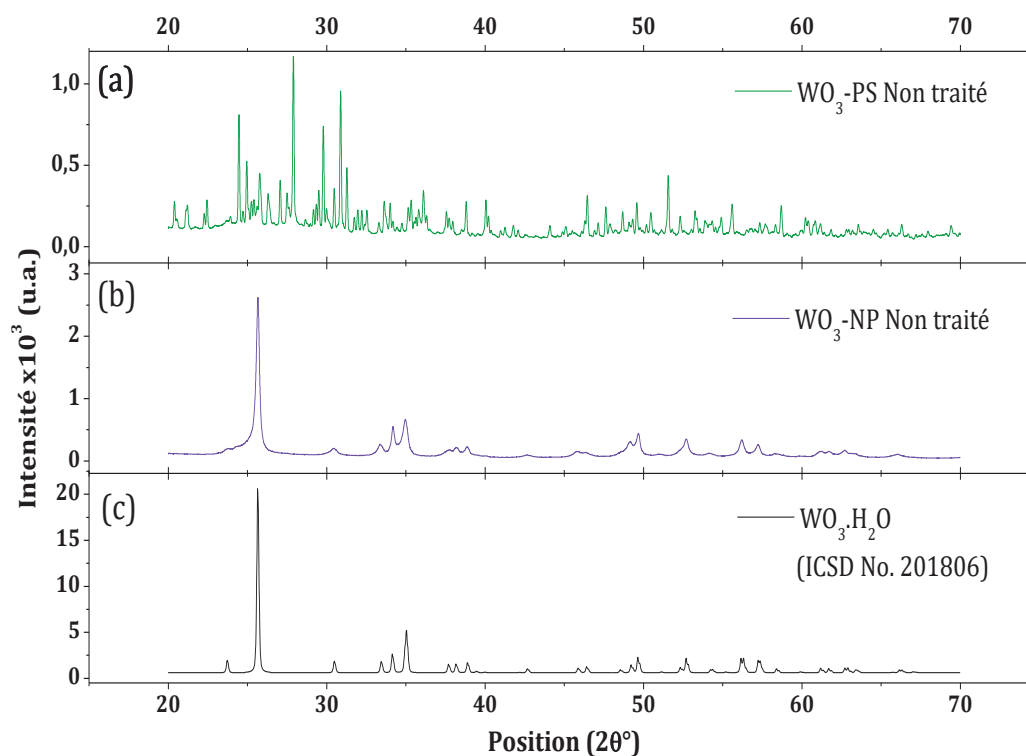


Figure 1: Diffractogrammes DRX des poudres (a) WO₃-NP et (b) WO₃-PS non traitées thermiquement ; (c) représentation du diffractogramme de référence de la tungstite d'après la fiche CIF No. 201806

L'état de cristallisation après synthèse est cependant largement insuffisant pour une application en photocatalyse où le processus est basé sur le transport d'électrons, phénomène qui ne peut avoir lieu de manière optimale dans de tels cristaux. C'est pourquoi il est nécessaire d'ajouter une étape de traitement thermique au protocole d'élaboration afin d'améliorer la cristallisation des deux matériaux. Etant largement rapporté dans la littérature que les propriétés de transports d'électrons de WO_3 varient d'une phase cristalline à une autre, le choix de la température du traitement thermique est donc primordial pour assurer une bonne cristallisation. Une étude de l'influence de la température de traitement thermique sur les propriétés structurales de WO_3 -NP et WO_3 -PS a donc été menée en utilisant les techniques d'ATG-TD et de DRX.

1.2 Observation de l'influence de la température

L'ATG-TD a permis d'étudier le comportement des deux échantillons sous l'influence d'une température allant de 20 à 600 °C. La Figure 2 représente les résultats obtenus pour WO_3 -NP (gauche) et WO_3 -PS (droite). Les thermogrammes montrent une perte de masse totale plus importante pour les WO_3 -PS (15 %) que pour les WO_3 -NP (3 %) ainsi qu'une décomposition en plusieurs étapes pour les deux matériaux.

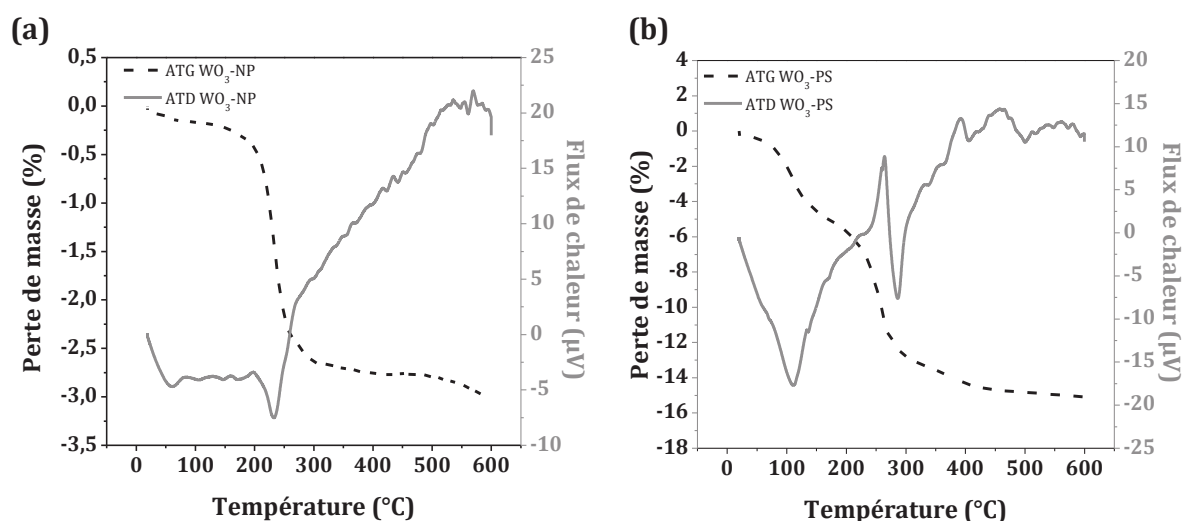


Figure 2: Résultats des analyses ATG/ATD sur les (a) nanoplaquettes WO_3 et (b) pseudosphères WO_3

Dans le cas de l'échantillon WO_3 -NP, une seule étape significative associée à une perte de masse d'environ 3 % située entre 150 et 300 °C apparaît dans le profil de décomposition et correspond à l'élimination des molécules d'eau intergrains (Ahmadi et al., 2014). Durant cette étape qui s'accompagne d'un pic endothermique marqué vers 240 °C, la tungstite $WO_3.H_2O$ obtenue en fin de synthèse se déshydrate progressivement

et cristallise dans une phase orthorhombique (qui sera confirmée plus bas par analyse DRX) (Zheng et al., 2011).

Pour l'échantillon WO_3 -PS, le comportement thermique présente trois étapes significatives. La première est associée à un large pic endothermique et représente une perte de masse d'environ 4 % entre 25 et 120 °C correspondant d'une part à l'évaporation des molécules d'eau adsorbées (Anfar et al., 2018), d'autre part à la décomposition de certaines impuretés détectées par DRX, provenant de la méthode de synthèse et ne pouvant être libérées que par chauffage dans cette gamme de température. La deuxième étape représente une perte de masse d'environ 9 % qui est liée à la décomposition des dérivés organiques de l'ammoniaque et des composés azotés provenant du milieu de synthèse (Darroudi et al., 2013; Dejene et al., 2011). Le pic exothermique situé à 240 °C est lié à l'oxygénation de l'azote. A l'inverse de WO_3 -NP, WO_3 -PS montre une perte de masse plus marquée entre 300 et 400 °C indiquant que la décomposition se poursuit au-delà de 300°C, ce qui sera confirmé par DRX dans le paragraphe suivant. La masse se stabilise pour les deux échantillons à 450 °C. Des pics endothermiques vers 400 et 500°C indiquent probablement des changements de phases.

Ces résultats ont permis de retenir trois températures marquantes qui sont 300, 400 et 500 °C. Les poudres WO_3 -NP et WO_3 -PS ont donc été traitées à ces températures en appliquant une montée lente (5 °C.min⁻¹), un palier de 2 h et une redescente lente (en fonction de l'inertie du four). Après chaque traitement, les échantillons sont systématiquement analysés en DRX. Les diffractogrammes obtenus sont représentés en Figure 3 et permettent de mettre en évidence la cristallinité, la phase et la structure cristalline en fonction de la température.

A 300 °C, les nanoplaquettes présentent un profil cristallin contrairement aux pseudosphères dont le profil et le non-retour à la ligne de base des pics se rapprochent davantage de celui d'un matériau semi-cristallin. Les faibles intensités des pics pour les deux échantillons indiquent une cristallisation peu avancée à cette température et ne permettent pas d'exploiter davantage les diffractogrammes contrairement aux deux autres températures. Cependant, on note que les positions des principaux pics de l'échantillon WO_3 -PS à 300 °C ne correspondent pas à celles d'une phase WO_3 monoclinique ou orthorhombique, ni même à la tungstite $WO_3.H_2O$, ce qui corrobore le fait que la décomposition thermique n'est pas achevée à ce stade.

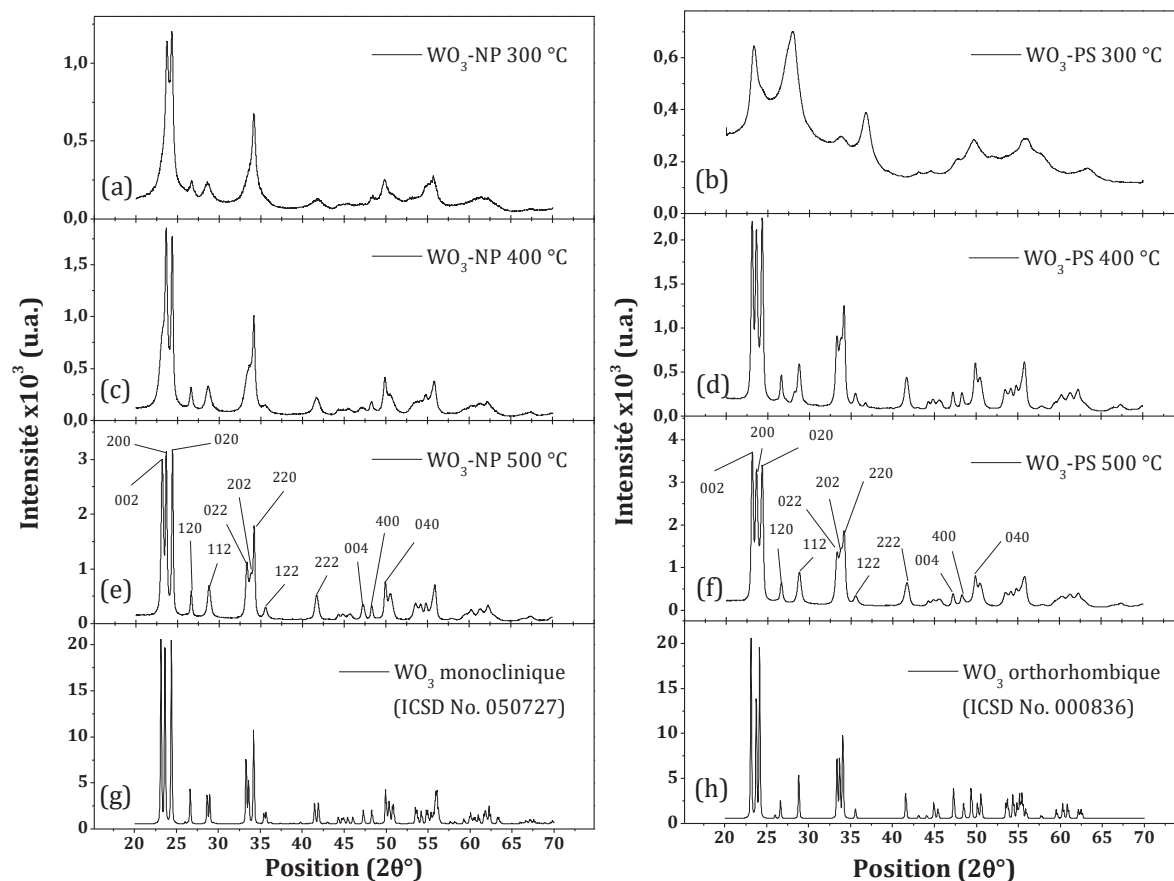


Figure 3: Résultats DRX des poudres WO₃-NP (a, c et e) et WO₃-PS (b, d et f) traitées à 300, 400 et 500 °C respectivement. (g et h) Diffractogrammes de références d'une phase WO₃ monoclinique et orthorhombique, respectivement.

1.3 Etude des diffractogrammes DRX après affinement Rietveld

A 400 °C et 500 °C, les diagrammes DRX des deux morphologies de poudres correspondent à une phase pure d'oxyde de tungstène WO₃ cristallisée. Les profils traités à ces températures peuvent correspondre à deux phases très similaires correspondant chacune à une déformation d'une maille cubique dont les paramètres de maille sont très proches (Salje, 1977; Vogt et al., 1999). Ces phases sont une phase monoclinique m-WO₃ (CIF No. 50727) et une phase orthorhombique o-WO₃ (CIF No. 00836); leurs diffractogrammes de référence sont montrés en Figure 3g et Figure 3f. De ce fait, il est nécessaire de traiter les profils RX par une méthode d'affinement afin de définir avec précision la phase cristalline présente aux différentes températures selon la morphologie. La méthode d'affinement qui a été utilisée est celle de Rietveld. Les résultats des affinements sont résumés dans le Tableau 1. La valeur du facteur de fiabilité χ^2 communément appelé dans la littérature le « *Goodness-of-fit* » est déterminée par l'équation suivante :

Equation 1 $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$ où R_{wp} : résidu pondéré de profil et R_{exp} : facteur attendu

Dans un cas idéal, sa valeur devrait tendre vers 1 pour un affinement réussi mais en pratique elle est plus élevée. Ainsi, pour conclure entre deux affinements, celui avec une valeur χ^2 la plus proche de 1 sera considéré comme correct.

Dans le cas des matériaux traités à 400 °C, les valeurs de χ^2 sont plus proches de 1 pour les affinements réalisés en considérant une phase monoclinique. *A contrario*, l'affinement est meilleur lorsque l'on considère une phase orthorhombique pour les matériaux traités à 500 °C. Cela met en évidence que l'effet de la température sur la phase cristalline est identique pour les deux morphologies de particules WO₃. Cette modification de phase entre ces deux températures est en adéquation avec nos résultats ATG-TD (cf. page 103). Les modifications de phases de particules volumineuses et denses de WO₃ sont largement rapportées dans la littérature (Howard et al., 2001; Locherer et al., 1999; Woodward et al., 1997; Xu et al., 1997). Généralement, la transition entre la phase monoclinique (m-WO₃) et la phase orthorhombique (o-WO₃) s'effectue vers 320 °C. Or, le comportement de ce matériau polymorphe est modifié lorsqu'il est nanostructuré et dépend fortement de la morphologie des particules (Boulova and Lucazeau, 2002). Il est également important de rappeler que les structures cristallines de nos poudres sont obtenues après un refroidissement lent de 500 °C à température ambiante. Une équipe de chercheurs britanniques (Thummavichai et al., 2018) a récemment montré que les changements de phase de l'oxyde de tungstène se comportent différemment selon la vitesse de montée ou descente en température. Généralement, la phase orthorhombique n'est pas stable et devient monoclinique aux alentours de 200 °C lors d'un refroidissement lent ce qui n'est pas le cas de nos poudres où la phase orthorhombique formée au cours du chauffage entre 400 °C et 500 °C demeure stable après retour à température ambiante. La transition de phase observée au chauffage est donc irréversible et la phase orthorhombique est métastable à température ambiante pour les deux morphologies.

De plus, en comparant les paramètres de mailles des deux matériaux obtenus après traitement thermique à 500 °C, on remarque des valeurs très proches (variation au millième d'angström). Cela montre que les méthodes de synthèses employées pour l'élaboration de ces matériaux, qui sont toutes deux des précipitations acides, amènent à la même structure cristalline de WO₃. L'obtention des morphologies différentes est donc

antérieure à l'étape de traitement thermique et sera expliquée plus tard à travers une investigation poussée par microscopies.

Pour conclure, les résultats DRX montrent un taux de cristallinité accru pour les deux matériaux lorsqu'ils sont traités à 500 °C. Dans notre cas, nous recherchons un matériau possédant une cristallinité optimale pour envisager des propriétés électriques convenables à une application en photocatalyse. Il serait logique d'envisager un traitement à température encore plus élevée pour accroître davantage la cristallisation et améliorer les propriétés électriques et optiques des matériaux. Cependant, une augmentation de la température de traitement thermique aurait également un effet sur la taille de grains (cet effet sera mis en évidence plus loin dans ce chapitre) et pourrait détériorer les propriétés du photocatalyseur. C'est pourquoi nous avons décidé de fixer la température de traitement thermique des particules après synthèse à 500 °C, ce qui permet d'avoir une cristallinité tout à fait satisfaisante pour notre application et de conserver une taille de grain à l'échelle nanométrique.

La suite des caractérisations de WO₃-NP et WO₃-PS a donc majoritairement été réalisée sur les échantillons après traitement thermique à 500 °C.

Caractérisations de WO₃ et application en photocatalyse sous irradiation solaire

Tableau 1: Résultats des affinements par la méthode Rietveld sur les profils DRX des matériaux WO₃-NP et WO₃-PS après tr

		WO₃ nanoplaquettes				WO₃ pss	
		Monoclinique	Orthorhombique		Monoclinique		
		400 °C	500 °C	400 °C	500 °C	400 °C	500 °C
Paramètres de structures	a = 7,318 Å	a = 7,316 Å	a = 7,530 Å	a = 7,537 Å	a = 7,316 Å	a = 7,438 Å	
	b = 7,528 Å	b = 7,538 Å	b = 7,310 Å	b = 7,315 Å	b = 7,538 Å	b = 7,539 Å	
	c = 7,393 Å	c = 7,472 Å	c = 7,693 Å	c = 7,695 Å	c = 7,690 Å	c = 7,479 Å	
	α = 90,00 °	α = 90,00 °	α = 90,0 °	α = 90,0 °	α = 90,00 °	α = 90,00 °	
	β = 90,82 °	β = 90,47 °	β = 90,0 °	β = 90,0 °	β = 90,23 °	β = 90,68 °	
	γ = 90,00 °	γ = 90,00 °	γ = 90,0 °	γ = 90,0 °	γ = 90,00 °	γ = 90,00 °	
Facteurs de fiabilité	R _p = 8,104 %	R _p = 9,764 %	R _p = 9,870 %	R _p = 9,764 %	R _p = 9,128 %	R _p = 6,128 %	
	R _{wp} = 10,504 %	R _{wp} = 12,906 %	R _{wp} = 12,509 %	R _{wp} = 12,806 %	R _{wp} = 9,751 %	R _{wp} = 12,014 %	
	R _{exp} = 7,158 %	R _{exp} = 5,975 %	R _{exp} = 6,258 %	R _{exp} = 6,019 %	R _{exp} = 9,096 %	R _{exp} = 5,975 %	
	χ² = 2,153	χ² = 4,665	χ² = 3,995	χ² = 4,526	χ² = 1,149	χ² = 4,042	

2 Analyse chimique par XPS

La suite de la caractérisation est basée sur l'analyse chimique des deux matériaux pour déterminer leur composition et leur état chimique d'après les résultats obtenus par XPS. Les spectres présentés en Figure 4 montre la détection des éléments W et O. La présence de sodium (Na) dans le spectre de WO₃-NP est une impureté persistante après lavage provenant du précurseur de tungstène. Pour s'assurer que le sodium n'est pas présent dans la structure, des essais de correspondance entre les profils DRX des échantillons et ceux de la base de données ouverte de cristallographie (C.O.D.) composés de W, O et Na ont été réalisés *via* HighScore. Aucun profil de référence ne correspond. De plus, cette espèce n'étant pas détectée par d'autres analyses chimiques de contrôle (type EDS) elle sera négligée pour la suite.

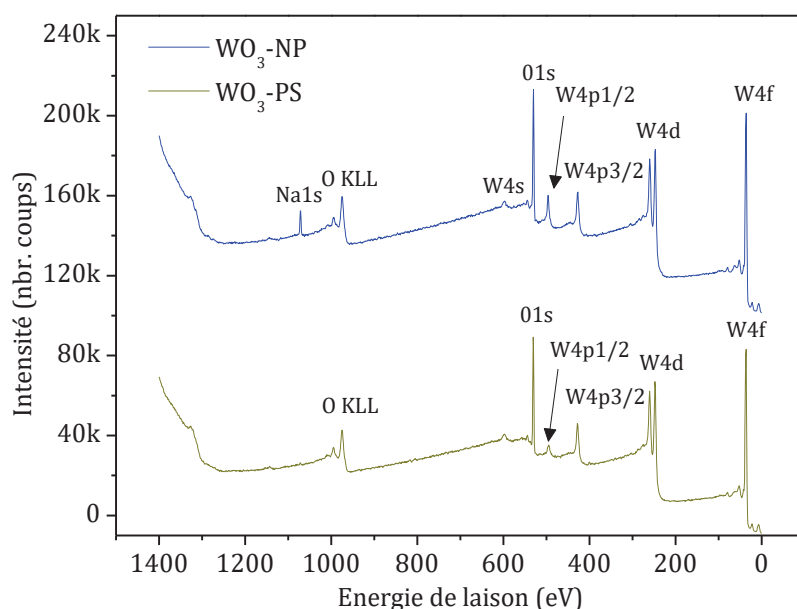


Figure 4: Résultats XPS pour WO₃-NP (bleu) et WO₃-PS (vert) sur toute la gamme d'énergie de liaisons étudiées.

Après décomposition des spectres correspondant au niveau 4f de W, quatre pics sont observés et représentés en Figure 5a pour WO₃-NP et Figure 5c pour WO₃-PS. Les deux premiers pics majoritaires situés à 35 eV et 37 eV correspondent respectivement aux énergies de liaisons W 4f_{7/2} et W 4f_{5/2}. Ils sont en accord avec les valeurs d'énergies de l'ion W⁶⁺ rapportées dans la littérature (Katrib et al., 1995; Li et al., 2016; Rong and Wang, 2021). Les deux pics minoritaires de très faible intensité indiquent la présence d'espèces W moins oxydées telles que W⁵⁺ (Shpak et al., 2007). Cependant, l'aire totale de leurs pics représente moins de 3 % de l'aire totale du niveau 4f ce qui indique qu'elles

sont minoritaires et confirme que W à l'état d'oxydation (+VI) est majoritairement présent. De plus, les ions W⁵⁺ indiquent la présence des ions O⁻ (Soltani et al., 2019). On y observe les niveaux d'énergies 1s de l'oxygène pour WO₃-NP et WO₃-PS, respectivement, qui ont été décomposés en trois pics différents. Le pic prédominant situé à un maximum de 530 eV correspond aux ions oxygènes O²⁻ du réseau (Dupin et al., 2000), le pic situé à 531 eV correspond aux groupes hydroxyle HO⁻ (Dupin et al., 2000) et la contribution du pic situé à 533 eV est causée par la présence de molécules d'eau H₂O (Wagner et al., 1979). L'analyse XPS a également permis de déterminer les concentrations atomiques des éléments détectés. Le ratio entre la concentration atomique de l'oxygène et du tungstène est équivalent à 3 ce qui indique une forte probabilité d'avoir une composition du matériau dans les proportions stœchiométriques attendues. Cependant, cette technique n'est pas une technique exacte pour déterminer la stœchiométrie d'un composé et ne peut être prise qu'à titre indicatif.

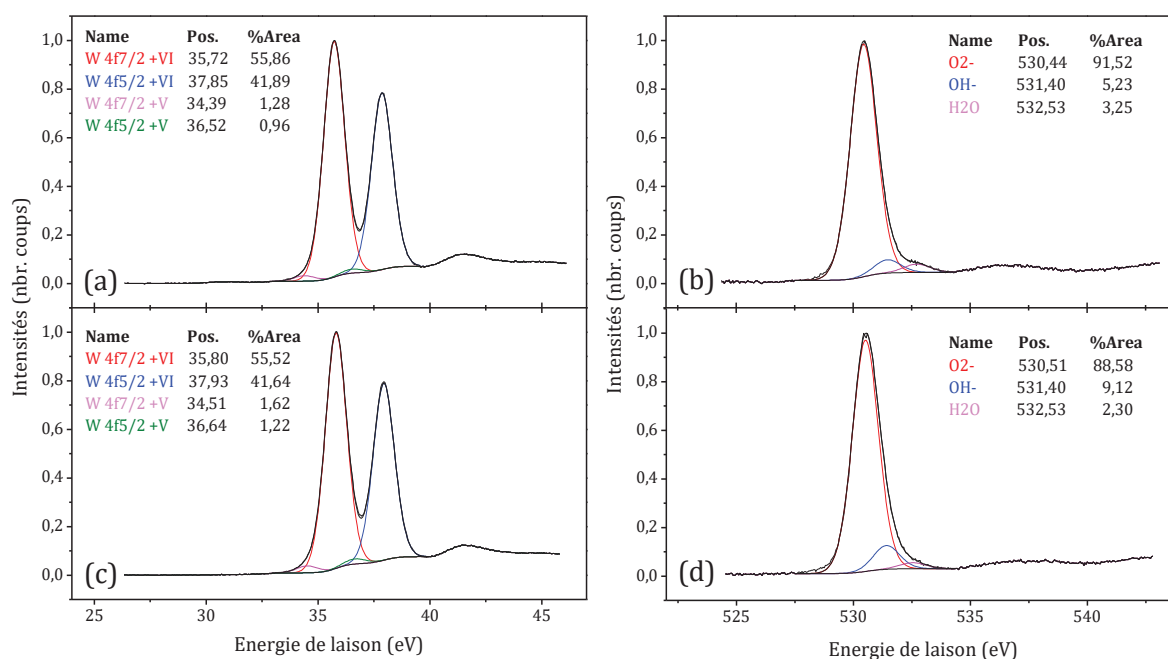


Figure 5 : Spectres XPS de W 4f (gauche) et O 1s (droite) pour WO₃-NP (a, b) et WO₃-PS (c, d)

3 Analyse de la morphologie par MEB et MET haute résolution

Après analyses structurale et chimique, l'investigation des échantillons WO₃-NP et WO₃-PS s'est poursuivie par des analyses microscopiques en utilisant le MEB et le MET à haute résolution. Les résultats ont permis d'observer la morphologie des particules, l'évolution des plaquettes au cours de la phase de maturation et une éventuelle influence

du traitement thermique sur la forme et la taille des particules. Les informations sur les cristaux WO_3 ont également été complétées par des analyses MET en mode diffraction.

3.1 Observation par MEB haute résolution

3.1.1 Observation des pseudosphères WO_3 après synthèse et traitement thermique à 500 °C

Comme le montre la Figure 6, la méthode de synthèse employée pour WO_3 -PS amène à l'obtention de particules pseudosphériques. La morphologie reste inchangée après traitement thermique, cependant le diamètre moyen augmente notablement (environ d'un tiers), avec une polydispersité également accrue, passant de 64 ± 17 nm à 84 ± 31 nm après traitement à 500 °C. A l'issue des synthèses, les pseudosphères s'agrègent en formant des amas de particules micrométriques mais cet effet d'agrégation est fortement diminué après traitement à 500 °C et peut être expliqué par une amélioration de la cristallinité et une augmentation des tensions de surfaces repoussant les particules solides entre elles.

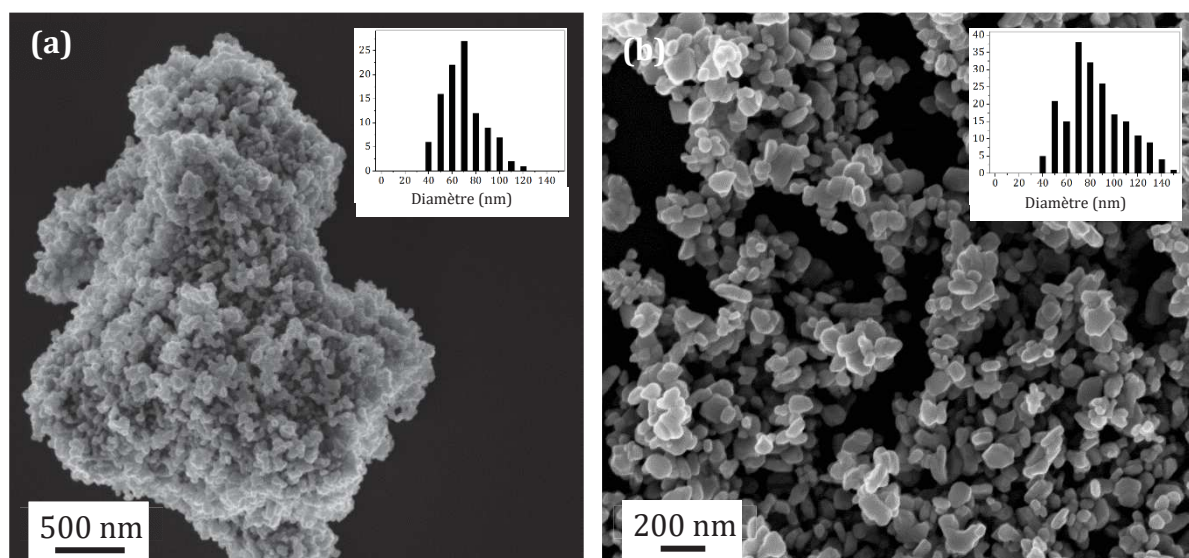


Figure 6 : Images MEB des pseudosphères (a) avant traitement thermique et (b) après traitement thermique à 500 °C. Les inserts représentent la distribution en taille des diamètres des particules considérées comme sphériques.

3.1.2 Observation de la formation des plaquettes WO_3 pendant la phase de maturation et après traitement thermique à 500 °C

La morphologie spécifique aux plaquettes est obtenue au cours d'une étape de maturation qui est une étape de synthèse supplémentaire par rapport aux particules pseudosphériques. Cette étape consiste en une seconde cristallisation qui est attribuée à

une étape de germination. Cette dernière est lente et correspond à l'étape de maturation des germes de WO₃ jusqu'à l'obtention de particules nanoplaquette. Elle se réalise en deux temps : une première phase à 40 °C pendant 24 h suivie d'une seconde phase à 80 °C pendant 96 h. Le mécanisme de croissance des plaquettes a été suivi en effectuant une série de prélèvements au cours de la seconde phase. Les images des échantillons prélevés à 6, 28, 42 et 96 h sont présentées en Figure 7(a-d) accompagnées de la distribution en taille de la face basale carrée et de l'épaisseur des particules WO₃-NP. Une comparaison entre une plaquette isolée en début (4 h) et fin (96 h) de maturation à 80 °C est montrée en Figure 7e.

Après la première phase de maturation à 40 °C, deux populations de particules sont présentes : des particules sans forme et des germes de particules facettées (cf. image en annexe). Après 4 h à 80 °C (Figure 7e gauche), on observe des particules carrées aux arêtes non lisses qui induisent la formation des premières plaquettes. Deux heures de maturation plus tard, on observe que de nombreuses plaquettes se sont formées permettant de mesurer la taille des arêtes de la face basale carrée et l'épaisseur dont les valeurs moyennes sont respectivement de 200 ± 51 nm et 31 ± 11 nm (Figure 7a). Les 90 h de maturation à 80 °C supplémentaires ont peu d'effet sur les dimensions des particules, dont les valeurs moyennes sont similaires à celles des plaquettes obtenues au bout des 6 premières heures. A noter également qu'à chaque stade de la maturation, les distributions en taille des arêtes de la face carrée et de l'épaisseur suivent une loi Gaussienne. La poursuite de la maturation permet d'homogénéiser la germination des prémices de plaquettes et d'obtenir un maximum de nanoplaquettes de dimensions similaires. A la fin de la maturation, les plaquettes sont mieux définies comme le montre la Figure 7e-droite avec des arêtes lisses et des angles bien formés.

La Figure 7f représente les nanoplaquettes après traitement thermique à 500 °C et le diagramme de la distribution en taille des deux dimensions caractéristiques des NP. On observe que le traitement thermique n'a pas d'effet sur la morphologie des plaquettes ce qui n'est pas le cas sur leur taille. La distribution de taille de la face basale carrée est désormais centrée autour de 300 nm et celle de l'épaisseur autour de 60-70 nm soit le double d'avant traitement. Ceci est cohérent avec la littérature qui répertorie de nombreuses recherches sur l'augmentation de la taille de particules lorsqu'un traitement thermique est appliqué (Thilagavathi et al., 2020; Wenderich et al., 2018; Yin et al., 2020).

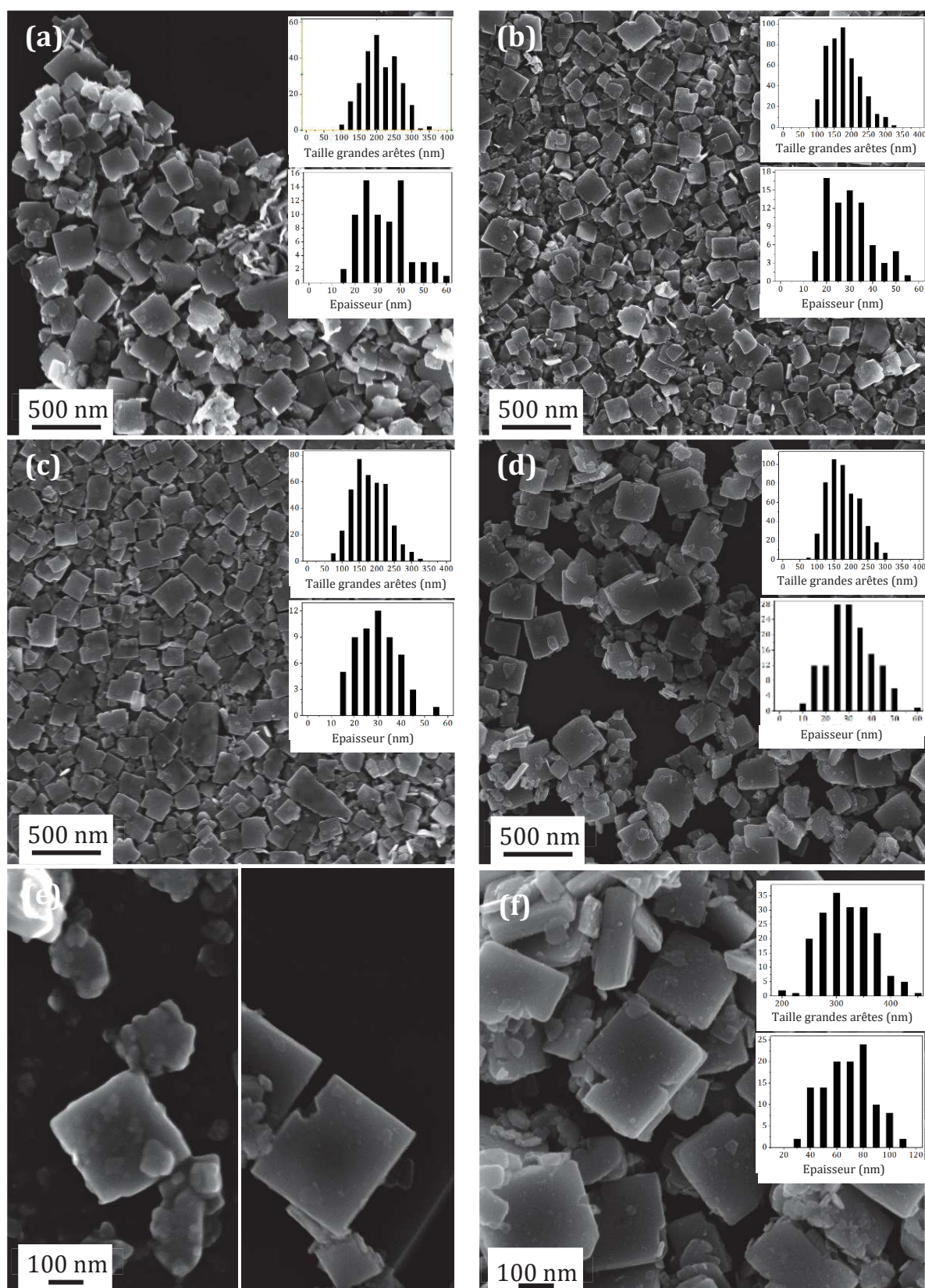


Figure 7 : Images MEB des nanoplaquettes (a – d) à respectivement 6 h, 28 h, 42 h et 96 h de maturation à 80 °C ; (e) particule isolée en début (gauche) et fin de maturation (droite) ; (f) nanoplaquettes après traitement thermique à 500 °C. Les inserts pour les figures (a) à (d) et (f) représentent la distribution en taille des arêtes de la face basale carrée et de l'épaisseur des nanoplaquettes.

3.2 Observations des particules WO₃-NP et WO₃-PS par MET à haute résolution

Le MET est un appareil dont la résolution est meilleure que celui d'un MEB. Il permet la caractérisation morphologique mais aussi l'obtention d'informations sur la structure cristalline des particules telles que les distances interréticulaires et l'orientation des plans cristallins. Connaître l'orientation des familles de plans est important dans une application en catalyse, notamment dans le cas de particules facettées. En effet, les différentes familles de plans cristallins ne possèdent pas le même arrangement atomique et n'ont pas la même énergie de surface ce qui influence leur interaction avec les molécules environnantes. Les résultats des investigations MET conventionnelles et à haute résolution (MET-HR) sont présentés ci-après.

3.2.1 Caractérisation de l'échantillon WO₃-PS

Les observations sont rapides pour cet échantillon du fait de la morphologie isotrope et non facettée des particules. Les Figure 8a et 8b montrent respectivement une image de particule pseudosphérique et la diffraction électronique associée. Cette dernière s'indexe suivant une structure orthorhombique de groupe d'espace *Pnma* (n°62) selon l'axe de zone [201], en accord avec les analyses DRX.

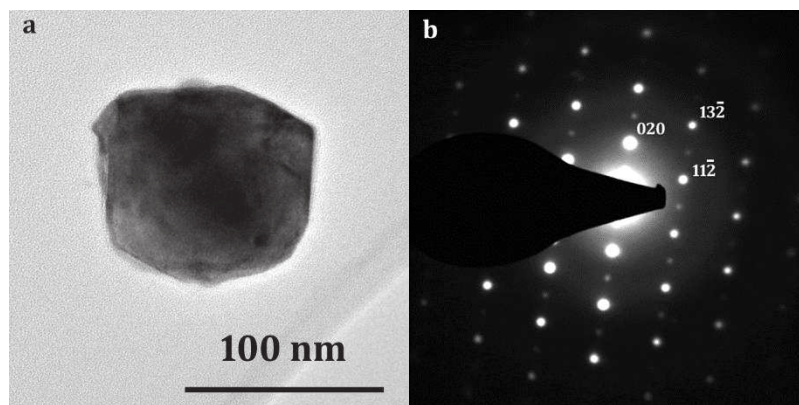


Figure 8 : (a) Image MET d'une particule de WO₃-PS et (b) son cliché de diffraction électronique associé selon l'axe de zone [201]

3.2.1 Caractérisation de l'échantillon WO₃-NP

Les nanoplaquettes peuvent être observées suivant différentes orientations (Figure 9a), afin d'obtenir les informations les plus pertinentes, elles sont étudiées à plat ou sur la tranche. Les clichés de diffraction électronique associés sont indexés suivant la structure de la phase orthorhombique (o-WO₃) : axe de zone [010] (Figure 9b) pour une

plaquette observée à plat, et axe de zone $[001]$ ou $[100]$ pour une plaquette vue sur la tranche. Compte tenu des dimensions des particules, les orientations $[101]$, $[011]$ (Figure 9c) et $[110]$ sont fréquemment obtenues.

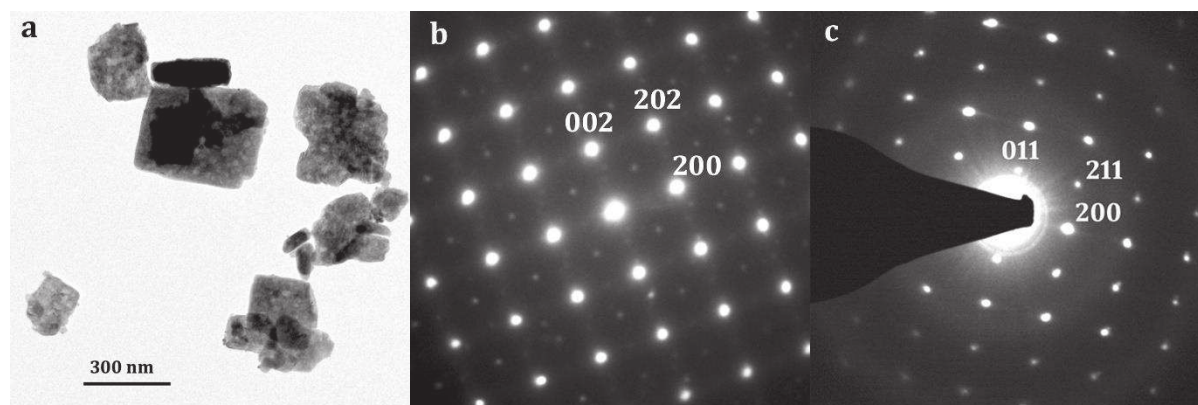


Figure 9 : (a) Image MET de nanoplaquettes WO_3 . (b) Cliché de diffraction d'une plaquette observée à plat: axe de zone $[010]$. (c) cliché de diffraction d'une plaquette observée sur la tranche: axe de zone $[01-1]$.

Le cliché de diffraction Figure 9b présente une symétrie quadratique avec des taches intenses correspondant aux plans (200) et (002) de la structure pseudocubique WO_3 et des taches d'intensités plus faibles, indexées dans la structure orthorhombique ($o\text{-WO}_3$) qui sont induites par la déformation et le tilt des octaèdres (WO_6). Le cliché de diffraction Figure 9c correspond à une plaquette vue sur la tranche mais avec une orientation $[01-1]$. Les clichés de diffraction électronique permettent également d'indexer les plans de la particule et notamment, les plans (020) comme étant les plans de base des plaquettes.

❖ Informations sur les plans cristallins de la plaquette vue sur la tranche

La Figure 10 est une image haute résolution d'une plaquette vue sur la tranche (celle qui apparaît sombre Figure 9a) et les encarts représentent les transformées de Fourier (FFT) effectuées sur plusieurs zones de l'image. L'indexation des FFT permet d'identifier l'axe de zone $[100]$, les plans (020) , (002) et (022) sont donc imagés. Pour effectuer une FFT, une zone de l'image est sélectionnée par un cercle. Les FFTs de la partie gauche de la Figure 10 correspondent aux petits cercles et celle de droite correspond au grand cercle. La comparaison des deux types de FFT montre que sur celle correspondant au grand cercle, il y a des traînées diffuses suivant l'axe b^* , ce qui indique la présence de défauts dans l'empilement des plans $(0k0)$. Ces fautes d'empilement sont directement observables sur l'image (voir flèches). Les petits cercles, quant à eux, délimitent des domaines sans fautes d'empilement, par conséquent il n'y a pas de traînées suivant l'axe b^* sur la FFT.

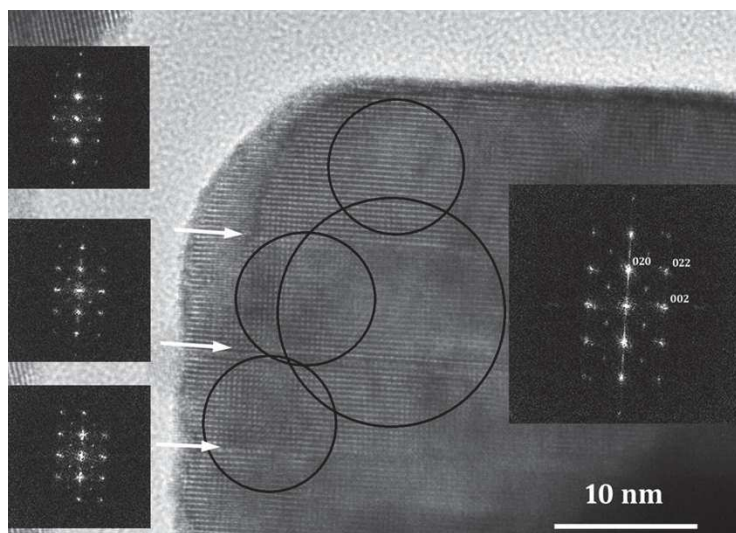


Figure 10 : Image haute résolution d'une plaquette vue sur la tranche (axe de zone [100]) et les FFT associées aux zones délimitées par des cercles.

La Figure 11 représente un traitement d'image effectué à l'aide du logiciel Crisp (Crystallographic Image Processing). A partir de la FFT obtenue sur un domaine de l'image MET-HR expérimentale, une maille 2D projetée est définie (Figure 11 insert 1), sur laquelle figurent les axes b et c ; puis une transformée de Fourier inverse donne une image expérimentale filtrée (filtre de Bragg) qui est visible en insert 2 de la Figure 11. Pour déterminer avec précision la position des cations, il faut prendre en compte la fonction de transfert du microscope et effectuer des simulations d'images haute résolution, ce qui n'a pas été réalisé durant la thèse et ne sera donc pas exposé dans ce manuscrit.

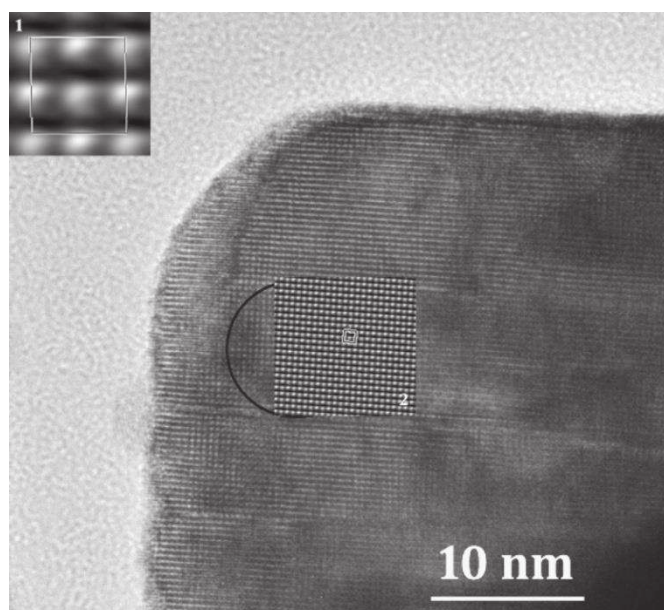


Figure 11 : Traitement d'une image haute résolution. L'insert 1 représente la maille 2D projetée et l'insert 2 l'image filtrée.

❖ *Informations sur les plans cristallins de la plaquette vue à plat*

L'observation des plaquettes, lorsqu'elles sont orientées avec l'axe **b** parallèle au faisceau d'électrons, montre qu'elles présentent des pores en surface des plans (020) (cf. Figure 12).

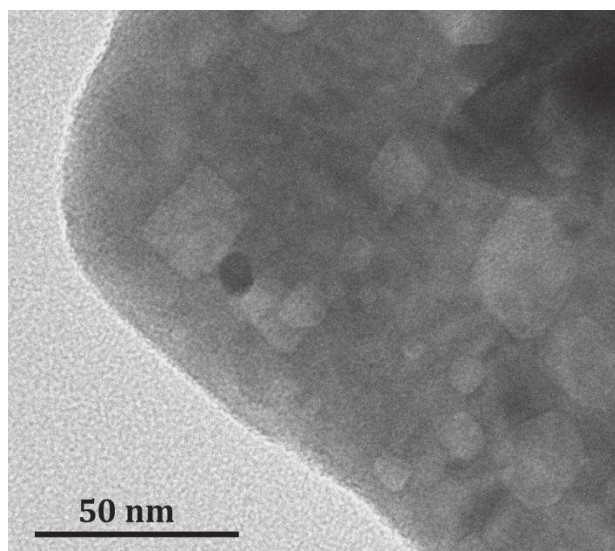


Figure 12 : Images MET permettant d'observer des pores carrés en surface des plans (020) (vue à plat)

Ces pores ont principalement une forme carrée et les images MET-HR, montrent que le motif est conservé sous le pore (cf. Figure 13).

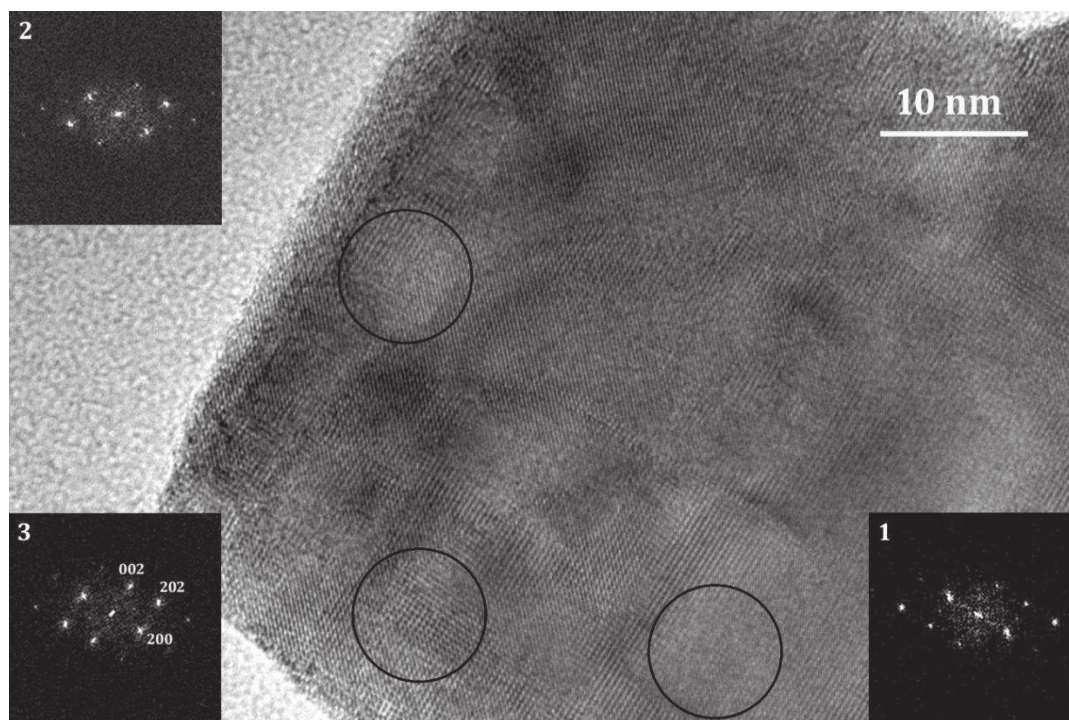


Figure 13 : Image MET-HR d'une nanoplaquette WO_3 vu à plat avec analyse FFT et motif des pores

❖ *Informations sur la croissance des plaquettes*

D'après les différentes observations microscopiques (MET + MEB) la croissance de nanoplaquettes WO_3 est envisagée telle qu'expliquée ci-après. Les plaquettes sont formées en deux étapes selon notre méthode de synthèse. Dans un premier temps, le précurseur de tungstène est dissout en milieu acide puis a lieu une première cristallisation qui entraîne la formation des germes. Ces germes sont redispersés en milieu acide suivi d'une longue étape de maturation qui se réalise en deux phases : une première rapide de 2-3 h à 40 °C et une seconde plus longue de 96 h à 80 °C. Au cours de cette maturation, avec l'une des énergies de surface la plus faible ($E_{\{020\}} = E_{\{200\}} = 1,69 \text{ J.m}^{-2}$; $E_{\{200\}} = 1,74 \text{ J.m}^{-2}$) et la position des atomes offrant plus de sites cationiques (cf. Figure 14), les ions Cl^- qui sont omniprésents dans le milieu de synthèse auront plus d'affinité avec les plans cristallins (020). En conséquence, la croissance des plaquettes selon l'axe **b** sera bloquée et, au contraire, favorisée dans les autres directions (*i.e.* axe **a** et axe **c**). A la fin de la maturation, les particules obtenues sont des plaquettes de tungstite $WO_3.H_2O$. Après traitement thermique à 500 °C sous air, les molécules d'eau sont éliminées permettant d'obtenir des particules WO_3 cristallisées dans une phase orthorhombique. La Figure 15 schématise les différentes étapes de la croissance des plaquettes.

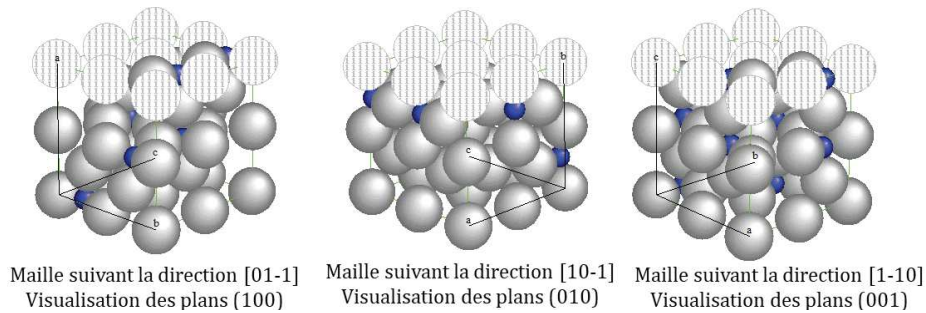


Figure 14 : Projection de la maille orthorhombique WO_3 . Sphères grises : O^{2-} ; sphères hachurées : O^{2-} appartenant au plan visualisé; sphères bleues : W^{6+}

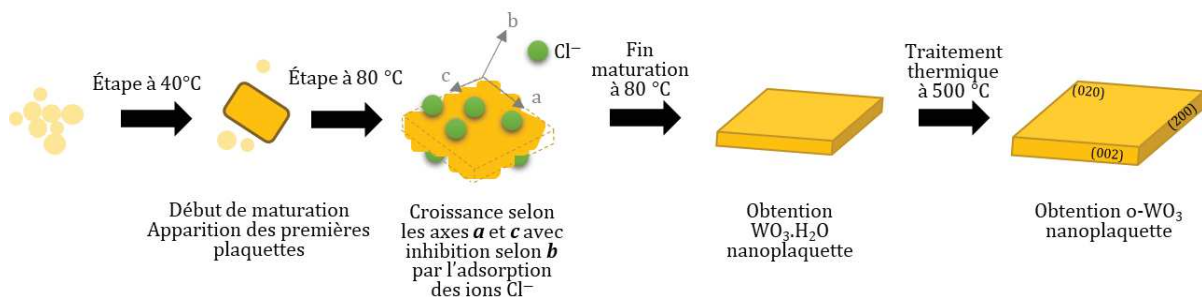


Figure 15 : Illustration schématique de la croissance d'une nanoplaquette WO_3 selon notre procédé de synthèse

4 Estimation de la taille des cristallites et des contraintes

La taille de cristallite a été estimée d'après la méthode d'Halder-Wagner qui, comparée à la méthode de Williamson-Hall, prend davantage en considération les contributions de l'échantillon $\beta_{\text{éch}}$ à l'élargissement à mi-hauteur des pics de diffraction RX situés aux faibles et moyens angles. L'équation employée est la suivante :

$$\text{Équation 1} \quad \left(\frac{\beta_{\text{éch}}^*}{d_{\text{hkl}}^*} \right)^2 = \frac{1}{D} \times \frac{\beta_{\text{éch}}^*}{d_{\text{hkl}}^{*2}} + \left(\frac{\varepsilon}{2} \right)$$

avec $\beta_{\text{éch}}^* = (\beta_{\text{éch}} \times \cos \theta) / \lambda$ et $d_{\text{hkl}}^* = (2 \times d_{\text{hkl}} \times \sin \theta) / \lambda$ avec θ l'angle de diffraction, λ la longueur d'onde d'analyse, D le diamètre de cristallite et ε la contrainte. La Figure 16 représente le tracé $(\beta_{\text{éch}}^* / d_{\text{hkl}}^*)^2$ en fonction de $(\beta_{\text{éch}}^* / d_{\text{hkl}}^{*2})$ pour $\text{WO}_3\text{-NP}$ et $\text{WO}_3\text{-PS}$ en considérant que les cristallites des deux matériaux sont isotropes. La taille de cristallite est estimée à 22 nm pour $\text{WO}_3\text{-NP}$ et à 17 nm pour $\text{WO}_3\text{-PS}$.

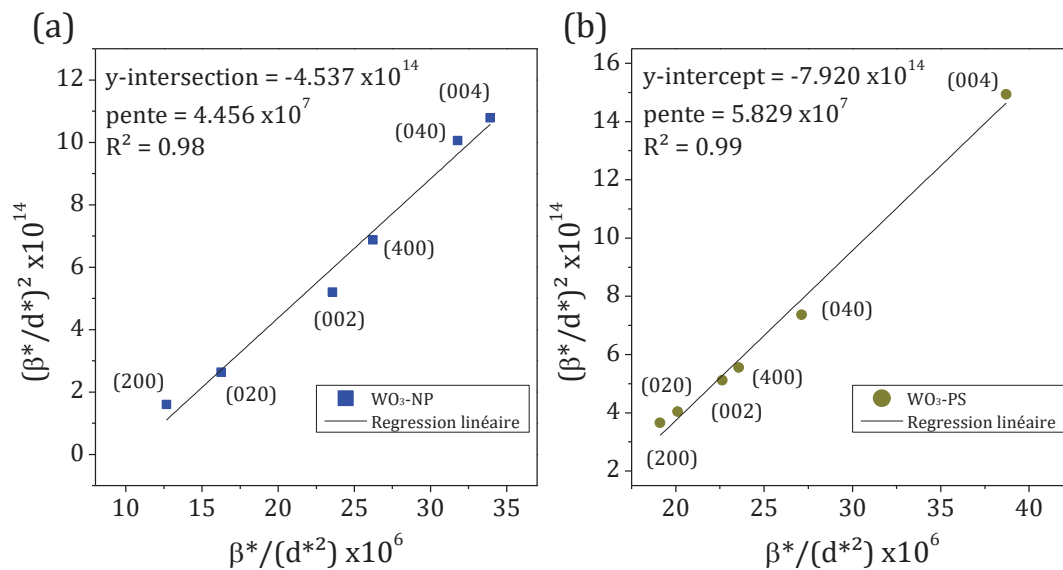


Figure 16: Tracé de la méthode de Halder-Wagner pour les familles des plans {002}, {020} et {200} de (a) $\text{WO}_3\text{-NP}$ et de (b) $\text{WO}_3\text{-PS}$. Les droites sont issues des régressions linéaires.

Cependant, d'après les analyses en MET, les particules en forme de plaquette seraient anisotropes. Les calculs de D et ε ont donc été réalisés séparément pour les 3 familles de plans qui constituent les différentes faces d'une nanoplaquette. D'après les diffractogrammes DRX obtenus pour $\text{WO}_3\text{-NP}$ seulement deux points ont permis de réaliser les calculs. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2: Résultats de la méthode Halder-Wagner

	WO ₃ -NP				WO ₃ -PS
	Tout {hkl}	{020}	{200}	{002}	Tout {hkl}
D (nm)	22	19	21	26	17
$\epsilon \times 10^6$ (u.a.)	42,6	54,1	49,6	36,4	56,3

Les valeurs obtenues sont éloignées des dimensions déterminées par mesures directes sur les images de microscopies. Cela est lié à la qualité de nos diffractogrammes qui possèdent des FWHM importantes, aux faibles nombres de pics diffractés des différentes familles de plans et aux positions de nos raies de diffraction qui se situent principalement aux moyens angles alors que la majorité des modèles de calcul de taille de cristallite considère les pics de diffraction aux bas angles. Bien que nous ayons réalisé les calculs d'après le modèle de Halder-Wagner qui considère mieux les moyens angles, cela ne permet pas d'aboutir à une valeur de taille de cristallite en cohérence avec le reste de nos analyses. De plus, les défauts de surface des nanoplaquette observés en MET-HR et la polydispersité en taille d'un échantillon de WO₃-NP peuvent influencer la FWHM des raies de diffraction et donc fausser le calcul de taille des cristallites.

5 Détermination des propriétés de surface par adsorption-désorption d'azote et d'eau

Les isothermes de sorption d'azote et d'eau ont permis de dégager des caractéristiques texturales des solides WO₃-NP et WO₃-PS telles que la surface spécifique, la taille des pores et l'affinité des particules avec l'eau. Les résultats sont présentés ci-après.

5.1 Sorption d'azote

L'isotherme de WO₃-NP semble, à première vue de type II caractéristique d'un système non-poreux ou macroporeux. Cependant, lorsque l'on observe plus finement le comportement à haute-pression (insert en Figure 17a), un petit plateau à pression saturante et une hystérèse entre les branches d'adsorption et de désorption apparaissent. En conséquence, l'isotherme correspondante est plutôt de type IV qui est typique d'un système mésoporeux (*i.e.* entre 2 et 20 nm) avec des pores relativement larges selon la

position des branches de sorption. Il est intéressant de remarquer que ces dimensions sont cohérentes avec celles des pores carrés visualisées en MET (cf. §3.1.2, Figure 12).

La sorption d'azote de $\text{WO}_3\text{-PS}$, est une isotherme de type IV révélant la présence de mésopores (*i.e.* pores entre 2 et 50 nm) qui peuvent provenir soit de sphères poreuses soit d'une porosité interparticulaire. En l'absence d'un net palier de saturation proche de $P/P_0 \approx 1$, l'hystérèse est plus semblable à une H3 qui ne correspond généralement pas à une porosité rigide mais peut s'obtenir par la présence d'agrégats. D'après les images de microscopies (Figure 6), on a vu que les $\text{WO}_3\text{-PS}$ avaient tendance à former des agrégats ainsi la porosité de cet échantillon serait probablement liée à l'espace entre les particules pseudosphériques agrégées.

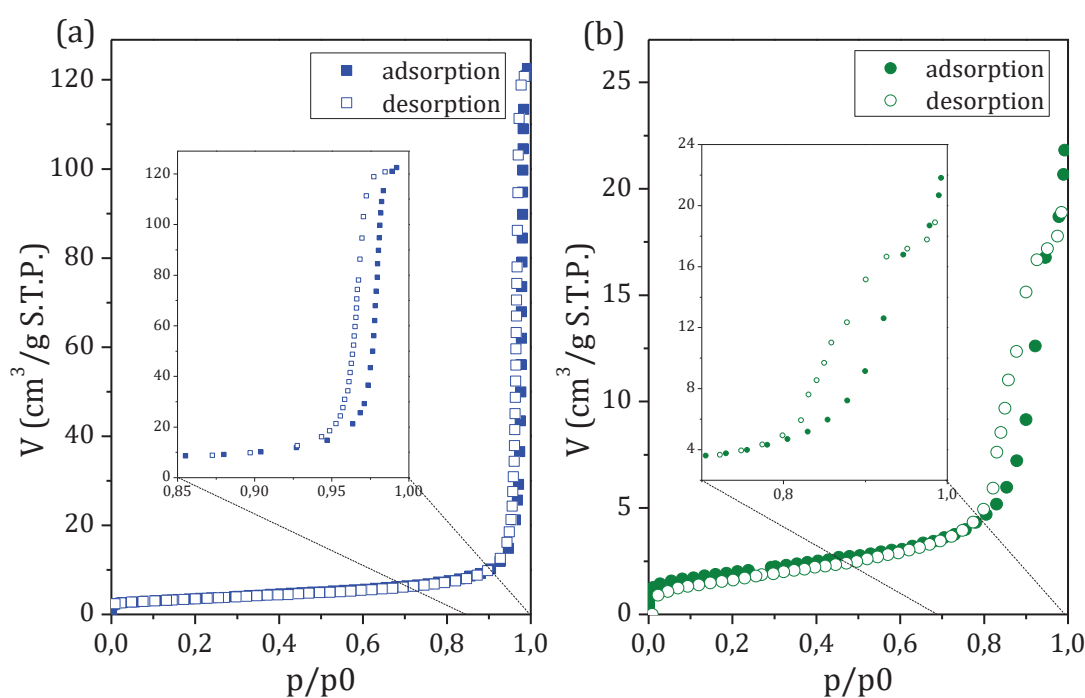


Figure 17: Isothermes de sorption d'azote de (a) $\text{WO}_3\text{-NP}$ et (b) $\text{WO}_3\text{-PS}$.

La surface spécifique a été calculée pour les deux matériaux en utilisant l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.).

D'après les isothermes obtenues et les paramètres d'analyses, les calculs des surfaces spécifiques de $\text{WO}_3\text{-NP}$ et $\text{WO}_3\text{-PS}$ donnent respectivement des valeurs égales à $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La faible taille des particules $\text{WO}_3\text{-PS}$ ne permet pas de compenser la perte de surface spécifique liée à l'agrégation des $\text{WO}_3\text{-PS}$; de plus, l'association des macropores et micropores aux plaquettes confère à l'échantillon $\text{WO}_3\text{-NP}$ une surface spécifique 1,7 fois plus élevée que celle de $\text{WO}_3\text{-PS}$.

La méthode Barrett, Joyner et Halenda (B.J.H.) (Barrett et al., 1951) a été appliquée sur la branche de désorption des deux matériaux pour en estimer une distribution de taille de pores. Les résultats sont présentés en Figure 18 et sont en bonne adéquation avec les interprétations des isothermes de sorption d'azote. Ils révèlent une taille moyenne proche de la limite supérieure de la mésoporosité avec une valeur autour de 60 nm pour WO₃-NP et une taille de pore plus petite avec une distribution autour de 10 nm pour WO₃-PS.

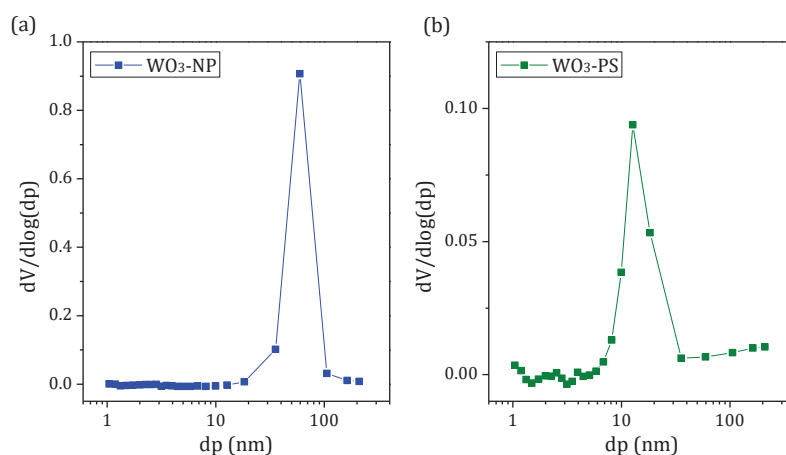


Figure 18: Distribution en taille de pores déterminée d'après la méthode BJH pour WO₃-NP (bleu) et WO₃-PS (vert)

5.2 Sorption d'eau

La Figure 19 représente les isothermes de sorption d'eau. Celles-ci sont similaires à celles obtenues avec du diazote.

A partir des points aux basses pressions, il est possible d'estimer la constante de Henry qui donne une information sur la polarité des particules en présence d'eau. Plus elle sera élevée et plus l'affinité sera grande. Les inserts en Figure 19 représentent la branche d'adsorption d'eau aux pressions comprises entre 0 et 0,10 bar. En ajustant les 11 premiers points d'analyse de ces isothermes par une courbe et en considérant un type Langmuir, la constante de Henry K_H est estimée à $0,087 \pm 0,017 \text{ mol.g}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ pour WO₃-NP et $0,04 \pm 0,006 \text{ mol.g}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ pour WO₃-PS ce qui révèle une plus forte affinité avec l'eau pour les particules en forme de plaquette.

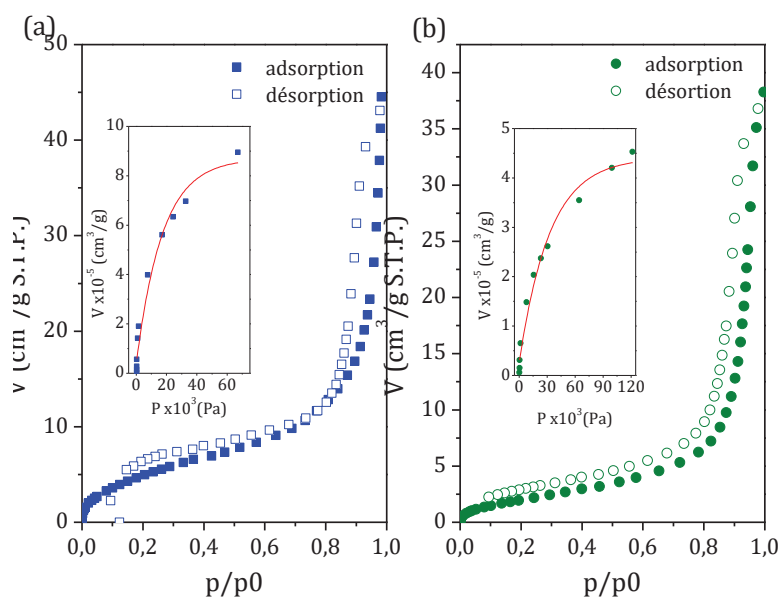


Figure 19: Isothermes de sorption d'eau pour (a) WO_3 -NP et (b) WO_3 -PS. Les inserts correspondent aux 11 premiers points de la branche de sorption ayant permis de calculer la constante de Henry. En rouge, la courbe ajustée issue des points expérimentaux.

6 Détermination des propriétés électriques et optiques

6.1 Mesures de la photorésistance

La mesure de la photorésistance est une méthode indirecte permettant d'observer le comportement de la recombinaison des porteurs de charge créés lors de l'irradiation d'un matériau photosensible. La Figure 20 montre la réponse de la résistance en fonction du temps d'acquisition.

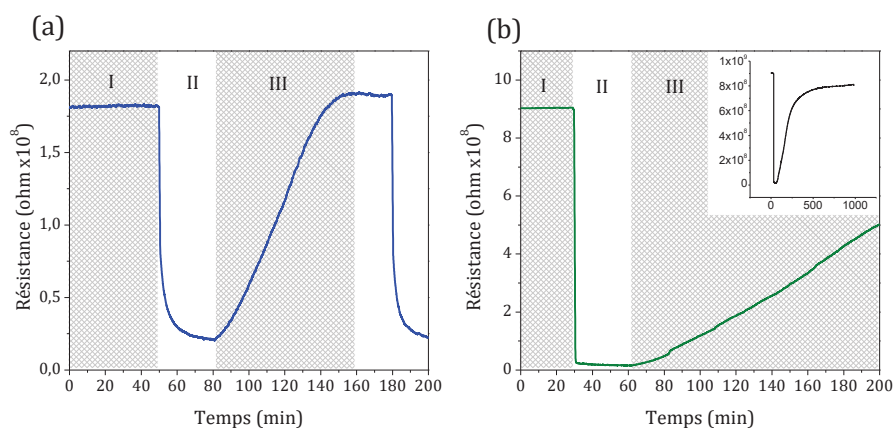


Figure 20: Résultats des mesures de la photorésistance de (a) WO_3 -NP et (b) WO_3 -PS. L'insert en (b) représente une vue totale du temps d'acquisition de WO_3 -PS

Les profils des deux matériaux sont composés de trois parties distinctes. La partie I est un plateau correspondant à la résistance dans le noir des composés. La valeur ne représente pas la résistance intrinsèque proprement dite du matériau mais peut être

utilisée dans un but qualitatif. La résistance observée pour WO₃-PS est de $90.10^8 \Omega$ soit 50 fois plus élevée que celle de WO₃-NP qui n'atteint que $1,8.10^8 \Omega$. Ainsi, les particules pseudosphériques isotropes se montrent beaucoup plus résistives.

La partie II correspond au comportement de la résistance sous irradiation. Là aussi, il apparaît un effet intéressant de la morphologie, puisque la génération des porteurs de charges induite sous rayonnement se stabilise assez rapidement pour WO₃-PS (en quelques minutes), alors qu'elle dure 30 min pour WO₃-NP.

La partie III représente le comportement de la résistance lors de son retour à l'équilibre dans le noir. Les porteurs de charge photocréés se recombinent jusqu'à atteindre le plateau initial. La recombinaison est beaucoup plus lente pour WO₃-PS, avec une durée supérieure à 900 min tandis que 80 min suffisent à WO₃-NP.

En résumé, après comparaison des résultats de mesures de photorésistance des matériaux WO₃-NP et WO₃-PS, il apparaît que les particules de forme pseudosphérique ont une durée de vie de porteurs de charge supérieure aux particules de forme plaquette ce qui devrait se traduire par une plus forte activité photocatalytique pour WO₃-PS. La rapide recombinaison des porteurs de charge pour WO₃-NP peut s'expliquer par les défauts en surface et en volume qui ont été observés en MET.

6.2 Mesure par spectroscopie UV-Vis à réflectance diffuse

Les propriétés photosensibles d'un matériau semiconducteur dépendent fortement de sa structure de bandes. De nombreux paramètres tels que la morphologie, la composition chimique ou les traitements thermiques ont une influence sur la valeur énergétique de la bande interdite. La Figure 21 représente les spectres de réflectance dans le domaine de l'UV-visible obtenus par analyses DRS. Les inserts correspondent aux tracés de la méthode Kubelka-Munk dont l'extrapolation de la partie linéaire permet de remonter à la valeur de gap.

Les énergies de la bande de conduction (E_{BC}) et de la bande de valence (E_{BV}) sont liées d'après les équations suivantes avec E^e l'énergie de l'électron libre à l'échelle de l'hydrogène égale à 4,5 eV (Trasatti, 1986), E_g l'énergie de la bande interdite du semiconducteur calculée par la méthode de Kubelka-Munk, χ la moyenne géométrique des électronégativités de Mulliken des éléments du composé ($\chi = 6,59$ eV dans le cas de WO₃ pur (Ke et al., 2018)) :

Équation 2 $E_{BC} = \chi - E^e - 0,5E_g$

Équation 3 $E_g = E_{BV} - E_{BC}$

Équation 4 $E_{BV} = \chi - E^e + 0,5E_g$

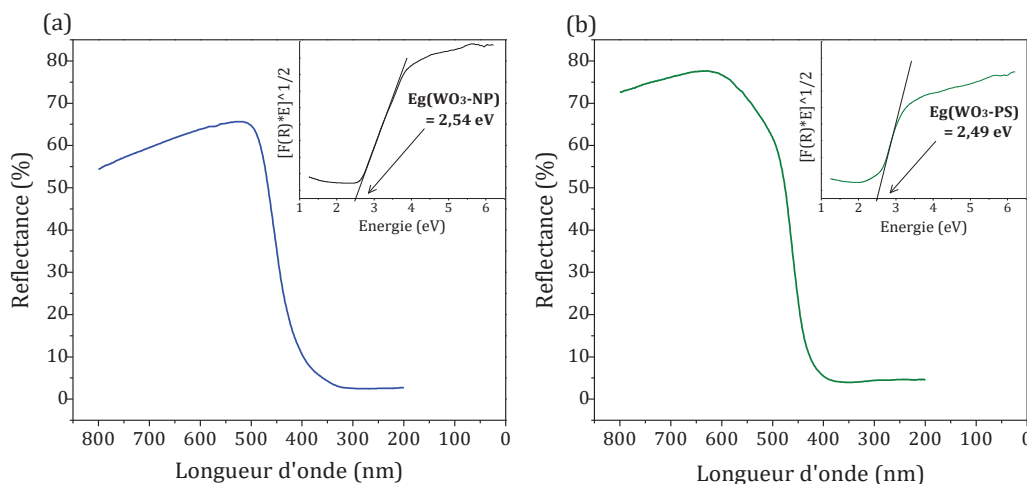


Figure 21: Spectre de réflectance (a) des supports WO_3 -NP et (b) WO_3 -PS. Les graphes insérés correspondent aux tracés obtenus par la méthode de Kubelka-Munk pour déterminer l'énergie du gap.

Les résultats des calculs des positions des bandes d'énergies des deux supports sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 3: Résultats des calculs d'énergies des bandes des supports WO_3

	Méthode Kubelka-Munk			Position de la BC et BV d'après E_g		
	Pente	Ordonnée à l'origine	R^2	E_g (eV)	E_{BC} (eV)	E_{BV} (eV)
WO_3 -NP	5,764	- 14,666	0,999	2,54	+ 0,82	+ 3,36
WO_3 -PS	7,766	- 19,371	0,999	2,49	+ 0,88	+ 3,31

Les énergies de gaps estimées à 2,54 eV pour les supports WO_3 -NP et 2,49 eV pour les supports WO_3 -PS correspondent aux valeurs de gap d'une phase WO_3 orthorhombique de la littérature (Deng et al., 2015; Liang and Chang, 2019). Les longueurs d'ondes associées à ces valeurs de gap sont respectivement 488 nm et 498 nm ce qui indique que ces matériaux absorbent dans le domaine du visible.

7 Application des oxydes WO₃-NP et WO₃-PS à la dégradation du MB sous rayonnement solaire par photocatalyse hétérogène

Les premiers tests de photocatalyse se sont réalisés sur le bleu de méthylène (MB) avec une solution préparée à 10⁻³ mol.L⁻¹, sous irradiation solaire, à température ambiante et sans modification de pH. Les matériaux WO₃-NP et WO₃-PS traités à 300, 400 et 500 °C ont été testés. Trois paramètres ayant un impact sur l'efficacité photocatalytique ont fait l'objet des premiers essais : l'influence de la température de traitement thermique, la morphologie du photocatalyseur et le rapport de quantité entre le polluant et la molécule polluante. Dans chaque cas, l'évolution de la dégradation du polluant est suivie par spectroscopie UV-visible en observant la variation de l'intensité de la bande caractéristique du MB à 664 nm.

7.1 Phase d'équilibre des phénomènes d'adsorption et de désorption entre la molécule et le solide

Avant d'effectuer les premiers tests de photocatalyse sur les poudres WO₃ synthétisées, il est essentiel de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre l'adsorption et la désorption de la molécule polluante à la surface du photocatalyseur. Si l'irradiation est débutée avant l'atteinte de cet équilibre alors les concentrations de MB estimées aux différents temps de prélèvements risquent d'être erronées. La Figure 22 représente le suivi de la concentration de MB après avoir dispersé 20 mg de photocatalyseur dans 100 mL de solution de MB.

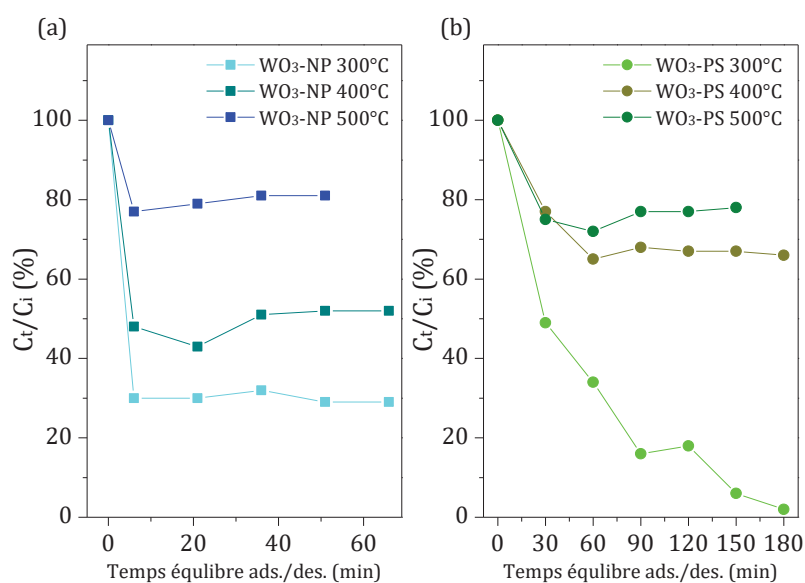


Figure 22 : Evolution de la concentration relative à la solution mère de MB dans l'obscurité au cours de l'équilibre adsorption/désorption

De façon générale, 60 à 90 min sont nécessaires pour atteindre l'équilibre. Pour les deux matériaux, on observe une adsorption qui est d'autant plus importante que la température de traitement thermique est faible. Lorsque les particules pseudosphériques traitées à 300 °C sont dispersées dans la solution polluée, on observe une diminution totale de la concentration de MB après 180 min d'agitation ce qui indique une totale adsorption. Une adsorption élevée risque de limiter l'accès à la surface du photocatalyseur aux photons du rayonnement et d'empêcher l'amorçage du phénomène de photocatalyse. Au vu de ces résultats les matériaux WO₃-NP et WO₃-PS traités à 500 °C semblent être les plus favorables pour une application optimale en photocatalyse.

7.2 Influence du traitement thermique sur l'efficacité photocatalytique

L'activité photocatalytique a été étudiée sur la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation solaire. La Figure 23 représente les résultats des tests réalisés avec les matériaux WO₃-NP et WO₃-PS traités aux trois températures 300, 400 et 500°C. La concentration à t₀ est égale à la concentration restante en solution de MB après équilibre des phénomènes d'adsorption/désorption, autrement dit l'évolution de la concentration de MB sur cette figure n'est due qu'à la photocatalyse. Le temps d'équilibre est uniformisé à 1 h dans l'obscurité et sous agitation pour tous les matériaux. La photolyse est un test de référence qui représente la dégradation naturelle sous rayonnement solaire de la molécule polluante, en l'absence de photocatalyseur. Dans le cas du MB, la photolyse induit une dégradation d'environ 40 % après 360 min sous irradiation solaire.

Pour les deux morphologies de WO₃, les résultats obtenus avec les particules traitées à 300 °C ne montrent pas d'amélioration sur le taux de dégradation comparé à la photolyse du MB. Ceci était prévisible avec des taux d'adsorption avant irradiation pour les deux morphologies qui sont si élevés qu'ils entraînent un effet d'inhibition de la réaction de photocatalyse.

En ce qui concerne les deux autres températures de traitement thermique, l'effet est différencié selon la morphologie. Ainsi, après un ralentissement de la cinétique initiale, l'efficacité photocatalytique après 360 min est sensiblement améliorée pour les plaquettes traitées à 500 °C (comparativement à celles traitées à 400°C) ; au contraire pour les pseudosphères, la dégradation de MB est légèrement plus importante en présence des particules traitées à 400 °C. Cela montre que dans le cas d'un matériau anisotrope possédant des pores plus larges (env. 60 nm) tel que WO₃-NP, une

crystallisation dans une phase orthorhombique (*i.e.* 500 °C) est plus efficace en photocatalyse. De plus, l'amélioration de cristallinité et la croissance des plaquettes permettent d'avoir plus de plans (020) et donc plus de sites actifs qui sont également favorables à une meilleure efficacité photocatalytique pour des particules WO₃-NP traitées à 500 °C. En ce qui concerne un matériau isotrope avec de plus faibles pores (env. 10 nm) tel que WO₃-PS, il n'y a pas de différence marquante entre une photocatalyse par le matériau cristallisé en phase monoclinique (*i.e.* 400 °C) ou orthorhombique (*i.e.* 500 °C).

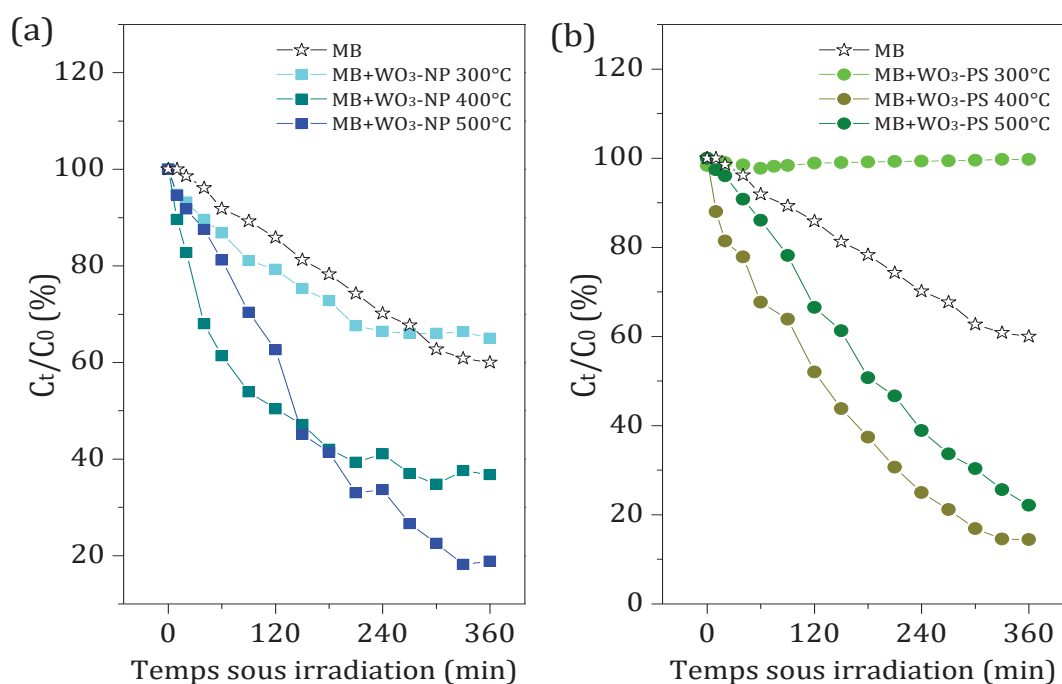


Figure 23 : Evolution de la concentration relative de la solution de MB sous irradiation (après équilibre de sorption)

7.3 Influence de la morphologie de WO₃ sur l'efficacité photocatalytique

Pour étudier ce paramètre, uniquement les matériaux traités à 500 °C ont été utilisés. Les résultats sur l'efficacité de la dégradation du MB des deux morphologies sont représentés en Figure 24. D'après les résultats qualitatifs de mesures de photorésistance, une forte différence était attendue entre les deux morphologies car WO₃-PS montrait une durée de recombinaison des porteurs de charges beaucoup plus longue que WO₃-NP. Lorsque l'on regarde les résultats de photocatalyse, on observe 78 % de dégradation de MB avec WO₃-PS et 82 % avec WO₃-NP soit un écart de seulement 4 unités. L'efficacité inattendue de WO₃-NP pourrait provenir de sa surface spécifique 1,7 fois plus importante et de ses pores 6 fois plus larges que l'échantillon WO₃-PS. Ainsi le photocatalyseur

WO₃-NP posséderait plus de sites actifs en surface, ce qui viendrait compenser la faible durée de vie des porteurs de charge.

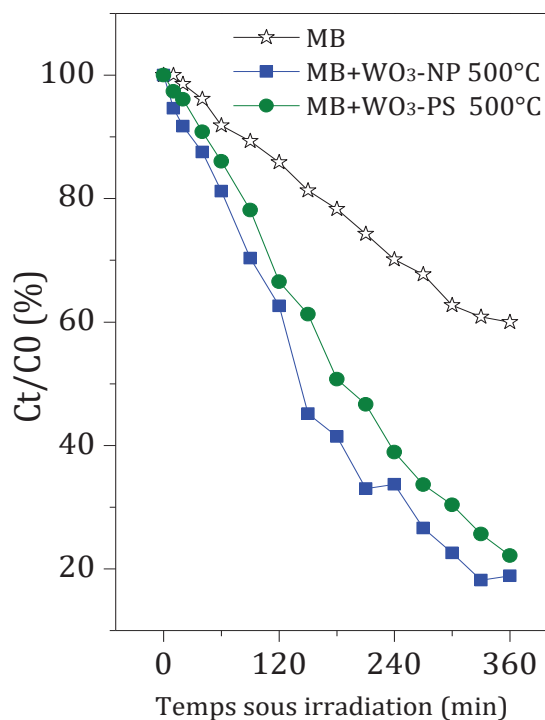


Figure 24 : Evolution de la concentration relative de MB au cours des 360 min d'irradiation avec les matériaux WO₃-NP (bleu) et WO₃-PS (vert)

7.4 Influence du rapport polluant/photocatalyseur sur l'efficacité photocatalytique

Un autre paramètre important pour optimiser le test photocatalytique est le ratio entre la quantité massique de photocatalyseur et la quantité volumique de polluant. Si la poudre est présente en trop grande quantité alors cela risque d'opacifier la solution et de fortement limiter la création des porteurs de charge, à l'inverse si la quantité de poudre est insuffisante alors la cinétique de dégradation risque d'être très lente et peu efficace.

Deux ratios ont été testés : (1:2) et (1:5) et correspondent respectivement à 50 mg et 20 mg de photocatalyseur WO₃ dispersés dans 100 mL de solution polluante. Les résultats présentés en Figure 25 montrent une nette amélioration pour la photocatalyse avec 50 mg de WO₃-PS où 100 % de MB est dégradé en 180 min alors que plus du double de ce temps est nécessaire pour atteindre la même efficacité avec 20 mg. Concernant les WO₃-NP, les résultats restent équivalents pour les deux ratios. Dans l'objectif d'atteindre des dégradations par photocatalyse avec la meilleure cinétique possible, le ratio (1:2) sera conservé pour le reste des tests.

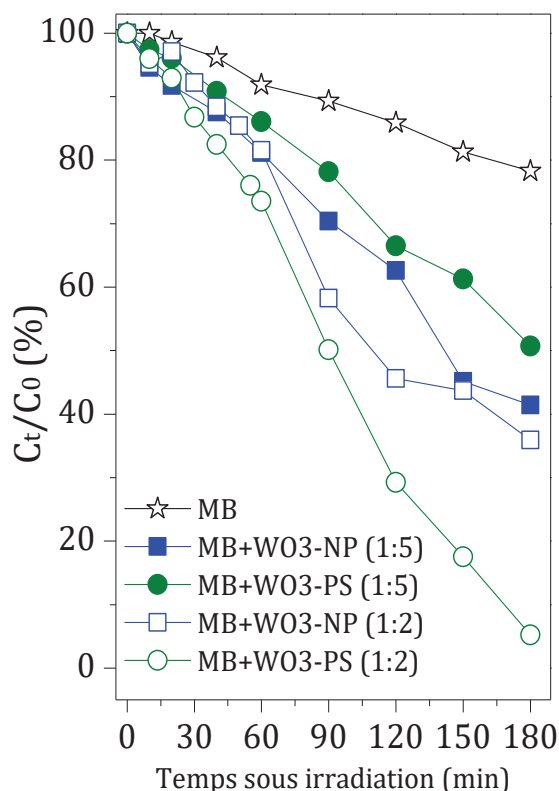
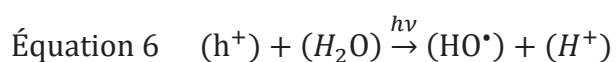
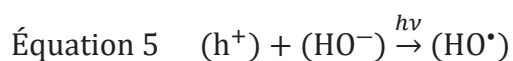


Figure 25 : Résultats photocatalytiques des tests avec différents ratio polluant/photocatalyseur réalisés avec WO₃-NP et WO₃-PS sur MB

7.5 Proposition de mécanisme de photodégradation de MB sur WO₃

La dégradation par photocatalyse se réalise dans un milieu aqueux sous irradiation. Ainsi, les précurseurs de dégradation H₂O, H⁺ et HO⁻ sont naturellement présents dans le milieu. Le procédé photocatalytique permet ensuite de former des espèces très oxydantes (comme le radical HO•) par contact de ces précurseurs avec la surface du photocatalyseur (Équation 5 et Équation 6)(Bianco, 2016).



De plus, comme l'indique l'échelle de potentiel d'énergie en Figure 26, l'espèce O₂ peut également être produite par réaction entre les trous photogénérés dans la BV de WO₃ et H₂O ; cependant, dû à la valeur positive de la BC, il n'est pas permis par la suite de former des radicaux et/ou anions oxydants à partir du dioxygène ou de former des H⁺ à partir de H₂.

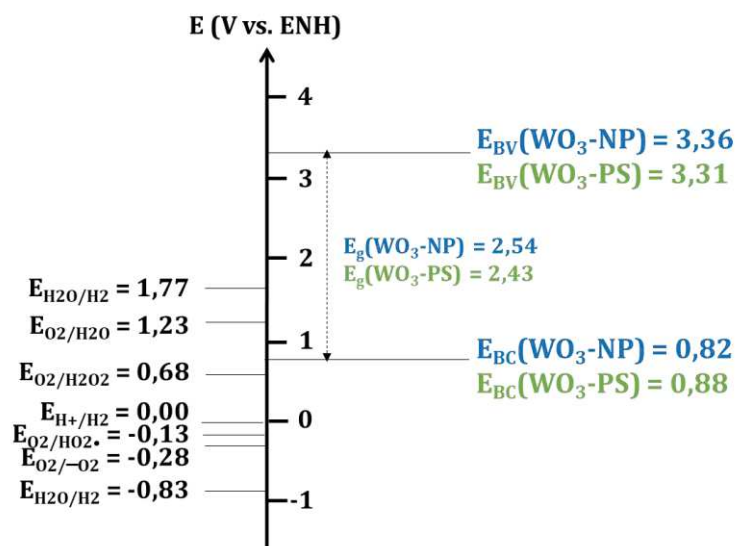


Figure 26 : Schéma des positions des énergies des bandes des matériaux WO_3 et des couples redox susceptibles d'intervenir dans la dégradation de MB d'après la littérature

En résumé, seuls les anions hydroxyles HO^\bullet amènent à une dégradation de MB d'après la position des bandes d'un photocatalyseur WO_3 . La Figure 27 résume schématiquement le mécanisme de dégradation.

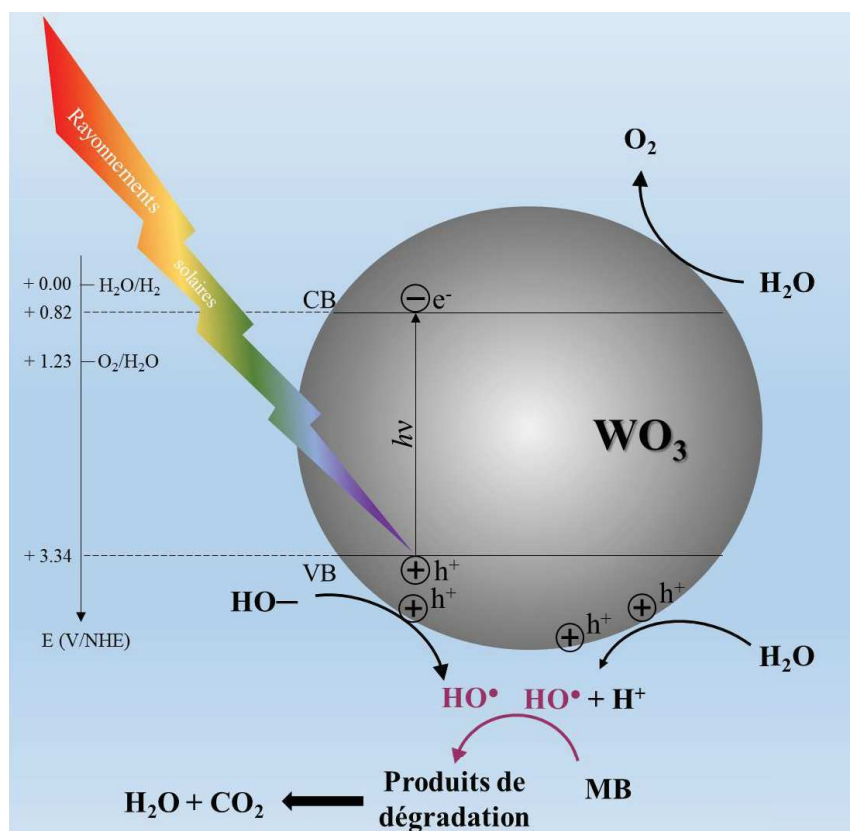


Figure 27: Schéma du mécanisme de dégradation du bleu de méthylène (MB) par un photocatalyseur WO_3

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été centré sur la caractérisation des photocatalyseurs synthétisés à savoir deux solides cristallins WO₃ dont les particules sont de deux morphologies différentes : des nanoplaquettes (WO₃-NP) et des pseudosphères (WO₃-PS). Grâce à des analyses en DRX et en ATG/TD il a été déterminé qu'un traitement thermique à une température de 500 °C était le meilleur compromis pour obtenir un matériau ayant à la fois un degré de cristallinité suffisant et des dimensions de particules à l'échelle nanométrique pour obtenir des propriétés structurales, optiques et électroniques adéquates à une application en photocatalyse. De plus, une étude poussée des diffractogrammes DRX par affinement Rietveld a permis de définir avec précision qu'un tel traitement thermique permettait d'obtenir la phase orthorhombique de WO₃. Après un traitement à 500 °C et refroidissement lent, la phase orthorhombique est métastable pour WO₃-NP et WO₃-PS et les cristaux obtenus possèdent des paramètres de mailles très proches (variation au millième d'angström). Des analyses par XPS ont permis de confirmer des éléments W et O comme cela était attendu et traduisent une bonne pureté des matériaux synthétisés. Les observations réalisées par microscopies en transmission (MET) ou à balayage (MEB) haute résolution ont révélé les dimensions des particules. Après traitement thermique à 500 °C, les dimensions des arêtes et de l'épaisseur des particules en forme de nanoplaquette atteignent respectivement environ 300 nm et 60-70 nm ; les particules pseudosphériques quant à elles atteignent un diamètre de 84 ± 31 nm. Les diffractions électroniques et transformées de Fourier (FFT) réalisées sur les images MET à haute résolution ont mis en évidence une croissance des plaquettes selon les directions des plans (002) et (200) considérant une phase o-WO₃ de groupe d'espace *Pnma* (n° 62). Par conséquent, les nanoplaquettes obtenues sont composées d'une large face basale carrée constituée des plans (020). Les analyses structurales et morphologiques permettent également de montrer l'importance de l'étape de maturation pour l'obtention de particules nanoplaquettes.

Les propriétés de surface ont été étudiées par deux sorptions : sorption de diazote N₂ et sorption d'eau H₂O. La première sorption a permis de définir la surface spécifique et la distribution des pores des deux photocatalyseurs de morphologies distinctes. La surface spécifique de WO₃-NP est quasiment 2 fois plus élevée (12 m².g⁻¹) que celle de WO₃-PS (7 m².g⁻¹) ; la distribution des pores a été estimée autour de 60 nm pour WO₃-NP

et 10 nm pour WO₃-PS. Bien que les particules WO₃-PS soit plus petites que les particules WO₃-NP, cela ne compense pas la surface spécifique apportée par la porosité bien plus importante de WO₃-NP. La seconde sorption a permis de mettre en évidence des tendances d'affinité des particules avec l'eau. Par étude de la branche de sorption et de désorption à très basses pressions, il a été possible de calculer la constante de Henry qui s'est révélée bien plus élevée pour WO₃-NP traduisant une plus forte affinité de ces particules avec les molécules d'eau.

Les propriétés électriques et optiques des photocatalyseurs ont été mises en évidence par des mesures de photorésistance et par spectroscopie à réflectance diffuse (DRS), respectivement. Les mesures de photorésistance ne peuvent être interprétées que de façon qualitative et comparative entre deux échantillons analysés dans les mêmes conditions. Les résultats ont montré une recombinaison beaucoup plus rapide des paires (e⁻/h⁺) photogénérés dans l'échantillon WO₃-NP (env. 80 min contre 900 min pour WO₃-PS) probablement liée à des défauts de volume dans les particules facettées. La DRS a permis de calculer le gap des semiconducteurs oxydes : les valeurs de E_g trouvées sont E_g(WO₃-NP) = 2,54 eV et E_g(WO₃-PS) = 2,49 eV ; les longueurs d'ondes associées sont supérieures à 400 nm et indiquent une photosensibilité dans le spectre visible pour nos photocatalyseurs synthétisés. De plus, en déterminant la valeur de gap il a été possible de définir les positions des bandes d'énergies des oxydes WO₃ qui ont été représentées dans un diagramme énergétique.

Le tableau suivant regroupe les différentes caractéristiques des matériaux synthétisés et traités à 500 °C.

Tableau 4 : résumé des caractéristiques des matériaux synthétisés

	WO ₃ -NP (TT 500 °C)	WO ₃ -PS (TT 500 °C)
Paramètres structurales (DRX + MET)	Monocristal anisotrope Phase o-WO ₃ Groupe d'espace : <i>Pnma</i> <u>Paramètres de maille :</u> a = 7,537 Å b = 7,315 Å c = 7,695 Å α = β = γ = 90°	Cristal isotrope Phase o-WO ₃ Groupe d'espace : <i>Pnma</i> <u>Paramètres de maille :</u> a = 7,534 Å b = 7,314 Å c = 7,694 Å α = β = γ = 90°
Paramètres morphologiques (MET + MEB)	<u>Forme des particules :</u> Nanoplaquette avec une face basale carré <u>Dimensions :</u> 300 nm*300 nm*60-70 nm	<u>Forme des particules :</u> Pseudosphérique <u>Dimensions :</u> Diamètres d'environ 80-100 nm
Composition chimique (XPS)	WO ₃	WO ₃
Paramètres de surface (sorption d'azote et d'eau)	S _{BET} = 12 m ² .g ⁻¹ Porosité autour de 60 nm Meilleure affinité avec l'eau car K _H (WO ₃ -NP) > K _H (WO ₃ -PS)	S _{BET} = 7 m ² .g ⁻¹ Porosité autour de 10 nm
Propriété optique	E _g = 2,54 eV	E _g = 2,49 eV
Propriétés électriques (temps de recombinaison des paires e ⁻ /h ⁺ à titre indicatif)	80 min	> 900 min

Les efficacités photocatalytiques des deux matériaux $\text{WO}_3\text{-NP}$ et $\text{WO}_3\text{-PS}$ ont été étudiées sur la dégradation d'un colorant, le bleu de méthylène (MB), que nous avons considéré comme un polluant modèle aux vues du nombre important d'études déjà réalisées le concernant. Ces premiers tests photocatalytiques ont pour but principal de définir les conditions de tests pour les études à venir sur des polluants émergents (exemple : les résidus médicamenteux). Les conditions qui ont été étudiées sont le temps d'équilibre d'adsorption-désorption entre la molécule et le photocatalyseur lorsqu'ils se retrouvent dans le même milieu aqueux, le rapport de quantité polluant/photocatalyseur, la température de traitement thermique des matériaux et la morphologie des particules.

Les résultats concernant l'influence de la température de traitement thermique des photocatalyseurs sur leur efficacité en photocatalyse ont montré qu'un matériau traité à $500\text{ }^\circ\text{C}$ permettait d'avoir une plus faible adsorption de la molécule en surface du photocatalyseur et un taux de dégradation plus important après 180 min d'irradiation précédées d'une étape d'1 h dans l'obscurité pour équilibrer le phénomène d'adsorption-désorption entre les deux composants du milieu réactionnel. Peu de différences sont apparues sur la dégradation du MB en 360 min entre les deux morphologies avec un taux de dégradation de 78 % pour $\text{WO}_3\text{-PS}$ et 82 % pour $\text{WO}_3\text{-NP}$ lorsque 20 mg de photocatalyseur sont ajoutés dans 100 mL de la solution polluante. Par contre, lorsque le ratio entre le volume de MB à concentration fixe ($10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$) vs la masse de photocatalyseur dispersée n'est plus de (1:5) mais de (1:2), une nette amélioration de la dégradation de MB avec $\text{WO}_3\text{-PS}$ apparait avec 100 % de la concentration initiale dégradés en seulement 180 min. Pour $\text{WO}_3\text{-NP}$, aucune différence significative n'est observée. Comme évoqué dans ce chapitre, il est également important de définir le ratio optimal car s'il est trop élevé cela pourrait nuire à la bonne réaction de photocatalyse et s'il est trop faible cela pourrait entraîner une cinétique de réaction lente. Partant de ce principe, le ratio (1:2) sera conservé pour la suite des tests photocatalytiques.

L'étude des phénomènes d'adsorption et de dégradation lorsque WO_3 est dispersé dans une solution de MB a été réalisée sur les matériaux traités aux trois températures de traitement thermique étudiées (300, 400 et $500\text{ }^\circ\text{C}$). Avec un degré de cristallinité plus élevé ce sont les matériaux traités à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pour les deux morphologies qui se montrent moins adsorbants.

Les conditions optimales pour dégrader une molécule organique polluante grâce à nos photocatalyseurs et notre système de test photocatalytique sont :

- Utilisation des matériaux WO_3 après traitement thermique à 500 °C
- Respecter 1 heure d'agitation dans l'obscurité après dispersion de la poudre photocatalytique dans la solution polluante pour atteindre l'équilibre adsorption/désorption
- Respecter un ratio de (1:2) entre la masse de photocatalyseur dispersée et le volume de solution polluante

Références

- Ahmadi, M., Sahoo, S., Younesi, R., Gaur, A.P.S., Katiyar, R.S., Guinel, M.J.-F., 2014. WO₃ nano-ribbons: their phase transformation from tungstite (WO₃·H₂O) to tungsten oxide (WO₃). *J Mater Sci* 49, 5899–5909. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8304-2>
- Anfar, Z., Zbair, M., Ahsaine, H.A., Ezahri, M., Alem, N.E., 2018. Well-designed WO₃/Activated carbon composite for Rhodamine B Removal: Synthesis, characterization, and modeling using response surface methodology. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 26, 389–397. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1440386>
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Bianco, A., 2016. Formation photoinduite du radical hydroxyle dans la phase aqueuse du nuage : impact sur les acides carboxyliques et les acides aminés (phdthesis). Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- Boulova, M., Lucazeau, G., 2002. Crystallite Nanosize Effect on the Structural Transitions of WO₃ Studied by Raman Spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry* 167, 425–434. <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9649>
- Darroudi, M., Sabouri, Z., Kazemi Oskuee, R., Khorsand Zak, A., Kargar, H., Hamid, M.H.N.A., 2013. Sol-gel synthesis, characterization, and neurotoxicity effect of zinc oxide nanoparticles using gum tragacanth. *Ceramics International* 39, 9195–9199. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.021>
- Dejene, F., Ali, A., Swart, H., Botha, R., Roro, K., Coetsee, L., Biggs, M., 2011. Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by varying the sodium hydroxide to zinc acetate molar ratios using a Sol-Gel process. *Open Physics* 9, 1321–1326. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0050-3>
- Deng, X., Dou, J., Li, F., Gao, H., Liu, G., 2015. The Facile Hydrothermal Preparation of Orthorhombic WO₃ With (001) Facet and Its Photocatalytic Performance. *J nanosci nanotechnol* 15, 9812–9817. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10855>
- Dupin, J.-C., Gonbeau, D., Vinatier, P., Levasseur, A., 2000. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2, 1319–1324. <https://doi.org/10.1039/A908800H>
- Howard, C.J., Luca, V., Knight, K.S., 2001. High-temperature phase transitions in tungsten trioxide - the last word? *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 377–387. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/3/308>
- Katrib, A., Hemming, F., Wehrer, P., Hilaire, L., Maire, G., 1995. The multi-surface structure and catalytic properties of partially reduced WO₃, WO₂ and WC + O₂ or W + O₂ as characterized by XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Proceedings of the Sixth International Conference on Electron Spectroscopy* 76, 195–200. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(95\)02451-4](https://doi.org/10.1016/0368-2048(95)02451-4)
- Ke, J., Zhou, H., Liu, J., Duan, X., Zhang, H., Liu, S., Wang, S., 2018. Crystal transformation of 2D tungstic acid H₂WO₄ to WO₃ for enhanced photocatalytic water oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science* 514, 576–583. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.066>
- Li, X., Lunkenbein, T., Kröhnert, J., Pfeifer, V., Girgsdies, F., Rosowski, F., Schlögl, R., Trunschke, A., 2016. Hydrothermal synthesis of bi-functional nanostructured

- manganese tungstate catalysts for selective oxidation. *Faraday Discuss.* 188, 99–113. <https://doi.org/10.1039/C5FD00191A>
- Liang, Y., Yang, Y., Zou, C., Xu, K., Luo, X., Luo, T., Li, J., Yang, Q., Shi, P., Yuan, C., 2019. 2D ultra-thin WO₃ nanosheets with dominant {002} crystal facets for high-performance xylene sensing and methyl orange photocatalytic degradation. *Journal of Alloys and Compounds* 783, 848–854. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.384>
- Liang, Y.-C., Chang, C.-W., 2019. Preparation of Orthorhombic WO₃ Thin Films and Their Crystal Quality-Dependent Dye Photodegradation Ability. *Coatings* 9, 90. <https://doi.org/10.3390/coatings9020090>
- Locherer, K.R., Swainson, I.P., Salje, E.K.H., 1999. Phase transitions in tungsten trioxide at high temperatures - a new look. *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 6737–6756. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/35/312>
- Rong, R., Wang, L., 2021. Synthesis of hierarchical hollow nest-like WO₃ micro/nanostructures with enhanced visible light-driven photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds* 850, 156742. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156742>
- Salje, E., 1977. The orthorhombic phase of WO₃. *Acta Crystallographica Section B* 33, 574–577. <https://doi.org/10.1107/S0567740877004130>
- Shpak, A.P., Korduban, A.M., Medvedskij, M.M., Kandyba, V.O., 2007. XPS studies of active elements surface of gas sensors based on WO₃-x nanoparticles. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Electronic Spectroscopy and Structure: ICESS-10* 156–158, 172–175. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2006.12.059>
- Soltani, T., Tayyebi, A., Hong, H., Mirfasih, M.H., Lee, B.-K., 2019. A novel growth control of nanoplates WO₃ photoanodes with dual oxygen and tungsten vacancies for efficient photoelectrochemical water splitting performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 191, 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.10.019>
- Thilagavathi, T., Venugopal, D., Marnadu, R., Chandrasekaran, J., Alshahrani, T., Shkir, Mohd., 2020. An Investigation on Microstructural, Morphological, Optical, Photoluminescence and Photocatalytic Activity of WO₃ for Photocatalysis Applications: An Effect of Annealing. *J Inorg Organomet Polym.* <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01731-2>
- Thummavichai, K., Wang, N., Xu, F., Rance, G., Xia, Y., Zhu, Y., 2018. In situ investigations of the phase change behaviour of tungsten oxide nanostructures 10.
- Trasatti, S., 1986. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986). *Pure and Applied Chemistry* 58, 955–966. <https://doi.org/10.1351/pac198658070955>
- Vogt, T., Woodward, P.M., Hunter, B.A., 1999. The High-Temperature Phases of WO₃. *Journal of Solid State Chemistry* 144, 209–215. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8173>
- Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F., Muilenberg, G.E., 1979. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. Eden Prairie, MN 38.
- Wenderich, K., Noack, J., Kärger, A., Trunschke, A., Mul, G., 2018. Effect of Temperature and pH on Phase Transformations in Citric Acid Mediated Hydrothermal Growth of Tungsten Oxide. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2018, 917–923. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701156>
- Woodward, P.M., Sleight, A.W., Vogt, T., 1997. Ferroelectric Tungsten Trioxide. *Journal of Solid State Chemistry* 131, 9–17. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7268>

- Xu, Y., Carlson, S., Norrestam, R., 1997. Single Crystal Diffraction Studies of WO₃ at High Pressures and the Structure of a High-Pressure WO₃ Phase. *Journal of Solid State Chemistry* 132, 123–130. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7420>
- Yin, X.-T., Lv, P., Li, J., Jafari, A., Wu, F.-Y., Wang, Q., Dastan, D., Shi, Z., Yu, S., Garmestani, H., 2020. Nanostructured tungsten trioxide prepared at various growth temperatures for sensing applications. *Journal of Alloys and Compounds* 825, 154105. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154105>
- Zheng, H., Ou, J.Z., Strano, M.S., Kaner, R.B., Mitchell, A., Kalantar-zadeh, K., 2011. Nanostructured tungsten oxide—properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials* 21, 2175–2196.

CHAPITRE 4

Systèmes hybrides Au@WO₃ appliqués à la photodégradation : élaboration, caractérisations et tests en photocatalyse

Table des matières

Table des matières	143
Introduction du chapitre	145
1 Conditions de synthèse des matériaux hybrides.....	147
1.1 Détermination du pourcentage massique en Au.....	148
1.2 Détermination du temps d'imprégnation	149
1.3 Détermination de la concentration en HAuCl_4	150
1.4 Synthèse sur les conditions de préparation des hybrides	151
2 Caractérisations des matériaux hybrides.....	151
2.1 Analyses chimiques : confirmation de la présence d'or.....	152
2.2 Analyses de la surface des support WO_3 après dépôt d'or.....	154
2.2.1 Analyses microscopiques.....	154
2.2.2 Analyses par sorption d'azote.....	158
2.2.3 Analyses par sorption d'eau.....	159
2.3 Propriétés optiques et électriques des hybrides	160
3 Application en photocatalyse sur la dégradation de trois molécules modèles : RhB, MO et MB	162
3.1 Influence de la nature des matériaux sur le taux d'adsorption des polluants 163	
3.2 Influence de la composition du photocatalyseur sur le mécanisme de dégradation de RhB, MO et MB	167
3.3 Influence de la morphologie du support WO_3 sur l'efficacité photocatalytique du matériau hybride.....	170
4 Application de Au/WO_3 -NP sur la dégradation de MB en conditions réelles de photocatalyse solaire.....	172
Conclusion du chapitre.....	173
Références.....	175

Introduction du chapitre

Bien que les oxydes WO_3 montrent une efficacité en photocatalyse, le temps de recombinaison des porteurs de charge reste rapide et le taux de dégradation atteint pour le polluant modèle MB extensivement étudié dans le chapitre précédent, reste trop faible pour qualifier ce système de hautement efficace. C'est pourquoi nous avons choisi d'améliorer les performances du photocatalyseur en associant les propriétés de l'oxyde de tungstène à celles d'un métal noble. Ce dernier est greffé sous forme de nanoparticules en surface des particules WO_3 afin de former une interface métal-semiconducteur et d'en tirer de nouvelles propriétés électriques, optiques et texturales permettant d'améliorer la durée de vie des paires électrons-trous et d'augmenter la cinétique de dégradation. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec des nanoparticules d'or (AuNPs) en particulier pour leurs nombreuses avancées dans le domaine de la catalyse (Haruta, 2002; Tahmasebi and Mahdavi, 2015), leurs propriétés plasmoniques (Kuang et al., 2016) et leur facilité de synthèse.

Depuis les années 1980, les AuNPs ont été reconnues comme un matériau fascinant qui montre un grand potentiel en applications durables. En photocatalyse, il apparaît que les AuNPs supportées présentent des performances supérieures dans la catalyse photorédox de composés organiques à la fois sous irradiation visible et UV. Cela permet d'envisager l'utilisation de ressources solaires durables pour conduire les processus de dégradation par des photocatalyseurs composés de nanoparticules d'or. Les AuNPs absorbent la lumière visible principalement en raison de l'effet de résonance plasmonique de surface (SPR). Comme expliqué en détails dans le chapitre 1, l'effet SPR est produit par absorption d'une partie de la lumière incidente qui a lieu lorsqu'une particule de métal noble est excitée par une onde électromagnétique. L'absorption de la lumière entraîne un phénomène d'oscillation collective des électrons libres du métal ce qui donne lieu à une exaltation localisée du champ électrique des ondes électromagnétique incidentes en surface des AuNPs. L'absorption SPR pour les AuNPs sphériques typiques est généralement observée entre 520 et 550 nm. Ainsi, en irradiant des AuNPs il est possible de catalyser de nombreuses réactions de surface (Bohren and Huffman, 2008; Kominami et al., 2014; Pineda et al., 2013; Tanaka et al., 2013; Zhou et al., 2015; Zijlstra and Orrit, 2011).

De plus, lorsque des nanoparticules d'or sont supportées sur un oxyde semiconducteur, de nouvelles propriétés optiques et électriques apparaissent grâce à la formation d'une barrière de Schottky ou d'un contact ohmique. Dans la littérature, les particules de métal noble utilisées pour la photocatalyse plasmonique sont communément les particules d'argent (AgNPs) et d'or (AuNPs). Nous avons fait le choix d'utiliser les particules d'or pour se trouver dans la configuration d'un diagramme d'énergie où le travail de sortie du métal est supérieur au travail de sortie du SC. Dans le cas où nous utilisons WO₃ comme support qui possède un travail de sortie de 5 eV, l'utilisation de AgNPs avec un travail de sortie de 4,7 eV n'était donc pas judicieuse contrairement à l'utilisation des AuNPs qui possèdent un travail de sortie de 5,1 eV. Cette configuration des bandes d'énergie du composé hybride a pour but d'améliorer la durée de vie des paires électrons-trous (e⁻/h⁺) grâce aux effets physiques induits des propriétés plasmoniques des AuNPs tels que l'injection d'électrons chauds et l'échauffement local des particules plasmoniques.

Pour élaborer les photocatalyseurs hybrides, nous avons choisi de réaliser le greffage d'or par une méthode d'imprégnation des ions Au³⁺ en surface des particules oxydes WO₃ suivie d'une réduction des ions par le réducteur NaBH₄ qui permet de former les particules d'or métallique (Zeb et al., 2020) à température ambiante. Trois paramètres essentiels sont à définir pour obtenir un greffage optimal : le pourcentage massique en or du matériau hybride, la concentration en précurseur d'or à introduire dans le milieu réactionnel et le temps d'imprégnation. L'optimisation des paramètres de greffage des AuNPs sur WO₃ fait l'objet de la première partie de ce chapitre.

La seconde partie de ce chapitre regroupe les différentes caractérisations réalisées sur les matériaux hybrides issus de la méthode de préparation optimisée. Toutes les techniques de caractérisations sont similaires à celles employées pour la caractérisation des support WO₃ (cf. chapitre 3). La majorité des caractérisations réalisées sur un composé hybride a été comparée à celles réalisées sur son support nu WO₃. L'ICP, l'EDS couplée au MEB et la DRX ont permis de confirmer et de quantifier la présence d'or sur l'oxyde. L'interface métal-oxyde formée a été observée par MET en haute résolution et la modification de surface après greffage a été étudiée par XPS et par sorption de gaz. Les nouvelles propriétés optiques et l'amélioration des propriétés électriques ont été mises en évidence par DRS et mesure de photorésistance.

Enfin, la troisième et dernière partie concerne les résultats des tests de photocatalyse sur trois molécules modèles dont le bleu de méthylène (MB) également utilisé pour les tests avec les supports WO_3 nus ainsi que la rhodamine B (RhB) et l'orange de méthyle (MO). Le mécanisme de dégradation de chacune de ces molécules a également été étudié par des tests de piègage des principales espèces actives créées lors du processus de photocatalyse. Un test en condition réelle d'irradiation solaire a également été réalisé sur la dégradation de MB avec un photocatalyseur hybride.

1 Conditions de synthèse des matériaux hybrides

Les paramètres de synthèse des hybrides ont été définis en comparant l'efficacité photocatalytique des différents essais répertoriés dans le Tableau 1. Les échantillons ont été préparés uniquement à partir du support WO_3 -NP qui, de par sa morphologie facettée et ses caractéristiques de surface, est attendu comme étant un bon support pour le dépôt de nanoparticules d'or en surface. Lorsque les paramètres de synthèses seront définis pour ce support, ils seront ensuite appliqués à WO_3 -PS. L'étude sur le pourcentage massique en or a été réalisé avec les échantillons H1 et H2, celle sur la concentration $HAuCl_4$ avec H2, H3 et H4 et celle sur le temps d'imprégnation avec H4, H5 et H6. A noter que la quantité massique d'or est exprimée en pourcentage théorique et sera vérifiée par ICP dans la suite des caractérisations. L'efficacité photocatalytique a été étudiée sur la dégradation de la rhodamine B (RhB) sous irradiation solaire artificielle. Les tests, d'une durée de 120 min ont été conduits après une heure d'agitation dans l'obscurité du photocatalyseur Au/ WO_3 -NP en suspension dans la solution polluante pour établir l'équilibre de sorption.

Tableau 1 : Association des noms d'échantillons, paramètres de synthèses et résultats des tests photocatalytiques pour l'étude des meilleures conditions de synthèses des matériaux hybrides

Nom éch.	H1	H2	H3	H4	H5	H6
Au (w.% _{théo.})	1	5	5	5	5	5
Concentration $HAuCl_4$ (mol.L ⁻¹)	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
Temps imprégnation (h)	72	72	72	72	48	24
Concentration relative de RhB restante après 120 min d'irradiation (%)	49	11	66	56	2	43

1.1 Détermination du pourcentage massique en Au

Le taux en or visé pour greffer les AuNPs est un paramètre important à déterminer. S'il est trop faible, alors il risque d'y avoir peu de particules d'or en surface du support et l'effet d'échauffement local des particules hybrides ne pourra être obtenu ; à l'inverse, s'il est trop important la surface du support risque d'être surchargée rendant l'absorption de photon par le support SC difficile ce qui ralentirait la production des paires (e^-/h^+). Dans la littérature, les études axées sur la synthèse de matériaux Au/WO₃ concernent principalement les capteurs à gaz (Zhang et al., 2018), la conversion de méthanol (Wu et al., 2021), la photocatalyse de gaz assistée par H₂O₂ (Wang et al., 2021) ou la production de H₂ (Durán-Álvarez et al., 2020). Les taux d'or utilisés sont très variés allant de 0,1 à 8 w.% et permettent d'obtenir généralement des particules d'or de 10 nm de diamètre. De ce fait, il n'est pas simple de déterminer la quantité d'or à charger sur WO₃ pour améliorer nos résultats en photocatalyse. Le premier taux d'or chargé fut déterminé d'après les résultats de Qamar *et al.*. Leurs résultats ont montré qu'aucune amélioration de la dégradation de l'orange de méthyle (MO) n'a été observée par un photocatalyseur Au/WO₃ composé de 1 w.% de Au par rapport à la dégradation *via* le support WO₃ nu (Qamar et al., 2011). C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser un matériau hybride avec ce même pourcentage d'or pour voir s'il serait efficace sur la dégradation de colorant. Cet échantillon correspond à H1. Un second taux d'or de 5 w.%_{théo} a également été étudié et a été choisi de façon plutôt arbitraire. Le but était d'observer si en ajoutant une quantité plus importante, cela viendrait améliorer les propriétés du photocatalyseur ou, *a contrario*, les détériorer. Cet échantillon correspond à H2.

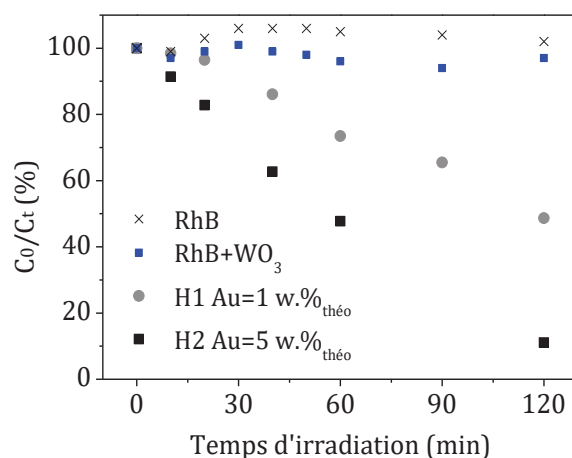


Figure 1 : Résultats photocatalytiques sur la dégradation de RhB par Au/WO₃-NP composé soit de 5 % massique en or (carré noir) soit de 1 % (rond gris)

Les résultats des tests photocatalytiques sont présentés en Figure 1 et montrent une efficacité de dégradation (après 120 min d'irradiation de la solution RhB) d'environ 80 % en présence de l'hybride H2 contre seulement 50 % pour l'hybride H1. De ce fait, il apparait clairement deux choses. La première est que le photocatalyseur Au/WO₃ avec 1 w.%_{théo} d'or permet de dégrader de moitié la quantité de RhB présente dans le milieu. A noter que le test de photolyse ou de la photocatalyse avec WO₃ nu ne donne pas lieu à une dégradation. La seconde est qu'une quantité d'or chargée à 5 w.%_{théo} amène à une meilleure efficacité photocatalytique. Cela est probablement due à une meilleure distribution des AuNPs sur le support ce qui permet de former des échauffements locaux entre les AuNPs et en surface de WO₃ entraînant une dégradation plus rapide et plus intense en 120 min (Christopher et al., 2011). De ce fait, le pourcentage d'or massique qui sera retenu pour la suite de l'étude est celui qui correspond à l'échantillon H2 soit Au = 5 w.%_{théo}.

1.2 Détermination du temps d'imprégnation

Le temps d'imprégnation est une des étapes essentielles à la formation et répartition des AuNPs en surface du support. Trois temps ont été étudiés au travers des échantillons H4, H5 et H6 qui correspondent respectivement au temps d'imprégnation de 72, 48 et 24 h. Les résultats, présentés en Figure 2, ne montrent pas de différences significatives entre un temps d'imprégnation de 24 et 72h qui permettent tous deux une dégradation maximale de 50 %. Cependant, une nette amélioration de l'efficacité en photocatalyse est obtenue avec un matériau hybride après 48 h d'imprégnation où RhB est dégradée à 100 % en 90 min d'irradiation. Afin de mieux comprendre l'influence du temps d'imprégnation sur la formation des AuNPs, quelques images MEB ont été réalisées sur ces trois échantillons. Les images correspondantes sont montrées en Figure 3. Pour les échantillons avec un temps d'imprégnation de 24 et 72 heures, les AuNPs formées sont polydisperses et semblent de taille importante. Contrairement à l'échantillon obtenu après une imprégnation de 48 heures où de nombreuses, très petites et bien dispersées AuNPs sont formées en surface du support WO₃. Les résultats en photocatalyse montrent bien qu'un recouvrement homogène avec de petites AuNPs sur le support oxyde est favorable à une meilleure efficacité photocatalytique. Le temps d'imprégnation qui sera retenu est donc celui correspondant à l'échantillon H5 soit 48 heures.

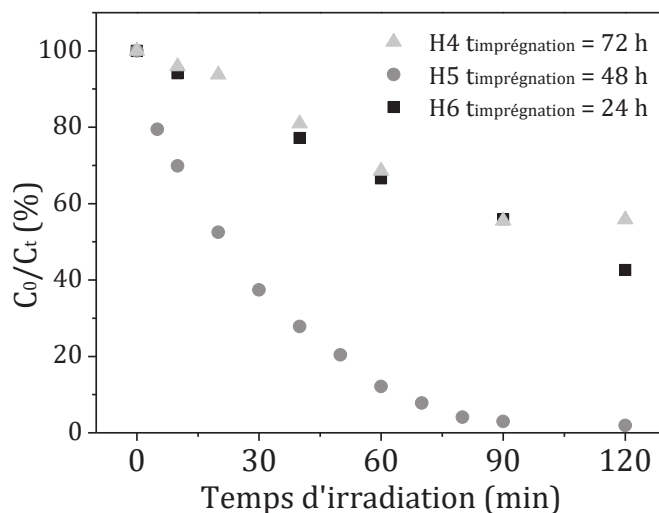


Figure 2 : Résultats photocatalytiques sur la dégradation de RhB par Au/WO₃-NP élaboré soit à partir de 24 h (carré noir), de 48 h (rond gris foncé) ou de 72 h (triangle gris clair) d'imprégnation

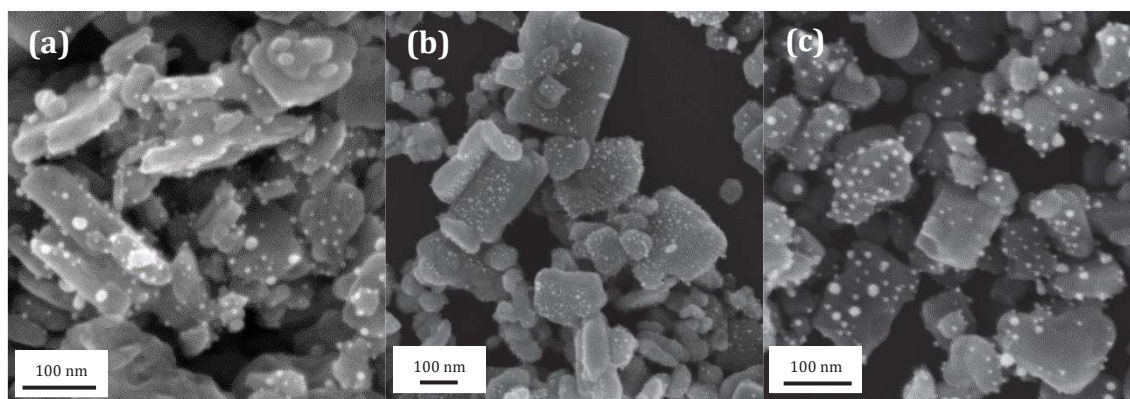


Figure 3 : Images MEB des échantillons (a) H4, (b) H5 et (c) H6 correspondant respectivement aux temps d'imprégnation de 72, 48 et 24 heures

1.3 Détermination de la concentration en HAuCl₄

Pour greffer les particules d'or, l'acide tétrachloroaurique HAuCl₄ est utilisé comme précurseur. Sa concentration est importante car elle joue un rôle sur l'adsorption des ions auriques en surface de WO₃. Si elle est trop élevée alors une adsorption trop forte d'ions Au³⁺ pourrait avoir lieu, voire en multicouches. Dans ce cas, un grand nombre d'AuNPs peut se former en surface et empêcher l'absorption des photons du support WO₃ ou bien de trop grosses AuNPs peuvent être obtenues, ce qui n'est pas souhaitable pour une application en catalyse.

Les échantillons H2, H3 et H4 ont permis de comparer les concentrations HAuCl₄ équivalentes à respectivement $2,5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-2} et 10^{-3} mol.L⁻¹, pour un même temps d'imprégnation (72h). D'après les évolutions de la dégradation de RhB, montrées en Figure 4, l'échantillon H2 obtenu avec une concentration [HAuCl₄] = $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ se

révèle le plus efficace en dégradant 90 % de RhB en 120 min d'irradiation contre 40 % ou moins pour les deux autres échantillons. Cependant, si l'on compare l'efficacité de H2 à l'échantillon H5 présenté dans le paragraphe précédent on remarque que H5 comporte une cinétique de dégradation plus intéressante et permet de dégrader quasiment la totalité de RhB en 90 min.

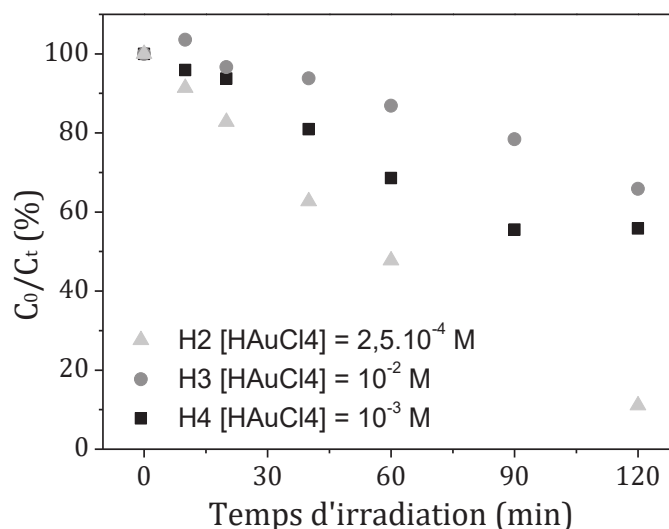


Figure 4 : Résultats photocatalytiques sur la dégradation de RhB par Au/WO₃-NP élaboré soit à partir d'une solution de HAuCl₄ de concentration égale à 2,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ (triangle gris clair), 10⁻² mol.L⁻¹ (rond gris foncé) ou 10⁻³ mol.L⁻¹ (carré noir)

1.4 Synthèse sur les conditions de préparation des hybrides

En conclusion de tous les essais réalisés c'est donc l'hybride H5 qui montre la cinétique et l'efficacité de dégradation de RhB les plus intéressantes. De ce fait, les paramètres clés à conserver pour la suite des synthèses Au/WO₃ sont de greffer une quantité d'or de 5 w.%_{théo} *via* une imprégnation de 48 h à partir d'une solution HAuCl₄ à la concentration de 10⁻³ mol.L⁻¹. Ces paramètres seront appliqués pour les prochaines synthèses d'hybrides à base de WO₃-NP et également sur des supports WO₃-PS.

2 Caractérisations des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides ayant fait l'objet d'une fine caractérisation sont donc composés d'un support WO₃ traités à 500 °C sur lequel des AuNPs ont été greffées dans les conditions déterminées ci-dessus. Ils ont été nommés Au/WO₃-NP et Au/WO₃-PS pour les matériaux hybrides élaborés, respectivement, à partir de WO₃-NP et WO₃-PS. Les objectifs de ces multiples analyses sont de confirmer et quantifier la quantité d'or greffée et d'obtenir des informations sur les modifications des propriétés des photocatalyseurs à

la suite du greffage d'or (influence sur la structure, la surface, la polarité, la porosité, la structure de bande, etc.).

2.1 Analyses chimiques : confirmation de la présence d'or

Les premières caractérisations des matériaux hybrides consistent à vérifier la présence d'or et à en déterminer la quantité greffée. Les résultats EDS représentés en Figure 5 montrent pour les deux matériaux la présence d'or avec des pics d'énergies détectés autour de 10 et 12 keV et de tungstène avec un pic d'énergie détecté autour de 8 keV.

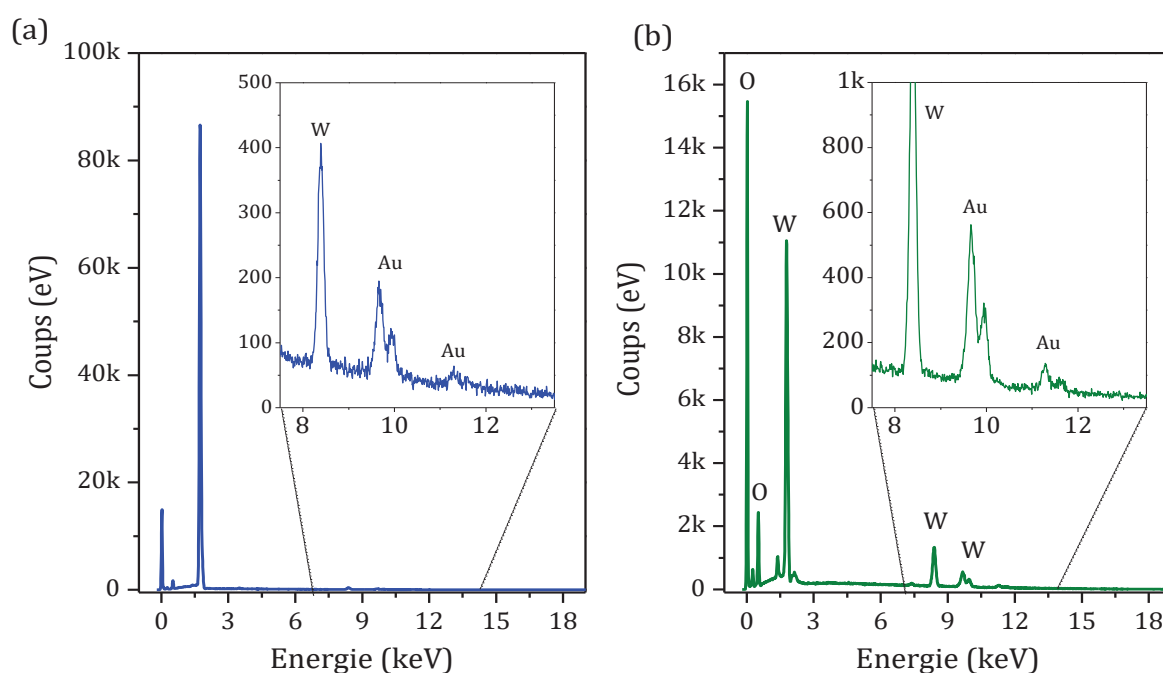


Figure 5 : Résultats EDS sur les échantillons (a) Au/WO₃-NP et (b) Au/WO₃-PS

Le taux d'or massique théorique ajouté en surface des supports oxydes est de 5 w.%. Cependant, comme le montre les résultats de mesures de concentrations massiques déterminées par ICP et présentés dans le Tableau 2, le taux d'or est en réalité plus faible. Il atteint 3,5 % pour Au/WO₃-NP et 2,5 % pour Au/WO₃-PS. Le greffage d'or est donc plus efficace sur les supports nanoplaquettes avec un rendement de 70 % contre seulement 50 % pour les particules WO₃ pseudosphériques. De plus, cela montre également que de bons résultats en photocatalyse sur RhB ont été obtenus avec seulement 3,5 % d'or. En optimisant le rendement de greffage d'or sur WO₃ il serait donc possible d'utiliser moins de précurseur d'or pour préparer nos photocatalyseurs.

Tableau 2 : Concentrations massiques des éléments W, O et Au déterminées par ICP

	ICP (% massique)		
	Au	W	O
Au/WO ₃ -NP	3,52	76,89	NA
Au/WO ₃ -PS	2,50	75,49	NA

Des informations sur l'état chimique entre l'interaction métal-oxyde métallique des hybrides ont été collectées par analyses XPS. Les spectres des échantillons Au/WO₃-NP et Au/WO₃-PS sont représentés en Figure 6. Les bandes d'énergies correspondant aux éléments W et O sont identiques à celles des supports WO₃ nus. L'élément Au est détecté à 83,97 et 87,64 eV qui représentent respectivement les niveaux d'énergies 4f_{7/2} et 4f_{5/2} de l'or à l'état métallique (Au⁰) (Tahmasebi and Mahdavi, 2015). Cela confirme, pour les deux échantillons hybrides, d'une part la présence d'or et, d'autre part, la bonne réduction des ions Au³⁺ par le réducteur NaBH₄ en or métallique.

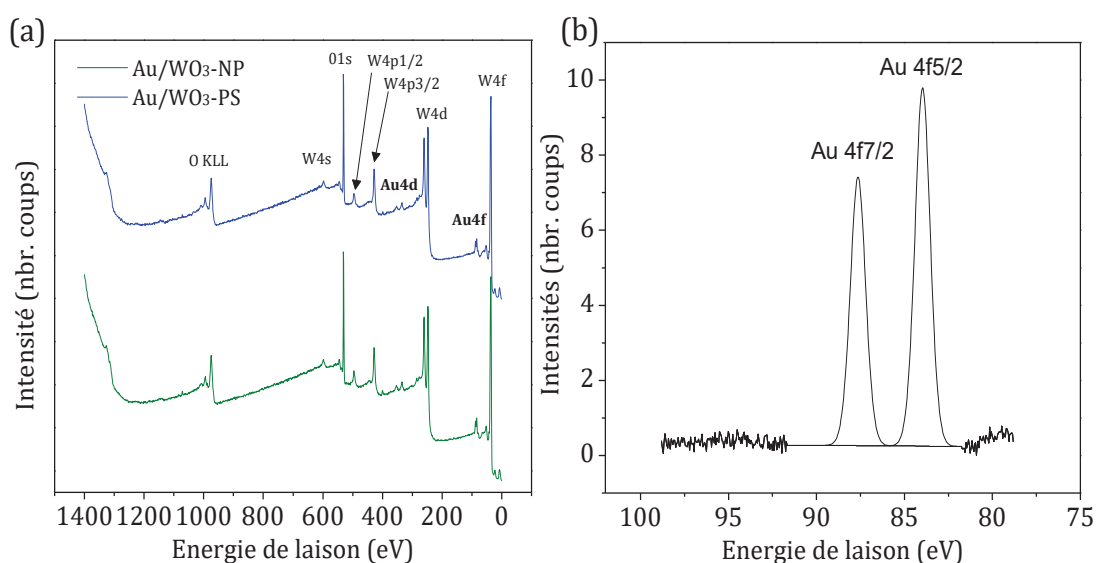


Figure 6 : (a) Résultats XPS sur les deux matériaux hybrides Au/WO₃-NP et Au/WO₃-PS. (b) Zoom sur les deux bandes d'énergies situées entre 75 et 100 eV caractéristiques de l'or à l'état métallique

La Figure 7 montre les résultats DRX des échantillons Au/WO₃ comparés aux échantillons WO₃ nus. Les diffractogrammes sont très similaires à l'exception de la présence de trois pics supplémentaires pour les tracés de Au/WO₃. Ces trois pics localisés à 38, 44 et 65° peuvent être indexés respectivement aux plans (111), (200) et (220) d'une structure cubique face centrée de groupe d'espace Fm-3m de l'or métallique (ICSD

No. 52249). Tous les autres pics de diffraction correspondent à la phase orthorhombique de WO₃ telle que déduite dans le chapitre 3.

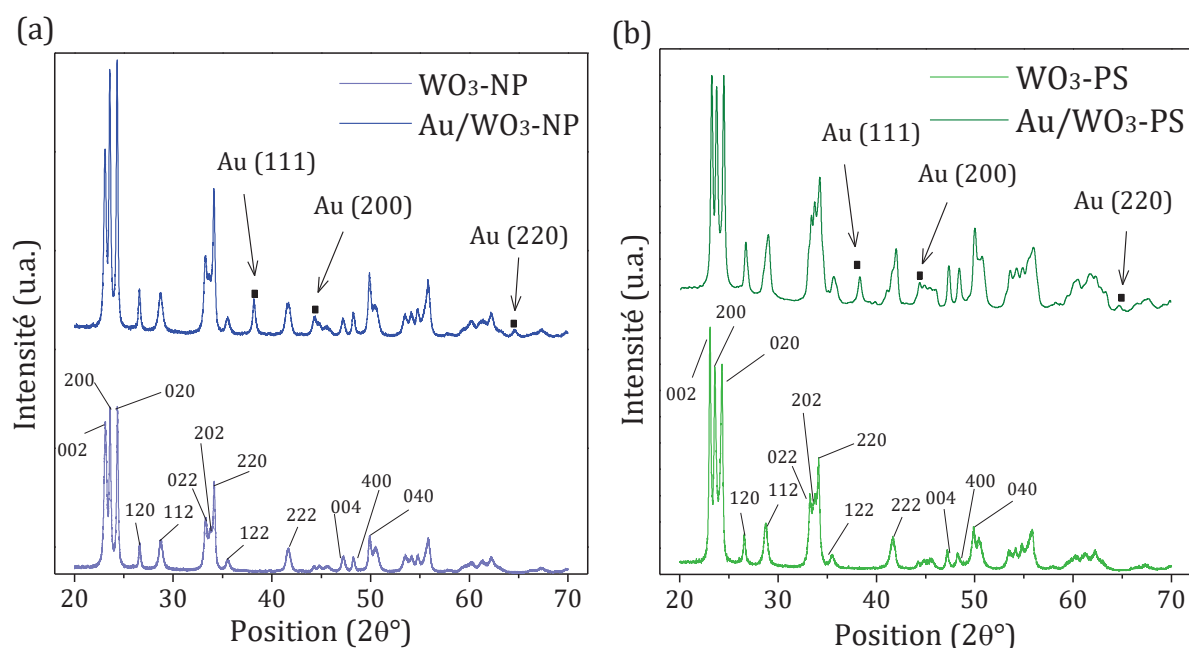


Figure 7 : Résultats DRX des matériaux hybrides (a) Au/WO₃-NP et (b) Au/WO₃-PS comparés au diffractogrammes des supports nus correspondants

2.2 Analyses de la surface des support WO₃ après dépôt d'or

2.2.1 Analyses microscopiques

❖ Observation de la répartition des AuNPs formées sur les supports WO₃

La Figure 8 représente les images MEB des composés hybrides Au/WO₃-NP et Au/WO₃-PS, elles permettent d'observer la répartition des AuNPs sur les supports oxydes après greffage. Les mesures réalisées sur 1000 AuNPs, ont permis de tracer les histogrammes de taille (inserts en Figure 8). Dans les 2 cas, la distribution est polydisperse avec une taille moyenne centrée autour de 7 nm. Cependant, la densité de particules d'or est plus importante sur le support WO₃-NP que sur celui de WO₃-PS. De plus, on observe une répartition différente entre les faces du support WO₃-NP. La face basale carrée possède une forte densité de nanoparticules d'or réparties uniformément tandis que les faces latérales rectangulaires ne contiennent que très peu voire aucune AuNP. Cela traduit une formation sélective des nanoparticules d'or.

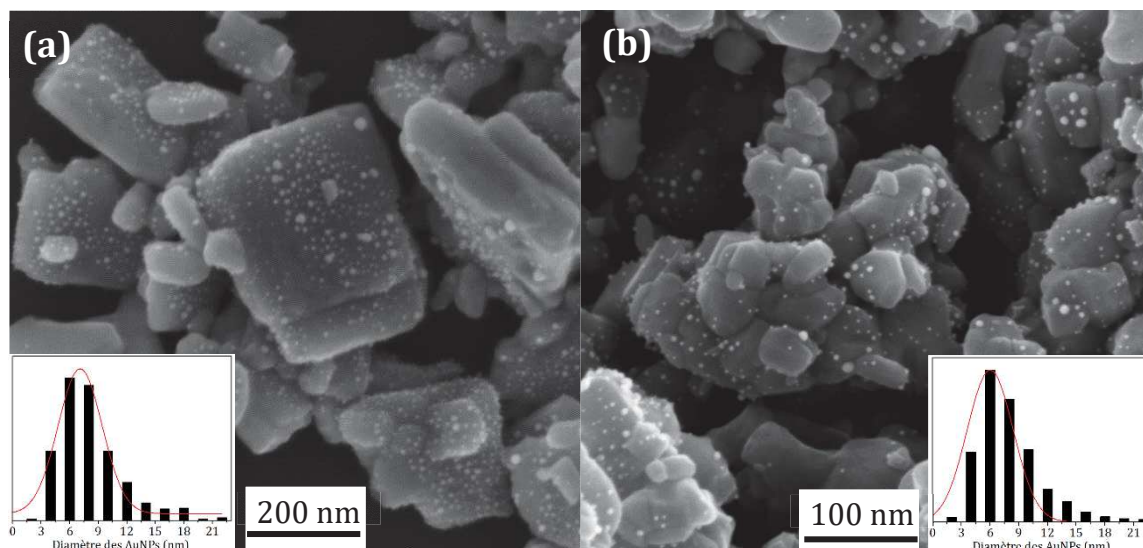


Figure 8 : Image MEB de (a) Au/WO₃-NP et (b) Au/WO₃-PS avec, en inserts, la distribution en taille des nanoparticules d'or

Les observations MET sur WO₃-NP et WO₃-PS (Figure 9) confirment que les nanoparticules d'or sont plus présentes sur la face basale des nanoplaquettes de WO₃. L'image 9b correspond à une plaquette observée suivant la direction [010], sur laquelle apparaissent les nanoparticules d'or (zones plus sombres), qui sont vues plus nettement lorsque la nanoplaquette est observée sur la tranche (Figure 9c).

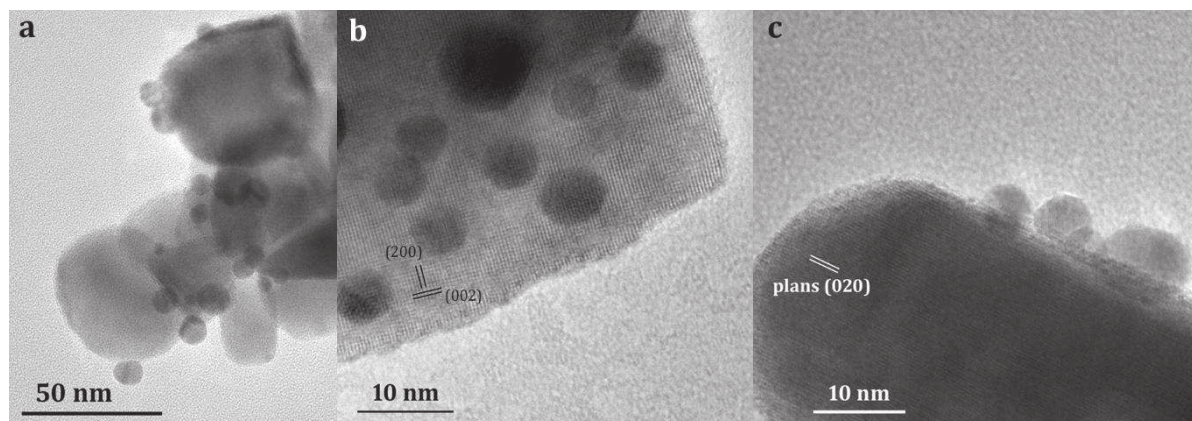


Figure 9 : Images MET des AuNPs sur (a) WO₃-PS, (b) WO₃-NP vue selon la direction [010] et (c) WO₃-NP vue sur la tranche

Pour les deux hybrides, on remarque que les particules d'or sont plutôt de forme hémisphérique avec une large surface plane qui représente le point de contact entre la nanoparticule d'or et le support WO₃ (Figure 10). En insert de la Figure 10b est représentée la maille projetée 2D d'or suivant la direction [111].

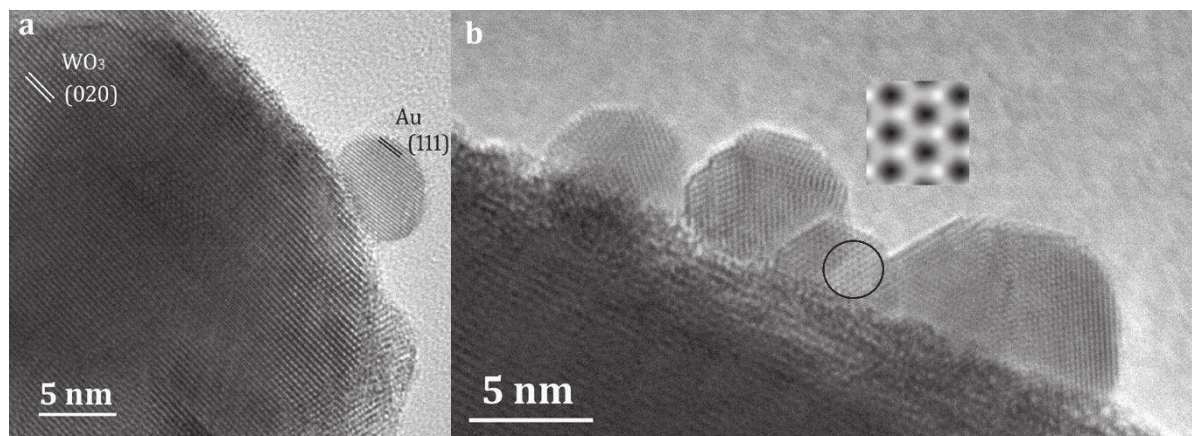


Figure 10 : Images haute résolution de nanoparticules Au sur : (a) WO₃-NP et (b) WO₃-PS

La zone de contact entre les deux composés du matériau hybride est importante car elle définit la nature de la jonction (Schottky et ohmique) et impact le transfert d'électron entre le métal et le semi-conducteur. Elle peut être en monopoint (Figure 11a) ou en multipoint (Figure 11b). Pour une application en photocatalyse, il est préférable d'avoir une zone de contact large afin de favoriser les échanges électroniques entre le métal et le semi-conducteur. Dans notre cas, la zone de contact semble de type multipoint avec une interface de contact elliptique et large. Par conséquent, nous pouvons nous attendre à de meilleures propriétés électroniques des matériaux hybrides par rapport à leurs homologues WO₃ nus. Cela sera vérifié par la suite (cf. partie 2.3).

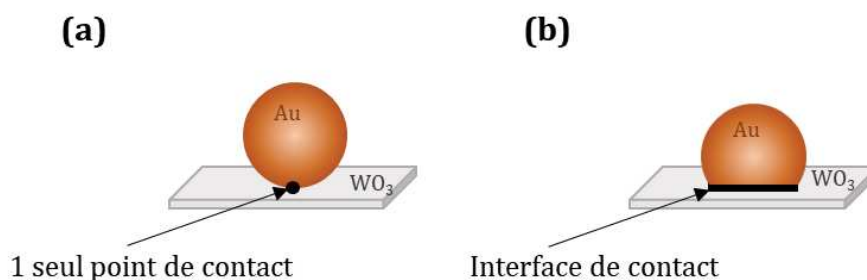


Figure 11 : Illustration des deux cas possibles de contact entre la particule métallique et le support semiconducteur (a) cas monopoint ; (b) cas multipoint/interface

❖ *Explication de la formation sélective des AuNPs sur WO₃-NP*

D'après les études MET réalisées sur les supports nus, il a été conclu que les pseudosphères étaient isotropes tandis que les plaquettes étaient anisotropes avec une face basale carrée formée par les plans (020). De ce fait, les nanoplaquettes possèdent une majorité de plans (020) en tant que surface exposée tandis que les pseudosphères possèdent autant de plans (020), (200) que (002). En observant la répartition des AuNPs formées sur une nanoplaquette, il apparaît une formation préférentielle sur les familles

de plans $\{020\}$. Cela explique également la plus faible densité d'or sur le support isotrope et la différence de quantité de ce même élément détectée par ICP, entre les deux matériaux hybrides. L'orientation préférentielle de greffage des nanoparticules d'or sur le support WO_3 peut avoir deux causes : les défauts de surface des faces d'une nanoplaquette et/ou la distribution cationique en surface des différentes familles de plans.

D'après l'image MET présentée en Figure 12 qui représente la face basale carrée d'une nanoplaquette, on aperçoit les défauts de surface similaires à des pores précédemment évoqués lors de la caractérisation des supports nus. Ces défauts entraînent une hétérogénéité de surface qui semble favoriser la nucléation des AuNPs.

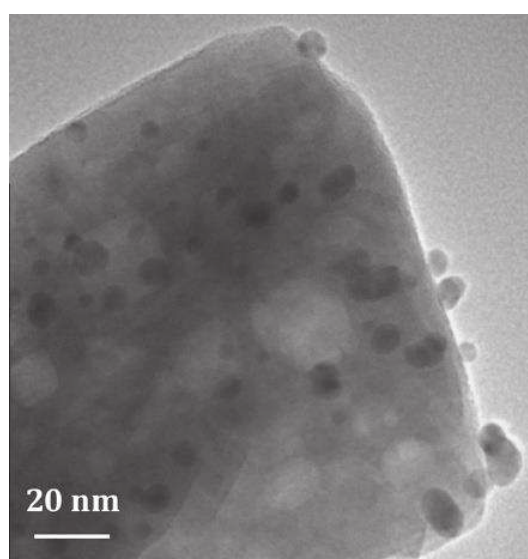


Figure 12 : Image MET représentant la face basale d'une nanoplaquette WO_3 . Les particules sombres sont les AuNPs supportées sur le support.

La projection de la maille orthorhombique WO_3 montrée dans le chapitre 3 est rappelée ci-dessous. On remarque que les plans (020) possèdent plus de sites oxygène en surface que les autres plans ce qui avantage l'adsorption des ions auriques sur ces faces et augmente la formation de nanoparticules d'or après réduction.

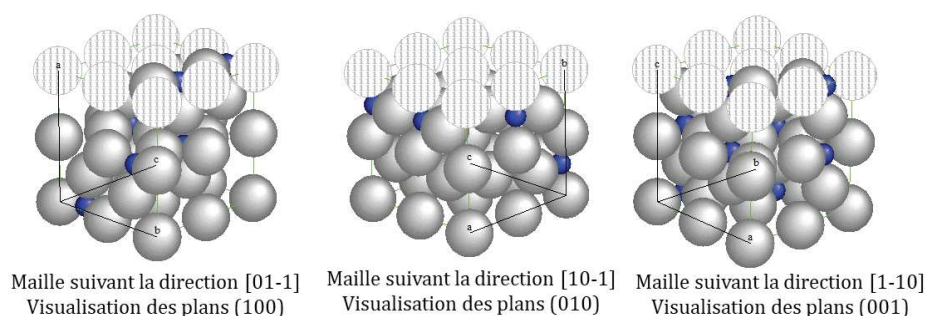


Figure 13 : Projection de la maille orthorhombique WO_3 . Sphères grises : O^{2-} ; sphères hachurées : O^{2-} appartenant au plan visualisé; sphères bleues : W^{6+}

2.2.2 Analyses par sorption d'azote

Les résultats de sorption d'azote sont présentés en Figure 14. L'isotherme de WO₃-NP reste de type IV après greffage des particules d'or tandis que celle de WO₃-PS passe d'une isotherme de type IV à une isotherme de type II typique d'un matériau non-poreux ou macroporeux. Le greffage des AuNPs en surface du support WO₃-PS entraine la perte de sa mésoporosité.

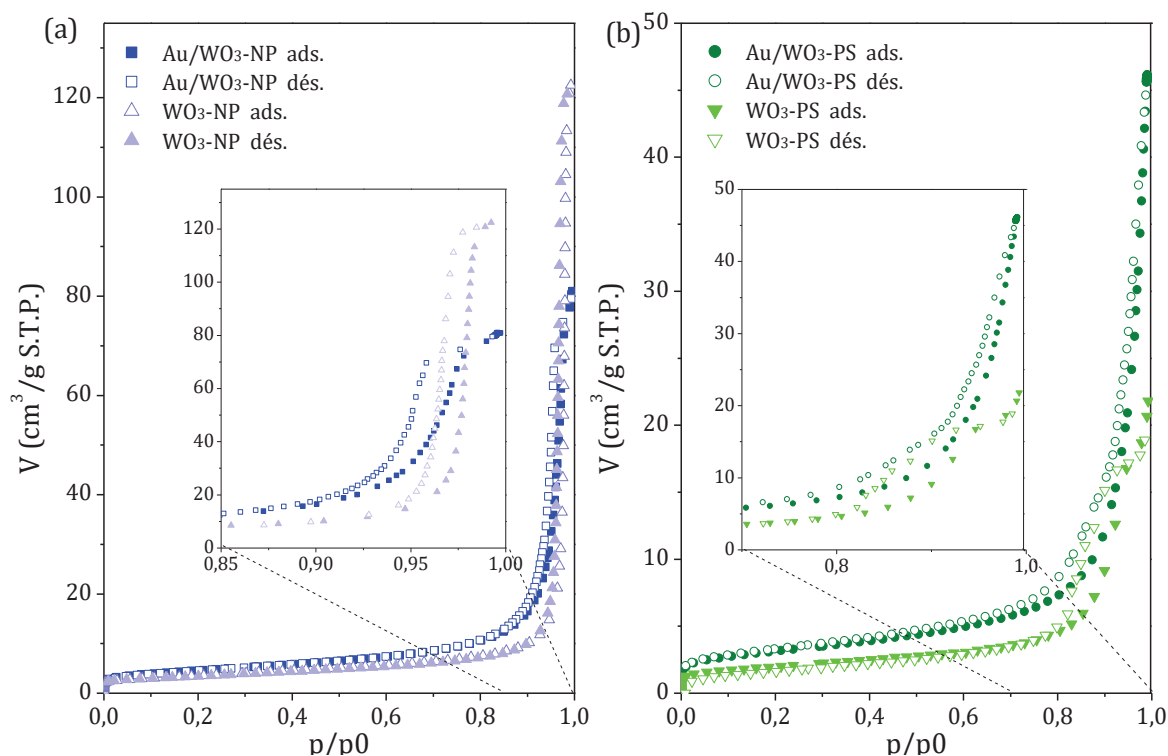


Figure 14 : Comparaison des résultats de sorption de N₂ avant et après ajout d'or sur les matériaux (a) WO₃-NP et (b) WO₃-PS

Les distributions en taille des pores des hybrides ont également été estimées en utilisant les méthodes B.J.H. Les résultats sont présentés en Figure 15. Dans le cas du greffage des AuNPs sur WO₃-NP, les pores sont réduits à une taille autour de 30 nm (contre 60 nm avant greffage). Cette diminution est liée à la présence des AuNPs dans les cavités du support oxyde. Dans le cas du greffage d'or sur WO₃-PS, le composé hybride possède une large distribution bimodale avec des tailles de pores centrées autour de 10 et 50 nm. Cela montre que les supports pseudosphériques de WO₃ possèderaient une mésoporosité intrinsèque et non uniquement liée à une porosité intergranulaire comme il en a été déduit des analyses sur les supports nus dans le chapitre précédent. La position, la largeur et l'observation bimodale de la distribution des pores après greffage sont liées aux AuNPs qui viennent boucher les mésopores du support. Cela concorde avec l'allure de

l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote qui passe d'un type IV pour le support nu (*i.e.* mésoporosité) à un type II (*i.e.* non poreux ou macroporosité) pour le composé hybride.

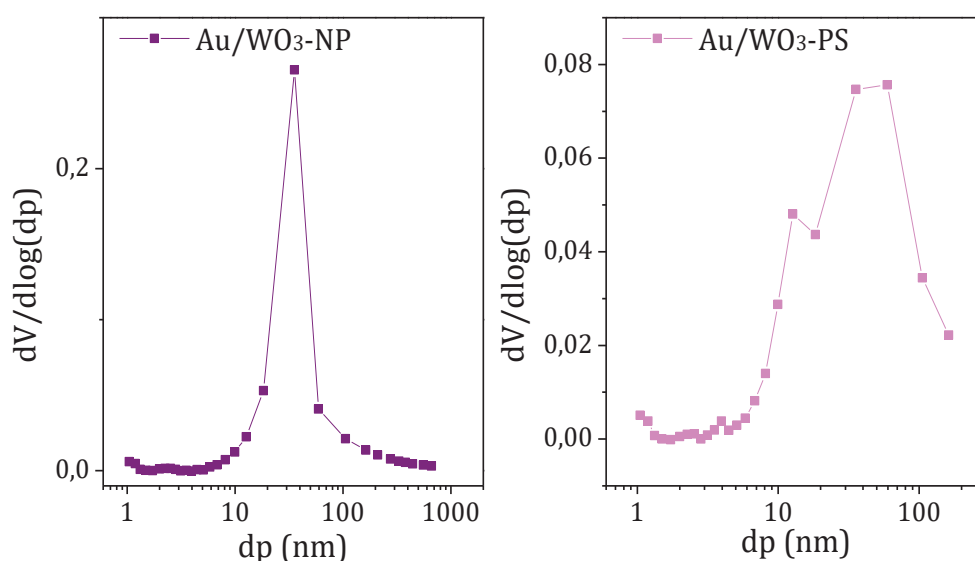


Figure 15 : Distribution en taille des pores après greffage d'or des matériaux (a) Au/WO₃-NP et (b) Au/WO₃-PS

La surface spécifique calculée par la méthode B.E.T. augmente dans les deux cas après greffage en passant de 12 à 16 m².g⁻¹ pour WO₃-NP et de 7 à 11 m².g⁻¹ pour WO₃-PS. Cette augmentation ne peut pas seulement être expliquée par la présence des AuNPs dont la taille et la concentration sont trop faibles pour expliquer une telle variation. Une hypothèse peut être liée à la procédure de greffage des AuNPs (imprégnation, réduction et séchage) sur les supports WO₃ qui modifierait l'état d'agglomération des particules WO₃ et réduirait la porosité intergranulaire.

2.2.3 Analyses par sorption d'eau

Tout comme pour les supports WO₃, la polarité des matériaux hybrides a été étudiée grâce aux isothermes d'adsorption d'eau. Les résultats sont présentés en Figure 16a et révèlent une modification de la polarité des matériaux après greffage d'or. Comme le montre la Figure 16b qui représente les constantes de Henry des quatre matériaux synthétisés, la tendance de la polarité s'inverse après greffage des particules d'or sur WO₃. En effet, lorsque la surface de WO₃-NP et WO₃-PS est nue, les particules facettées sont plus polaires tandis qu'une fois les AuNPs greffées en surface, l'hybride à base de WO₃ pseudosphérique a nettement plus d'affinité avec les molécules d'eau.

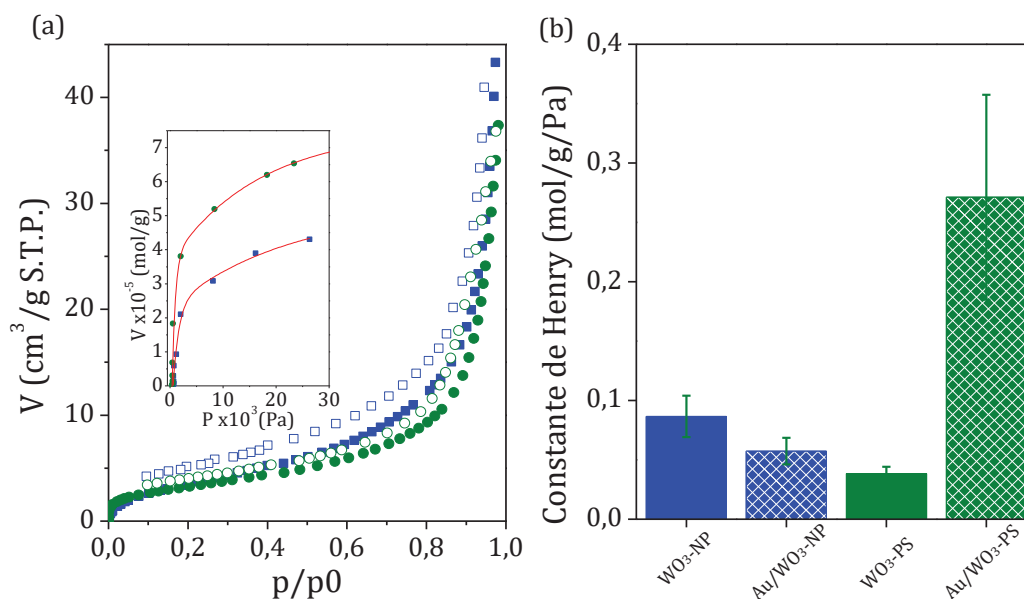


Figure 16 : (a) Isothermes de sorption d'eau de Au/WO₃-NP (bleu) et Au/WO₃-PS (vert). (b) Représentation des constantes de Henry des supports nus (motif plein) et des composés hybrides (motif hachuré).

2.3 Propriétés optiques et électriques des hybrides

Les spectres d'absorption des composés hybrides comparés à ceux des supports nus sont représentés en Figure 17. Les tracés représentant les matériaux hybrides sont composés de deux bandes. La première est centrée vers 300-350 nm et correspond au gap du support semiconducteur WO₃. La seconde centrée aux alentours de 550 nm correspond à la résonance plasmonique de surface (SPR) des nanoparticules d'or (He et al., 2002; Hu et al., 2016; Sarina et al., 2013).

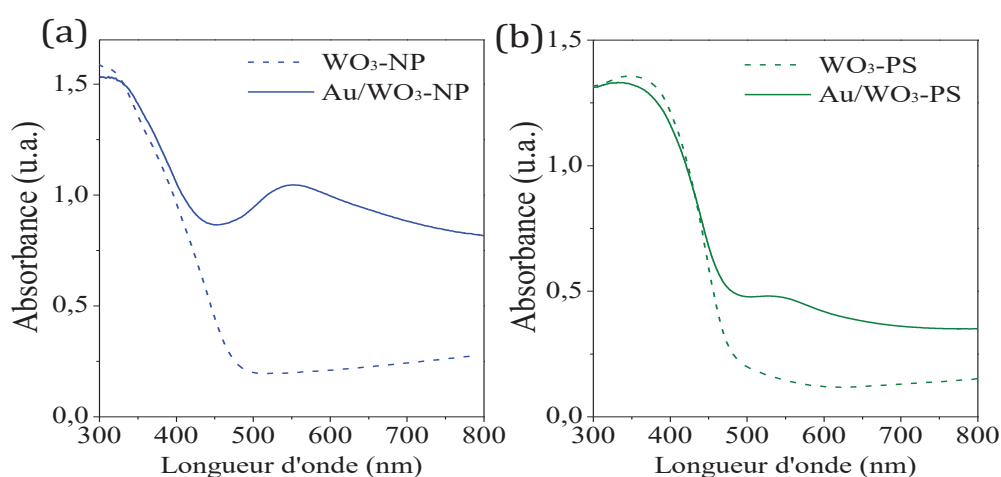


Figure 17 : Comparaison des mesures DRS dans le domaine de l'UV-visible pour les matériaux avant (traits pointillés) et après (traits continus) greffage d'or sur les supports (a) WO₃-NP et (b) WO₃-PS

Il est connu, d'après la littérature, que de petites nanoparticules d'or de diamètre inférieur à 5 nm n'ont pas d'effet SPR perceptible en DRS (Hu et al., 2016). Dans notre cas, les particules d'or mesurées ont un diamètre moyen de 7 ± 3 nm pour Au/WO₃-NP et 7 ± 4 nm pour Au/WO₃-PS ce qui explique une faible intensité du pic d'absorption. Cette bande est toutefois moins perceptible pour Au/WO₃-PS car ce matériau contient moins d'or que Au/WO₃-NP.

La mise en évidence de l'effet plasmonique permet de révéler de nouvelles propriétés du matériau qui, théoriquement, amélioreront la formation et la durée de vie des porteurs de charge. Cette hypothèse a été vérifiée par mesure de photorésistance des matériaux hybrides. Les résultats sont présentés en Figure 18. Ces mesures se sont déroulées dans les mêmes conditions que celles réalisées sur les supports WO₃ nus dont les résultats sont rappelés en inserts de la figure. Les deux hybrides montrent une augmentation du temps de recombinaison des porteurs de charge (partie III de la courbe), mais celle-ci est nettement plus significative pour l'échantillon Au/WO₃-NP, avec un temps de recombinaison d'environ 2000 min, soit 25 fois plus long que le support nu. Pour le support WO₃-PS, l'or induit un accroissement du temps de recombinaison d'un facteur 1,5 seulement comparé au support nu (500 min supplémentaire).

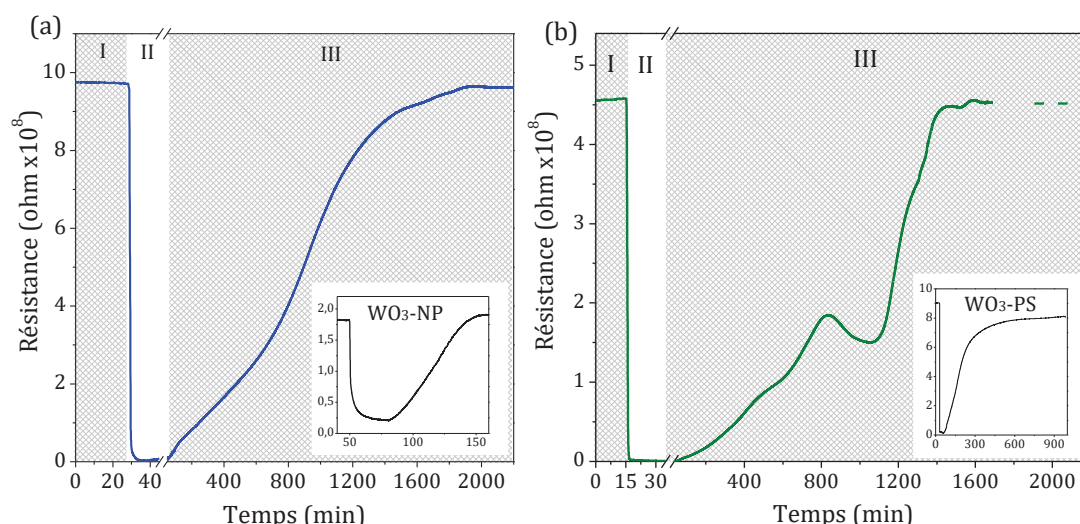


Figure 18 : Résultats des mesures de photorésistance des matériaux hybrides (a) Au/WO₃-NP et (b) Au/WO₃-PS

L'amélioration du temps de vie des porteurs de charge peut provenir de deux phénomènes induits par la présence des nanoparticules plasmoniques : l'injection d'électrons chauds et l'échauffement local des nanoparticules plasmoniques lié à l'effet SPR des particules d'or (He et al., 2002; Hu et al., 2016; Jun et al., 2020).

❖ *Injection d'électrons chauds*

Lorsque la particule d'or est irradiée par une source lumineuse il y a création d'électrons (appelés électrons chauds) par effet SPR. Ces électrons peuvent être transférés dans la bande de conduction du semiconducteur à condition que leurs énergies soient supérieures à celle de la barrière de Schottky. L'injection de ces électrons chauds dans le semiconducteur conduit à une surpopulation d'électrons (forte densité électronique) dans la BC du semiconducteur ce qui permet de lui apporter une alimentation continue en électron. Cela entraîne un ralentissement du retour à l'équilibre de la résistance du matériau et donc une amélioration des durées de vies des porteurs de charge. La Figure 19 illustre l'injection d'électron chauds du métal vers le semiconducteur.

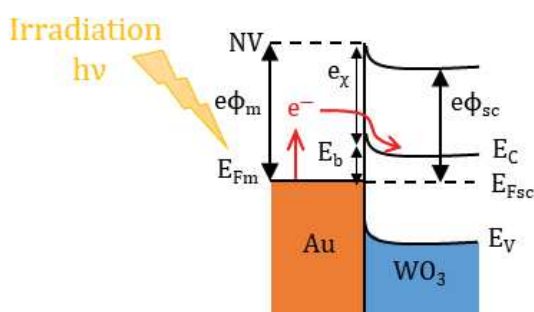


Figure 19 : Illustration schématique du transfert d'électrons chauds entre une particule plasmonique (Au) et un oxyde semiconducteur (WO₃)

❖ *Echauffement local des nanoparticules plasmoniques*

Sous irradiation, l'intensité du champ électrique des photons à la surface de la particule plasmonique est amplifiée par effet SPR et provoque un échauffement local de la surface. Cet échauffement ralentit considérablement la diffusion des trous photocréés dans le semiconducteur ce qui augmente le temps de retour à l'état d'équilibre du matériau donc le temps de recombinaison des porteurs de charge.

3 Application en photocatalyse sur la dégradation de trois molécules modèles : RhB, MO et MB

Afin de confirmer l'amélioration des performances photocatalytiques en présence de l'or sur WO₃, des tests sur la dégradation de trois molécules organiques considérées comme des molécules modèles ont été réalisés. La rhodamine B (RhB) et l'orange de méthyle (MO) ont été sélectionnés pour leur charge électrique opposée, RhB étant cationique et MO anionique. Le bleu de méthylène (MB), qui est également cationique, a été sélectionné car cette molécule est réputée dans la littérature pour avoir une forte

capacité d'adsorption. Ce phénomène a déjà été observé lors des tests de photocatalyse sur les supports nus WO_3 évoqués dans le chapitre précédent. En comparant les résultats entre le support seul et l'hybride sur la dégradation du MB, il sera donc possible d'observer de quelle manière la présence d'or influence l'adsorption et le processus de photocatalyse. La structure chimique des trois molécules utilisées est représentée en Figure 20.

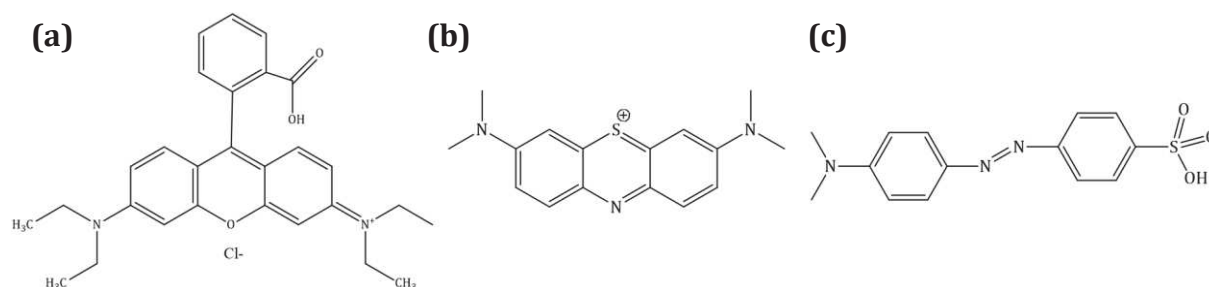


Figure 20 : Illustration de la structure chimique des trois molécules organiques polluantes étudiées : (a) la rhodamine B, (b) le bleu de méthylène et (c) l'orange de méthyle

Les tests se sont déroulés dans des conditions similaires aux tests précédents, qui sont rappelées ci-après :

- Composition du milieu réactionnel : 50 mg de photocatalyseur mis en suspension dans 100 mL de solution contenant la molécule polluante
- 60 min d'agitation dans l'obscurité pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption entre les deux espèces
- 180 min d'irradiation par rayonnement solaire artificiel
- Des prélèvements réalisés aux cours du temps d'irradiation à intervalles réguliers. Ces échantillons sont centrifugés pour en récupérer le surnageant. Ce dernier est ensuite analysé par spectroscopie UV-visible pour déterminer la concentration de polluant restante.

3.1 Influence de la nature des matériaux sur le taux d'adsorption des polluants

La Figure 21 représente les résultats obtenus par spectroscopies UV-visible des différents prélèvements effectués au cours des tests de photocatalyse sur les trois molécules modèles en présence des photocatalyseurs hybrides. Les résultats représentés en Figure 22 sont obtenus d'après ces spectres. Sont également ajoutées à la Figure 22 les évolutions de dégradation des polluants seuls (photolyses) et en présence du photocatalyseur oxyde WO_3 nu.

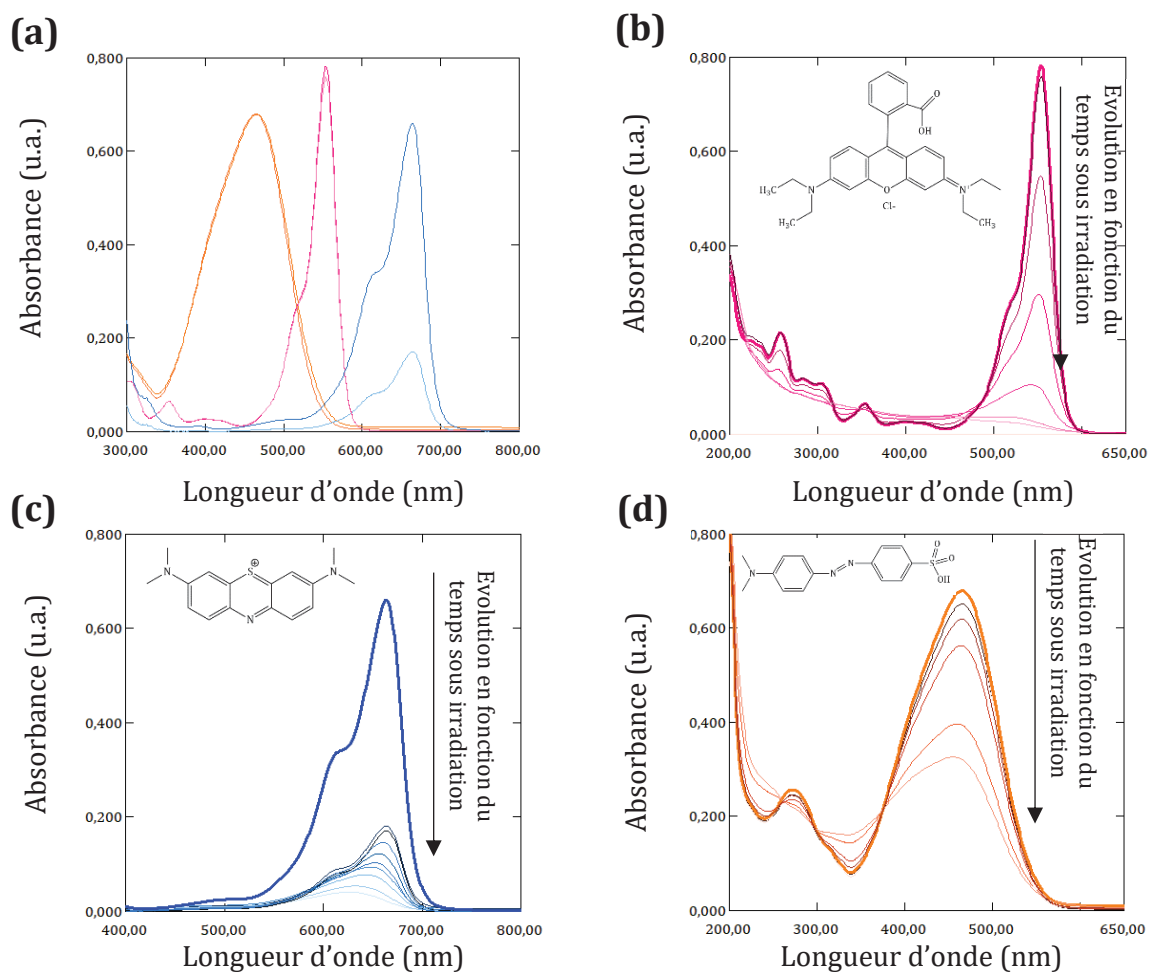


Figure 21 : Résultats des analyses par spectroscopie UV-visible pour (a) l'adsorption des molécules polluantes après 1heure dans l'obscurité ; (b-d) l'évolution des absorbances des solutions des molécules polluantes pour respectivement RhB, MB et MO en fonction du temps de photocatalyse. Les courbes épaisses représentent l'absorbance de la solution mère et les courbes plus fines représentent l'absorbance des prélèvements.

La Figure 22a représente la comparaison des taux d'adsorption des molécules polluantes sur WO₃-NP avant et après greffage d'or. Les résultats montrent une adsorption sélective en fonction de la charge et de la nature de la molécule organique. Le potentiel zêta (*i.e.* charge en surface) de la poudre WO₃ dispersée dans de l'eau est équivalent à -41 mV (Adhikari et al., 2017) ce qui indique que la surface du semiconducteur est fortement négative à son pH naturel. Cet état de surface peut donc potentiellement former des interactions électrostatiques avec une molécule de charge opposée c'est-à-dire une molécule cationique. Pour MO, comme attendu pour une molécule anionique, aucune adsorption n'est observée que ce soit pour l'échantillon nu ou avec AuNPs. Dans ce cas, l'absence d'adsorption est due aux interactions répulsives entre MO et les oxydes avec ou sans or. En ce qui concerne les molécules cationiques, l'effet d'adsorption est très différent entre RhB et MB. En effet, aucune adsorption notable

n'est remarquée pour RhB tandis que le MB est adsorbé à près de 90 % pour WO₃-NP et près de 70 % pour Au/WO₃-NP. Cette forte attraction peut s'expliquer par l'affinité entre l'élément soufre que seul MB contient et l'oxygène en surface de l'oxyde ou par un plus faible encombrement stérique autour de la charge cationique de MB comparé à RhB. La différence de 20 % d'adsorption entre WO₃-NP et Au/WO₃-NP peut s'expliquer par une diminution de la taille des pores après greffage d'or (passage de 60 nm à 30 nm) dans lesquels les AuNPs se forment, diminuant ainsi le nombre de sites d'adsorption.

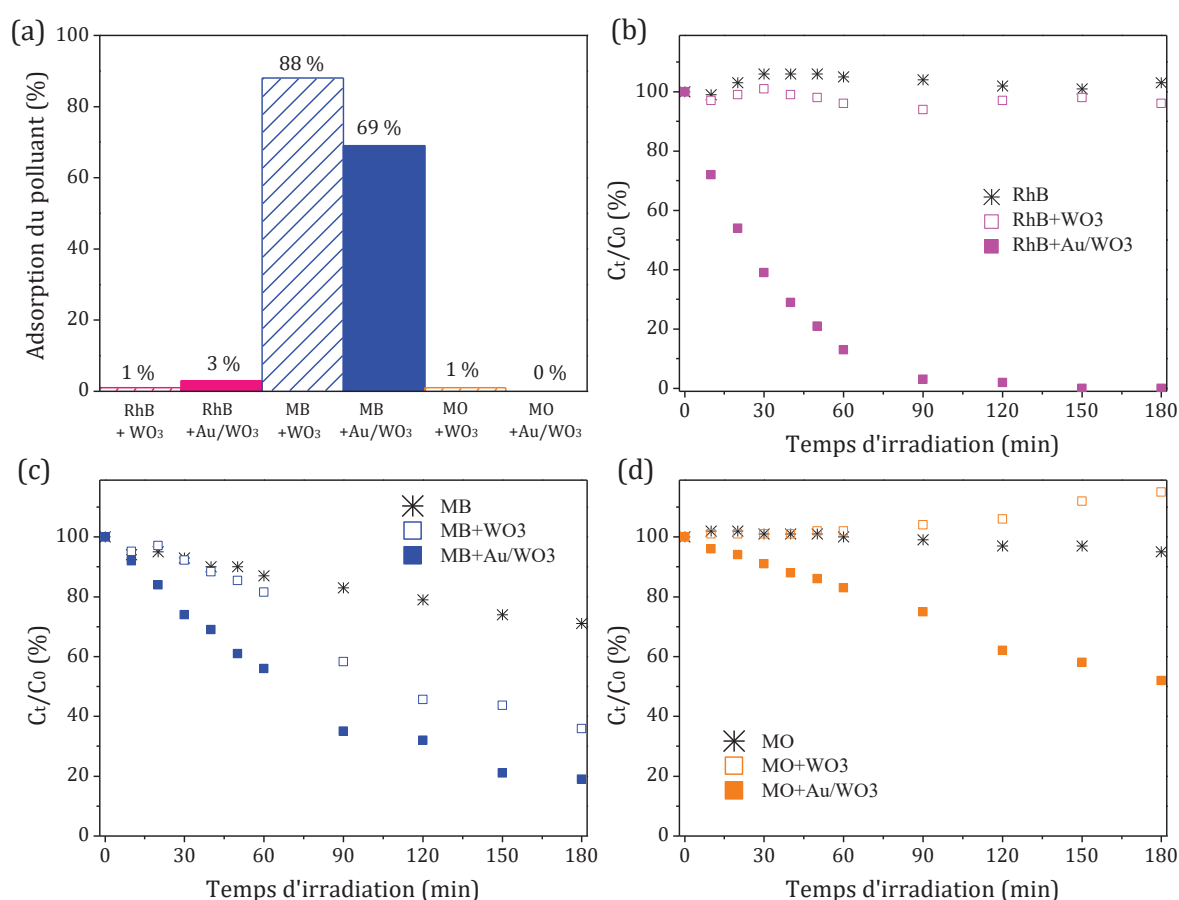


Figure 22: (a) Comparaison de l'adsorption de RhB, MB et MO sur WO₃-NP avec et sans or, (b à d) Evolution de la dégradation de, respectivement, RhB, MB et MO au cours des tests photocatalytiques réalisés sous rayonnement solaire pendant 180 min.

Les évolutions des concentrations des molécules polluantes au cours de l'irradiation sont montrées en Figure 22b, c et d pour respectivement RhB, MB, et MO. Les taux de dégradation en fonction des photocatalyseurs utilisés sont résumés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Taux de dégradation photocatalytique des molécules RhB, MB et MO après 180 min d'irradiation solaire artificielle en présence de WO₃-NP et Au/WO₃-NP

	Taux dégradé (%)		
	RhB	MB	MO
Polluant seul	0	29	0
Polluant + WO ₃	4	65	0
Polluant +Au/WO ₃	100	81	48

D'après les résultats des tests, on observe dans un premier temps que le photocatalyseur Au/WO₃-NP est efficace sur la dégradation de toutes les molécules étudiées en atteignant un taux de dégradation de 100, 80 et 50 % pour respectivement RhB, MB et MO. En comparant ces résultats aux taux de dégradation obtenus avec WO₃ nu, on observe que le composé hybride est plus performant dans tous les cas. Cela coïncide avec les mesures de photorésistance qui ont montré une durée de vie des paires électron-trou photogénérés beaucoup plus longues pour les hybrides que les supports nus. L'efficacité la plus appréciée est celle concernant l'orange de méthyl. Rappelons-le, l'un des articles sur lesquels nous nous sommes basés pour définir nos paramètres de synthèses des composés hybrides rapportait qu'aucune amélioration sur la dégradation du MO entre un support WO₃ nu et celui chargé de nanoparticules d'or (1 w.%) n'avait été observée (Qamar et al., 2011). Cela confirme l'hypothèse d'une amélioration de l'efficacité du photocatalyseur lorsqu'il y a synergie entre la particule plasmonique et nos supports semiconducteurs qui sont tous les deux photosensibles dans le visible.

De plus, on remarque que la dégradation sous irradiation n'est pas similaire pour les deux molécules cationiques RhB et MB. Pour expliquer cela, il faut se reporter au taux d'adsorption de la molécule sur le photocatalyseur en Figure 22a. Bien que l'ajout des particules d'or sur WO₃ diminue l'adsorption du MB sur le matériau, celle-ci reste importante et inhibe une partie de la réaction photocatalytique d'où une faible amélioration de l'efficacité de dégradation de cette molécule.

Par ailleurs, l'efficacité photocatalytique se montre beaucoup plus importante sur une molécule cationique peu adsorbée, telle que RhB, pour laquelle une dégradation quasi-totale est obtenue en seulement 90 min. En comparaison, le double de ce temps (soit 180 min) est nécessaire pour réduire seulement de moitié la concentration initiale d'une molécule anionique telle que MO. La photocatalyse étant un phénomène de surface,

plus l'interaction entre la molécule polluante et le photocatalyseur est renforcée et plus la dégradation sera optimale.

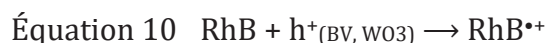
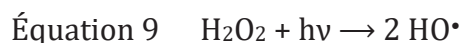
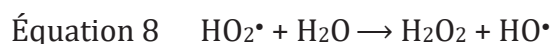
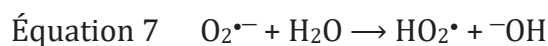
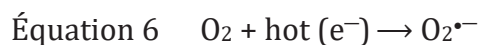
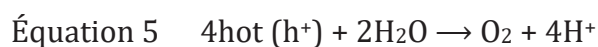
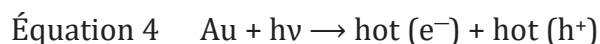
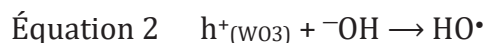
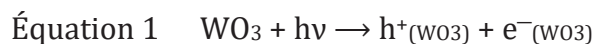
3.2 Influence de la composition du photocatalyseur sur le mécanisme de dégradation de RhB, MO et MB

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la particule d'or possède des propriétés plasmoniques qui permettent d'améliorer la durée de vie des porteurs de charge par des effets physiques mais également de rendre thermodynamiquement favorables des réactions redox qui n'étaient pas possible avec la position des niveaux d'énergie E_{BV} et E_{BC} de WO_3 nu. Par exemple, les électrons chauds générés par effet SPR de l'or peuvent entraîner la formation d' O_2 par réaction avec des molécules d'eau. Une fois l'espèce O_2 créée, il lui est possible de former des espèces oxydantes secondaires telles que $O_2^{\bullet-}$ et HO_2^{\bullet} , ces espèces ne pouvaient pas être formées par l'oxyde seul. Ainsi, la complexité du mécanisme réactionnel s'accroît avec la probabilité d'avoir de nombreuses espèces oxydantes réactives en présence du matériau hybride alors que seul HO^{\bullet} intervient dans la dégradation sur WO_3 nu. La création d'autres espèces actives est favorable à une amélioration de l'efficacité photocatalytique.

Globalement, le mécanisme de photodégradation commence lorsque le semiconducteur absorbe un photon de la source d'irradiation ce qui génère des paires électron-trou (Équation 1). Ensuite, les trous et électrons photogénérés entraînent la formation de trois principales espèces actives responsables de la dégradation des polluants et de l'efficacité du système catalytique :

- Les radicaux hydroxyles HO^{\bullet} produit par WO_3 (Équation 2 et Équation 3), qui sont connus pour leur fort pouvoir oxydant au niveau de la bande de conduction.
- Les radicaux anions superoxydes $O_2^{\bullet-}$ formés à partir des O_2 générés à partir de l'eau à la surface des particules d'or (Équation 4 à Équation 6). Ces radicaux peuvent également être initiateurs d'autres espèces oxydantes réactives telles que HO_2^{\bullet} et HO^{\bullet} (Équation 7 à Équation 9).
- Les trous h^+ eux-mêmes qui peuvent se former soit dans la BV du semiconducteur soit au sein de la nanoparticule d'or, après excitation. Les premiers peuvent soit réagir avec l'eau pour former des radicaux HO^{\bullet} (Équation 2 et Équation 3) soit réagir directement avec la molécule organique à la surface du photocatalyseur (Équation 10) ; dans notre cas, compte tenu des niveaux d'énergies de la bande de conduction et

de la bande de valence de WO₃ ($E_{BC} = +0,82$ eV et $E_{BV} = +3,36$ eV), cette oxydation directe ne concerne que la molécule RhB ($E_{RhB/RhB^{+•}} = +0,95$ eV, $E_{MB/MB^{•}} = +0,53$ eV, $E_{MO/MO^{•}} = +0,74$ eV (Chen et al., 2016)). Quant aux trous provenant de l'excitation plasmoniques des AuNPs, ils peuvent former des molécules d'O₂ (Équation 5).



Afin d'affiner la compréhension du mécanisme de dégradation des polluants RhB, MB et MO sur le photocatalyseur hybride, les trois espèces principales produites au cours de la réaction ont été piégées une à une par l'ajout d'une substance spécifique. Les radicaux hydroxyles HO[•], les radicaux superoxydes O₂^{•-} et les trous photogénérés h⁺ ont été piégés par une solution d'isopropanol IPA, d'éthylènediaminetétraacétique EDTA et de benzoquinone BQ, respectivement. Lorsqu'une des solutions de pièges est ajoutée au mélange de la réaction de photocatalyse, le taux de dégradation est soit inchangé soit diminué. S'il est inchangé alors cela signifie que l'espèce qui a été piégée n'intervient pas dans la dégradation de la molécule polluante ; à l'inverse, une diminution du taux de dégradation indique que si le milieu réactionnel est privé de cette espèce alors le mécanisme est impacté et la dégradation est moins efficace. Plus la réduction de l'efficacité sera importante et plus l'espèce piégée joue un rôle majoritaire dans le mécanisme de dégradation.

Les résultats sont présentés dans la Figure 23. Pour RhB, l'ajout de l'IPA entraîne une perte d'efficacité de dégradation quasi-totale avec seulement 2 % dégradé contre 100 % pour le test standard. *A contrario*, les ajouts de BQ et EDTA ne modifient que légèrement l'efficacité photocatalytique. Dans le cas de la dégradation de RhB par Au/WO₃-NP, c'est donc l'espèce HO• qui joue un rôle majoritaire. Pour MB, l'efficacité photocatalytique est impactée uniquement avec l'ajout d'IPA et d'EDTA, avec un taux de dégradation divisé par deux en présence de ce dernier. Cela implique que les trous h⁺ jouent un rôle majoritaire dans le mécanisme de dégradation, HO• joue un rôle minoritaire et O₂^{•-} ne semble pas intervenir. Pour MO, toutes les molécules piégeantes ont un impact sur l'efficacité photocatalytique dont une inhibition totale de la dégradation lors de l'ajout d'IPA et BQ. Cela traduit une forte influence des espèces oxydantes HO• et O₂^{•-} sur le mécanisme de dégradation de MO en présence de Au/WO₃-NP.

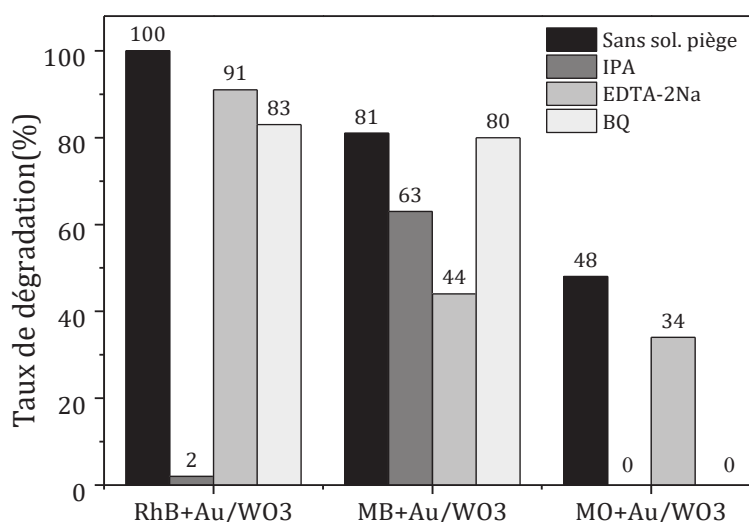


Figure 23 : Résultats des tests de piégeage des espèces actives sur RhB, MB et MO en présence de Au/WO₃-NP et de IPA, EDTA ou BQ pour piéger respectivement les espèces HO•, h⁺ et O₂^{•-}

En résumé, les espèces actives intervenant dans le mécanisme de dégradation varient en fonction de l'interaction entre le photocatalyseur et la molécule polluante. Dans le cas d'une interaction de répulsion (tel est le cas pour la molécule anionique MO), toutes les espèces actives jouent un rôle, en particulier les radicaux HO• et O₂^{•-}. Dans le cas d'une interaction attractive pour un polluant de type cationique, le mécanisme diffère si le polluant est faiblement ou fortement adsorbé physiquement en surface du photocatalyseur. Dans le cas de RhB dont seulement 3 % de la concentration initiale est adsorbée par Au/WO₃-NP, ce sont les radicaux hydroxyles HO• qui jouent un rôle majoritaire sur la dégradation. Dans le cas de MB qui est fortement adsorbée (env. 70 %),

ce sont plutôt les trous h^+ , qui requièrent un contact direct entre le polluant et le photocatalyseur, qui sont principalement responsables de la dégradation. L'énergie de la BC du semiconducteur ne permettant pas de réagir directement avec MB, ce sont donc les trous photogénérés par l'effet plasmonique de la particule d'or qui sont responsables de la dégradation de MB. La Figure 24 est un résumé schématique du mécanisme de photodégradation des trois polluants étudiés par photocatalyse *via* le composé hybride Au/WO₃-NP en considérant les tests d'espèces actives et les propriétés électriques du matériau.

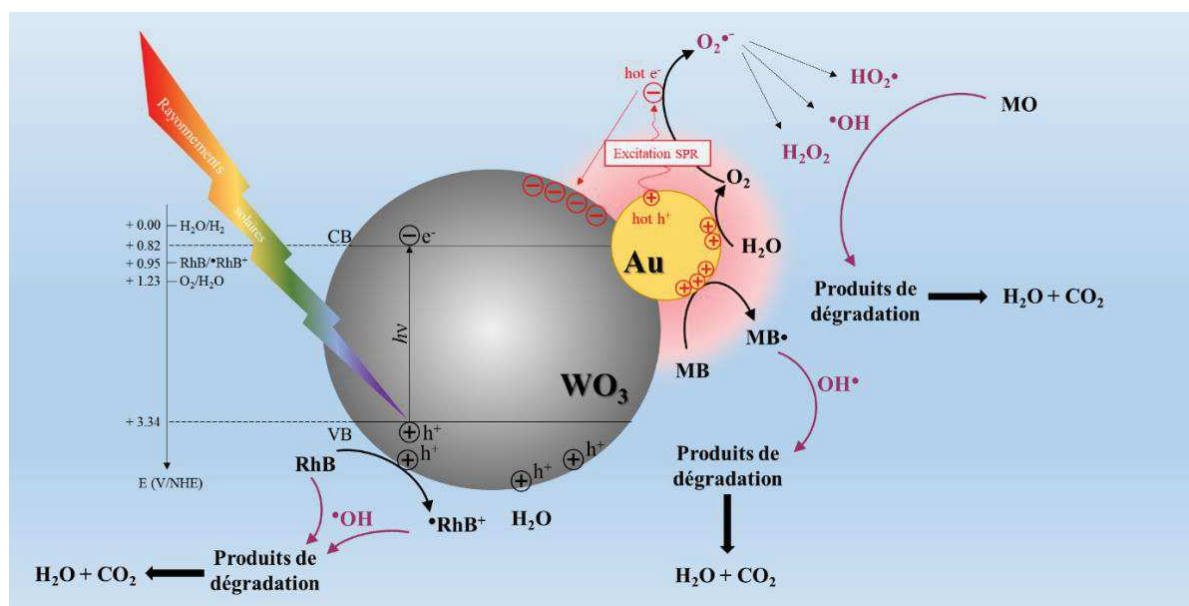


Figure 24 : Illustration schématique des mécanismes de dégradation en présence de Au/WO₃-NP sous irradiation solaire

3.3 Influence de la morphologie du support WO₃ sur l'efficacité photocatalytique du matériau hybride

L'influence de la morphologie des supports WO₃ sur l'efficacité des photocatalyseurs hybrides a été étudiée sur la dégradation du bleu de méthylène. D'après les résultats des caractérisations des matériaux composés de AuNPs en surface des supports WO₃-NP ou WO₃-PS, le photocatalyseur le plus efficace attendu serait Au/WO₃-NP car un taux d'or plus important et une meilleure dispersion des AuNPs ont été obtenus. De plus, les résultats en mesure de photorésistance ont révélé une nette amélioration de la durée de vie des porteurs de charge avec le matériau WO₃-NP après greffage d'or. Les résultats en photocatalyse sont montrés en

Figure 25a. Contre toute attente, une importante différence apparait entre les deux hybrides et c'est le photocatalyseur Au/WO₃-PS qui se montre être hautement efficace avec une dégradation totale du MB en 90 min alors qu'il faut le double de temps au photocatalyseur Au/WO₃-NP pour ne dégrader que 80 %.

L'étude des espèces actives majoritaires a également été réalisée pour cette comparaison entre les deux morphologies de support des photocatalyseurs hybrides. Les résultats sont montrés en Figure 25b. Contrairement aux tests des espèces actives réalisés sur Au/WO₃-NP dont les résultats ont montré un rôle majoritaire des espèces HO• et h⁺ sur la dégradation du MB, ces mêmes tests n'ont pas révélé d'espèce majoritaire responsable de la dégradation dans le cas de la photocatalyse par Au/WO₃-PS. L'amélioration des performances photocatalytiques de WO₃-PS est donc liée à l'amélioration de la cinétique de création des porteurs de charge grâce aux nouvelles propriétés électriques apportées par les particules d'or. Cette tendance est confortée par les résultats rapportés dans la littérature. Les calculs ab initio (DFT) de la mobilité des électrons/trous réalisés sur chacune des trois facettes des plaquettes ont montré une faible mobilité dans la direction [020] par rapport aux deux autres directions [200] et [002] (Liu et al., 2020). Par conséquent, il apparait un faible transfert de porteurs de charges entre WO₃ (020) et les AuNPs. Dans le cas de WO₃-PS, structure isotrope, la mobilité est moyennée équivalente dans les trois directions [020], [200] et [002] résultant donc en un meilleur transfert de charges (e⁻/h⁺).

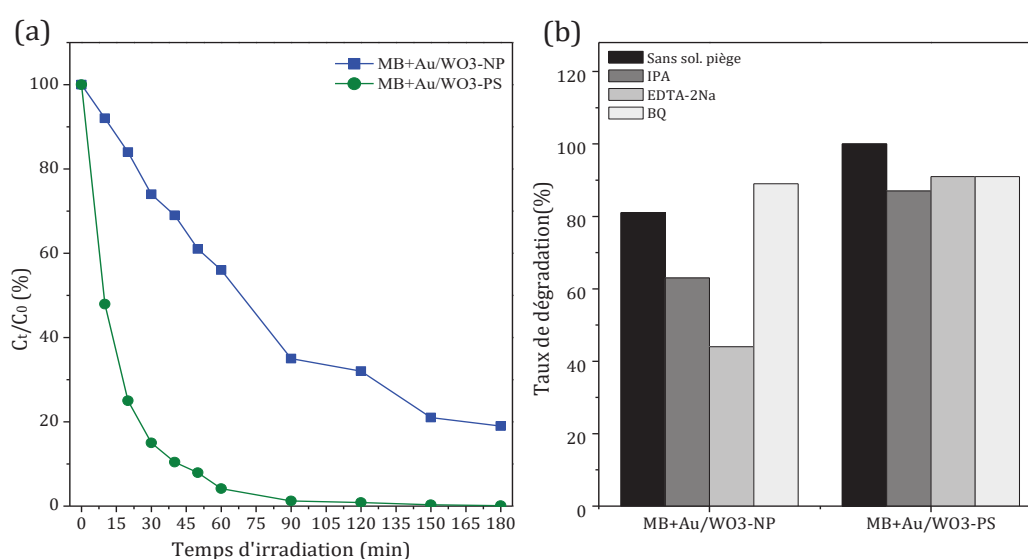


Figure 25 : (a) Résultats de la photocatalyse de MB sur Au/WO₃-NP (bleu) et Au/WO₃-PS (vert). (b) Comparaison des résultats des tests de piège des espèces actives sur la dégradation du MB

4 Application de Au/WO₃-NP sur la dégradation de MB en conditions réelles de photocatalyse solaire

La dégradation de MB 10^{-3} mol.L⁻¹ par le photocatalyseur Au/WO₃-NP sous rayonnement solaire naturel a également été étudiée. Cette étude s'est réalisée sur le toit d'un bâtiment du campus un jour de grand soleil et sans nuage afin d'avoir une irradiation constante optimale. Les tests de la photolyse et de la photocatalyse avec Au/WO₃-NP se sont exécutés en parallèle (cf. image en Figure 26). Les prélèvements se sont effectués toutes les 60 min et à chaque fois l'émittance et la température ont été contrôlées. En conditions réelles, l'émittance est restée constante autour de 850 W.m⁻² et la température autour de 25 °C. A titre comparatif, en conditions laboratoire l'émittance est de 597 W.m⁻² et la température est maintenu constante entre 25 et 30 °C.

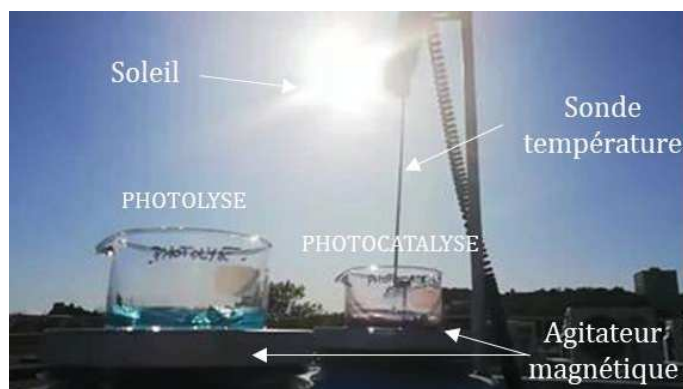


Figure 26 : Image des conditions des tests sous irradiation solaire réelle

Les résultats de la photolyse et de la photocatalyse en conditions de laboratoire vs en conditions réelles sont montrés en Figure 27. On remarque que la dégradation par photolyse est plus importante en conditions réelles (60 % de MB dégradé contre 30 % en conditions de laboratoire) dû à une puissance de radiation plus importante. L'efficacité photocatalytique est proche entre les conditions de laboratoire et réelles avec un taux total de dégradation atteignant respectivement 81 % et 94 %. Ce léger décalage est lié à une capacité de MB à se dégrader plus facilement même en l'absence de photocatalyseur sous rayonnement solaire réel. De ce fait, il est possible de conclure sur la pertinence et la fiabilité de notre système de test à l'échelle laboratoire avec lequel nous jugeons de l'efficacité photocatalytique de nos matériaux synthétisés. Cela nous montre également que notre photocatalyseur Au/WO₃-NP est autant efficace sous rayonnement solaire artificiel que naturel et permet d'envisager des perspectives d'études à plus grande échelle.

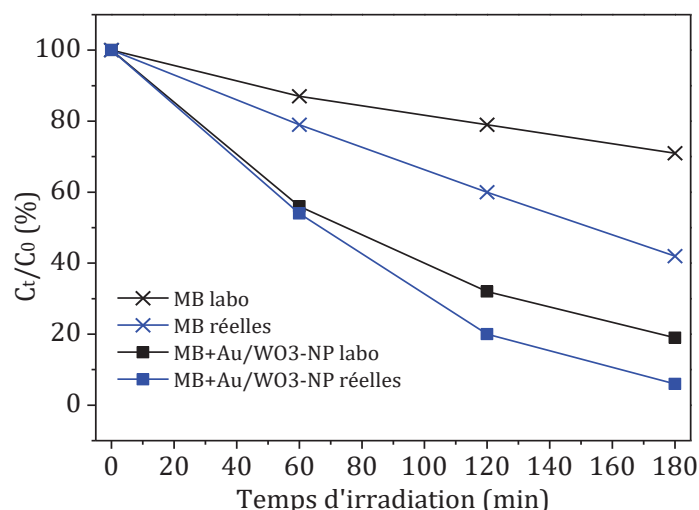


Figure 27 : Résultats des tests en photolyse et en photocatalyse avec Au/WO₃-NP sur la dégradation de MB en (a) conditions de laboratoire (noir) et (b) conditions réelles (bleu)

Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, les résultats des tests en photocatalyse sur la dégradation de la RhB ayant mené à la mise en place d'une méthode optimale de greffage de nanoparticules d'or sur WO₃ ont été présentés. La méthode optimale est une imprégnation de 48 heures de 5 % massique d'or à partir d'un précurseur HAuCl₄ de concentration 10⁻³ mol.L⁻¹. La confirmation et la quantification du greffage d'or ont été obtenues par analyses EDS et ICP et un meilleur rendement de greffage a été observé sur WO₃-NP. Les analyses DRX n'ont pas révélé de modification de structure des supports oxydes après greffage d'or contrairement aux analyses de sorption qui ont mis en évidence un changement d'état de surface des matériaux. L'amélioration des propriétés électriques et texturales des matériaux hybrides a été mise en évidence respectivement par la détermination de l'effet plasmonique de l'or sur les supports WO₃ grâce à des mesures DRS et par sorption d'azote et d'eau. De plus, l'augmentation des durées de vie des porteurs de charge grâce au couplage Au/WO₃ a été observée par mesure de photorésistance. Enfin les résultats en photocatalyse sur plusieurs polluants organiques ont permis de constater une efficacité de dégradation sélective en fonction de la charge des molécules polluantes. La photocatalyse est hautement efficace sur une molécule cationique, inversement chargée par rapport à la surface de WO₃, et qui ne possède pas une forte capacité d'adsorption. Bien que l'ajout d'or ait permis une plus forte amélioration des propriétés électriques des supports WO₃-NP, c'est l'hybride Au/WO₃-PS qui reste le plus performant en parvenant à dégrader la quasi-totalité de MB en seulement

90 min tandis qu'il faut 180 min à Au/WO₃-NP pour n'en dégrader que 80 %. Les tests de piégeage des principales espèces actives intervenant dans la dégradation par photocatalyse ont montré une disparité entre les deux matériaux hybrides sur la dégradation d'un même polluant (MB). Chacune des espèces actives contribuerait à sa dégradation par photocatalyse en présence de Au/WO₃-PS tandis que sa dégradation en présence de Au/WO₃-NP serait favorisée par HO• et h⁺.

De plus, en ayant réalisé des tests photocatalytiques sur la dégradation du MB sous lumière solaire naturelle, cela nous permet de valider la pertinence et la fiabilité de notre système de tests en laboratoire et de prouver également l'efficacité photocatalytique de Au/WO₃-NP dans des conditions de dépollution de l'eau réelle.

A partir des résultats obtenus, il est donc possible de conclure sur l'amélioration de l'efficacité photocatalytique des matériaux hybrides à base d'or couplé à WO₃, donnant lieu à des dégradations quasi-totales des molécules polluantes étudiées. Cependant, cette méthode de suivi de dégradation (par spectroscopie UV-Vis) et les tests de piégeage des espèces actives ne permettent pas de savoir si la molécule mère se décompose jusqu'à la minéralisation, et dans le cas contraire si les fragments filles formés sont des molécules sans danger pour l'environnement. Dans le souhait de mener cette étude avec un système de dégradation respectueux de l'environnement, il serait donc intéressant de pouvoir identifier les produits de décomposition créés au cours du processus de photocatalyse et d'avoir plus d'informations sur le mécanisme de dégradation des molécules polluantes. Pour cela, nous avons cherché à perfectionner notre méthode de suivi de dégradation en ajoutant une technique analytique capable de détecter les molécules filles présentes dans les échantillons de prélèvements réalisés au cours de la photocatalyse, tout en offrant une meilleure sensibilité que la spectroscopie UV-visible afin d'améliorer la précision des résultats. Pour répondre à ces critères, la spectroscopie de masse couplée à une chromatographie est retenue pour étudier les mécanismes de dégradation et identifier les produits de décomposition. Cette nouvelle approche fait l'objet du chapitre suivant.

Références

- Adhikari, S., Mandal, S., Sarkar, D., Kim, D.-H., Madras, G., 2017. Kinetics and mechanism of dye adsorption on WO₃ nanoparticles. *Applied Surface Science* 420, 472–482. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.191>
- Bohren, C.F., Huffman, D.R., 2008. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons.
- Chen, H., Yu, X., Zhu, Y., Fu, X., Zhang, Y., 2016. Controlled synthesis of {001} facets-dominated dye-sensitized BiOCl with high photocatalytic efficiency under visible-light irradiation. *J Nanopart Res* 18, 225. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3529-4>
- Christopher, P., Xin, H., Linic, S., 2011. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nature chemistry* 3, 467–472.
- Durán-Álvarez, J.C., Del Angel, R., Ramírez-Ortega, D., Guerrero-Araque, D., Zanella, R., 2020. An alternative method for the synthesis of functional Au/WO₃ materials and their use in the photocatalytic production of hydrogen. *Catalysis Today*, SI: 5th LACP3 2017 341, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.018>
- Haruta, M., 2002. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *Cattech* 6, 102–115.
- He, T., Ma, Y., Cao, Y., Yang, W., Yao, J., 2002. Improved photochromism of WO₃ thin films by addition of Au nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 1637–1639. <https://doi.org/10.1039/b108531j>
- Hu, D., Diao, P., Xu, D., Wu, Q., 2016. Gold/WO₃ nanocomposite photoanodes for plasmonic solar water splitting. *Nano Res.* 9, 1735–1751. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1067-0>
- Jun, J., Ju, S., Moon, S., Son, S., Huh, D., Liu, Y., Kim, K., Lee, H., 2020. The optimization of surface morphology of Au nanoparticles on WO₃ nanoflakes for plasmonic photoanode. *Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab70cf>
- Kominami, H., Yamamoto, S., Imamura, K., Tanaka, A., Hashimoto, K., 2014. Photocatalytic chemoselective reduction of epoxides to alkenes along with formation of ketones in alcoholic suspensions of silver-loaded titanium (iv) oxide at room temperature without the use of reducing gases. *Chemical Communications* 50, 4558–4560.
- Kuang, P.-Y., Zheng, P.-X., Liu, Z.-Q., Lei, J.-L., Wu, H., Li, N., Ma, T.-Y., 2016. Embedding Au Quantum Dots in Rimous Cadmium Sulfide Nanospheres for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Small* 12, 6735–6744. <https://doi.org/10.1002/sml.201602870>
- Liu, J., Xu, S.-M., Li, Y., Zhang, R., Shao, M., 2020. Facet engineering of WO₃ arrays toward highly efficient and stable photoelectrochemical hydrogen generation from natural seawater. *Applied Catalysis B: Environmental* 264, 118540. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118540>
- Pineda, A., Gomez, L., Balu, A.M., Sebastian, V., Ojeda, M., Arruebo, M., Romero, A.A., Santamaria, J., Luque, R., 2013. Laser-driven heterogeneous catalysis: efficient amide formation catalysed by Au/SiO₂ systems. *Green Chem.* 15, 2043–2049. <https://doi.org/10.1039/C3GC40166A>
- Qamar, M., Yamani, Z.H., Gondal, M.A., Alhooshani, K., 2011. Synthesis and comparative photocatalytic activity of Pt/WO₃ and Au/WO₃ nanocomposites under sunlight-type excitation. *Solid State Sciences* 13, 1748–1754. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.07.002>

- Sarina, S., Waclawik, E.R., Zhu, H., 2013. Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chem.* 15, 1814. <https://doi.org/10.1039/c3gc40450a>
- Tahmasebi, N., Mahdavi, S.M., 2015. Synthesis and optical properties of Au decorated colloidal tungsten oxide nanoparticles. *Applied Surface Science* 355, 884–890. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.181>
- Tanaka, A., Fuku, K., Nishi, T., Hashimoto, K., Kominami, H., 2013. Functionalization of Au/TiO₂ plasmonic photocatalysts with Pd by formation of a core–shell structure for effective dechlorination of chlorobenzene under irradiation of visible light. *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 16983–16989.
- Wang, Yechen, Wang, Yaru, Zhao, J., Chen, M., Huang, X., Xu, Y., 2021. Efficient production of H₂O₂ on Au/WO₃ under visible light and the influencing factors. *Applied Catalysis B: Environmental* 284, 119691. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119691>
- Wu, X.Y., Tang, Z., Zhao, X., Luo, X., John Pennycook, S., Wang, S.L., 2021. Visible-light driven room-temperature coupling of methane to ethane by atomically dispersed Au on WO₃. *Journal of Energy Chemistry* 61, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.03.029>
- Zeb, S., Sun, G., Nie, Y., Cui, Y., Jiang, X., 2020. Synthesis of highly oriented WO₃ nanowire bundles decorated with Au for gas sensing application. *Sensors and Actuators B: Chemical* 321, 128439. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128439>
- Zhang, B., Wang, H., Ye, H., Xu, B., Zhao, F., Zeng, B., 2018. Reversible redox mechanism based synthesis of plasmonic WO₃/Au photocatalyst for selective and sensitive detection of ultra-micro Hg²⁺. *Sensors and Actuators B: Chemical* 273, 1435–1441. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.070>
- Zhou, X., Wenger, J., Viscomi, F.N., Le Cunff, L., Béal, J., Kochtcheev, S., Yang, X., Wiederrecht, G.P., Colas des Francs, G., Bisht, A.S., 2015. Two-color single hybrid plasmonic nanoemitters with real time switchable dominant emission wavelength. *Nano letters* 15, 7458–7466.
- Zijlstra, P., Orrit, M., 2011. Single metal nanoparticles: optical detection, spectroscopy and applications. *Rep. Prog. Phys.* 74, 106401. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/74/10/106401>

CHAPITRE 5

Etude du mécanisme de dégradation par
technique chromatographique (LC-MS)

Table des matières

Table des matières	179
Introduction du chapitre	181
1 Principe et fonctionnement d'une LC-MS	182
1.1. Principe de la spectrométrie de masse MS	182
1.1 Principe du couplage LC-MS.....	184
2 Conditions des tests photocatalytiques et des analyses du suivi de dégradation.....	185
2.1 Suivi par spectroscopie UV-visible	186
2.2 Suivi par LC-MS	186
3 Etude no. 1 : Dégradation du MB.....	188
3.1 Evolution de la concentration du bleu de méthylène.....	189
3.1.1 Au cours de l'étape d'adsorption/désorption	189
3.1.2 Au cours de l'irradiation par lumière solaire artificielle	190
3.2 Mécanisme de dégradation de MB	198
3.3 Conclusion de l'étude sur le MB.....	207
4 Etude no. 2 : Dégradation de la SMT	208
4.1 Adsorption de la molécule SMT sur les photocatalyseurs.....	209
4.2 Résultats de la dégradation de SMT	210
4.2.1 Dégradation de la SMT par photolyse	210
4.2.2 Dégradation de la SMT en présence des photocatalyseurs.....	211
4.2.3 Stabilité et capacité de réutilisation des photocatalyseurs	213
4.3 Mécanisme de dégradation de la SMT	214
4.3.1 Tests de piégeage des espèces actives	214
4.3.2 Résultats des fragments de décomposition de SMT détectés par MS.....	215
4.3.3 Proposition de mécanisme de dégradation	217
4.4 Conclusion de l'étude sur la SMT.....	220
Conclusion du chapitre.....	221
Références.....	222

Introduction du chapitre

L'évolution de la dégradation des molécules polluantes étudiées jusqu'à maintenant a été suivie par spectroscopie UV-visible dont le principe était d'observer la diminution du maximum d'absorbance de la molécule mère. Cependant, aucune indication sur la nature des produits de dégradation ne peut être fournie, ni sur l'état d'avancement de la minéralisation. De ce fait, il n'est pas tout à fait correct de qualifier un système de hautement efficace en photocatalyse uniquement par observation d'une diminution ou disparition de la molécule mère. Par exemple, si la totalité des molécules de bleu de méthylène est dégradée mais que la décomposition est incomplète et s'arrête à un intermédiaire de type benzène alors le problème de pollution n'aura été que décalé. C'est pourquoi nous avons souhaité optimiser notre méthode de suivi de dégradation.

Pour cela, nous avons utilisé une chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse (LC-MS). Cette technique nous permettra à la fois d'obtenir des résultats sur la concentration du polluant et également d'obtenir des informations sur les intermédiaires de décomposition présents dans les solutions prélevées. Ensuite, en faisant appel à la littérature et à des connaissances en chimie organique, il sera possible d'établir une hypothèse sur le mécanisme de dégradation de la molécule mère et mieux juger l'efficacité de dégradation de nos photocatalyseurs. De plus, en comparant les résultats LC-MS de nos différents photocatalyseurs, cette étude nous permettra de déterminer si le mécanisme de dégradation est différent en fonction de leur morphologie ou composition chimique.

Ce chapitre se divise en quatre parties. La **première** est consacrée à l'explication du principe de fonctionnement d'une LC-MS. La **seconde** expose les conditions d'analyses ayant permis l'obtention de nos résultats. La **troisième** partie concerne l'étude de la dégradation d'un polluant modèle (le bleu de méthylène) afin de mettre en place cette nouvelle méthode de suivi et de comparer les résultats obtenus avec ceux de la spectroscopie UV-Visible. La **dernière** partie présente les résultats de nos photocatalyseurs hybrides sur la dégradation d'une molécule s'inscrivant dans un contexte réel de pollution de l'eau (la sulfaméthazine, SMT).

1 Principe et fonctionnement d'une LC-MS

La chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse est une puissante méthode séparative très utilisée par les chimistes et biologistes pour résoudre des problèmes analytiques. Afin de comprendre au mieux le fonctionnement de cet appareil et les informations qu'il peut apporter, une première explication du principe d'un spectromètre de masse (MS) est présentée ci-dessous suivie de celle portant sur les intérêts de son couplage avec une chromatographie en phase liquide (LC).

1.1. Principe de la spectrométrie de masse MS

La spectrométrie de masse permet de mesurer le rapport de la masse des molécules à leur nombre de charge (m/z). L'instrument se compose de cinq parties principales : le système d'injection, la source, l'analyseur, le détecteur et l'enregistreur. Le principe de fonctionnement d'un MS est schématisé en Figure 1.

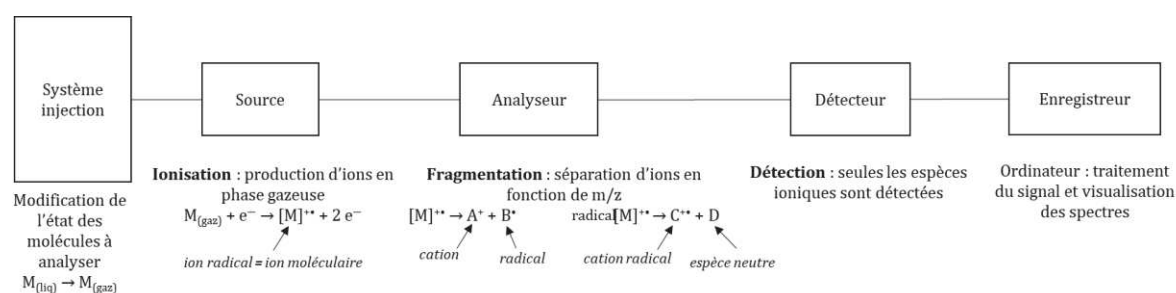


Figure 1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse

L'obtention de la masse moléculaire s'effectue selon les étapes suivantes :

❖ **Ionisation**

Une très petite quantité d'échantillon (environ 1 μg) est introduite dans la chambre d'injection où règne un vide secondaire (10^{-4} Pa). L'échantillon passe à l'état gazeux. Ce dernier est ensuite volatilisé jusque dans la source où il est bombardé par un faisceau d'électrons, on dit alors que l'échantillon est ionisé. Plusieurs techniques de production d'ions sont utilisées en spectrométrie de masse et se classent selon deux catégories. La première est nommée « source d'ionisation dure » et génère des ions moléculaires à nombre impair d'électrons qui se fragmentent beaucoup et parfois totalement avant d'avoir eu le temps de sortir de la source. La seconde est nommée « source d'ionisation douce » et génèrent des ions moléculaires à nombre pair d'électrons qui sont relativement stables et qui possèdent une durée de vie suffisante pour traverser l'analyseur et atteindre

le détecteur afin d'être mesuré. Certaines sources d'ionisation sont intermédiaires à ces deux catégories, on dit qu'elles sont « assez douces ». Le Tableau 1 regroupe différentes sources d'ionisation classées en fonction de leur catégorie. Le choix d'utilisation s'effectue en fonction des caractéristiques du composé à analyser dont principalement sa volatilité, sa taille, sa stabilité thermique et son aptitude d'ionisation.

Tableau 1 : Sources d'ionisation utilisées en spectrométrie de masse

Sources dures	Sources intermédiaires	Sources douces
Ionisation par impact électronique (EI)	Ionisation chimique (CI) Ionisation à bombardement rapide d'atome (FAB) Ionisation par désorption laser (LD)	Ionisation par electrospray (ES) Ionisation chimique ou physique à pression atmosphérique (APCI ou APPI) Ionisation par désorption laser assistée par matrice (MALDI)

❖ *Fragmentation*

Sous l'effet de l'énergie cinétique des électrons d'ionisation, les molécules du composé analysé se séparent en plusieurs fragments. Ces derniers sont ensuite filtrés en fonction de leur rapport m/z par un ou plusieurs analyseurs. Ceux-ci peuvent être de différents types. Le choix d'utilisation se fait principalement en fonction de la résolution et de la gamme m/z que l'on souhaite analyser. Le Tableau 2 présente les différents types d'analyseurs et leurs caractéristiques.

Tableau 2 : Les différents types d'analyseurs et leurs principales caractéristiques

Analyseur	Résolution	Gamme m/z
Quadripôle (Q)	2 000	8 000
Magnétique (EB)	20 000	20 000
Temps de vol (TOF)	20 000	500 000
Trappe ionique	5 000	6 000
Cyclotron à résonance des ions (FT-ICR)	1 000 000	4 000

❖ *Détection*

Après séparation, les ions issus de la fragmentation viennent frapper un détecteur qui quantifie les charges électriques. De cette façon, seuls les fragments chargés peuvent être détectés. Une fois les ions détectés, les données sont envoyées à un enregistreur qui

traite le signal et permet la visualisation des spectres *via* une interface de pilotage de l'appareil.

1.1 Principe du couplage LC-MS

Malgré la puissance analytique du MS, cette technique présente de fortes limitations telles que la perte de signal ou la perte de résolution dues à un trop grand nombre de composés à analyser en même temps, notamment au cours d'une étude d'un composé complexe. Afin de séquencer l'arrivée des ions sur le détecteur MS, il est courant de coupler le MS avec une chromatographie en phase liquide (LC). Cela permet d'avoir la sensibilité la plus élevée possible, de fournir le maximum d'informations structurales, d'être sélectif et de permettre une analyse quantitative.

Pour mieux comprendre le rôle de la LC, il est nécessaire de résumer brièvement le principe de cette technique analytique. La chromatographie est une méthode de séparation des constituants d'un mélange qui s'adapte aussi bien à un mélange simple qu'à un mélange très complexe. La séparation se réalise dans un tube appelé colonne. Cette colonne peut soit contenir des granulés poreux (colonne remplie) ou avoir sa paroi intérieure recouverte d'un film mince (colonne capillaire). Dans les deux cas, la colonne est appelée phase stationnaire. Le composé à analyser est dilué dans un fluide appelé phase mobile qui va ensuite être injecté et parcourir cette colonne. La phase stationnaire et la phase mobile doivent être définies avec précision selon les propriétés du composé à analyser. Si les deux phases ont été correctement choisies, les constituants du composé (*i.e.* les solutés) sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne. Ainsi les solutés injectés sont élués de la colonne les uns après les autres, en d'autres termes ils sont séparés. Un détecteur couplé à un enregistreur est placé à la sortie de la colonne et permet d'obtenir le tracé de l'intensité des solutés en fonction de leurs temps de rétention dans la colonne. On nomme ce tracé un chromatogramme. Chaque temps de rétention caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de ces pics (ou l'aire) permet de mesurer la concentration de chaque soluté détecté.

L'intérêt de placer une LC en amont d'un MS, comme dans la configuration présentée en Figure 2, est de permettre d'amener petit à petit les composés de l'échantillon au détecteur MS afin de ne pas le saturer et d'obtenir une information sur chaque élément ionisé.

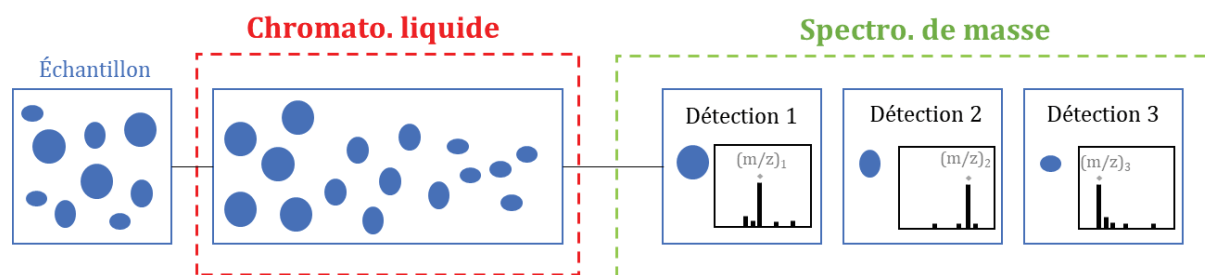


Figure 2 : Schéma du couplage d'un spectromètre de masse (MS) avec une chromatographie en phase liquide (LC)

2 Conditions des tests photocatalytiques et des analyses du suivi de dégradation

Pour chaque molécule étudiée, le suivi de la dégradation s'est fait à la fois par spectroscopie UV-visible et par LC-MS. Les conditions d'analyses des deux techniques sont exposées ci-après. Dans le souhait d'avoir une statistique sur nos résultats, nous avons triplé chaque test photocatalytique dont le protocole reste inchangé à ceux réalisés précédemment. En résumé, pour un test, 50 mg de photocatalyseur sont dispersés dans 100 mL de solution polluante puis la suspension est soumise à une heure d'agitation dans l'obscurité pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption entre la surface du photocatalyseur et la molécule polluante. Ensuite, la lumière solaire artificielle est allumée et l'irradiation débute. Des prélèvements à des intervalles réguliers sont réalisés puis centrifugés pour éliminer le photocatalyseur et ne récupérer que le surnageant qui correspond à la solution polluante. Les échantillons sont ensuite prêts à être analysés. Le suivi par spectroscopie UV-visible se fait au fur et à mesure des prélèvements, celui par LC-MS se réalise en une fois après avoir recueilli la totalité des échantillons d'une campagne d'analyse. Après chaque test, les échantillons sont donc conservés dans un lieu sec, à l'abri de la lumière et à basse température (2-4 °C) pour éviter toutes réactions post-test.

Les mécanismes de dégradation proposés ont été pensés d'après les molécules détectées en MS dans le cas des deux études et également d'après les résultats des tests de piégeage des espèces actives dans le cas de la SMT. Les substances piégeantes sont la benzoquinone (BQ) pour piéger $O_2^{\cdot-}$, l'éthylènediaminetétraacétique (EDTA) pour piéger h^+ et l'isopropanol (IPA) pour piéger HO^{\cdot} .

L'étude sur MB a été réalisée avec WO_3 -NP, WO_3 -PS, Au/ WO_3 -NP et Au/ WO_3 -PS ; celle sur SMT n'a été réalisée qu'avec les photocatalyseurs hybrides. De plus, dans le cas

de la dégradation de SMT, chaque photocatalyseur a été utilisé pour 3 tests successifs dans le but d'observer la stabilité et capacité de réutilisation de nos matériaux. Entre chaque test le photocatalyseur est soigneusement lavé à l'eau/éthanol par centrifugation puis séché à 60 °C pendant une nuit.

2.1 Suivi par spectroscopie UV-visible

Le suivi de la concentration du MB et de la SMT s'est effectué par mesure de l'absorbance à 664 et 262 nm respectivement (Figure 3) et en appliquant la loi de Beer-Lambert.

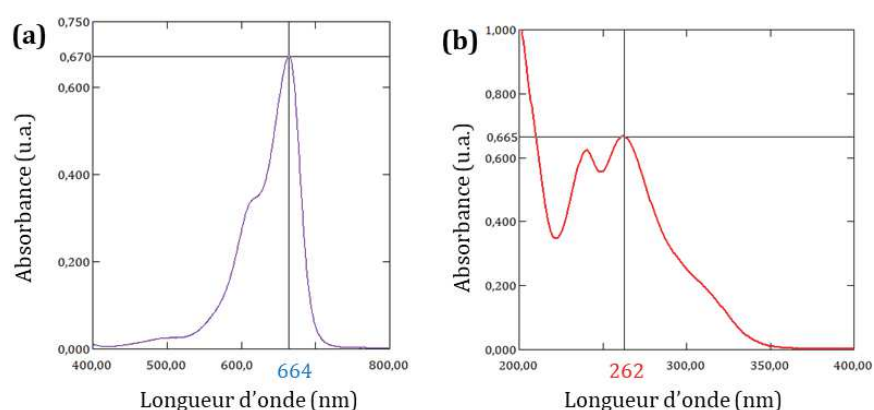


Figure 3 : Spectre de la solution mère de (a) MB à 10^{-3} mol.L⁻¹ et (b) SMT à 10 mg.L⁻¹

2.2 Suivi par LC-MS

Les études du mécanisme de dégradation du bleu de méthylène (MB) et de la sulfaméthazine (SMT) ont toutes deux été menées dans le cadre d'une collaboration avec une plateforme extérieure à notre laboratoire et équipée d'une LC-MS. L'étude concernant le bleu de méthylène a été réalisée avec le laboratoire MAPIEM de l'Université de Toulon et celle sur la sulfaméthazine avec le laboratoire d'analyse Polymex. Les conditions d'analyses sont regroupées dans le tableau suivant. A noter que pour l'étude de MB, nous avons nous même exploité les résultats bruts (traitements des chromatogrammes, identifications des molécules détectés) tandis que pour l'étude sur la SMT, le laboratoire Polymex s'est chargé de cette tâche. Les modes d'ionisations ESI (+/-) ont permis de détecter les fragments de décomposition et le mode APCI- a permis de quantifier la molécule mère.

Tableau 3 : Paramètres d'analyses par LC-MS pour MB et SMT

	Etude sur MB réalisée avec MAPIEM	Etude sur SMT réalisée avec Polymex
Système LC	HPLC (VWR®)	Altus UPLC A-30 (Perkin®)
Colonne	Capillaire (ref ?)	Brownlee Analytical DB C18 2.1 mm x 100 mm ; 1,9 µm
Détecteur UV	λ = 664 nm	λ = 262 nm
Système MS	Détecteur MS BRUKER-ESQUIRE 6000 avec détecteur à barrette de diode (ELITELACHROM) et à diffusion de la lumière évaporative (EUROSEP-CHROMACHEM)	Détecteur TOF-MS : Axion TOF 2 (Perkin®)
Mode d'ionisation	ESI (+/-) et APCI-	ESI (+/-) et APCI-

L'évolution de la concentration des molécules mères MB et SMT a été suivie en fonction de l'aire du pic du chromatogramme correspondant à un rapport m/z de 284 et 279, respectivement. L'évolution de la concentration de MB est obtenue en relatif par le rapport entre l'aire du pic correspondant au composé m/z = 284 de l'échantillon à un temps t sous irradiation et l'aire du pic correspondant à la solution mère de MB (cf. Équation 1, Figure 4a) (suite à des problèmes rencontrés au cours de l'étalonnage, il n'a pas été possible de quantifier MB). Dans le cas de l'étude de la SMT, la concentration a été suivie par quantification de la molécule mère sortant à un temps de rétention 7,8 min d'après la droite de calibration présentée en Figure 4b.

$$\text{Équation 1} \quad C_{\text{MB}}^t = \frac{\text{Aire}_{m/z=284}^t}{\text{Aire}_{m/z=284}^{\text{sol mère}}}$$

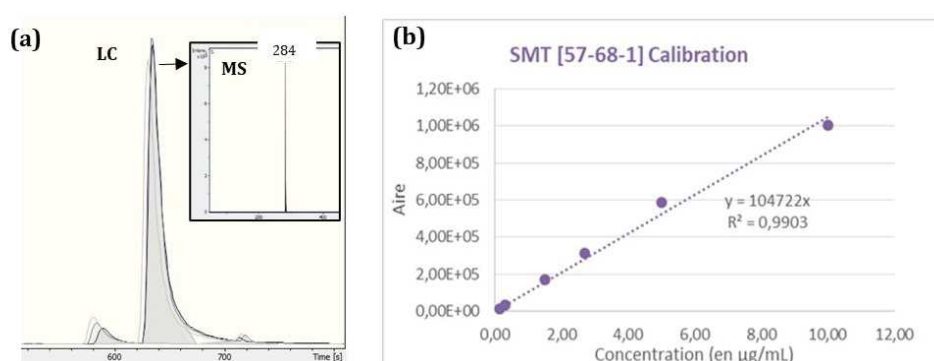


Figure 4 : (a) Exemple de la présentation des résultats d'un chromatogramme et son spectre MS associé en insert sur le bleu de méthylène, (b) Droite de calibration de la SMT

3 Etude no. 1 : Dégradation du MB

Pour cette étude, les analyses se sont déroulées en deux temps. Premièrement, une phase de tests a été réalisée pour établir un protocole expérimental, définir les paramètres d'analyse (solvant, mode d'acquisition, mode d'ionisation, etc.) et déterminer parmi les multiples échantillons prélevés dans l'intervalle [0 – 180 min] d'irradiation, lesquels nécessitent d'être analysés en LC-MS. Deuxièmement, une nouvelle campagne d'analyse de près de 200 échantillons a été lancée pour obtenir les informations qui permettront de proposer un mécanisme de dégradation du polluant. Les résultats présentés ci-après sont issus de cette dernière campagne et résultent de la dégradation de MB en présence des 4 matériaux que nous avons synthétisés (WO₃-NP, WO₃-PS, Au/WO₃-NP et Au/WO₃-PS).

Grâce à la première campagne d'analyse où nous avons remarqué des composés détectés en commun avec le mécanisme de dégradation décrit par Cohen *et al.* (cf. Figure 5), les interprétations des premiers produits de décomposition de MB détectés par MS seront principalement basées sur ce mécanisme. En quelques mots, Cohen *et al.* propose une dégradation de la molécule mère du MB ($m/z = 284$) qui peut être initiée selon trois réactions. La première est une déméthylation des fonctions amines ($m/z = 270, 256$ et 242) ; la seconde est une oxydation des fonctions amines ($m/z = 298$) et la troisième est une oxydation des cycles ($m/z = 300, 316, 286$). Ce début de dégradation est ensuite suivi par l'oxydation des produits formés ($m/z = 231$ et 217) qui se poursuit jusqu'à obtenir des produits minéraux (CO₂, H₂O, etc.).

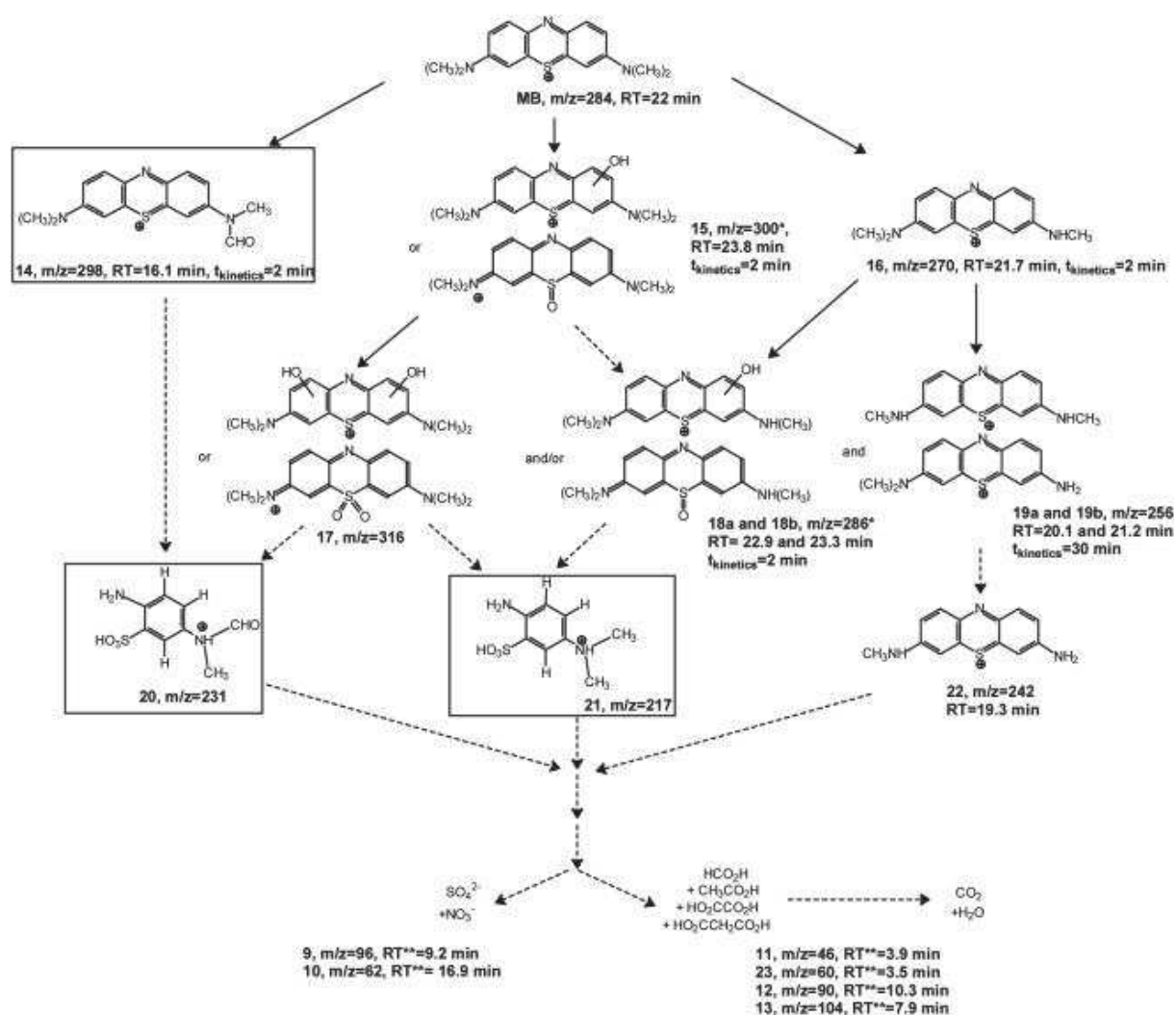


Figure 5 : Mécanisme de référence de la dégradation du MB d'après Cohen *et al.* (Cohen et al., 2019).

3.1 Evolution de la concentration du bleu de méthylène

En raison des tests réalisés en triplicat qui accroît considérablement le nombre d'échantillons à analyser, seuls les temps de prélèvement à $t = 0$ (*i.e.* après adsorption), 60, 120 et 180 min sont analysés en LC/MS.

3.1.1 Au cours de l'étape d'adsorption/désorption

Dans un premier temps, nous avons observé les résultats obtenus par LC-MS sur la quantité de MB adsorbée par les 4 photocatalyseurs pendant la phase d'équilibre adsorption/désorption et nous les avons comparés à ceux obtenus par spectroscopie UV-visible. Les résultats sont représentés en Figure 6.

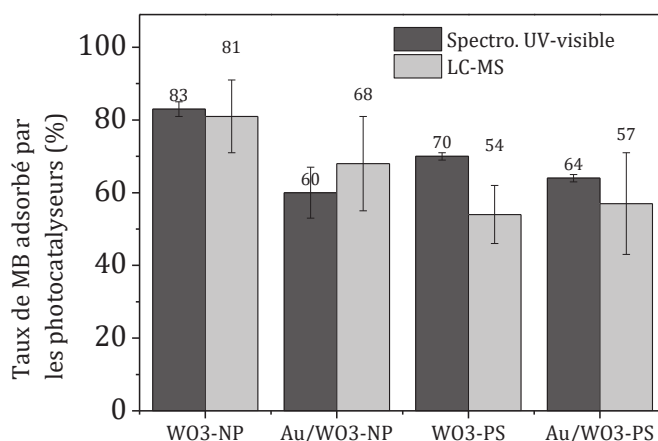


Figure 6 : Comparaison des résultats obtenus par spectroscopie UV-visible et LC-MS sur le taux d'adsorption du MB en surface des différents photocatalyseurs

Les barres d'erreurs sont toutes déterminées par la statistique des résultats des différents batches. Les barres d'erreurs sont plus importantes dans le cas de la LC-MS dû à une sensibilité plus élevée pour ce type d'appareil. Néanmoins, nous observons que les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible sont systématiquement inclus dans la barre d'erreur de la LC-MS. Une seule exception apparaît pour WO₃-PS où l'adsorption de MB est nettement plus importante en spectroscopie UV-visible (70 %) qu'en LC-MS (54 %). Cet écart est difficilement explicable à ce stade de l'étude. De plus, on remarque que la tendance des résultats entre les deux types d'appareils reste la même : la morphologie nanoplaquette adsorbe plus que celle pseudosphérique, et l'ajout d'or permet de diminuer l'effet d'adsorption pour les deux morphologies avec une meilleure amélioration pour WO₃-NP.

3.1.2 Au cours de l'irradiation par lumière solaire artificielle

Dans un second temps, nous avons comparé les évolutions de la concentration de MB déterminée par technique LC-MS et spectroscopie UV-visible. Les résultats des cinq cas étudiés (photolyse + 4 photocatalyses) sont présentés ci-dessous. Les spectres de masse permettant d'identifier les pics des chromatogrammes sont mis en annexe.

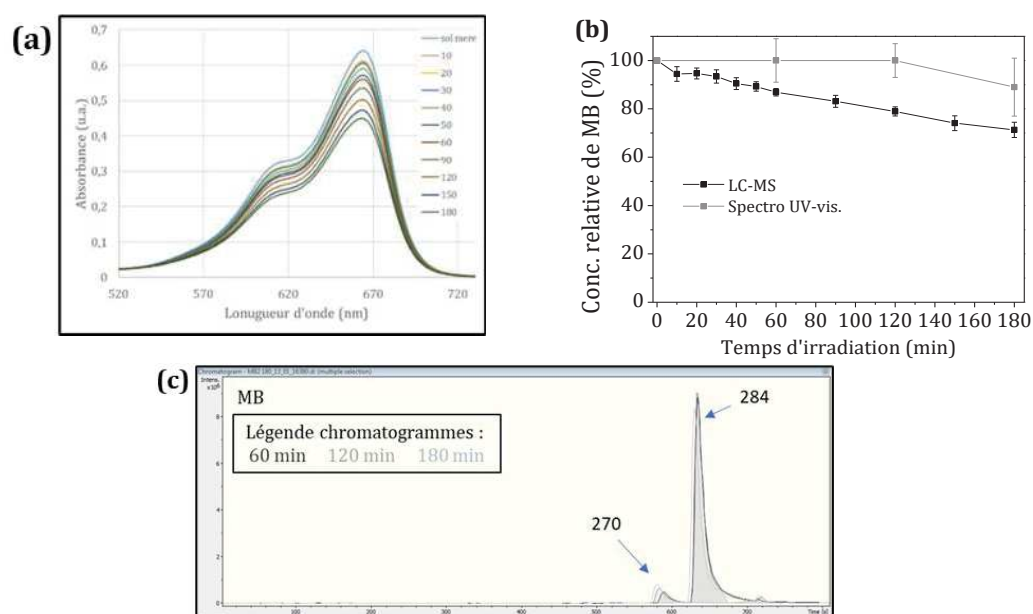
❖ *Cas de la photolyse de MB*

Figure 7 : Dégradation de MB par photolyse :(a) Spectres UV-vis. de MB; (b) Tracés de l'évolution de MB déterminée par LC-MS et spectroscopie. UV-vis. ; (c) Chromatogrammes des échantillons de MB

L'évolution de la dégradation de MB par photolyse sous rayonnement solaire artificiel est présentée en Figure 7b dont les points sont obtenus d'après les spectres et chromatogrammes présentés respectivement en Figure 7a et c. On observe par LC-MS que MB n'évolue pas durant les deux premières heures d'irradiation puis se dégrade de 10 % entre 120 et 180 min d'irradiation. L'évolution de la concentration de MB déterminée par spectroscopie UV-visible montre au contraire une diminution constante pendant tout le temps d'irradiation avec une dégradation maximale atteignant 30 %.

Le bleu de méthylène possède un couple redox avec le leucométhylène. Sa forme oxydée est bleue mais sa forme réduite est incolore (cf. Figure 8).

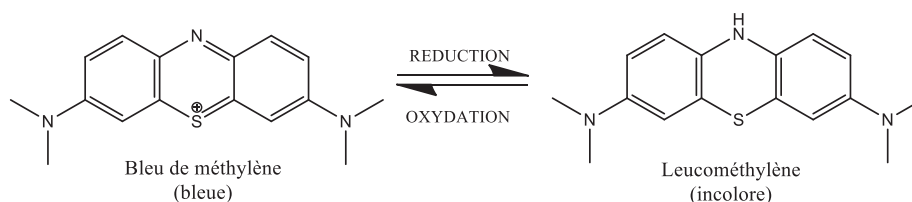


Figure 8 : Réaction redox du bleu de méthylène entraînant la présence de sa forme réduite incolore

Cette spécificité du bleu de méthylène permet d'expliquer la différence de dégradation observée entre les deux techniques d'analyses. Si MB est présent sous sa forme réduite alors on ne considère pas qu'il soit dégradé. Si le MB n'est pas dégradé mais

présent sous sa forme réduite alors il sera toujours détecté par LC/MS tandis qu'en spectroscopie UV-visible, sa forme réduite étant incolore, cela entrainera une diminution de l'intensité d'absorbance à 664 nm. En d'autres termes, la diminution de l'absorbance observée en spectroscopie UV-Vis au cours des 120 premières minutes d'irradiation n'est pas synonyme de la dégradation du MB. Elle résulte d'une décoloration progressive de la solution mère, liée à la réduction du MB en sa forme incolore. La dégradation à proprement parler ne commence qu'après ce laps de temps d'après les résultats en LC-MS. Cela est conforté par les composés détectés par MS qui permettent d'indexer les chromatogrammes en Figure 7c.

D'après la littérature, la dégradation de MB est généralement initiée par une première étape de déméthylation de la molécule, c'est-à-dire par substitution des fonctions méthyles des groupements amines par des protons. D'après nos résultats, les prélèvements à $t = 60, 120$ et 180 min comportent un composé supplémentaire par rapport à la solution mère correspondant à MB déméthylé une fois ($m/z = 270$). Bien que le MS détecte le fragment de début de déméthylation, la quantité est si faible que cela n'impacte pas de façon significative le tracé de la concentration relative de MB en fonction du temps d'irradiation (Figure 7c).

Par ces résultats, nous mettons également en évidence l'importance d'utiliser une technique directe de détection de composés présents dans les échantillons de dégradation et notamment dans le cas de la photocatalyse de colorants. Les spectres associés peuvent être influencés par des propriétés chimiques propres à la molécule (exemple : couple redox dont les formes oxydée et réduite d'une molécule ne résonnent pas de la même façon dans le domaine spectral) et conduire ainsi à une surestimation de la dégradation. De plus, ces résultats montrent que le bleu de méthylène se dégrade difficilement sous rayonnement solaire artificiel sans présence d'un photocatalyseur.

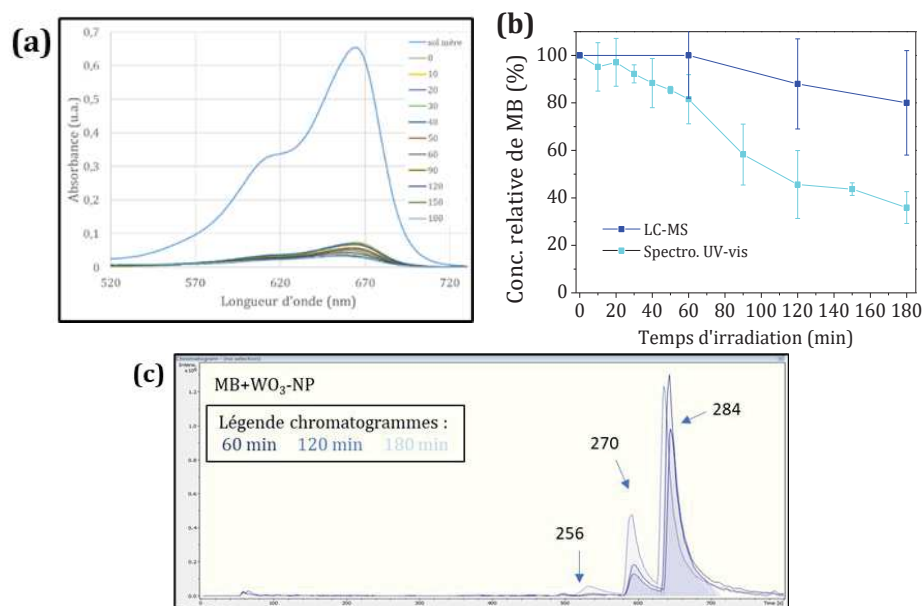
❖ *Cas du MB avec WO₃-NP*

Figure 9 : Dégradation de MB par photocatalyse avec WO₃-NP: (a) Spectres UV-vis. des échantillons; (b) Tracés de l'évolution de MB déterminée par LC-MS et spectroscopie UV-vis.; (c) Chromatogrammes des échantillons

Les résultats de la photodégradation du MB en présence de WO₃-NP sont montrés en Figure 9 et sont similaires aux observations faites lors de la photolyse de MB. La diminution de l'intensité des spectres à 664 nm est liée à une décoloration de la solution par réduction de MB (forme réduite incolore) et non à sa dégradation, ce qui fausse l'efficacité photocatalytique de WO₃-NP définie par spectroscopie UV-visible. Pour définir cette efficacité avec précision, il faut se reporter aux résultats obtenus par LC/MS (courbe bleu clair de la Figure 9c). On observe un taux de dégradation obtenu après 180 min d'irradiation de 20 % lorsque MB est dégradé en présence du photocatalyseur WO₃-NP, ce qui est supérieur à la photolyse de MB (10 % en 180 min). Cela indique que le matériau catalyse légèrement la dégradation de MB, ce qui est corroboré par les résultats MS où la présence d'un composé supplémentaire, $m/z = 256$, est détectée à 180 min d'irradiation. Il correspond à (MB - 2 CH₃) (double déméthylation).

❖ *Cas du MB avec WO₃-PS*

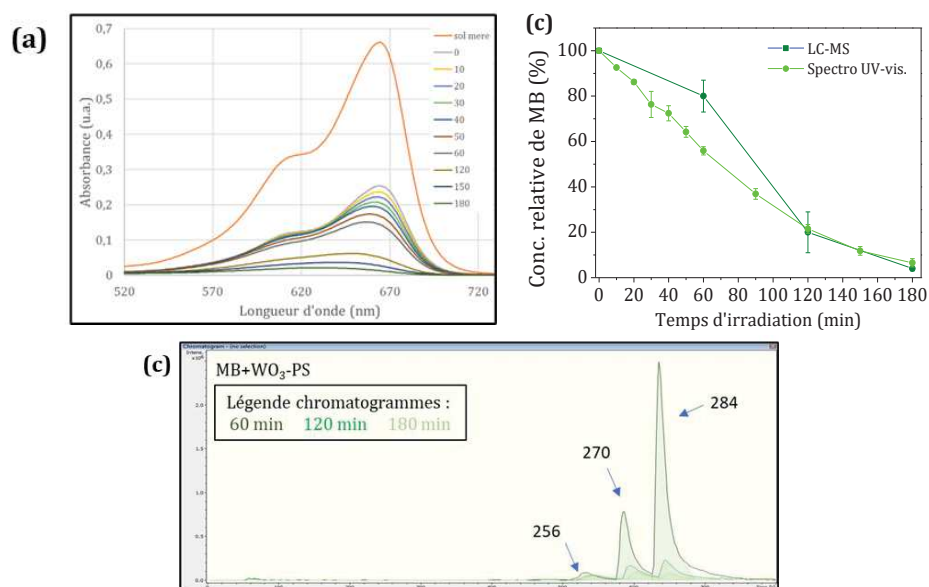


Figure 10 : Evolution de la dégradation de MB avec WO₃-PS: (a) Spectres UV-vis. des échantillons; (b) Tracés de l'évolution de MB déterminée par LC-MS et spectroscopie. UV-vis.; (c) Chromatogrammes des échantillons

Les résultats de la dégradation de MB par le photocatalyseur WO₃-PS sont similaires quelle que soit la technique d'analyse. Cela montre qu'en présence de WO₃-PS, une vraie dégradation est observée par spectroscopie UV-visible même pendant les premières heures d'irradiation contrairement à ce qui avait été observé pour MB dégradé par photolyse ou en présence de WO₃-NP. En d'autres termes, WO₃-PS inhibe la réduction de MB en son réducteur incolore contrairement à WO₃-NP. La Figure 10b montre une dégradation rapide avec une évolution de la concentration de MB à partir de la première heure d'irradiation et totale après 180min. Cela signifie que 100 % de la molécule mère de MB est dégradée en 180 min d'irradiation grâce au photocatalyseur WO₃-PS. Cependant, on ne peut pas conclure sur une bonne efficacité de purification de l'eau par photocatalyse avec ce matériau car il ne permet que de déméthyliser MB et non de le dégrader jusqu'à minéralisation.

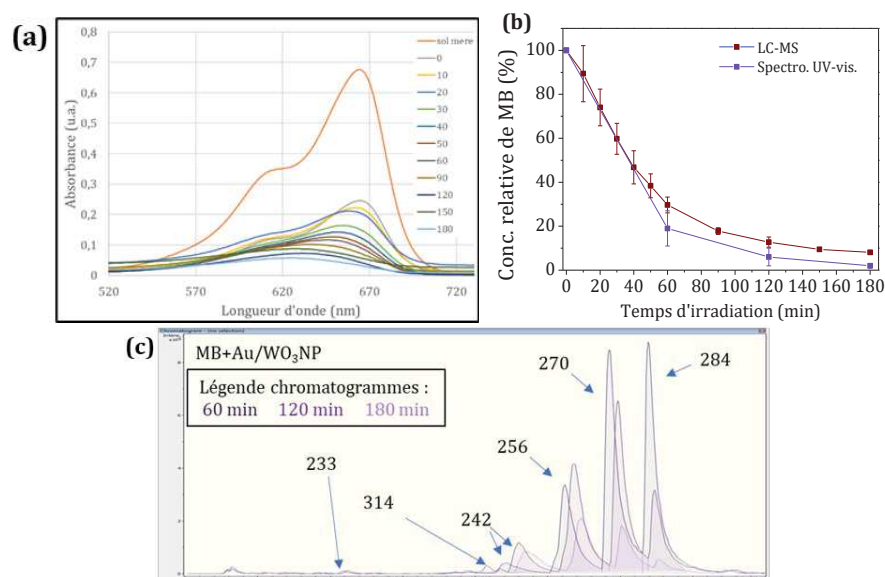
❖ Cas du MB avec Au/WO₃-NP

Figure 11 : Evolution de la dégradation de MB avec Au/WO₃-NP: (a) Spectres UV-vis. des échantillons; (b) Tracés de l'évolution de MB déterminée par LC-MS et spectroscopie. UV-vis.; (c) Chromatogrammes des échantillons

Dans le cas de la dégradation de MB en présence du photocatalyseur hybride supporté sur WO₃-NP, la dégradation de la molécule mère est plus rapide (70 % dégradé en seulement 60 min) comparé à celle avec le support WO₃-NP nu (aucune dégradation à ce même stade d'irradiation). De plus les résultats en MS montrent plusieurs nouveaux composés correspondant à l'oxydation de la molécule mère ou des fragments déméthylés :

- Le composé $m/z = 242$ correspond à MB - 3(CH₃)
- Le composé $m/z = 300$ correspond à l'oxydation de la molécule de MB en substituant une fonction méthyle par une fonction aldéhyde
- Les composés $m/z = 298, 314$ et 233 sont des intermédiaires d'oxydation lorsqu'un méthyle de la molécule de MB est attaqué par HO•

En résumé, l'ajout des particules d'or sur WO₃-NP permet d'améliorer l'efficacité de décomposition de MB en éliminant la quasi-totalité de la molécule mère, ce qui n'avait pas lieu avec le support WO₃-NP nu.

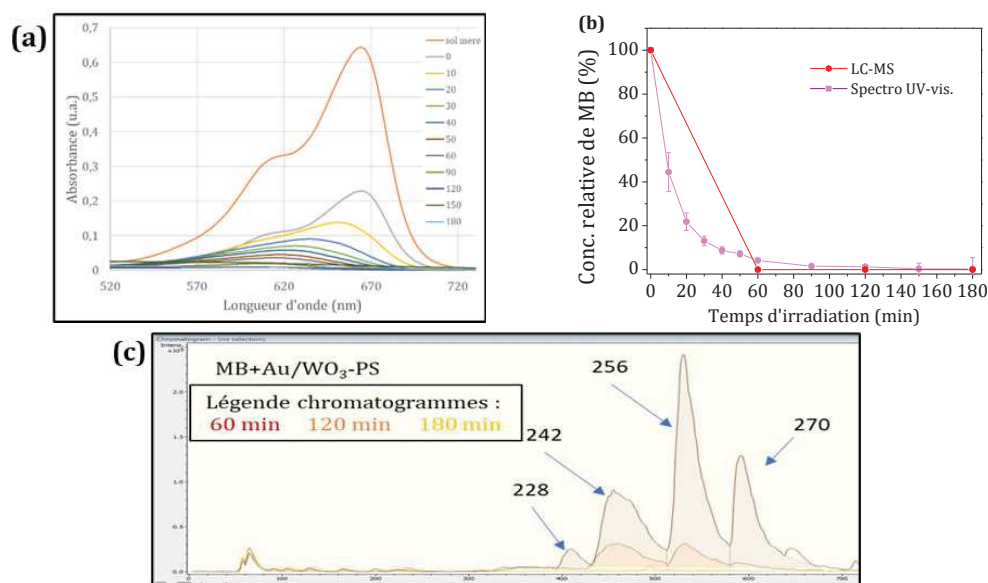
❖ *Cas du MB avec Au/WO₃-PS*


Figure 12 : Evolution de la dégradation de MB avec Au/WO₃-PS: (a) Spectres UV-vis. des échantillons; (b) Tracés de l'évolution de MB déterminée par LC-MS et spectroscopie. UV-vis.; (c) Chromatogrammes des échantillons

Les résultats en spectroscopie UV-visible et LC-MS sur la dégradation de MB par photocatalyse en présence de Au/WO₃-PS sont similaires et révèlent tous deux une dégradation totale (cf. Figure 12). La dégradation de MB en présence de l'hybride supporté sur WO₃-PS s'est montrée très efficace avec disparition du composé m/z = 284 (= molécule mère) après la première heure d'irradiation (cf. Figure 12c). D'après les produits de décomposition, on remarque que la dégradation de MB par ce photocatalyseur hybride est une déméthylation rapide avec observation de tous les composés de la déméthylation jusqu'à m/z = 228 qui correspond à MB - 4(CH₃) c'est-à-dire MB totalement déméthylé.

 ❖ *Bilan sur la dégradation de MB par les 4 photocatalyseurs*

Le tableau suivant regroupe les différentes informations obtenues par analyses en spectroscopie UV-visible et LC-MS. En résumé, les tests photocatalytiques avec WO₃-NP et WO₃-PS ne montrent pas une efficacité satisfaisante avec uniquement le début de déméthylation initié dans le processus de décomposition de MB. Les tests photocatalytiques avec les matériaux hybrides se sont révélés beaucoup plus efficaces avec une décomposition de la molécule mère de MB plus avancée et principalement avec Au/WO₃-PS où la totalité de celle-ci est décomposée au cours de la première heure d'irradiation.

Tableau 4 : Résumé des résultats obtenus par spectro. UV-visible et LC-MS sur la dégradation de MB en présence des différents photocatalyseurs

	Taux de dégradation définie par LC-MS	Taux de dégradation définie par spectro. UV-vis.	Commentaires
MB (Photolyse)	10 % de dégradation entre 120 et 180 min d'irradiation	Dégradation continue jusqu'à 20 % en 180 min d'irradiation	Dégradation de MB faussée par analyse UV-Vis. car présence de MB sous sa forme réduite incolore
MB+WO ₃ -NP	20 % de dégradation de MB en 180 min d'irradiation	70 % de dégradation de MB en 180 min d'irradiation	- même cas que la photolyse de MB avec résultats en UV-Vis. faussés - faible efficacité photocatalytique du matériau
MB+WO ₃ -PS	100 % de dégradation observée en 180 min d'irradiation		- même résultats obtenus avec les deux techniques - avancement de la déméthylation de MB jusqu'à 2(-CH ₃) substitués par (-H) - disparition totale de la molécule mère (m/z=284)
MB+Au/WO ₃ -NP	Entre 95 et 98 % de dégradation de MB en 180 min d'irradiation		- même résultats obtenus avec les deux techniques - quasi totale initiation de déméthylation de MB jusqu'à 2(-CH ₃) substitués par (-H) - dégradation de MB par oxydation des produits de déméthylation et par oxydation de la molécule mère
MB+Au/WO ₃ -PS	100 % de dégradation de MB en 60 min		- même résultats obtenus avec les deux techniques - dégradation très rapide - dégradation par déméthylation complète de MB atteignant donc 4(-CH ₃) substitués par (-H)

3.2 Mécanisme de dégradation de MB

En observant tous les composés détectés en MS même ceux à faible intensité il a été possible de proposer le mécanisme de dégradation de MB tel que présenté en Figure 13. Les associations entre les rapport m/z et les molécules correspondantes ont été faites d'après la littérature (Adachi et al., 2010; Cohen et al., 2019; DePuccio et al., 2015; Guo and Wang, 2019; Houas et al., 2001; Matsunami et al., 2019; Nguyen et al., 2019; Su et al., 2019; Wolski et al., 2019; Zhai et al., 2019). Les composés détectés en MS ne sont pas identiques en fonction du type de photocatalyseur utilisé et les différents cas sont présentés dans la partie suivante.

Deux types de réactions peuvent initier la décomposition de MB.

- La première est une attaque par un radical hydroxyle $\text{HO}\cdot$ de la molécule mère ($m/z = 284$). Cette attaque peut se faire soit sur une fonction amine ($\text{R-N}(\text{CH}_3)_2$) qui peut être remplacée par une fonction aldéhyde (R-CH=O) ce qui forme le composé $m/z = 298$; soit sur l'un des cycles de la molécule mère ($m/z = 300a$) ; soit sur l'atome de soufre ($m/z = 300b$). L'oxydation ultérieure de ces composés entraîne une minéralisation progressive avec l'ouverture des cycles ($m/z = 217$ et 231) de MB et la fragmentation des chaînes carbonées. Les fragments résultants ne sont pas détectés par MS pour 2 raisons : une fois les cycles ouverts la fragmentation est très rapide et/ou ces fragments sont en quantité inférieure à la limite de détection de l'appareil utilisé.
- La seconde est une décomposition qui passe d'abord par une déméthylation progressive permettant d'éliminer les 4 CH_3 des fonctions amines de la molécule mère ($m/z = 270, 256, 242$ et 228) de MB suivie de l'oxydation des produits formés. Cette voie de décomposition est toutefois plus longue avec plus d'intermédiaires et entraîne plus difficilement l'ouverture de cycle.

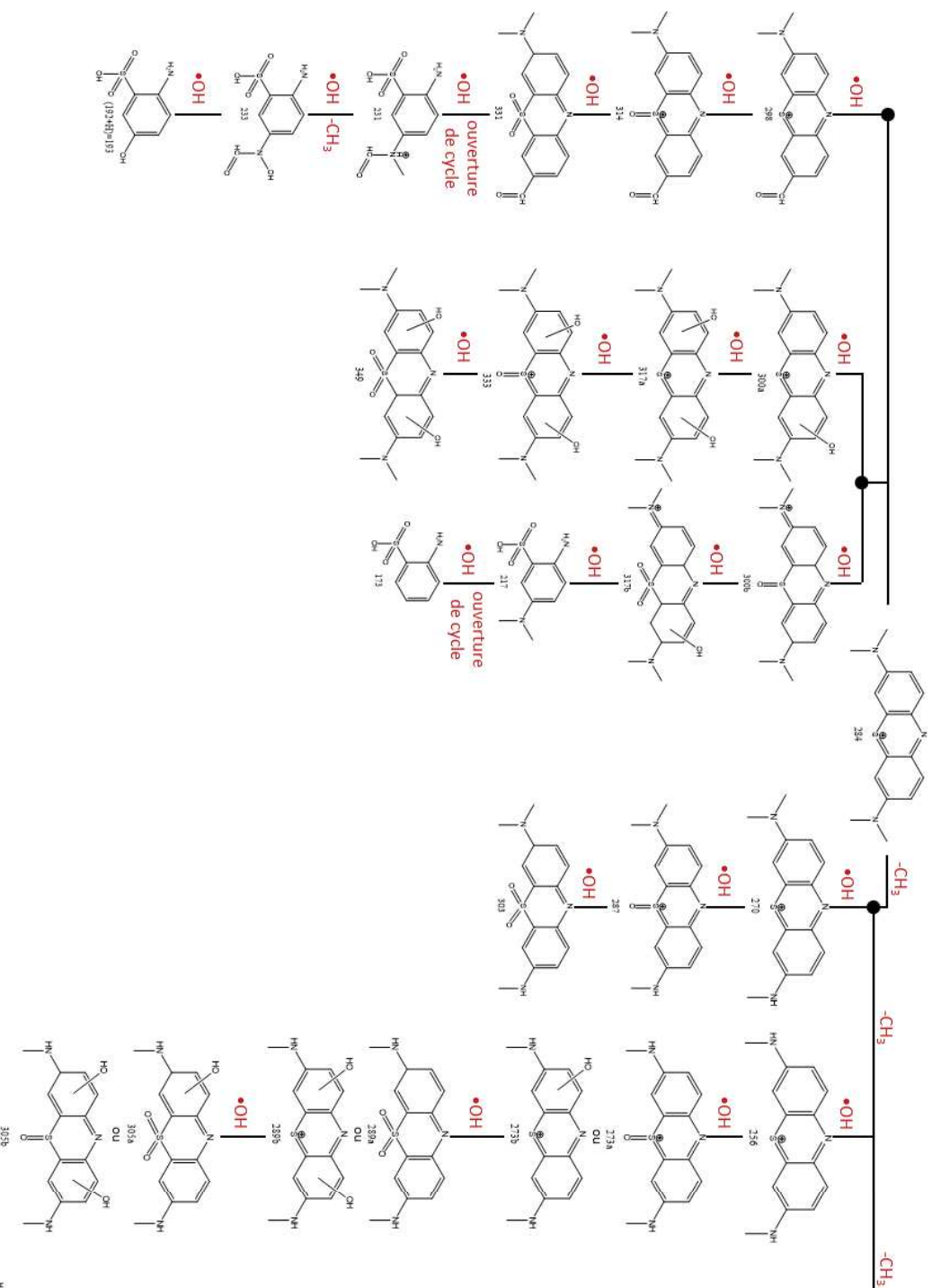
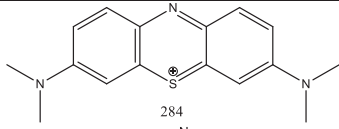
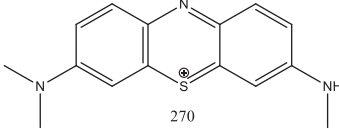


Figure 13: Mécanisme de dégradation du bleu de méthylène

❖ *Cas de MB par photolyse*

Les composés détectés en MS des échantillons de MB dégradés par photolyse sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Composés détectés en MS lors de la photolyse de MB

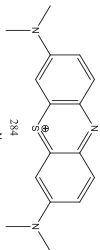
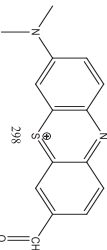
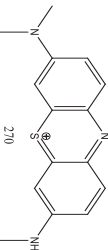
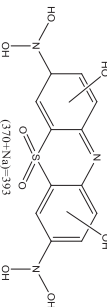
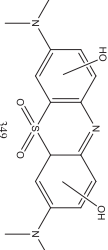
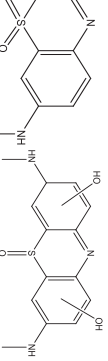
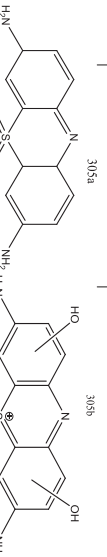
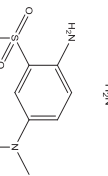
t (min)	m/z	I (u.a)	Molécule dans le cas de la photolyse de MB
60	284	1600043	
	270	89353	
120	284	1634845	
	270	110635	
180	284	1519339	
	270	145737	

Seulement deux composés sont détectés dans le cas de la photolyse de MB au cours des 180 min d'irradiation, celui avec un rapport m/z de 284 correspondant à la molécule mère et celui avec m/z de 270 correspondant à la première étape de déméthylation où un (-CH₃) est substitué par (-H). Cela montre que la molécule MB est difficilement dégradable sous rayonnement solaire artificiel sans photocatalyseur.

❖ *Cas de MB décomposé par photocatalyse avec les supports oxydes WO₃*

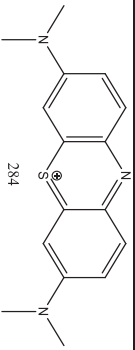
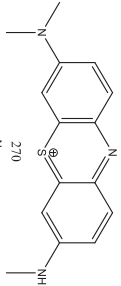
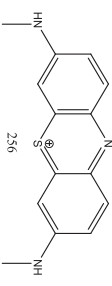
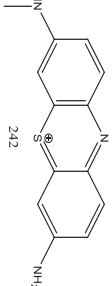
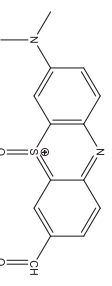
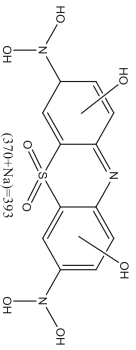
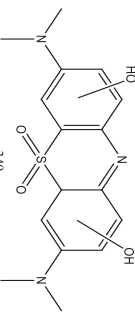
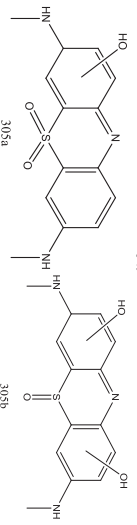
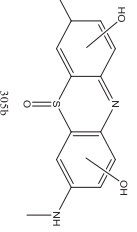
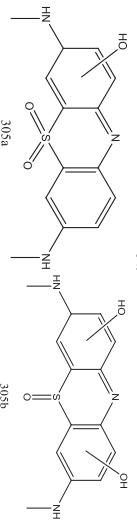
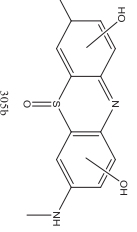
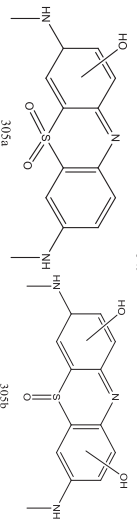
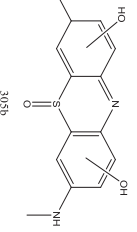
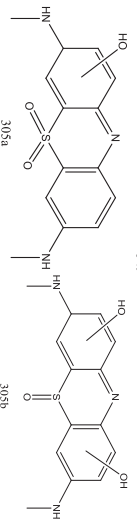
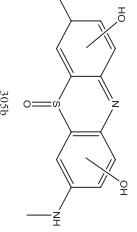
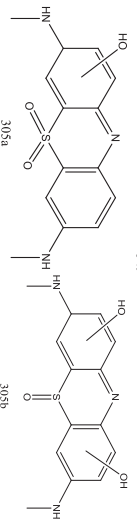
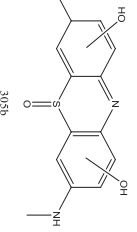
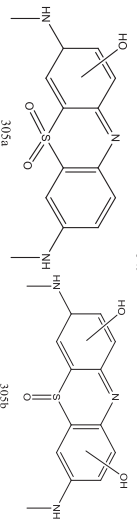
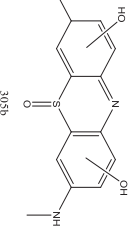
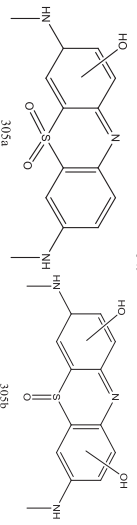
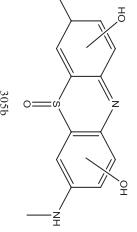
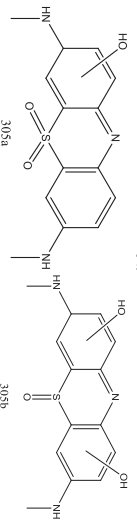
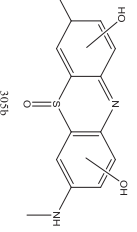
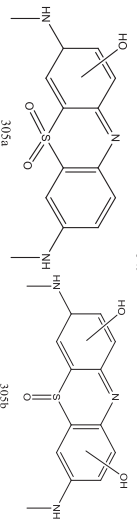
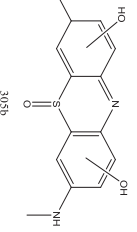
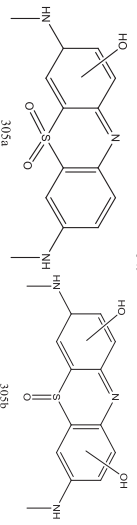
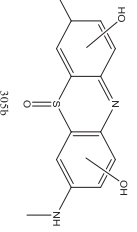
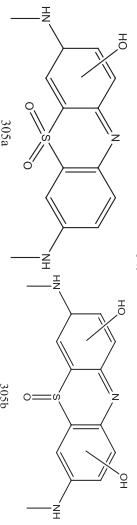
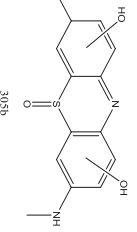
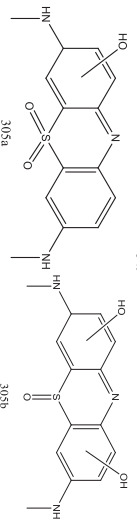
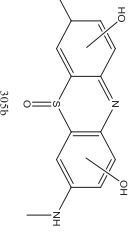
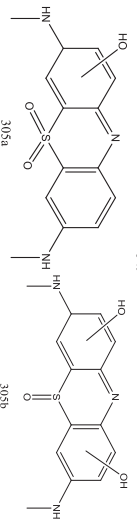
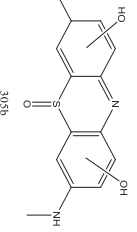
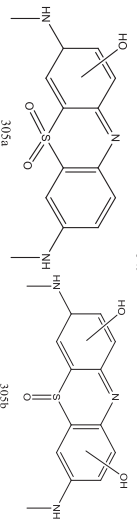
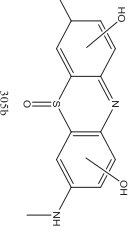
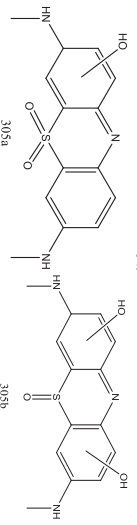
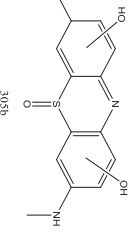
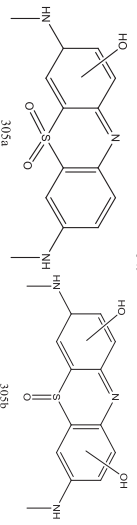
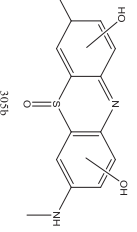
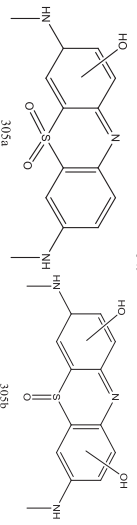
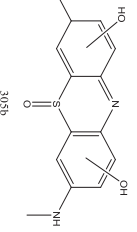
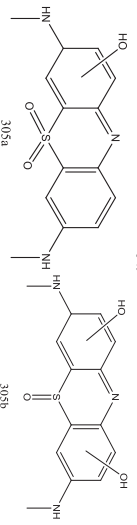
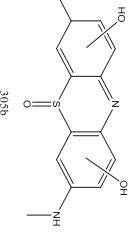
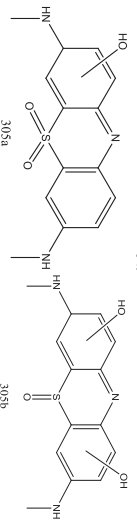
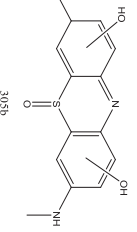
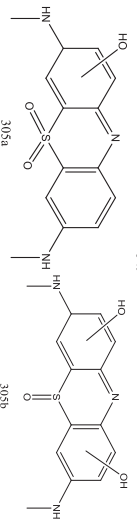
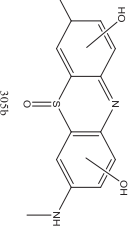
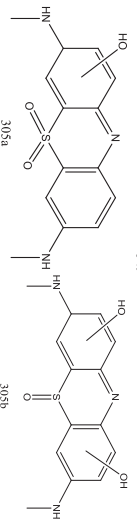
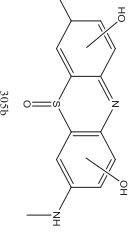
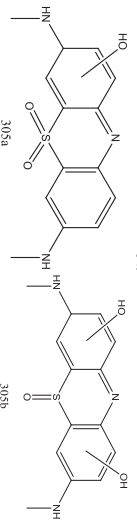
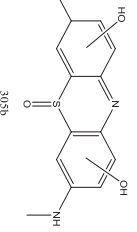
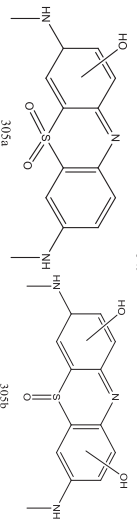
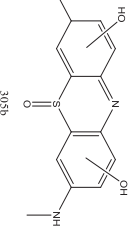
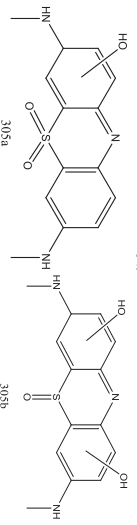
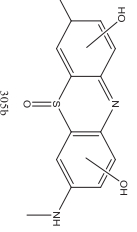
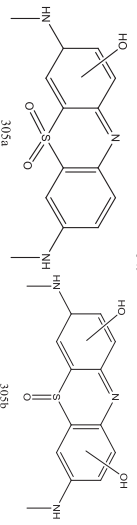
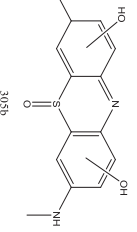
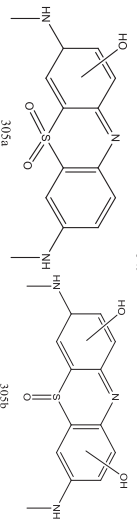
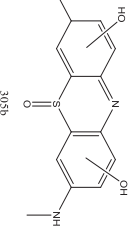
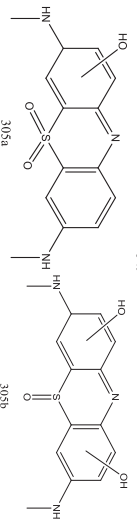
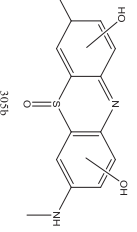
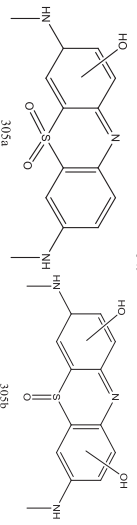
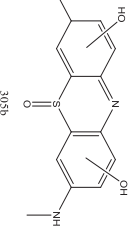
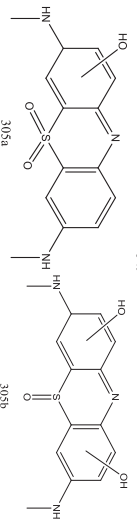
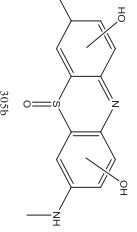
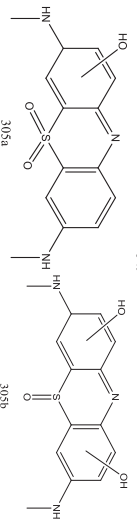
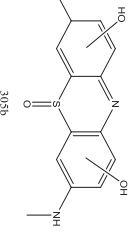
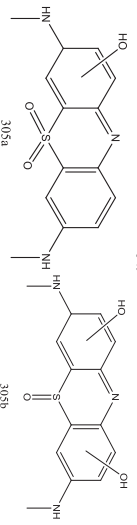
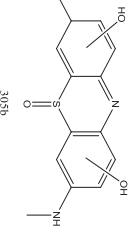
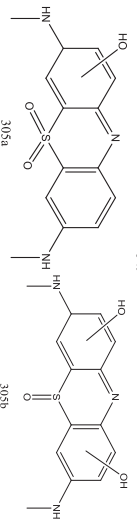
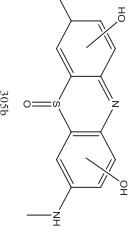
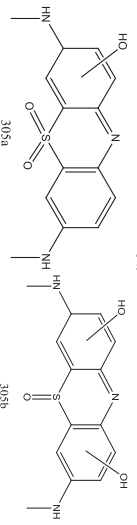
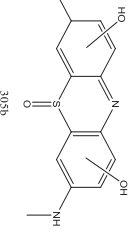
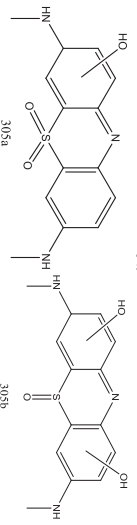
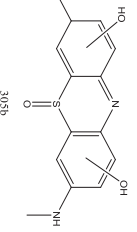
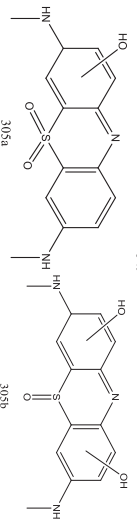
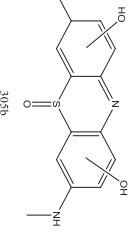
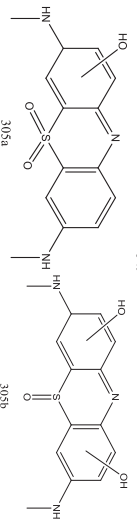
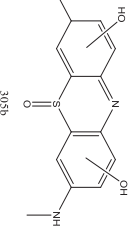
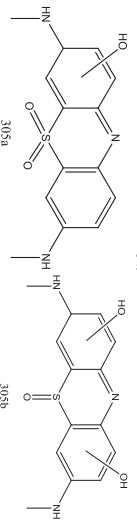
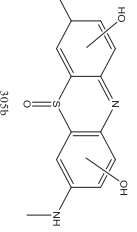
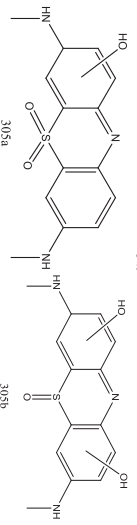
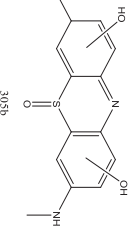
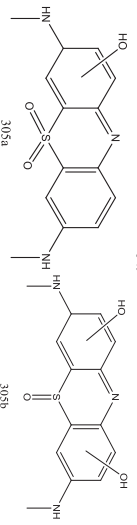
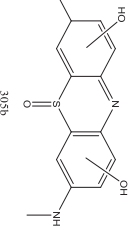
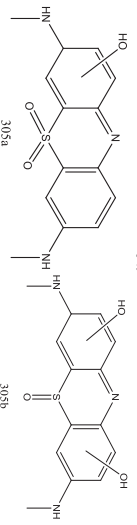
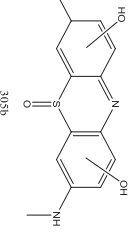
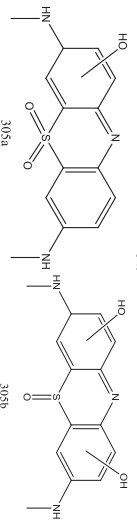
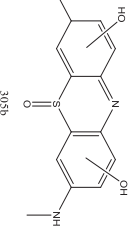
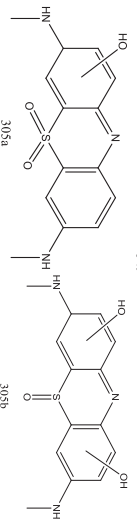
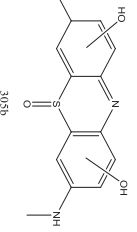
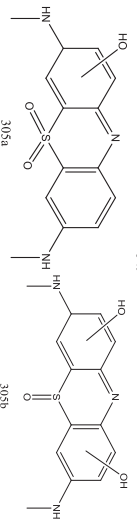
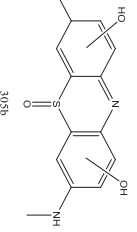
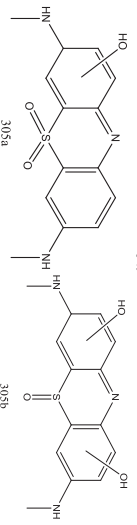
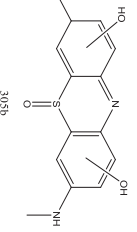
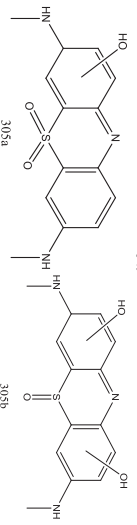
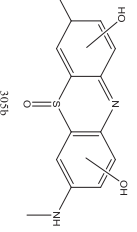
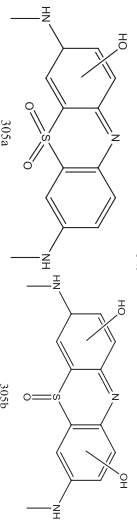
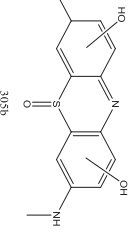
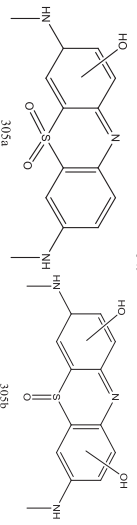
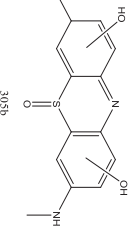
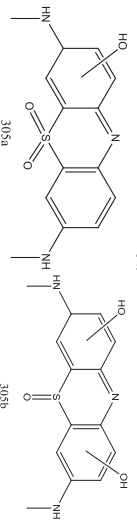
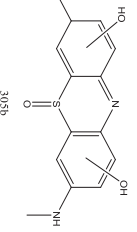
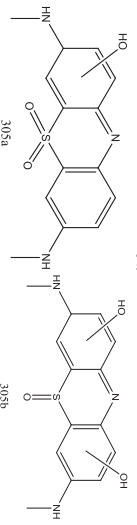
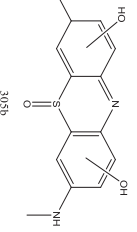
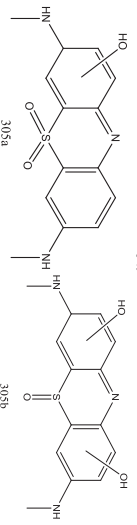
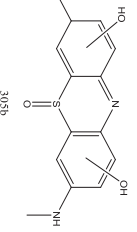
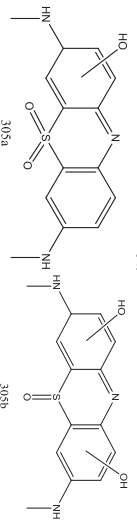
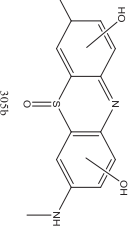
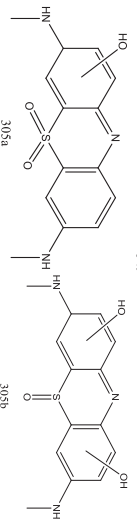
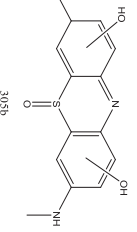
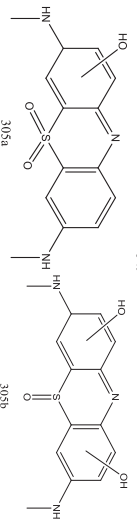
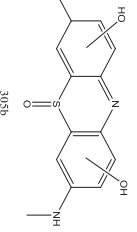
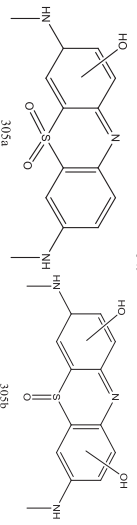
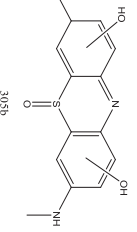
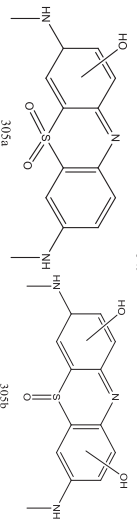
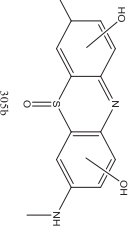
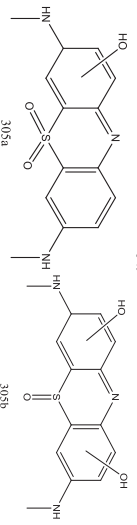
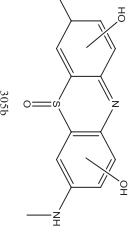
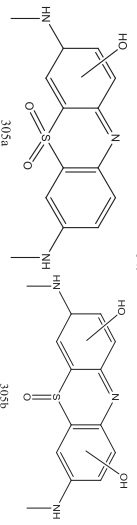
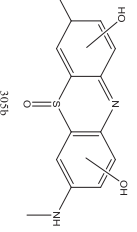
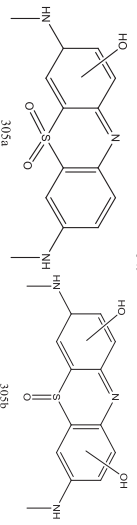
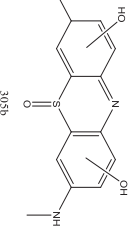
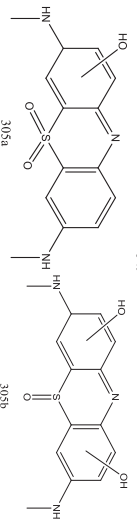
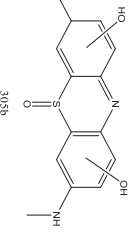
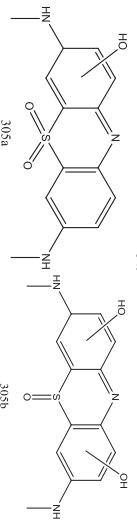
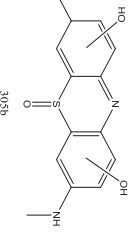
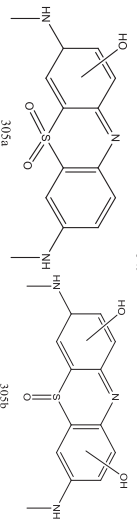
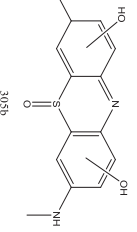
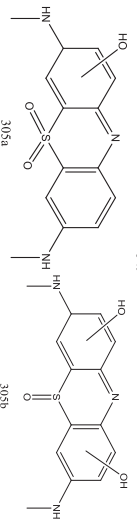
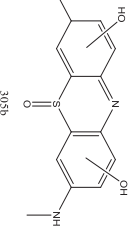
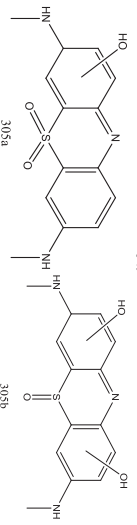
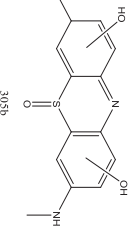
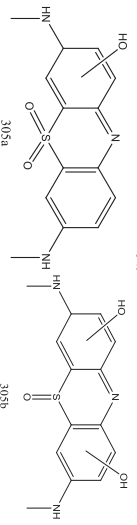
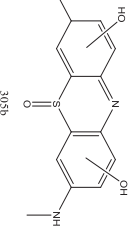
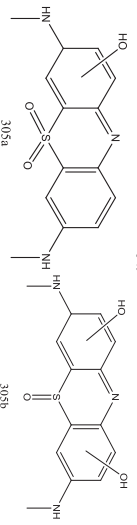
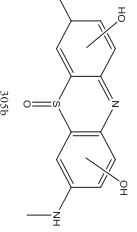
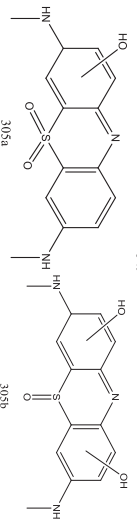
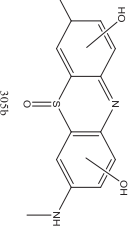
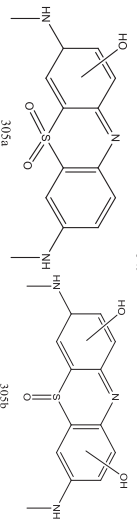
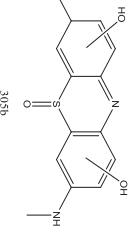
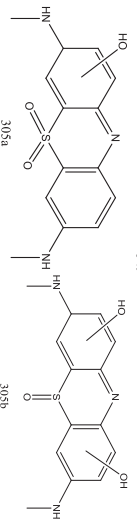
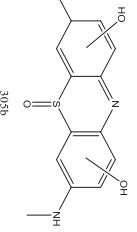
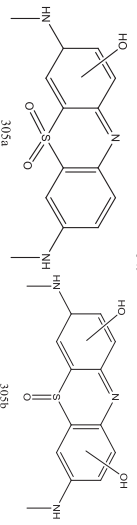
Les composés détectés en MS des échantillons de MB dégradés par photocatalyse en présence de WO₃-NP et WO₃-PS sont présentés respectivement dans le Tableau 6 et le Tableau 7.

Tableau 6 : Composés détectés en MS lors de la photocatalyse de MB en présence de WO₃-NP

t (min)	m/z	I (u.a.)	Molécules dans le cas de MB + WO ₃ -NP		
60	284	357231		229	2449
	298	1130		256	2570
	270	47778		393	372
	393	796		349	599
	349	1074		305	1044
	305	2501		217	861
	261	2729		180	109917
	217	1231		270	46123
120	284	103474		256	7242
	270	24923		229	2340
				393	758
				349	1203
				305	1445
				217	1519
				261	1549

Etude du mécanisme de dégradation de polluants par LC-MS

Tableau 7 : Composés détectés en MS lors de la photocatalyse de MB en présence de WO₃-PS

^t (min)	m/z	I (u.a.)	Molécules dans le cas de WO ₃ -PS
60	284	447729	
270	134904		
256	16816		
242	802		
314	908		
393	549		
349	606		
305	963		
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			

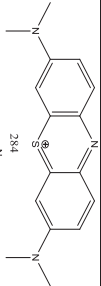
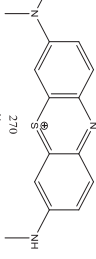
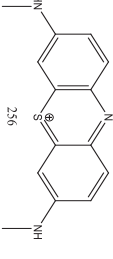
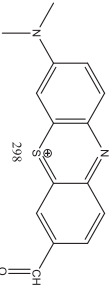
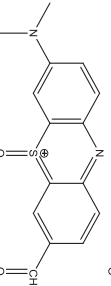
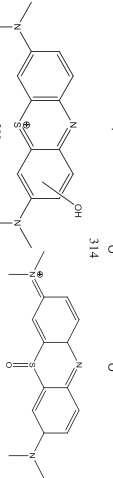
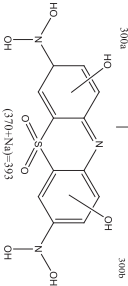
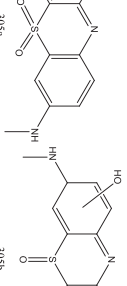
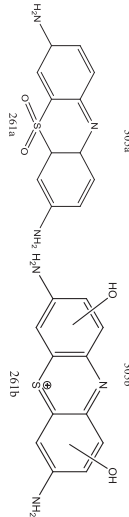
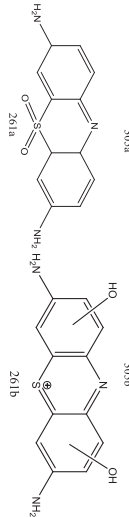
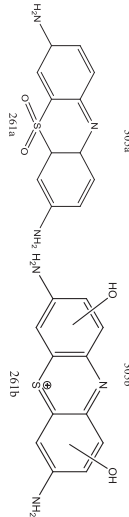
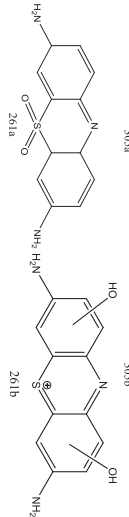
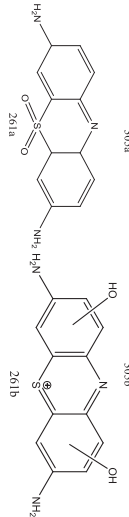
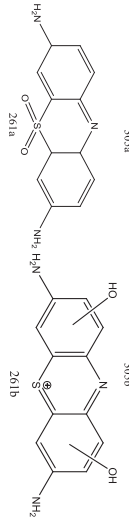
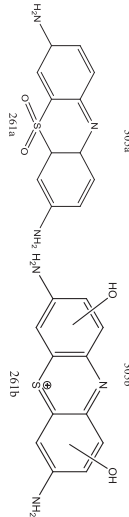
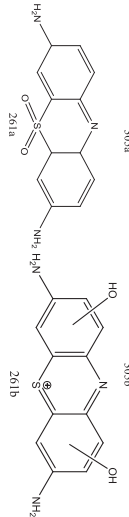
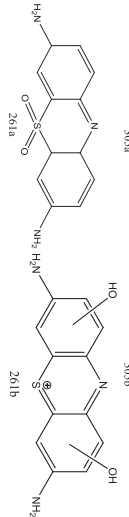
Dans les deux cas, de nouveaux composés apparaissent par rapport à la photolyse du polluant. Les composés détectés indiquent que WO_3 -NP et WO_3 -PS dégradent MB soit par oxydation directe de la molécule soit par oxydation des produits de déméthylation. Cependant, WO_3 -PS présente une meilleure avancée dans la décomposition de MB notamment dans l'oxydation directe de la molécule mère avec la présence des fragments à $m/z = 314$ et 192 qui sont obtenus par oxydation continue de $m/z = 298$. De plus, cela explique la forte différence de près de 80 % du taux de dégradation obtenue en fin de test entre les deux photocatalyseurs oxydes. Au cours des caractérisations, WO_3 -PS ne s'était montré supérieur à WO_3 -NP que sur ses propriétés électriques avec un temps de recombinaison de paires électron-trou supérieur à 900 min (contre seulement 80 min pour WO_3 -NP). Plus la durée de vie des paires électron-trou est longue, plus nombreuses seront les réactions redox en surface du photocatalyseur et plus nombreux les radicaux oxydants tels que les hydroxyles seront présents dans le milieu réactionnel. Ainsi, cela explique l'oxydation plus avancée dans le cas de WO_3 -PS.

❖ ***Cas de MB décomposé par photocatalyse avec les supports hybrides Au/ WO_3***

Les composés détectés en MS des échantillons de MB dégradés par photocatalyse en présence de Au/ WO_3 -NP et Au/ WO_3 -PS sont présentés respectivement dans le Tableau 8 et le Tableau 9.

Etude du mécanisme de dégradation de polluants par LC-MS

Tableau 8 : Composés détectés en MS lors de la photocatalyse de MB en présence de Au/WO₃-NP

t (min)	m/z	I (u.a.)	Molécules dans le cas de Au/WO ₃ -NP	120	284	20352
60	284	31163		270	284	44697
270	270	97643		256	261	40513
256	256	38613		242	261	10324
298	298	27821		300	314	1673
314	314	7633		349	314	760
300	300	1302		305	349	1286
393	393	477		305	393	1893
305	305	1070		393	393	831
261	261	984		242	314	1603
				314	314	1226
				349	349	944
				305	305	1226
				261	261	1762
				193	193	1735
				394	394	394
				319	319	308
				217	217	556

D'après ces résultats, il est possible d'apercevoir clairement l'amélioration de la dégradation de MB par les photocatalyseurs hybrides par rapport à leurs homologues nus.

Dans le cas de Au/WO₃-NP, le processus de décomposition de MB est globalement identique mais avec une oxydation plus avancée et plus rapide. Pour exemple, le composé $m/z = 229$ étant issu de la déméthylation totale suivie d'une oxydation est présent dès la première heure d'irradiation tandis qu'il faut attendre le double de ce temps pour le détecter dans le cas de WO₃-NP nu. Cette meilleure efficacité de dégradation s'explique principalement par un temps de vie des paires électron-trou 25 fois plus long lorsque des particules d'or sont supportées sur WO₃-NP.

Dans le cas de Au/WO₃-PS, la dégradation de la molécule mère est nettement plus rapide avec disparition totale de $m/z = 284$ au cours de la première heure d'irradiation ce qui se traduit par des produits de décomposition détectés beaucoup plus tôt par rapport aux autres photocatalyseurs. Dans ce cas, la quasi-totalité des produits d'oxydation sont visibles au bout de la première heure d'irradiation alors qu'il faut attendre la fin du test pour les détecter dans le cas de Au/WO₃-NP comme pour le composé à $m/z = 349$. La différence des propriétés électriques des oxydes WO₃ s'estompe après déposition de particules d'or en surface des oxydes des deux morphologies. Les propriétés électriques des deux hybrides sont similaires ce qui ne peut expliquer cette forte différence d'efficacité de décomposition de MB en faveur de Au/WO₃-PS. Une explication peut provenir de l'affinité avec l'eau qui a été déterminée grâce à des analyses de sorption d'eau et dont les constantes de Henry sont rappelées en Figure 14. Plus la constante de Henry est élevée et meilleure est l'activité du matériau catalytique en milieu aqueux. D'après les résultats en sorption, il apparaît clairement que le photocatalyseur Au/WO₃-PS a une très forte affinité avec les molécules d'eau comparé aux autres photocatalyseurs. Les radicaux oxydants permettant de décomposer le polluant par photocatalyse sont produits par des réactions redox avec H₂O en surface du photocatalyseur. Ainsi plus les molécules d'eau seront attirées par la surface du photocatalyseur et plus les radicaux seront rapidement formés ce qui peut expliquer une décomposition et oxydation si rapide dans le cas du système Au/WO₃-PS.

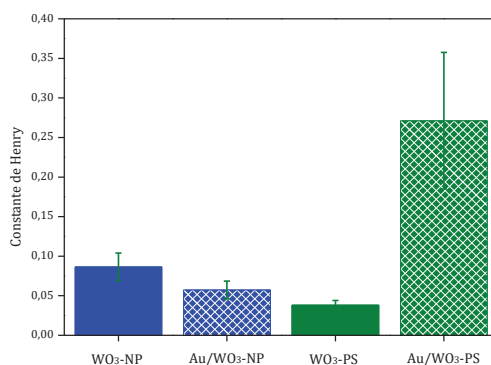


Figure 14 : Rappels des constantes de Henry des différents photocatalyseurs déterminées à partir de mesure de sorption d'eau

3.3 Conclusion de l'étude sur le MB

En conclusion, l'ajout d'analyse par LC-MS à notre technique habituelle de suivi du comportement d'une molécule polluante au cours d'un test photocatalytique nous donne des renseignements supplémentaires importants. Ils peuvent d'une part être révélateurs d'une fausse dégradation observée en spectroscopie UV-visible dans le cas d'un polluant de type colorant si ce dernier possède une autre forme (couple acidobasique ou redox) incolore. C'est pourquoi, afin de pouvoir qualifier un matériau de hautement efficace en photocatalyse pour le traitement de l'eau, il est primordial d'analyser les produits de décomposition par des techniques complémentaires, comme la chromatographie couplée à un spectromètre de masse. Les résultats obtenus par LC-MS peuvent également permettre de comprendre le mécanisme de décomposition du polluant au cours de l'irradiation et mettre en évidence différentes propriétés des photocatalyseurs qui impactent l'efficacité de dégradation.

De façon général, les mêmes conclusions peuvent être apportées au taux global de dégradation du MB qu'il soit défini par spectroscopie UV-visible ou par LC-MS. Les matériaux composés d'or sont nettement plus efficaces que leurs homologues oxydes nus avec des disparitions totales de la molécule mère MB après 180 min d'irradiation. Le photocatalyseur le plus efficace est Au/WO₃-PS avec une disparition totale de la molécule mère après seulement 60 min de test.

Les résultats MS montrent que WO₃-NP ne commence à décomposer MB en substituant (-CH₃) par (-H) qu'après 120 min d'irradiation et WO₃-PS permet de décomposer toutes les molécules de MB a minima en déméthylant un méthyle après 180 min de test. Au/WO₃-NP permet d'attaquer MB par deux voies de dégradation différentes : l'oxydation directe de la molécule mère ou la déméthylation et l'oxydation

des produits déméthylés. Au/WO₃-PS est le plus performant en termes de rapidité de déméthylation de MB avec disparition totale de la molécule mère dans la première heure d'irradiation. Ces résultats permettent également d'observer que les rapidités de dégradation sont liées à différentes voies de dégradation du MB. De manière générale, lorsque la dégradation de MB est rapide cela est liée à une oxydation directe de la molécule mère et non à l'oxydation des produits de déméthylation. En effet, la décomposition par déméthylation des fonctions amines nécessite de nombreux intermédiaires et il est plus difficile par cette voie d'ouvrir les cycles pour faciliter la minéralisation.

4 Etude no. 2 : Dégradation de la SMT

Après la synthèse, la caractérisation, les premiers tests en photocatalyse sur des molécules modèles et l'amélioration du suivi de la dégradation du polluant au cours de l'irradiation, nous avons souhaité étudier l'efficacité de nos photocatalyseurs hybrides sur la dégradation d'une molécule s'inscrivant dans le contexte environnemental actuel de la pollution des eaux.

Récemment, la résistance d'agents pathogènes aux antibiotiques est non seulement au cœur de la recherche clinique mais également de la recherche environnementale. Les antibiotiques sont des médicaments antimicrobiens qui tuent ou réduisent la croissance des bactéries et sont utilisés en grande quantité depuis plusieurs décennies. Du fait que les antibiotiques puissent contourner les procédés de traitement de l'eau actuels (station d'épuration), ils sont détectés dans les eaux de surface tels que les rivières. Les concentrations mesurées sont toutefois très faibles et diluées de plus d'un million de fois par rapport à celles observées dans les sujets cliniques (Danner et al., 2019). Cependant, des études récentes ont montré que même à très faible concentration, les molécules antibiotiques sont fortement susceptibles d'impacter la composante microbienne environnementale (Arias-Andres et al., 2018; Dantas et al., 2008). Contrairement aux autres polluants chimiques, les bactéries et leurs gènes sont capables de se répandre dans l'environnement et de transférer leur résistance à des agents pathogènes humains (Bengtsson-Palme et al., 2018; Berendonk et al., 2015). Afin de limiter cet effet secondaire des produits antibiotiques néfaste aussi bien pour l'environnement que pour la santé humaine, il est important que la communauté scientifique considère la surutilisation de ce type de médicaments, de ralentir la mise sur le marché de nouvelles molécules et de

chercher des techniques pour améliorer les systèmes de traitement de l'eau (Piddock, 2012). C'est dans ce contexte que nous avons souhaité étudier la capacité de nos photocatalyseurs hybrides à dégrader une molécule antibiotique sous rayonnement solaire. L'une des principales familles soulevant une attention particulière est celle des antibiotiques sulfamidés car elle a été dosée en forte concentration ($19 \mu\text{g.L}^{-1}$) en Asie Pacifique (Managaki et al., 2007) et avoisinant les $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ en Europe (Díaz-Cruz et al., 2008; Ginebreda et al., 2010). Parmi ces antibiotiques sulfamidés se trouve la sulfaméthazine (SMT) que nous avons sélectionnée comme molécule polluante à dégrader.

Après observation de la capacité d'adsorption de la molécule polluante en surface des photocatalyseurs par spectroscopie UV-visible, les résultats de l'efficacité de dégradation des deux photocatalyseurs seront présentés. Dans un premier temps, nous comparerons les taux de dégradation obtenus avec les deux photocatalyseurs hybrides après 180 min d'irradiation. Puis, dans un second temps, nous observerons la stabilité et capacité de réutilisation de nos photocatalyseurs. Enfin, l'étude des espèces majoritaires (tests de piégeage) intervenant dans la dégradation de la SMT et les produits de décomposition détectés par MS nous permettront de proposer un mécanisme de dégradation du polluant.

4.1 Adsorption de la molécule SMT sur les photocatalyseurs

L'adsorption de la SMT en surface des photocatalyseurs a été observée par spectroscopie UV-visible. Comme le montre les spectres présentés en Figure 15, aucune variation du maximum d'absorbance à $\lambda = 262 \text{ nm}$ n'est observée entre la solution mère et les solutions après mise en suspension des photocatalyseurs dans la solution polluante. Cela signifie que la SMT n'est pas adsorbée. Les résultats de l'évolution de la concentration de SMT au cours des tests qui sont présentés ci-après seront donc liés uniquement au procédé de photocatalyse.

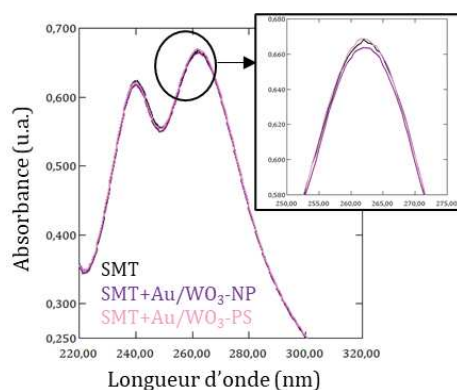


Figure 15 : Spectres de la SMT centrés sur 262 nm avant et après mise en contact avec les photocatalyseurs

4.2 Résultats de la dégradation de SMT

L'évolution de la concentration de la sulfaméthazine a été déterminée dans un premier temps par spectroscopie UV-visible. Ces résultats ont permis de sélectionner les temps importants à analyser en LC-MS. Le tableau suivant résume les temps de prélèvement analysés en spectroscopie et/ou en chromatographie. Pour les analyses en LC-MS, tous les prélèvements ont été analysés avec le mode d'ionisation APCI- pour quantifier la SMT ; les prélèvements surlignés en orange ont également été analysés avec les modes d'ionisation ESI+/- pour détecter les fragments de décomposition.

Tableau 10: Résumé des échantillons analysés en spectroscopie UV-visible et en LC-MS

		Temps de prélèvement des échantillons analysés														
		Sol. mère	0	10	20	30	40	50	60	90	120	150	180	IPA	EDTA	BQ
SMT	UV	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
	UPLC	X														
SMT + Au/WO₃-NP	UV	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	UPLC	X	X		X				X	X	X	X	X	X	X	X
SMT + Au/WO₃-PS	UV	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	UPLC	X	X	X		X			X	X			X	X	X	X

4.2.1 Dégradation de la SMT par photolyse

D'après l'évolution de l'absorbance à 262 nm des prélèvements réalisés au cours du test de photolyse (*i.e.* sans photocatalyseur) (cf. Figure 16) aucune variation significative de l'absorbance n'est observée pendant toute la durée de l'irradiation. De ce fait, il apparaît que la SMT ne se dégrade pas seule sous irradiation solaire artificielle.

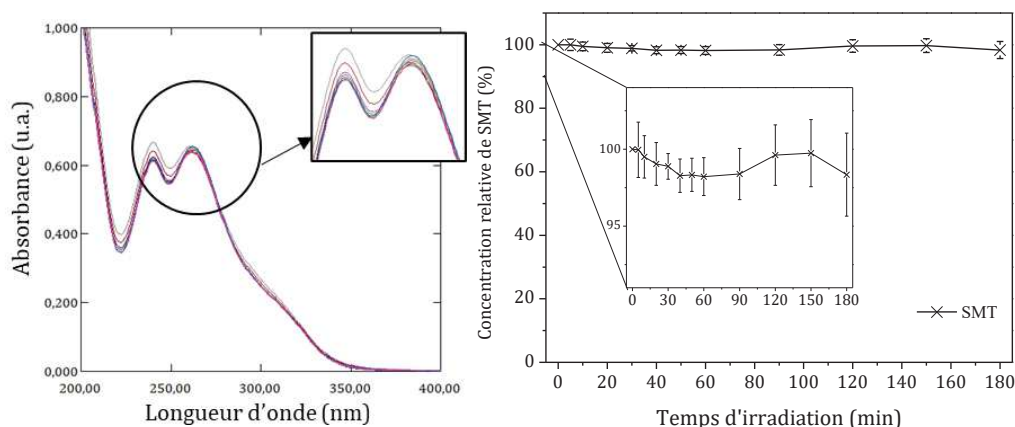


Figure 16 : (a) Evolution des spectres UV-visible de la solution de SMT au cours de la photolyse en fonction du temps d'irradiation ; (b) Evolution de la concentration de SMT en fonction du temps d'irradiation

4.2.2 Dégradation de la SMT en présence des photocatalyseurs

L'évolution de la concentration de SMT au cours du temps d'irradiation a été observée par spectroscopie UV-visible en considérant l'absorbance à 262 nm et par LC-MS en considérant l'aire du pic chromatographique du composé $m/z = 279$. Les résultats sont présentés en Figure 17 et montrent une différence significative entre les deux techniques.

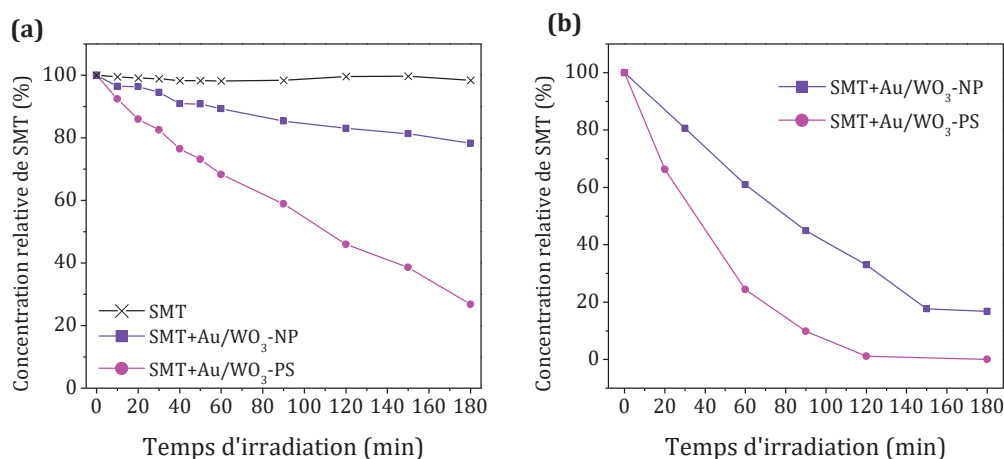


Figure 17 : Evolution de la concentration de SMT observée par (a) spectroscopie UV-visible et (b) LC-MS

En observant les spectres utilisés pour le suivi de la dégradation par spectroscopie UV-visible (cf. Figure 18), il apparaît que pour les temps d'irradiation les plus longs, la bande à 262 nm n'est plus exploitable et ne permet pas une quantification de la concentration de la SMT restant en solution. Cela ne permet pas une analyse quantitative de la concentration de SMT au cours des tests photocatalytiques, c'est pourquoi les

résultats obtenus ne seront commentés qu'en considérant les données issues des techniques chromatographiques.

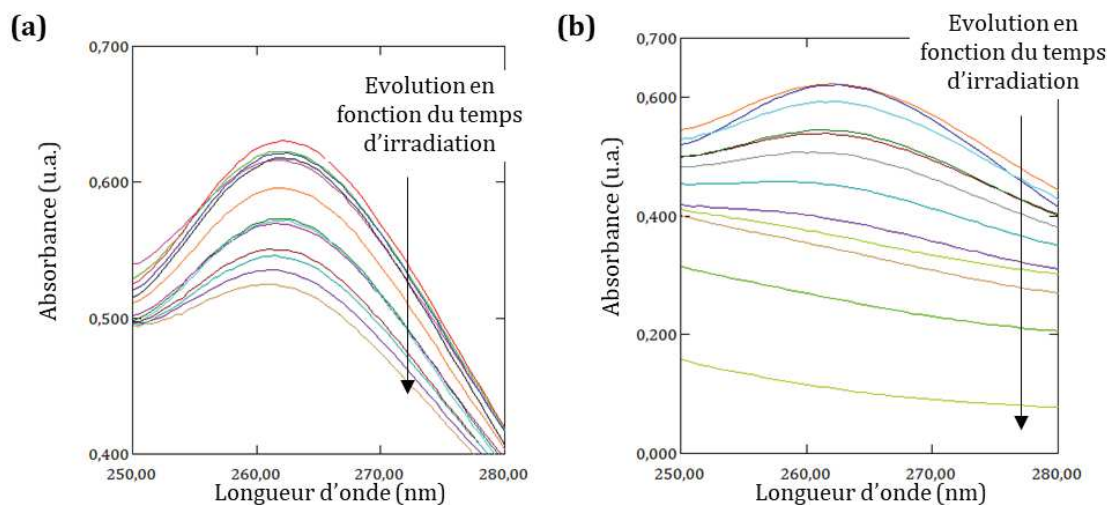


Figure 18 : Spectres des prélèvements de SMT au cours du test photocatalytique avec (a) Au/WO₃-NP et (b) Au/WO₃-PS

D'après les résultats de dégradation suivi par LC-MS présentés en Figure 17b, on remarque que tout comme dans le cas de la dégradation de MB (cf. chap. 5), le photocatalyseur Au/WO₃-PS est plus efficace, avec la totalité de la molécule mère SMT dégradée en 120 min tandis que Au/WO₃-NP dégrade au maximum 80 % en 180 min d'irradiation. Comme dans l'étude sur le bleu de méthylène présentée en première partie, l'affinité avec les molécules d'eau pour Au/WO₃-PS est responsable de sa haute efficacité photocatalytique. Pour rappel, d'après les résultats de sorption d'eau et la détermination de la constante de Henry des photocatalyseurs hybrides, Au/WO₃-PS avait montré une affinité très élevée avec les molécules d'eau (cf. chap. 4). L'interaction entre H₂O et les charges photogénérées en surface du photocatalyseur est primordiale dans la création des espèces oxydantes. Ainsi, Au/WO₃-PS formerait plus rapidement et en plus grande quantité les espèces responsables de la décomposition de SMT ce qui se traduit par une meilleure efficacité photocatalytique.

Le Tableau 11 permet de situer l'efficacité de nos photocatalyseurs sur la dégradation de la SMT par rapport à d'autres résultats de la littérature obtenus dans des conditions similaires, c'est-à-dire sous rayonnement solaire artificiel et sans modification de pH.

Tableau 11 : Résultats de la dégradation de la SMT par nos photocatalyseurs Au/WO₃ et d'autres matériaux de la littérature sous lumière visible et sans modification de pH

Photocatalyseur	C _{SMT} initiale (mg.L ⁻¹)	Dégradation après 60 min d'irradiation	Taux dégradé et temps max d'irradiation étudié	Référence
Au/WO ₃ -NP	10	40 %	82 % - 180 min	-
Au/WO ₃ -PS		80 %	100 % - 180 min	
PAA/g-C ₃ N ₄ Fe ⁰	10	62 %	80 % - 200 min	(Kong et al., 2021)
Bi-Ti/PAC	20	55 %	80 % - 300 min	(Wang et al., 2019)
CNT/LaVO ₄	30	50 %	100 % - 180 min	(Samy et al., 2020)
g-C ₃ N ₄	10	22 %	85 % - 24 h	(Yang et al., 2017)

Parmi les catalyseurs étudiés dans le cadre de ce travail, les hybrides Au/WO₃-PS et Au/WO₃-NP s'avèrent prometteurs compte tenu des performances de dégradation obtenues (décomposition de 80 à 100% de la SMT en une période de 120 à 180 min d'irradiation). Au regard des données de la littérature, peu de catalyseurs semblent aussi efficaces. Parmi les résultats publiés et obtenus dans des conditions proches des nôtres, seul le photocatalyseur CNT/LaVO₄ présente une dégradation totale de SMT au cours de 180 min d'irradiation. Cependant lorsque l'on observe sa capacité de dégradation au cours des 60 premières minutes, seulement 50 % du polluant est dégradé contre 80 % pour Au/WO₃-PS. Cela montre que notre photocatalyseur composé de nanoparticules d'or supportées sur des particules WO₃ pseudosphériques est plus performant.

4.2.3 Stabilité et capacité de réutilisation des photocatalyseurs

La stabilité et la recyclabilité des photocatalyseurs utilisés par les technologies de traitement de l'eau, sont des paramètres déterminants dans le cadre du développement durable. C'est dans ce contexte qu'une étude sur la capacité de réutilisation de nos photocatalyseurs a été envisagée. Pour cela, trois tests successifs de photocatalyse avec le même échantillon de photocatalyseur ont été réalisés. Entre chaque test, la poudre a été soigneusement lavée à l'eau puis à l'éthanol par centrifugation et séchée pendant une nuit à 60 °C. A chaque nouveau test, une solution fraîche de SMT est utilisée à une concentration de 10 mg.L⁻¹. Les résultats présentés en Figure 19 ont été obtenus par analyse des échantillons de prélèvement en spectroscopie UV-visible et sont donc à considérés de manière qualitative et comparative uniquement.

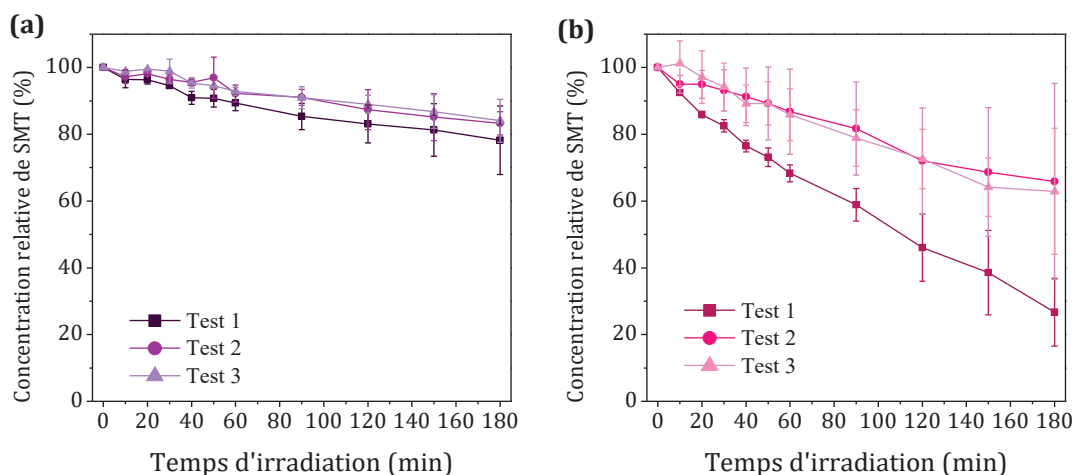


Figure 19 : Résultats des trois tests successifs obtenus par photocatalyse sur SMT avec (a) Au/WO₃-NP et (b) Au/WO₃-PS

Entre le premier test et le suivant, on remarque une chute du taux de dégradation de la SMT atteint après 180 min d'irradiation de seulement 6 % pour Au/WO₃-NP contre 40 % pour Au/WO₃-PS. Cela montre que le photocatalyseur Au/WO₃-NP est stable et conserve son efficacité photocatalytique lorsqu'il est réutilisé, ce qui n'est pas le cas de Au/WO₃-PS dont l'efficacité photocatalytique est fortement dégradée. En revanche, l'efficacité de dégradation reste inchangée entre le second et le troisième test pour les deux photocatalyseurs. La perte d'efficacité de Au/WO₃-PS peut provenir d'une perte de AuNPs déposées sur WO₃-PS au cours des lavages par centrifugation. Pour le confirmer, il faudrait réaliser plusieurs tests pour recueillir suffisamment de matière afin de caractériser le photocatalyseur après le procédé de test photocatalytique et s'assurer de sa stabilité chimique.

4.3 Mécanisme de dégradation de la SMT

4.3.1 Tests de piégeage des espèces actives

Lors des tests de piégeage des espèces actives, plus le taux de dégradation est réduit lorsqu'une substance piège est ajoutée et plus l'espèce piégée joue un rôle important dans le mécanisme de dégradation. Ces tests sont identiques à ceux réalisés précédemment sur les molécules modèles RhB, MO et MB (cf. chapitre 4). Les résultats qui sont présentés ci-dessous ont été obtenus par quantification de la molécule de sulfaméthazine par LC-MS après 180 min d'irradiation.

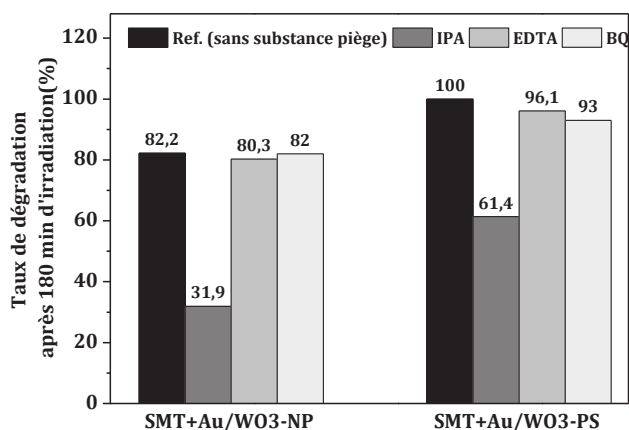


Figure 20 : Résultats des tests des espèces actives intervenant dans le procédé de photocatalyse de SMT en présence de Au/WO₃-NP ou Au/WO₃-PS. IPA piège HO•, EDTA piège h⁺ et BQ piège •O₂⁻

D'après les résultats présentés en Figure 20, on remarque que pour les deux photocatalyseurs, un écart important apparaît entre le test standard (sans solution piège) et le test en présence d'IPA. Cette différence du taux de dégradation qui atteint un écart de 50,3 % et 38,6 % pour respectivement Au/WO₃-NP et Au/WO₃-PS, signifie que les hydroxyles HO• jouent un rôle important dans le mécanisme de dégradation de la SMT. De plus, étant donné que les autres solutions pièges entraînent un très faible voire nul écart avec le test standard, HO• est donc l'espèce active majoritaire. Dans le cas de la photocatalyse par Au/WO₃-NP, seule l'espèce h⁺ intervient également dans la dégradation mais son rôle est très minoritaire car un écart de dégradation de seulement 2 % avec le test standard est obtenu ; l'espèce O₂⁻ est jugée comme inactive car l'ajout de BQ ne montre aucune influence sur la dégradation de SMT. Dans le cas de la photocatalyse par Au/WO₃-PS, les espèces h⁺ et O₂⁻ jouent un rôle très minoritaire car moins de 7 % d'écart est obtenu entre un test avec EDTA ou BQ et le test sans substance piège.

4.3.2 Résultats des fragments de décomposition de SMT détectés par MS

Pour la détection des fragments de décomposition de la sulfaméthazine, les deux modes d'ionisation ESI (positif et négatif) ont été utilisés. Seuls les spectres LC-MS obtenus par les modes d'ionisation négatifs sont représentés ci-dessous car c'est dans celui-ci que le maximum de fragments a été détecté (les spectres obtenus dans le mode positif sont mis en annexe 1). Les temps de prélèvements à analyser ont été sélectionnés en fonction de l'évolution de la SMT au cours du temps : pour Au/WO₃-NP, la dégradation étant linéaire, nous avons choisi d'analyser les prélèvements à 60, 120 et 180 min. Dans le cas de Au/WO₃-PS, la majeure partie de la dégradation se faisant pendant la première heure d'irradiation, nous avons choisi d'analyser les prélèvements à 20, 60 et 90 min.

D'après la Figure 21, on remarque clairement la diminution progressive de la SMT par la réduction de l'amplitude de son pic qui sort à un temps de rétention de 7,8 min. Cela entraîne également la visibilité des pics qui sortent à des temps de rétention plus faibles (principalement entre 0 et 5 min) et qui correspondent aux fragments de décomposition. Le Tableau 12 résume les composés détectés dans les différents échantillons.

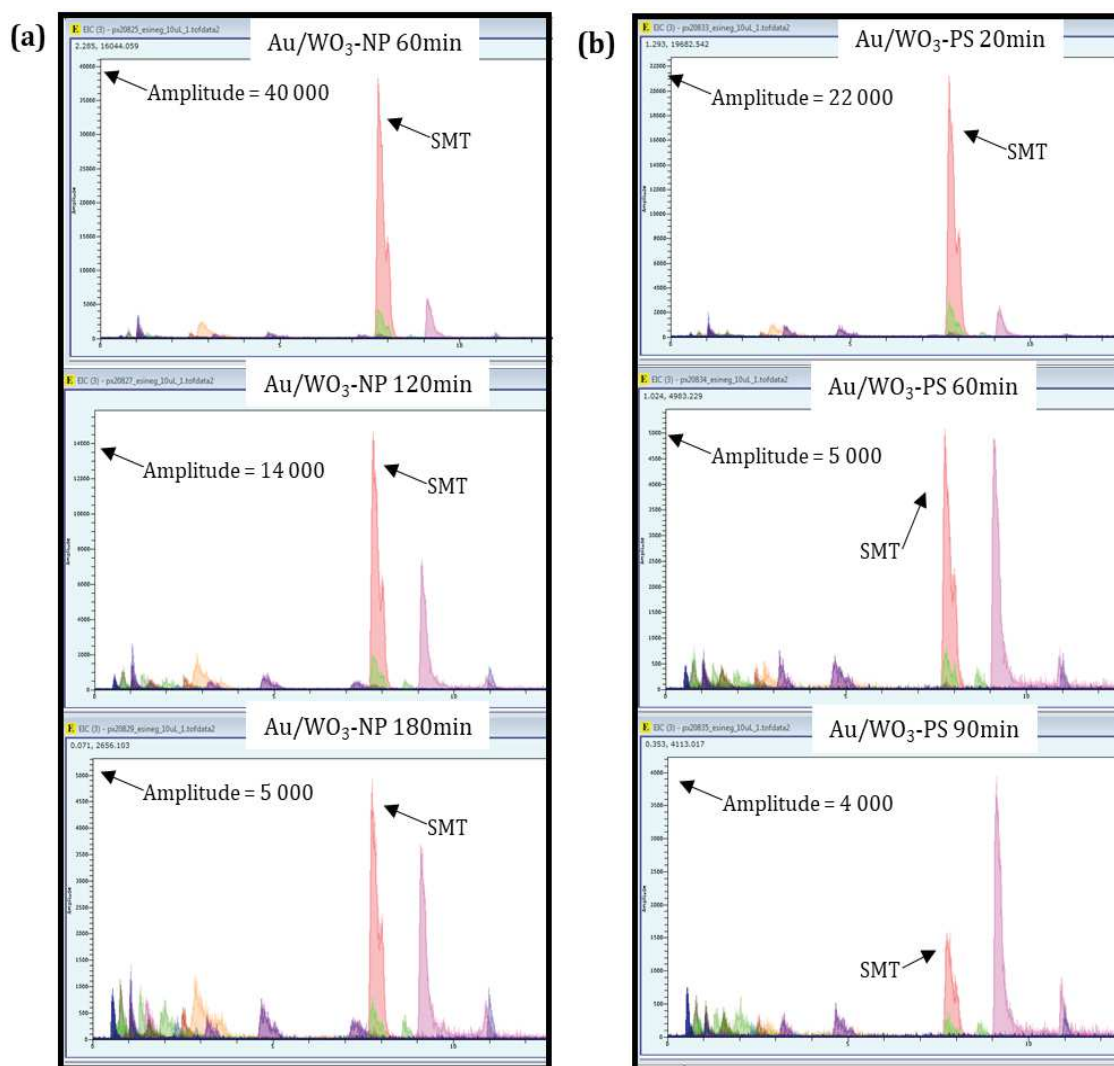
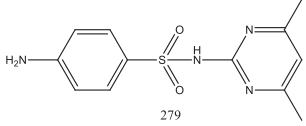
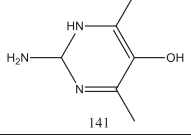
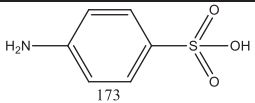
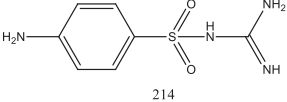
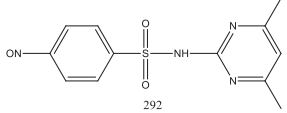
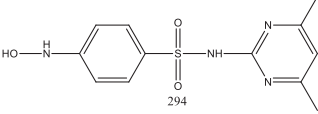
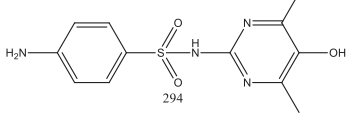
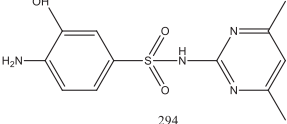
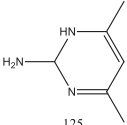
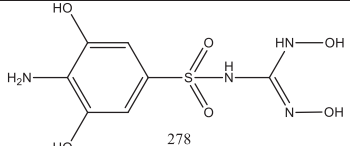


Figure 21 : Spectres LC-MS obtenus en mode d'ionisation ESI négatif pour les échantillons de dégradation de SMT par photocatalyse avec (a) Au/WO₃-NP et (b) Au/WO₃-PS

Globalement, les mêmes fragments ont été détectés dans le cas de la dégradation de la SMT avec les deux photocatalyseurs donnant lieu à un composé majoritaire identifié par $m/z = 125$. Cette espèce est un indicateur d'une décomposition de la SMT à un stade avancé. D'après la littérature, la suite de la décomposition après formation de ce composé résulte de la rupture des liaisons S-C, C-C, et N-C ce qui formerait des amines et de petites molécules acides jusqu'à la décomposition en produits minéraux tels que CO₂, H₂O et SO₄²⁻ (Kong et al., 2021; Samy et al., 2020).

Tableau 12 : Résumé des fragments de décomposition détectés par LC-MS. **X** = composé majoritaire

MW	Formule	Tr (min)	Au/WO ₃ -NP			Au/WO ₃ -PS		
			60 min	120 min	180 min	20 min	60 min	90 min
279			X	X	X	X	X	X
141		2,24		X	X			
173		2,32		X	X			
214		2,58	X	X	X	X	X	X
292		3,13	X	X	X	X	X	X
		3,30	X	X	X	X	X	X
294		4,68	X	X	X	X	X	X
			X	X	X	X	X	X
125		7,18	X	X	X	X	X	X
278		8,58	X	X	X	X	X	X

4.3.3 Proposition de mécanisme de dégradation

La dégradation de SMT par photocatalyse est complexe dû à plusieurs mécanismes de décomposition de la molécule mère et également à cause de la recombinaison entre les fragments filles (Fukahori and Fujiwara, 2015; Kong et al., 2021; Samy et al., 2020; Yang et al., 2017). Cette recombinaison entraîne la formation de nouvelles molécules sulfonamide à dégrader. Cette complexité explique la persistance de cette molécule

antibiotique dans le traitement de l'eau. La décomposition de la molécule mère ($m/z = 279$) peut être réalisée par 4 réactions : (I) rupture de la liaison S-C, (II) rupture de la liaison S-N, (III) rupture des liaisons N-C ou (IV) oxydation directe de la molécule mère soit sur la fonction amine (a), soit sur le cycle aromatique (b) soit sur le dernier carbone disponible sur le cycle azoté (c) (cf. Figure 22).

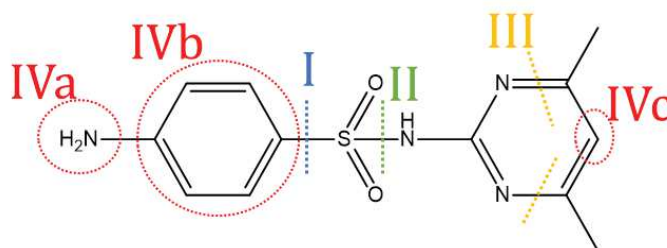


Figure 22 : illustration des 4 attaques possible de la molécule de SMT lors d'une dégradation par photocatalyse

Les fragments filles formés après rupture des liaisons peuvent être stabilisés soit par H⁺ ou HO[•]. Une proposition du mécanisme de décomposition de la SMT est présentée en Figure 23. Les composés retrouvés dans les spectres pour les tests avec Au/WO₃-NP et Au/WO₃-PS sont indexés du symbole carré « ■ » et du symbole rond « ● », respectivement.

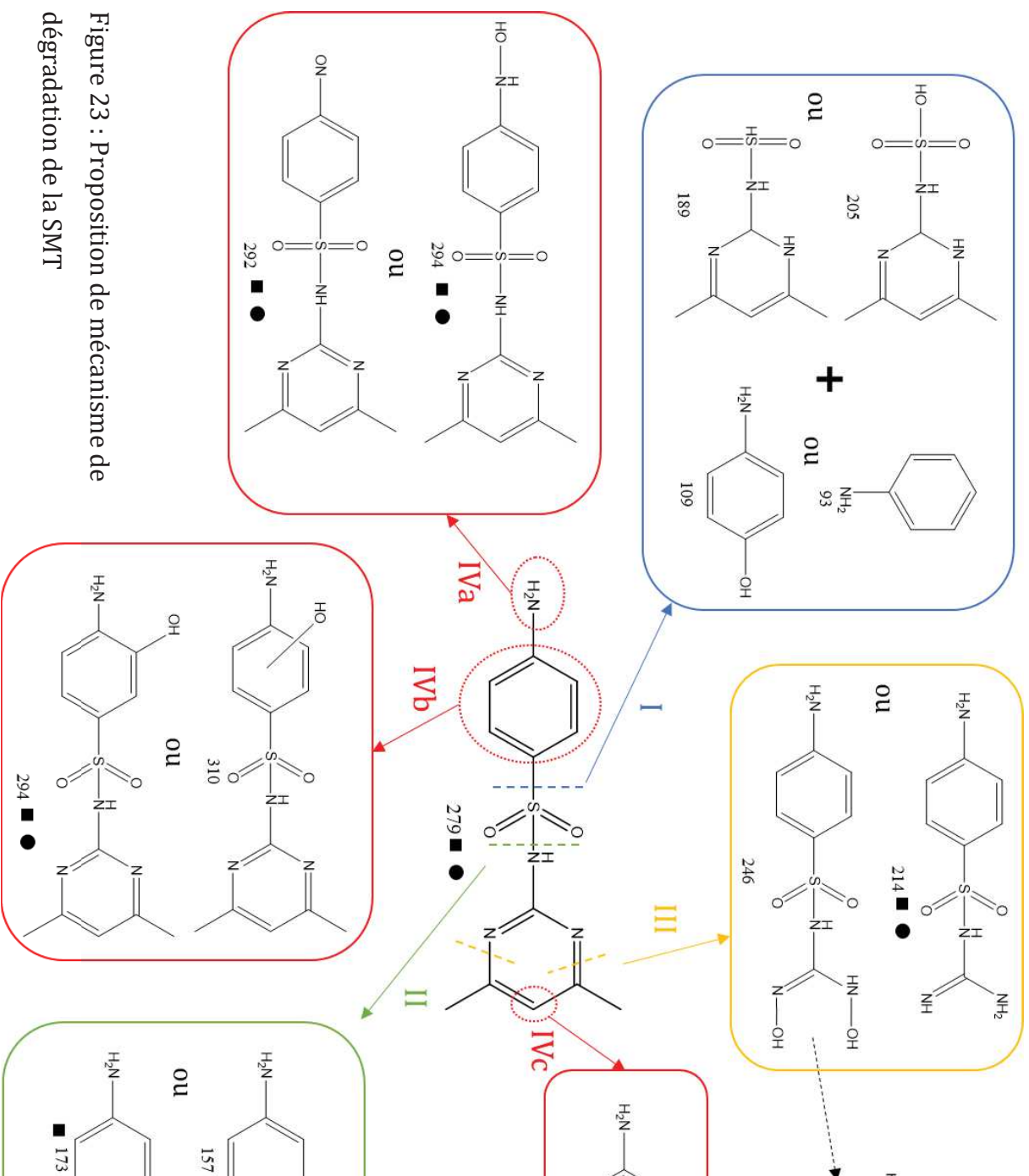


Figure 23 : Proposition de mécanisme de dégradation de la SMT

D'après les fragments détectés et les mécanismes proposés, sur nos photocatalyseurs, la dégradation de la sulfaméthazine semble se réaliser par les mécanismes II, III et IV. La présence majoritaire du fragment $m/z = 125$ dans quasiment tous les échantillons analysés indique que la décomposition se réalise principalement par rupture de la liaison N-C. La dégradation de la SMT emprunte le même mécanisme que ce soit en présence du photocatalyseur Au/WO₃-NP ou Au/WO₃-PS. La détection du fragment $m/z = 141$, qui correspond à l'oxydation du fragment $m/z = 125$, uniquement dans le cas de Au/WO₃-NP indique que l'oxydation des intermédiaires de dégradation est plus avancée avec ce photocatalyseur.

4.4 Conclusion de l'étude sur la SMT

L'étude de la dégradation de la SMT par LC-MS montre que peu importe le photocatalyseur Au/WO₃ utilisé, la décomposition passe principalement par l'oxydation des intermédiaires formés à la suite de la rupture des liaisons N-C de la molécule mère.

Le suivi de la concentration de la sulfaméthazine au cours de l'irradiation montre que le photocatalyseur Au/WO₃-PS est beaucoup plus efficace avec une dégradation totale en seulement 120 min tandis que Au/WO₃-NP ne dégrade que 82 % en 180 min. L'affinité de Au/WO₃-PS avec les molécules d'eau étant plus élevée que Au/WO₃-NP, cela permet de créer plus rapidement les espèces oxydantes. Les tests de piégeage des espèces actives ont montré que l'espèce oxydante prédominante dans le cas des deux photocatalyseurs est l'anion hydroxyle HO[•].

Les trois tests de photocatalyse successifs réalisés sur chaque photocatalyseur ont révélés que Au/WO₃-NP est très stable contrairement à Au/WO₃-PS où l'efficacité photocatalytique est fortement affaiblie après la première utilisation. Le photocatalyseur Au/WO₃-NP se montre donc plus favorable à une utilisation dans un contexte de développement durable bien que son efficacité de dégradation soit plus faible. Dans l'idéal, il faudrait améliorer les propriétés de surface de cet hybride pour augmenter son affinité avec les molécules d'eau et permettre une dégradation aussi efficace que Au/WO₃-PS tout en restant stable et réutilisable.

Conclusion du chapitre

Les analyses par LC-MS des prélèvements au cours de la photocatalyse ont permis de proposer des mécanismes de dégradation des molécules polluantes. Il apparaît que les systèmes hybrides sont nettement plus performants que les oxydes nus. Globalement, le même mécanisme de dégradation est observé pour les deux photocatalyseurs hybrides. Pour autant, Au/WO₃-PS s'est révélé beaucoup plus performant dans la dégradation de la molécule polluante initiale (*i.e.* molécule de MB et SMT). Grâce à une affinité pour l'eau bien plus élevée que Au/WO₃-NP, les réactions rédox en surface du photocatalyseur sont favorisées ce qui permet de créer plus rapidement les radicaux hydroxyles, principale espèce oxydante responsable des dégradations. Néanmoins, les tests de réutilisation des photocatalyseurs ont montré que Au/WO₃-NP était beaucoup plus stable avec une efficacité de dégradation peu modifiée après trois tests successifs. Par ces résultats, il est donc difficile de désigner un photocatalyseur hybride meilleur qu'un autre. Dans un idéal, il serait intéressant d'améliorer les propriétés de surface de Au/WO₃-NP pour augmenter sa vitesse de production de radicaux oxydants tout en conservant sa capacité de réutilisation.

De plus, la haute efficacité de dégradation de Au/WO₃ sur SMT montre que notre système est capable de dégrader un polluant organique réel. Les composés détectés au cours de l'irradiation indiquent que la décomposition est engagée jusqu'à production de petites molécules cycliques. Cependant, il est difficile de définir si la minéralisation a débuté car les fragments carbonés sont au-delà de la limite de détection de la LC-MS. L'une des perspectives d'amélioration du suivi de dégradation sera de quantifier le carbone organique formé par analyse TOC.

Références

- Adachi, K., Mita, T., Yamate, T., Yamazaki, S., Takechi, H., Watarai, H., 2010. Controllable Adsorption and Ideal H-Aggregation Behaviors of Phenothiazine Dyes on the Tungsten Oxide Nanocolloid Surface. *Langmuir* 26, 117–125. <https://doi.org/10.1021/la902174s>
- Arias-Andres, M., Klümper, U., Rojas-Jimenez, K., Grossart, H.-P., 2018. Microplastic pollution increases gene exchange in aquatic ecosystems. *Environmental Pollution* 237, 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.058>
- Bengtsson-Palme, J., Kristiansson, E., Larsson, D.G.J., 2018. Environmental factors influencing the development and spread of antibiotic resistance. *FEMS Microbiology Reviews* 42. <https://doi.org/10.1093/femsre/fux053>
- Berendonk, T.U., Manaia, C.M., Merlin, C., Fatta-Kassinos, D., Cytryn, E., Walsh, F., Bürgmann, H., Sørum, H., Norström, M., Pons, M.-N., Kreuzinger, N., Huovinen, P., Stefani, S., Schwartz, T., Kisand, V., Baquero, F., Martinez, J.L., 2015. Tackling antibiotic resistance: the environmental framework. *Nat Rev Microbiol* 13, 310–317. <https://doi.org/10.1038/nrmicro3439>
- Cohen, M., Ferroudj, N., Combes, A., Pichon, V., Abramson, S., 2019. Tracking the degradation pathway of three model aqueous pollutants in a heterogeneous Fenton process. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 102987. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102987>
- Danner, M.-C., Robertson, A., Behrends, V., Reiss, J., 2019. Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects. *Science of The Total Environment* 664, 793–804. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.406>
- Dantas, G., Sommer, M.O.A., Oluwasegun, R.D., Church, G.M., 2008. Bacteria Subsisting on Antibiotics. *Science* 320, 100–103. <https://doi.org/10.1126/science.1155157>
- DePuccio, D.P., Botella, P., O'Rourke, B., Landry, C.C., 2015. Degradation of Methylene Blue Using Porous WO₃, SiO₂-WO₃, and Their Au-Loaded Analogs: Adsorption and Photocatalytic Studies. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 1987–1996. <https://doi.org/10.1021/am507806a>
- Díaz-Cruz, M.S., García-Galán, M.J., Barceló, D., 2008. Highly sensitive simultaneous determination of sulfonamide antibiotics and one metabolite in environmental waters by liquid chromatography–quadrupole linear ion trap–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1193, 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.03.029>
- Ginebreda, A., Muñoz, I., de Alda, M.L., Brix, R., López-Doval, J., Barceló, D., 2010. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environment International* 36, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.10.003>
- Guo, X., Wang, D., 2019. Photo-Fenton degradation of methylene blue by synergistic action of oxalic acid and hydrogen peroxide with NiFe₂O₄ hollow nanospheres catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 102814. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102814>
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J.-M., 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 31, 145–157. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9)
- Kong, W., Yue, Q., Gao, Y., Li, Q., Xu, X., Kong, Y., Gao, B., 2021. Enhanced photodegradation of sulfadimidine via PAA/g-C₃N₄-Fe₀ polymeric catalysts under visible light.

- Chemical Engineering Journal 413, 127456.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127456>
- Managaki, S., Murata, A., Takada, H., Tuyen, B.C., Chiem, N.H., 2007. Distribution of Macrolides, Sulfonamides, and Trimethoprim in Tropical Waters: Ubiquitous Occurrence of Veterinary Antibiotics in the Mekong Delta. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8004–8010. <https://doi.org/10.1021/es0709021>
- Matsunami, D., Yamanaka, K., Mizoguchi, T., Kojima, K., 2019. Comparison of photodegradation of methylene blue using various TiO₂ films and WO₃ powders under ultraviolet and visible-light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 369, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.020>
- Nguyen, T.B., Doong, R., Huang, C.P., Chen, C.-W., Dong, C.-D., 2019. Activation of persulfate by CoO nanoparticles loaded on 3D mesoporous carbon nitride (CoO@meso-CN) for the degradation of methylene blue (MB). *Science of The Total Environment* 675, 531–541. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.230>
- Piddock, L.J., 2012. The crisis of no new antibiotics—what is the way forward? *The Lancet Infectious Diseases* 12, 249–253. [https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(11\)70316-4](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(11)70316-4)
- Samy, M., Ibrahim, M.G., Gar Alalm, M., Fujii, M., 2020. Effective photocatalytic degradation of sulfamethazine by CNTs/LaVO₄ in suspension and dip coating modes. *Separation and Purification Technology* 235, 116138. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116138>
- Su, S., Liu, Y., Liu, X., Jin, W., Zhao, Y., 2019. Transformation pathway and degradation mechanism of methylene blue through β -FeOOH@GO catalyzed photo-Fenton-like system. *Chemosphere* 218, 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.098>
- Wang, N., Li, X., Yang, Y., Guo, T., Zhuang, X., Ji, S., Zhang, T., Shang, Y., Zhou, Z., 2019. Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethazine by Bi-doped TiO₂ nanocomposites supported by powdered activated carbon under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology* 211, 673–683. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.040>
- Wolski, L., Walkowiak, A., Ziolk, M., 2019. Formation of reactive oxygen species upon interaction of Au/ZnO with H₂O₂ and their activity in methylene blue degradation. *Catalysis Today, SI: 8WCOC* 333, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.004>
- Yang, B., Mao, X., Pi, L., Wu, Y., Ding, H., Zhang, W., 2017. Effect of pH on the adsorption and photocatalytic degradation of sulfadiazine in Vis/g-C₃N₄ progress. *Environ Sci Pollut Res* 24, 8658–8670. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8448-0>
- Zhai, S., Li, M., Wang, D., Zhang, L., Yang, Y., Fu, S., 2019. In situ loading metal oxide particles on bio-chars: Reusable materials for efficient removal of methylene blue from wastewater. *Journal of Cleaner Production* 220, 460–474. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.152>

Conclusion générale

Les travaux de cette thèse ont permis d'améliorer l'efficacité photocatalytique d'un matériau semiconducteur d'oxyde de tungstène grâce à la formation d'une hétérojonction entre l'oxyde et des nanoparticules d'or déposées en surface. Deux morphologies de particules WO_3 ont été caractérisées à travers de nombreuses techniques. Ces caractérisations ont tout d'abord été réalisées sur les oxydes nus, puis sur les oxydes couplés aux nanoparticules d'or. L'efficacité photocatalytique a ensuite été déterminée pour chacun des matériaux synthétisés, dans un premier temps sur des polluants modèles puis sur un polluant s'inscrivant dans le contexte de pollution actuel. De plus, le protocole de suivi de la dégradation des polluants a été optimisé en suivant la décomposition des molécules mères par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse.

Grâce à une investigation poussée sur la morphologie, la structure et la microstructure des oxydes WO_3 , il a été montré que les deux techniques de synthèse utilisées permettaient d'obtenir des particules monocristallines dans un cas isotropes de forme pseudosphérique (WO_3 -PS) et dans l'autre cas anisotropes de forme nanoplaquette (WO_3 -NP). Le traitement thermique appliqué après synthèse pour les deux matériaux amène à une cristallisation en phase orthorhombique. La composition chimique des oxydes a été confirmée par XPS où seuls les atomes W et O ont été détectés, indiquant une bonne pureté de nos matériaux. Les mesures de gap ont révélées des valeurs proches entre les deux matériaux avec 2,54 eV pour WO_3 -NP et 2,49 eV pour WO_3 -PS. Les longueurs d'ondes associées à ces énergies sont supérieures à 400 nm ce qui rend possible la photoexcitation des particules sous rayonnement visible. Autre que de par leur morphologie les deux matériaux se distinguent l'un par rapport à l'autre par leur surface spécifique qui est quasiment 2 fois plus élevée pour WO_3 -NP, et également par leur temps de recombinaison des porteurs de charges où, dans ce cas, ce sont les particules WO_3 -PS qui se montrent nettement plus satisfaisante avec un retour à l'équilibre après irradiation s'effectuant en plus de 900 min contre seulement 80 min pour WO_3 -NP. Les deux matériaux ont donc chacun montrés des avantages par rapport à l'autre pour une bonne efficacité photocatalytique. Pour le vérifier, ils ont été testés en photocatalyse sous rayonnement solaire artificiel sur un polluant modèle : le bleu de méthylène (MB). Ces premiers tests ont également permis de définir les paramètres optimaux de dégradation tels que le ratio polluant/photocatalyseur et le temps d'équilibre de sorption après dispersion de WO_3 dans la solution polluante. Les résultats ont montrés qu'une heure d'agitation de la suspension avant début d'irradiation était

nécessaire pour atteindre cet équilibre et que le ratio masse de photocatalyseur vs. volume de solution traité de (1:2) amenait à une meilleure dégradation de MB. Dans ces conditions, c'est le photocatalyseur $\text{WO}_3\text{-PS}$ qui s'est révélé le plus efficace avec 100 % de MB initial dégradé en seulement 180 min alors que $\text{WO}_3\text{-NP}$ atteint moins de 70 %. Les propriétés électriques de $\text{WO}_3\text{-PS}$ lui permettent de générer en plus grande quantité des radicaux oxydants et donc de dégrader le polluant plus rapidement. Par ailleurs, il a été montré, grâce à des analyses LC-MS des prélèvements effectués au cours de la photocatalyse, que dans le cas de $\text{WO}_3\text{-NP}$ la dégradation débutait par une simple réduction du MB et non une décomposition de la molécule mère.

Dans le but d'obtenir une dégradation encore plus rapide, des nanoparticules d'or ont été déposés en surface des deux matériaux WO_3 dans le but d'améliorer leurs propriétés électriques grâce à la formation d'une hétérojonction métal-semiconducteur et grâce aux propriétés plasmoniques de l'or. Après avoir défini les conditions de synthèses optimales par méthode d'imprégnation-réduction pour l'obtention des photocatalyseurs hybrides Au/WO_3 , les nouveaux matériaux ont été caractérisés afin d'observer les modifications de propriétés apportées par la présence d'or. Les images obtenues par microscopie ont révélé une face cristalline préférentielle au dépôt d'or. Cette face correspond à la face basale carrée d'une plaquette formée par les familles de plans {020}. Les analyses DRX n'ont pas révélé de modification de structure des supports oxydes après greffage d'or contrairement aux analyses de sorption qui ont mis en évidence un changement d'état de surface des matériaux. L'une des modifications principales concerne l'affinité des particules $\text{Au}/\text{WO}_3\text{-PS}$ avec l'eau qui est nettement supérieur aux autres photocatalyseurs. Les radicaux oxydants responsables de la dégradation sont principalement les hydroxyles HO^\bullet (résultats confirmés par tests de piégeages des espèces actives). Ces derniers sont créés par contact entre des molécules d'eau et les électrons photocréés qui se trouvent en surface du photocatalyseur. Ainsi, plus le photocatalyseur aura une forte affinité avec l'eau et meilleure sera sa production de radicaux hydroxyles, donc plus rapide sera la dégradation du polluant. A partir de cette considération et des résultats de caractérisation de matériaux, c'est donc $\text{Au}/\text{WO}_3\text{-PS}$ qui était attendu comme très efficace en photocatalyse. Cela a été validé après test photocatalytique sur MB où la totalité du polluant initial est dégradée en seulement 90 min tandis que le double de ce temps est nécessaire pour atteindre le même taux de dégradation avec $\text{Au}/\text{WO}_3\text{-NP}$. De plus, ces résultats ont confirmé que l'ajout d'or sur WO_3

permet de réduire le temps d'irradiation nécessaire pour dégrader un polluant en comparaison avec celui d'un système oxyde nu. L'efficacité photocatalytique sur la dégradation de MB a également été testée sous irradiation solaire naturelle. Les résultats obtenus sont encore plus satisfaisants que ceux obtenus sous lumière solaire artificielle. Cela permet de montrer la pertinence et la fiabilité de notre système de tests en laboratoire et de prouver également l'efficacité photocatalytique d'un de nos photocatalyseur (ici Au/WO₃-NP) dans des conditions d'irradiation naturelle. Le MB étant très adsorbé (plus de 80 %) sur Au/WO₃-NP, nous avons souhaité observer l'efficacité de ce photocatalyseur sur d'autres molécules présentant un caractère adsorbant plus faible. Pour cela, nous avons choisis deux autres polluants modèles : la rhodamine B, molécule cationique comme MB mais ne s'adsorbant pas sur le photocatalyseur, et le méthyle orange, molécule anionique qui aurait donc un effet de répulsion avec le photocatalyseur (sa charge de surface étant aussi négative). Après 180 min d'irradiation, Au/WO₃-NP s'est montré particulièrement efficace sur la dégradation de RhB avec un taux de dégradation atteignant 100 %. Quant à la dégradation de MO, elle a permis de confirmer que le couplage Au/WO₃ améliorerait fortement l'efficacité photocatalytique car le taux de molécules initiales dégradées est nul lorsque la photocatalyse est réalisée avec WO₃ nu mais atteint 48 % lorsque le photocatalyseur est hybride.

A ce stade, il est donc possible de conclure sur l'amélioration de l'efficacité photocatalytique de nos matériaux Au/WO₃ donnant lieu à des dégradations quasi-totales des polluants modèles étudiés. Cependant, cette méthode de suivi de dégradation, qui est réalisée à partir de l'évolution de l'absorbance à longueur d'onde fixe, ne permet pas de savoir si la molécule mère polluante s'est dégradée jusqu'à minéralisation et non-toxicité ou si la dégradation s'est arrêtée à un stade intermédiaire conduisant à des composés potentiellement toujours toxiques. Afin d'avoir plus de visibilité sur le mécanisme de dégradation des polluants et de nous permettre de correctement juger le pouvoir dégradant de nos matériaux par photocatalyse solaire, nous avons ajouté des analyses par LC-MS à notre protocole de tests. Cette nouvelle technique nous a permis d'identifier les fragments filles formés lors de la décomposition de la molécule mère et de proposer des voies de dégradation. Dans un premier temps, nous avons mis en place cette nouvelle étape du protocole en étudiant la dégradation du polluant modèle MB pour enfin l'appliquer à l'étude de la dégradation d'un polluant réel : un résidu médicamenteux, la sulfaméthazine (SMT). L'étude sur MB a permis de mettre en évidence les limites du suivi

de dégradation par spectroscopie UV-visible sur des colorants et de confirmer la dégradation plus avancée avec un photocatalyseur hybride, notamment avec Au/WO₃-PS. L'étude sur la SMT a montré, une nouvelle fois, la haute efficacité de Au/WO₃-PS avec la totalité de la molécule mère éliminée en moins de 120 min. Toutefois, en ayant réalisés trois tests successifs avec la même poudre Au/WO₃, nous nous sommes aperçus que l'efficacité photocatalytique de Au/WO₃-PS était fortement amoindrie après le premier test tandis qu'elle demeurait stable pour Au/WO₃-NP. Dans un souhait de développer un système s'inscrivant dans un développement durable, Au/WO₃-NP serait donc à privilégier mais il faudrait augmenter le temps d'irradiation pour obtenir un bon rendement de dégradation.

Dans l'idéal, il serait intéressant de chercher à améliorer les propriétés de surface de Au/WO₃-NP afin d'obtenir une cinétique de dégradation similaire à celle de Au/WO₃-PS, tout en conservant sa capacité de réutilisation.

Les informations fournies par la LC-MS ne nous permettent pas de confirmer la dégradation d'un polluant jusqu'à minéralisation car les petits fragments carbonés formés après ouvertures des cycles sont au-delà de la limite de détection de l'appareil. Ainsi, pour conclure définitivement sur la complète dégradation d'un polluant organique jusqu'à minéralisation une proposition serait de mesurer le carbone organique total (TOC) des prélèvements. A l'inverse des techniques spectroscopiques ou chromatographiques l'analyse TOC est non spécifique. Elle permet de mesurer la teneur en composés organiques d'une solution sans aucune indication sur leur nature. Si la teneur en TOC est nulle pour les prélèvements en fin de tests, qu'aucune bande d'absorbance n'est observée en spectroscopie UV-visible et aucun fragment n'est détecté par MS, l'eau traitée pourrait être considérée comme purifiée du polluant visé en photocatalyse sans résidus de dégradation.

En plus des propriétés plasmoniques que présentent les nanoparticules d'or, il serait intéressant de sonder l'influence de certains facteurs importants, tels que :

- L'influence de l'irradiation (intensité et longueur d'onde) sur les énergies d'activation de la photoréaction et les réactions thermiques
- La décorrélation de l'effet d'injection d'électrons chauds de l'échauffement local des AuNPs

- L'influence du pH du milieu et de la salinité (dans le cas de polluants présents en eaux salines) sur la dégradation des polluants

Par ailleurs, l'étude des propriétés de fluorescence et de résonance plasmonique sont envisagées par spectroscopie de fluorescence résolue en temps et par spectroscopie Raman. Les premières analyses montrent des réponses différenciées entre les hybrides et les oxydes nus, mettant en évidence l'influence de l'or sur la fluorescence, la durée de vie des porteurs de charges et enfin un effet SERS modulé par la morphologie, la taille et la composition du système hybride.

Annexes

Annexe 1 : Image MEB de la maturation d'une nanoplaquette de WO_3 après la première phase de maturation à 40 °C

Renvoi au chapitre 3.

Observations de deux populations lors de la maturation d'une nanoplaquette de WO_3 après la première phase de maturation à 40 °C. Les deux populations sont des particules de formes dans forme et des germes de particules facettées.

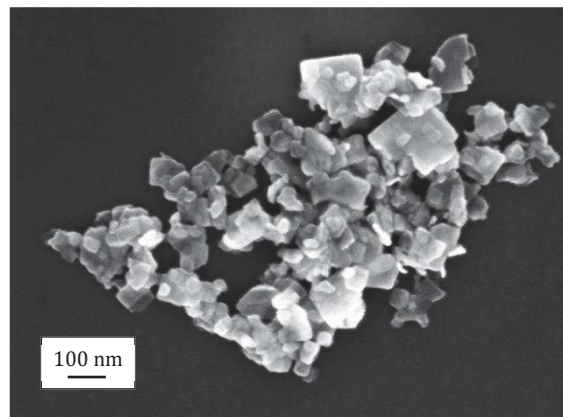


Figure A. 1 : Image MEB de WO_3 -NP au cours de sa synthèse. Observation d'un échantillon après la première phase de la maturation à 40 °C

Annexe 2 : Spectres MS de la dégradation de masse du bleu de méthylène en photocatalyse

Renvoi au chapitre 5 – Etude 1

❖ *Cas de la photolyse de MB*

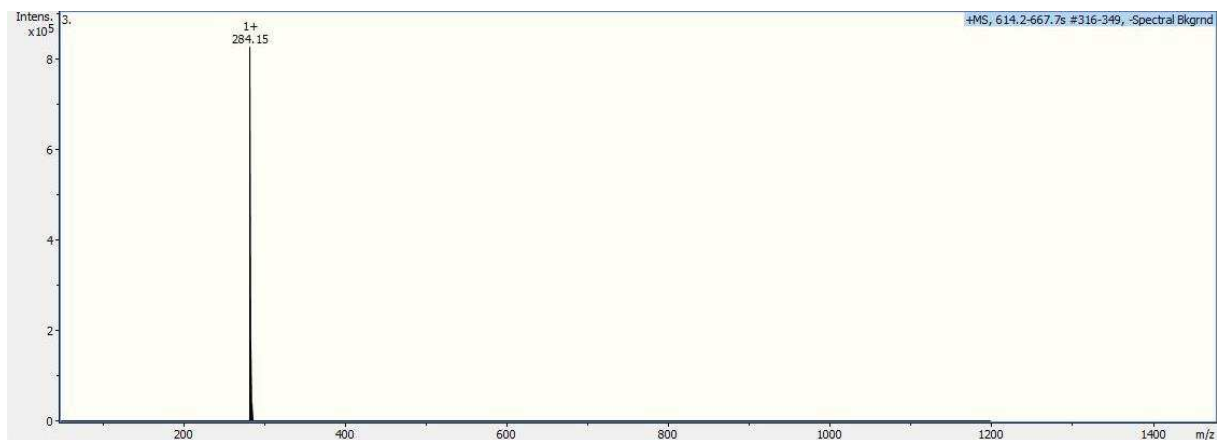


Figure A. 2 : Spectre MS du composé $m/z = 284$ détecté par photolyse de MB

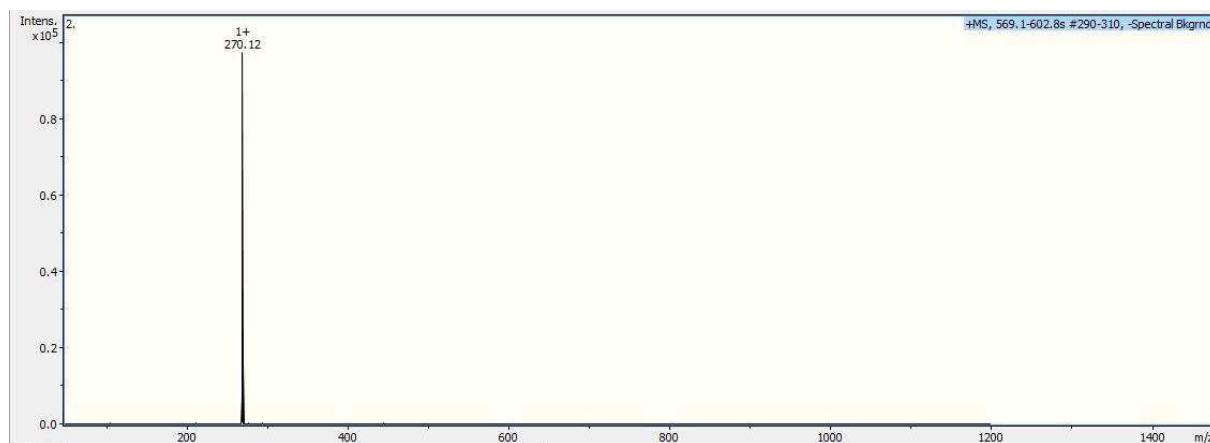


Figure A. 3 : Spectre MS du composé $m/z = 270$ détecté par photolyse de MB

❖ *Cas de MB + WO₃-NP*

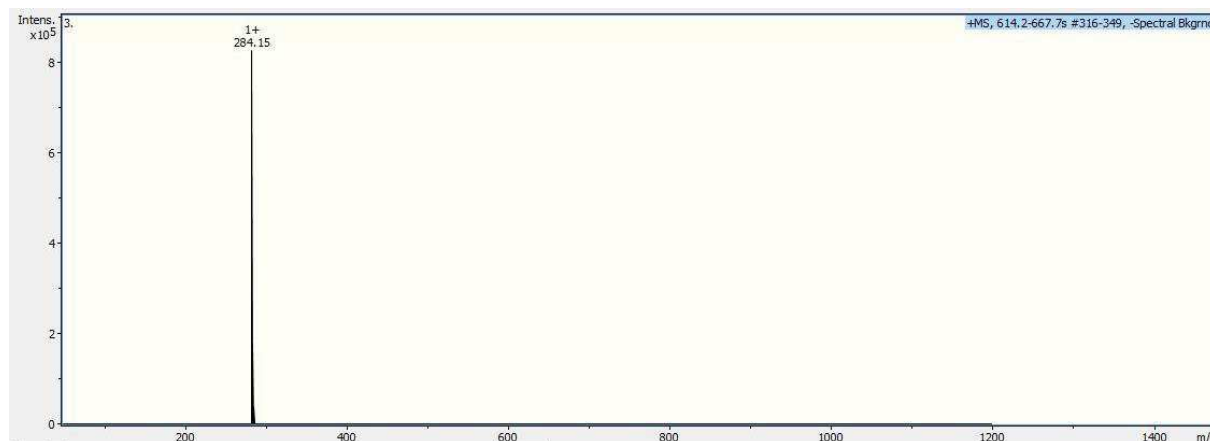


Figure A. 4 : Spectre MS du composé $m/z = 284$ détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-NP

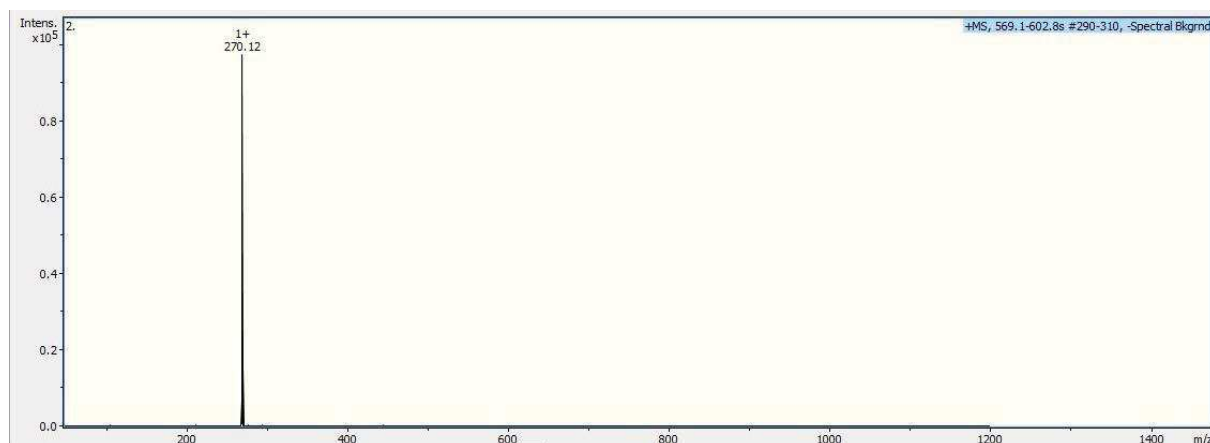
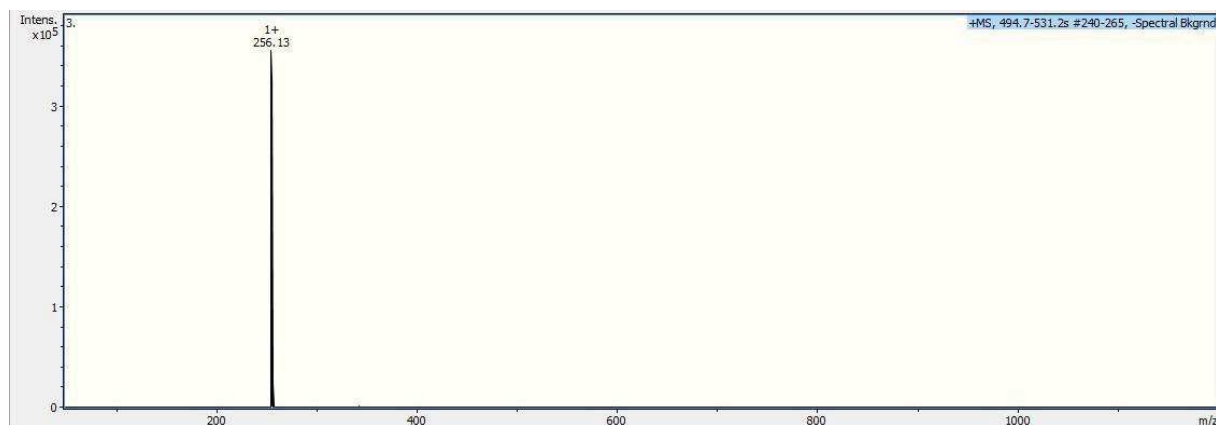
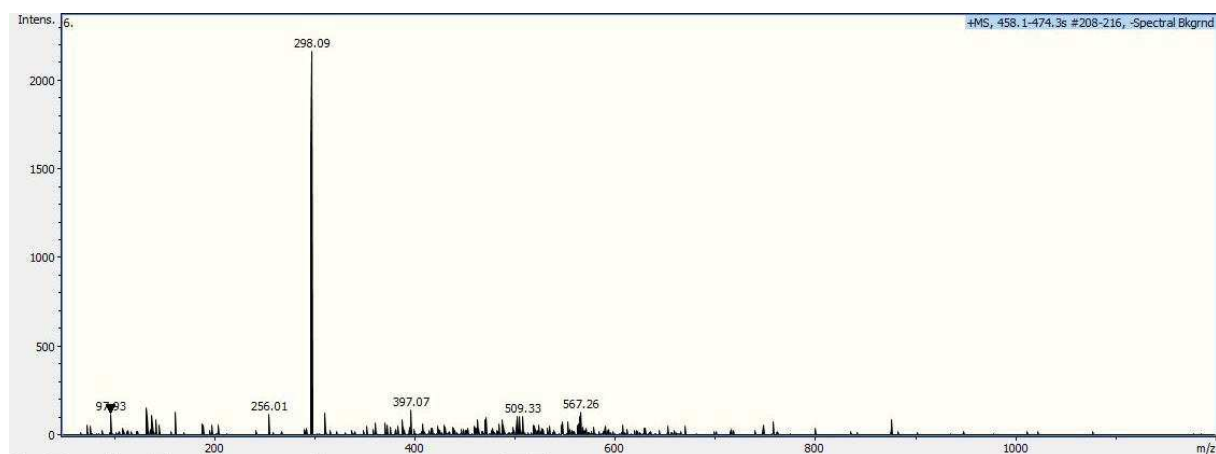
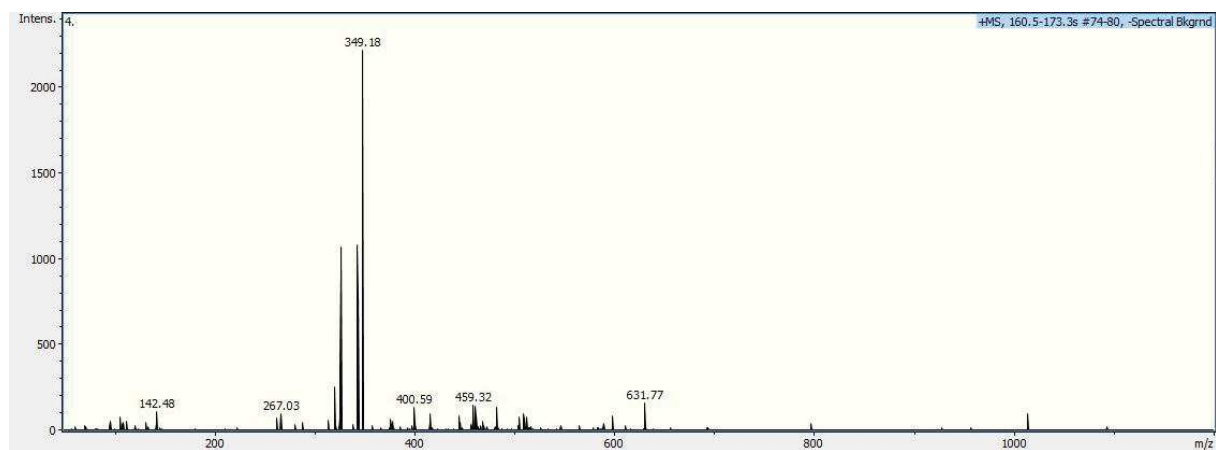
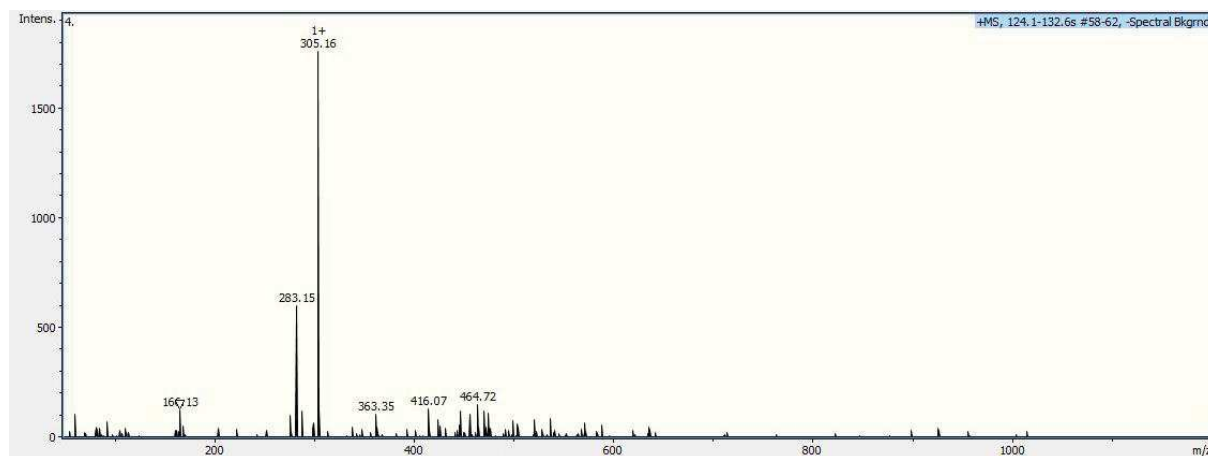
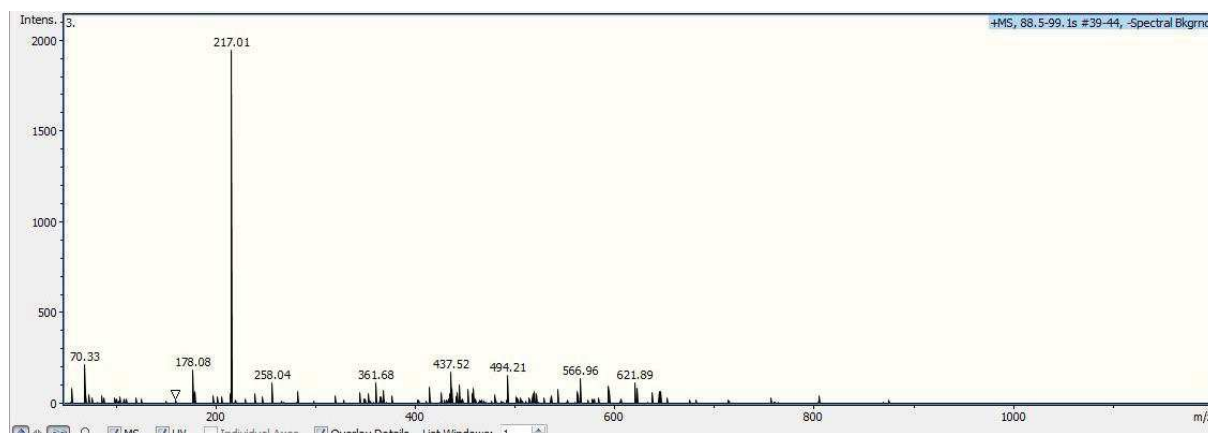
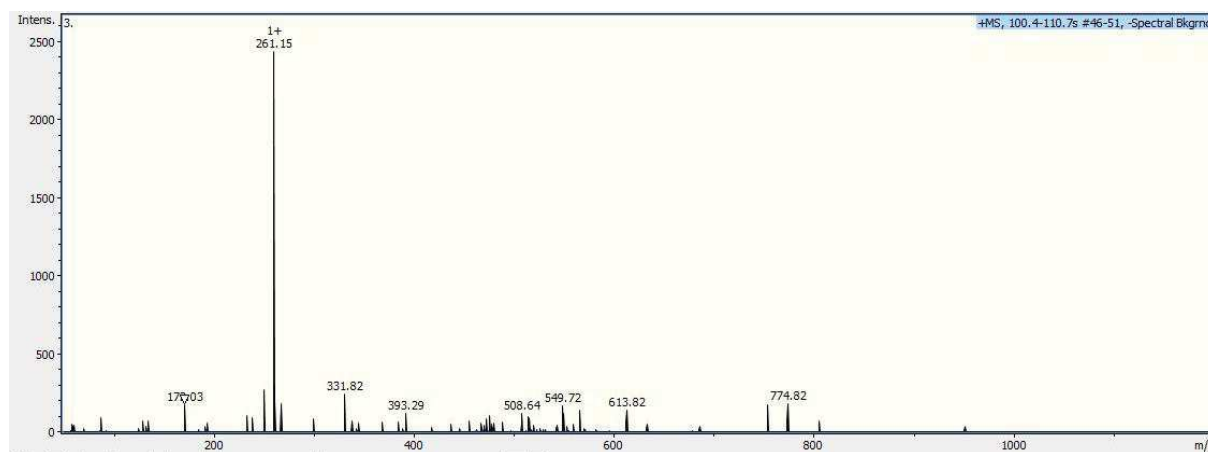
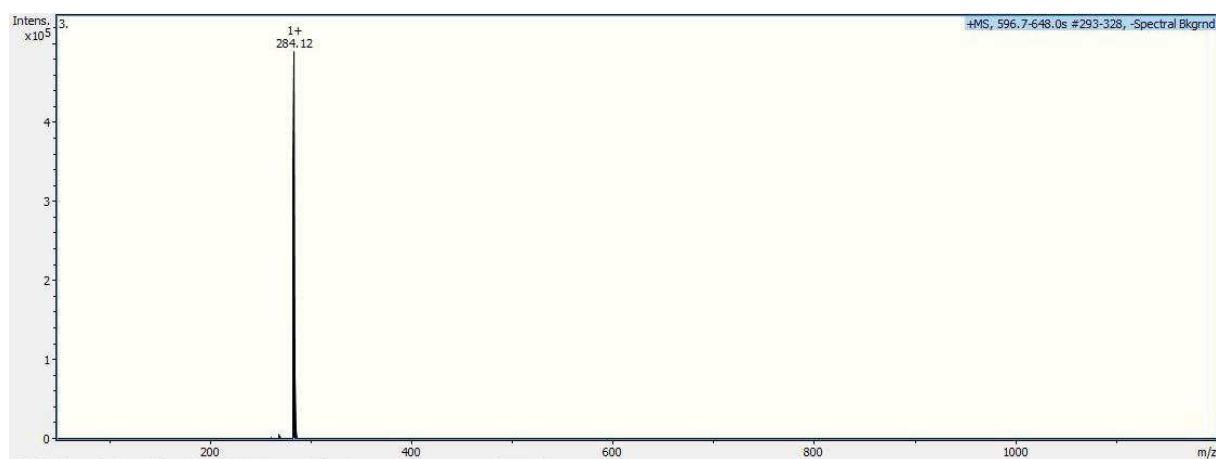
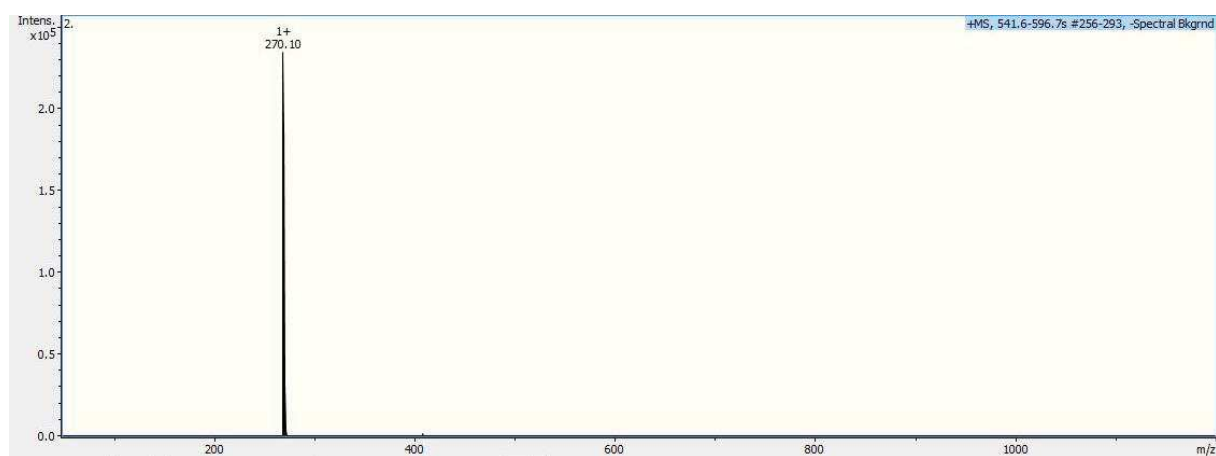
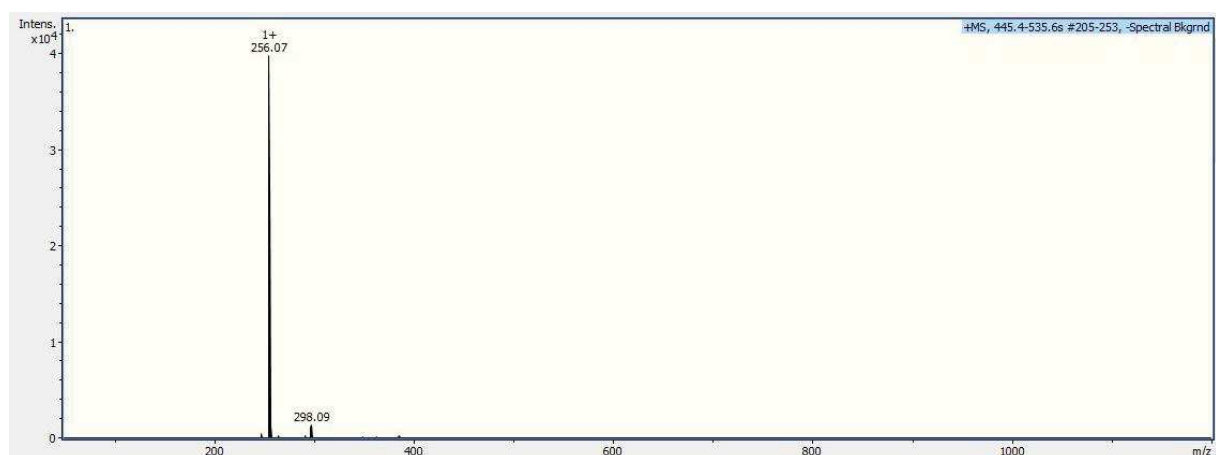


Figure A. 5 : Spectre MS du composé $m/z = 270$ détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-NP

Figure A. 6 : Spectre MS du composé $m/z = 256$ détecté par photocatalyse de MB avec WO_3 -NPFigure A. 7 : Spectre MS du composé $m/z = 298$ détecté par photocatalyse de MB avec WO_3 -NPFigure A. 8 : Spectre MS du composé $m/z = 349$ détecté par photocatalyse de MB avec WO_3 -NP

Figure A. 9 : Spectre MS du composé m/z = 305 détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-NPFigure A. 10 : Spectre MS du composé m/z = 217 détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-NPFigure A. 11 : Spectre MS du composé m/z = 261 détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-NP

❖ *Cas de MB + WO₃-PS*Figure A. 12 : Spectre MS du composé m/z = 284 détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-PSFigure A. 13 : Spectre MS du composé m/z = 270 détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-PSFigure A. 14 : Spectre MS du composé m/z = 256 détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-PS

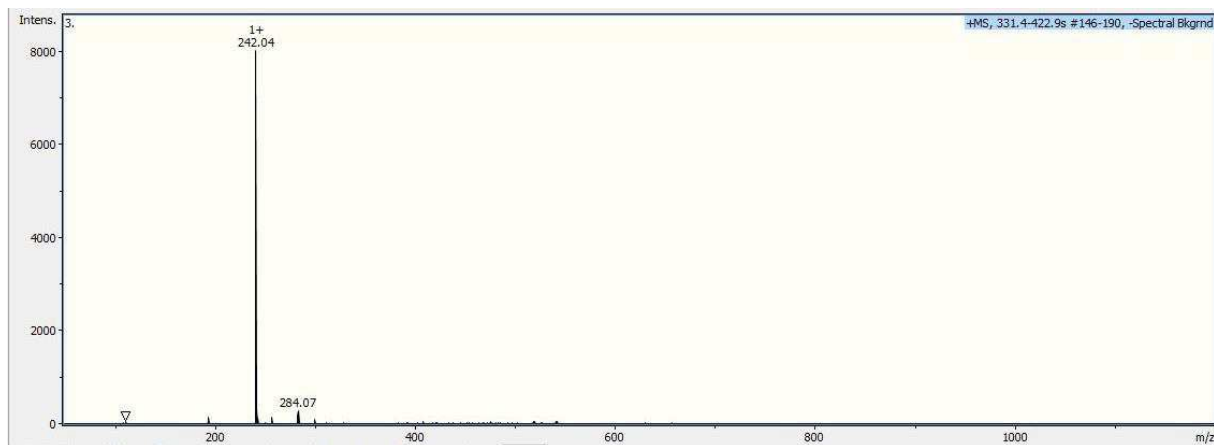


Figure A. 15 : Spectre MS du composé m/z = 242 détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-PS

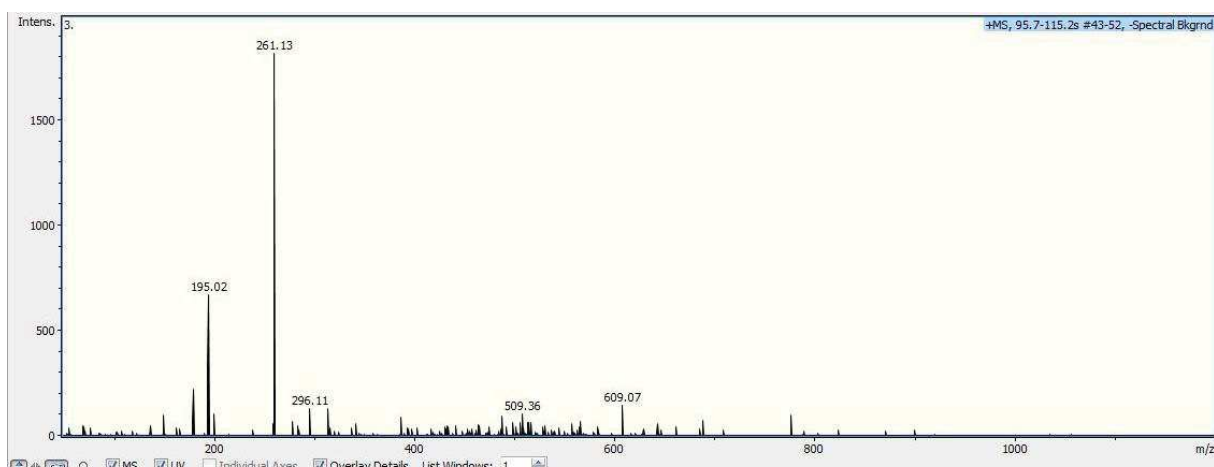


Figure A. 16 : Spectre MS du composé m/z = 256 détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-PS

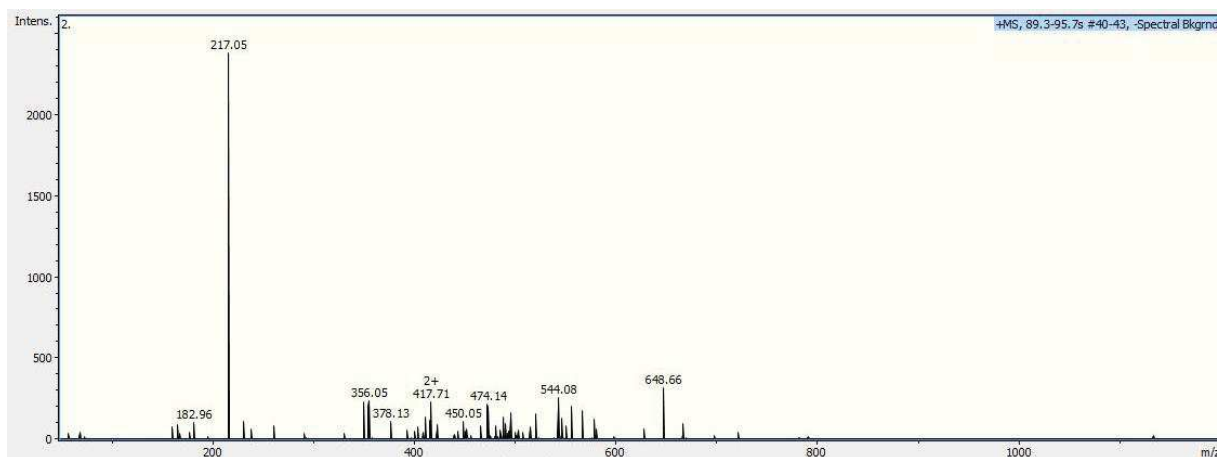
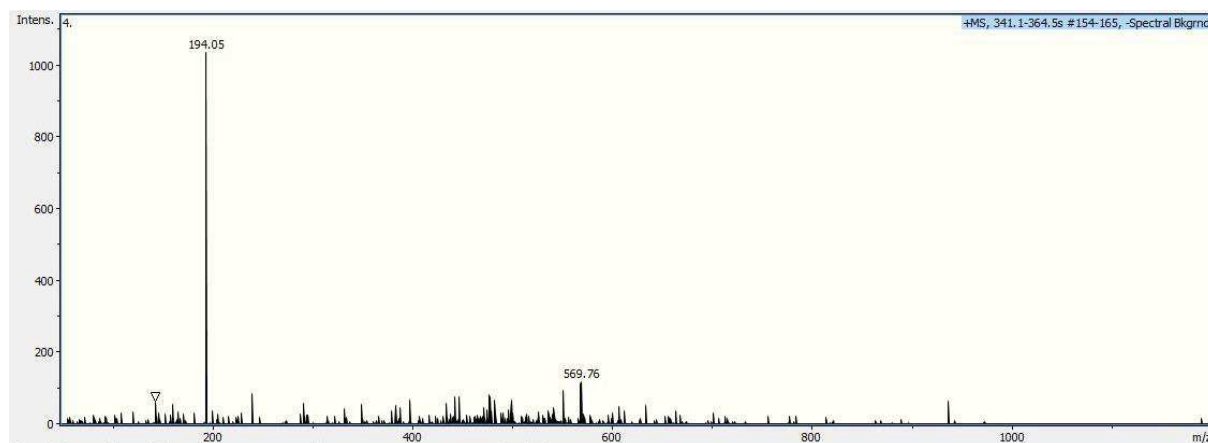
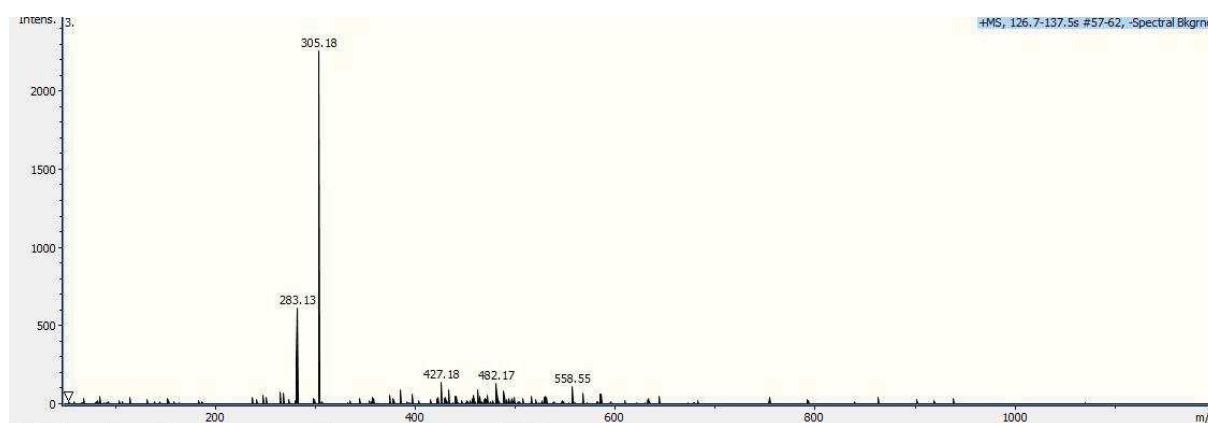
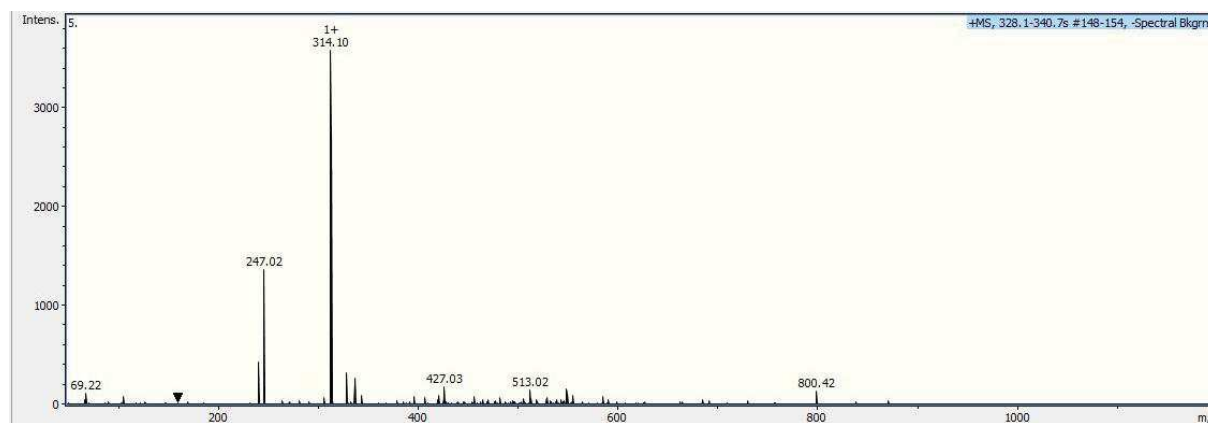
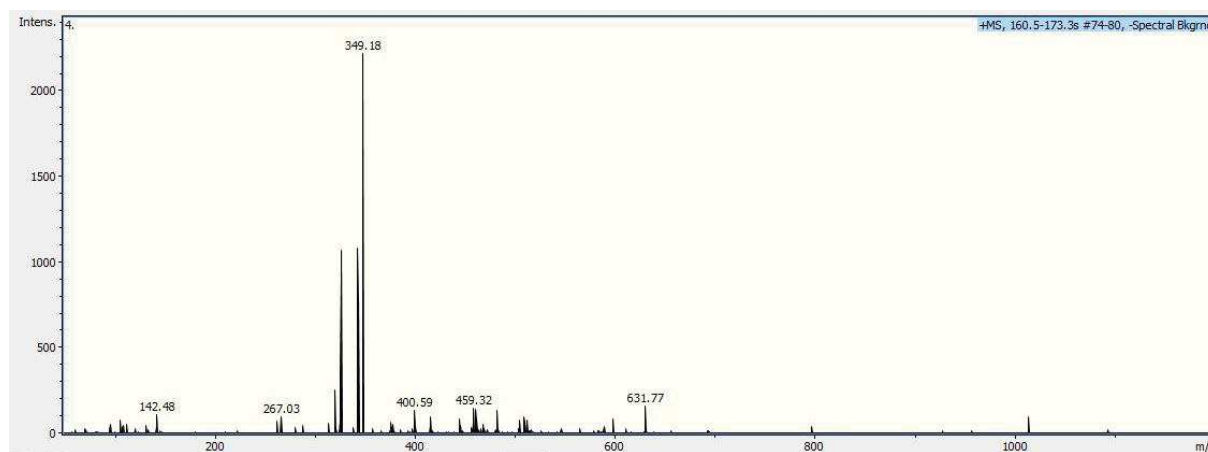
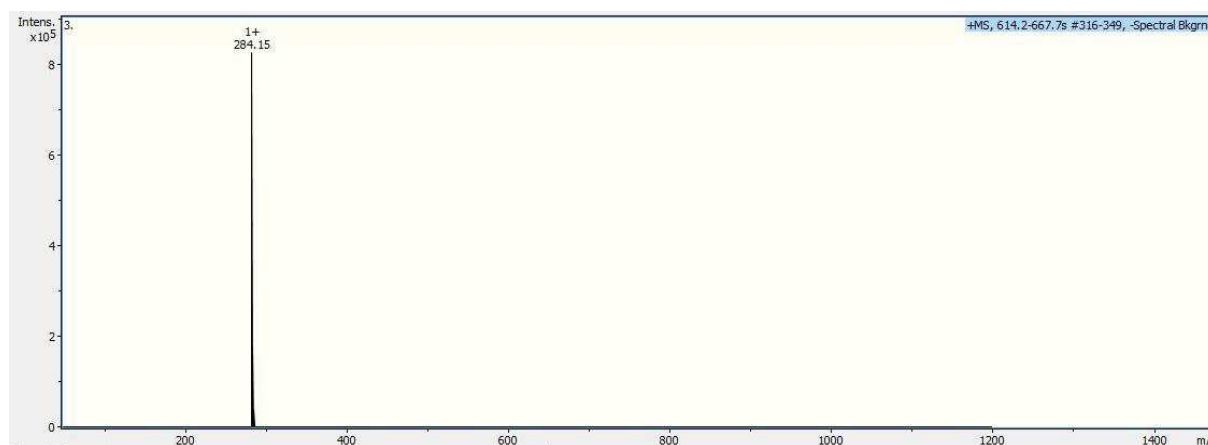
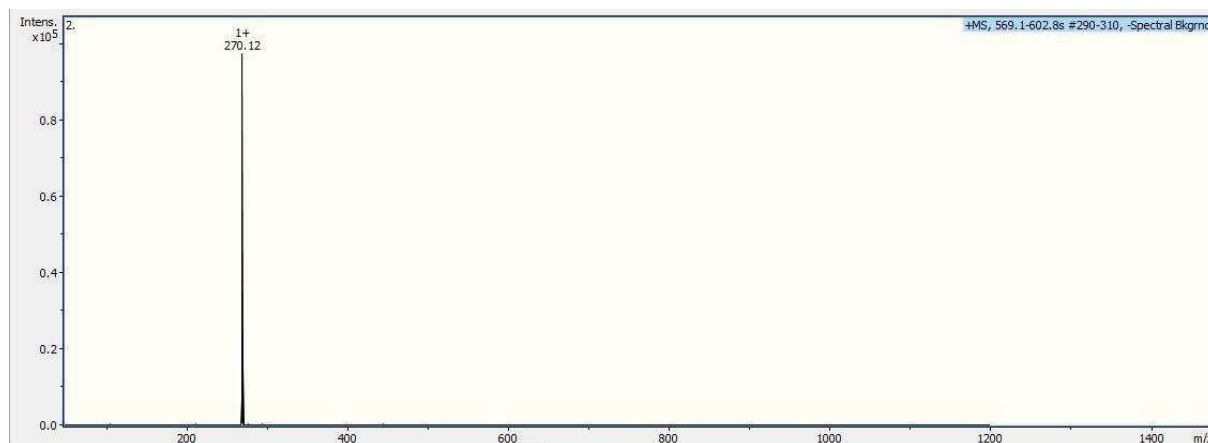


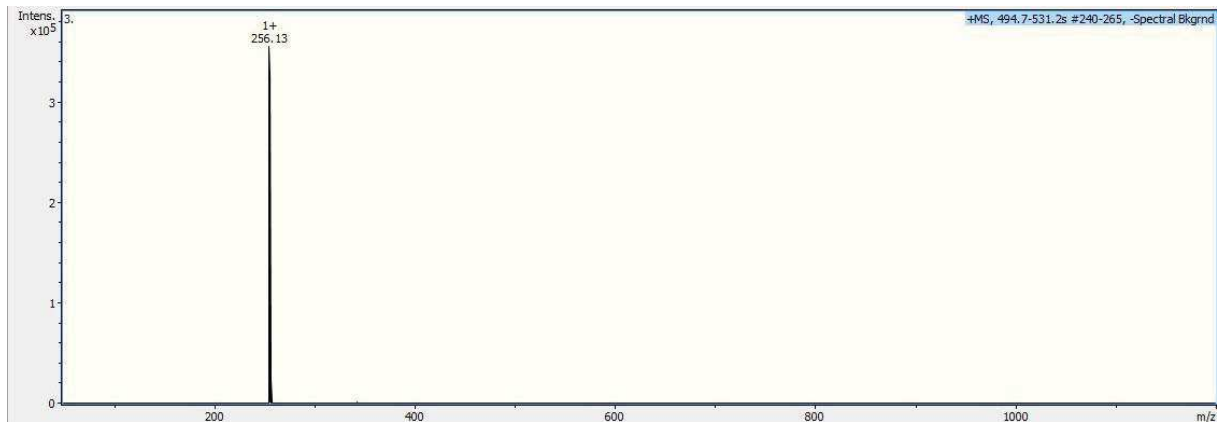
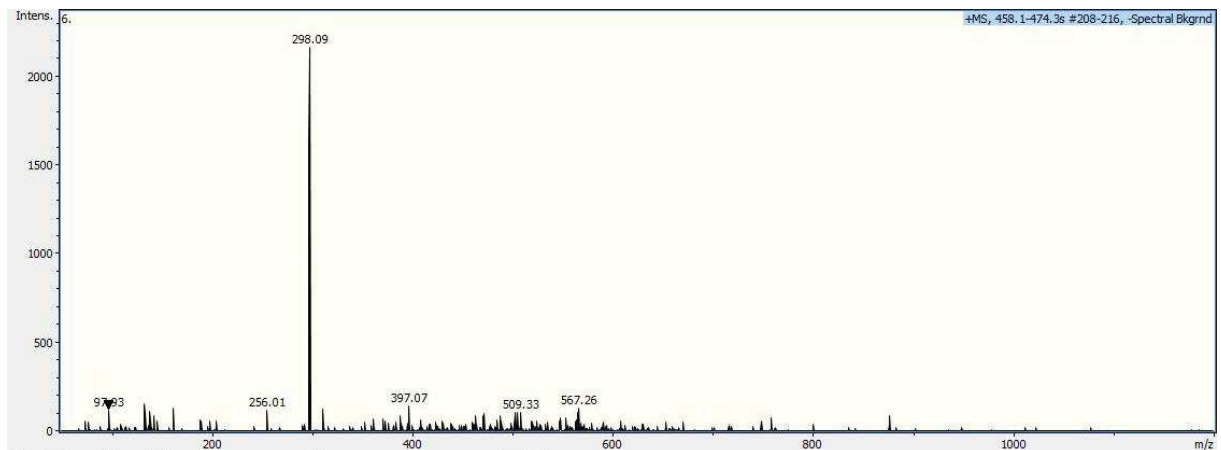
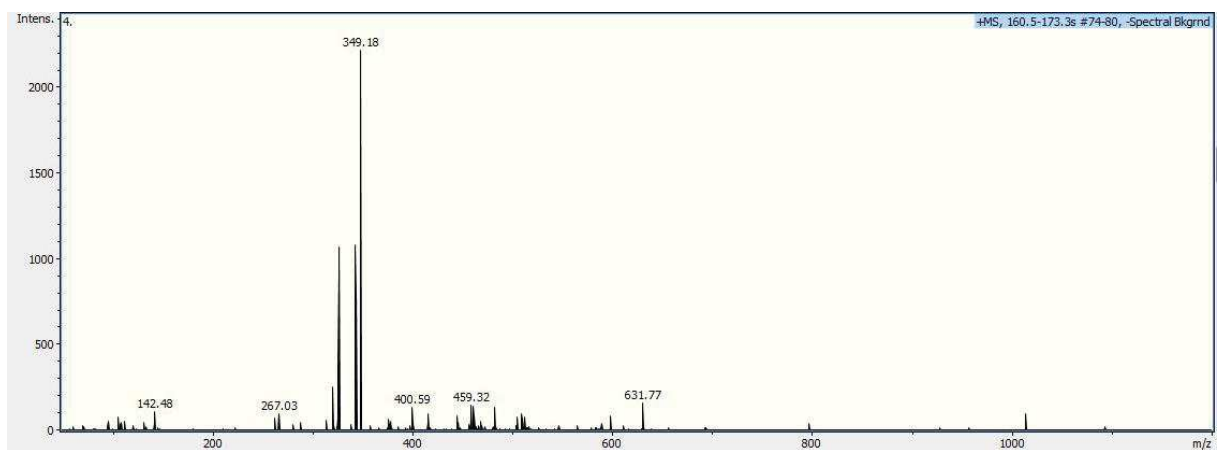
Figure A. 17 : Spectre MS du composé m/z = 217 détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-PS

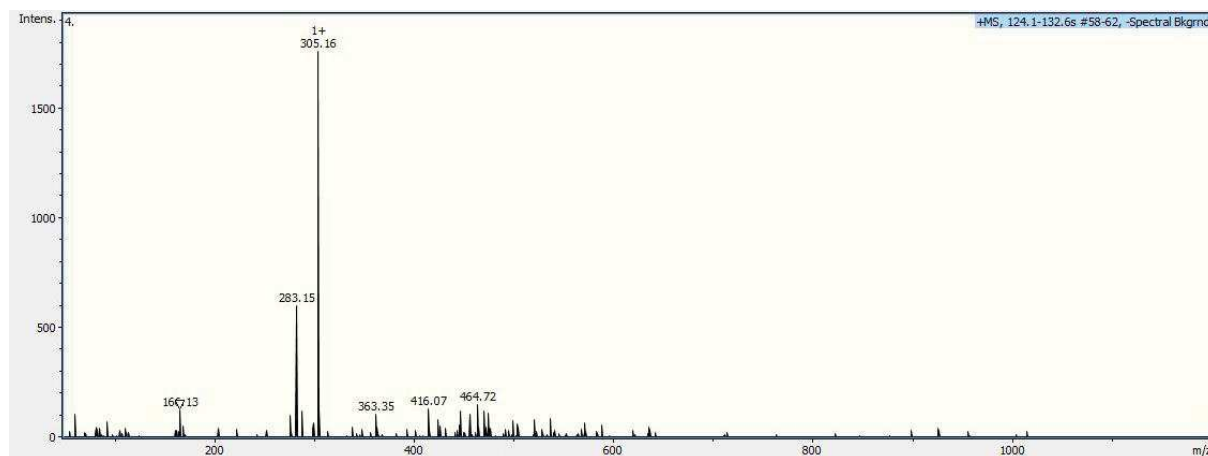
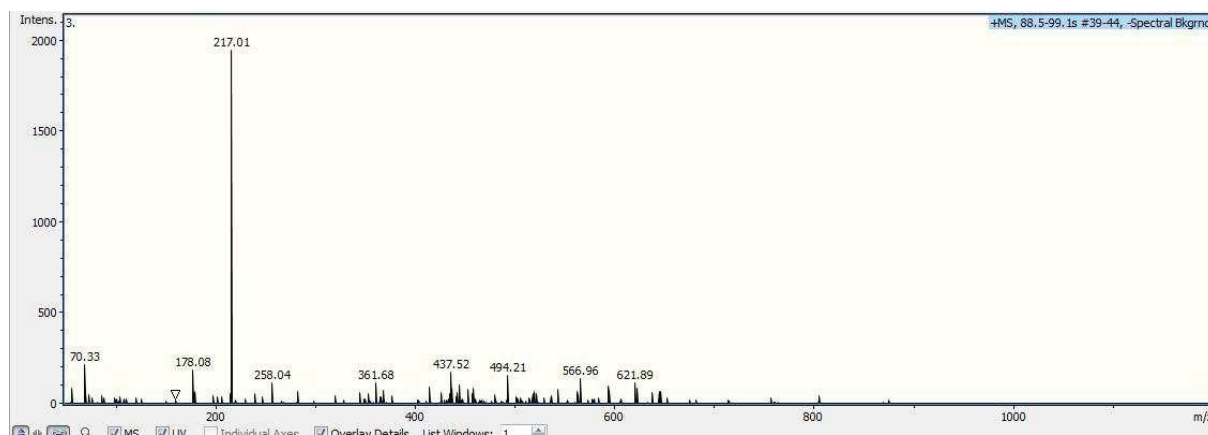
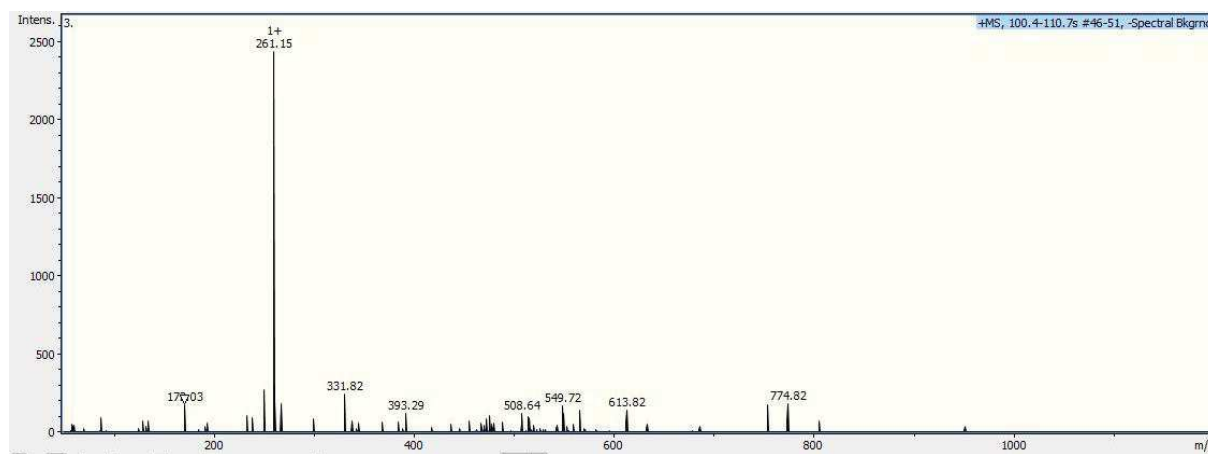
Figure A. 18 : Spectre MS du composé m/z = 294 détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-PSFigure A. 19 : Spectre MS du composé m/z = 305 détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-PSFigure A. 20 : Spectre MS du composé m/z = 314 détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-PS

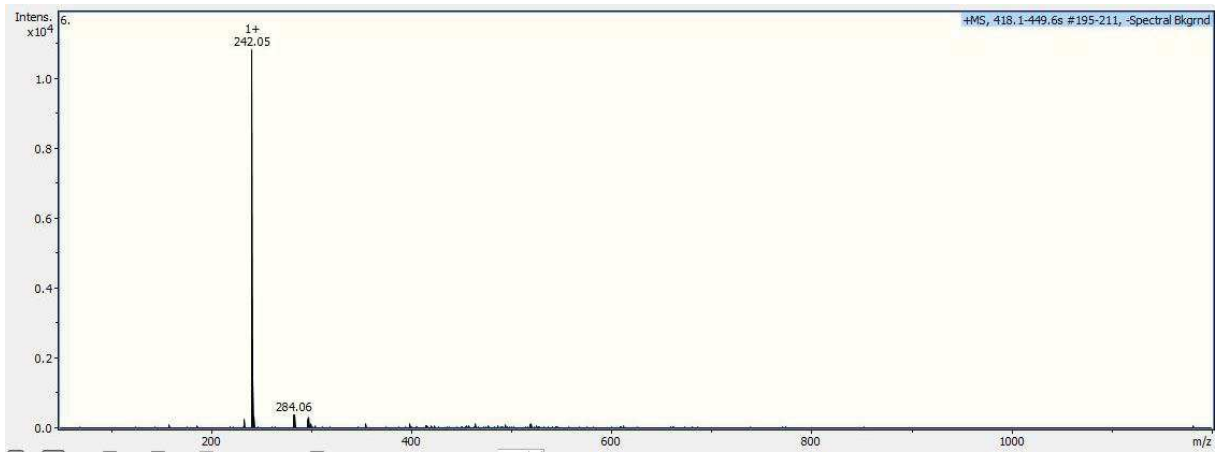
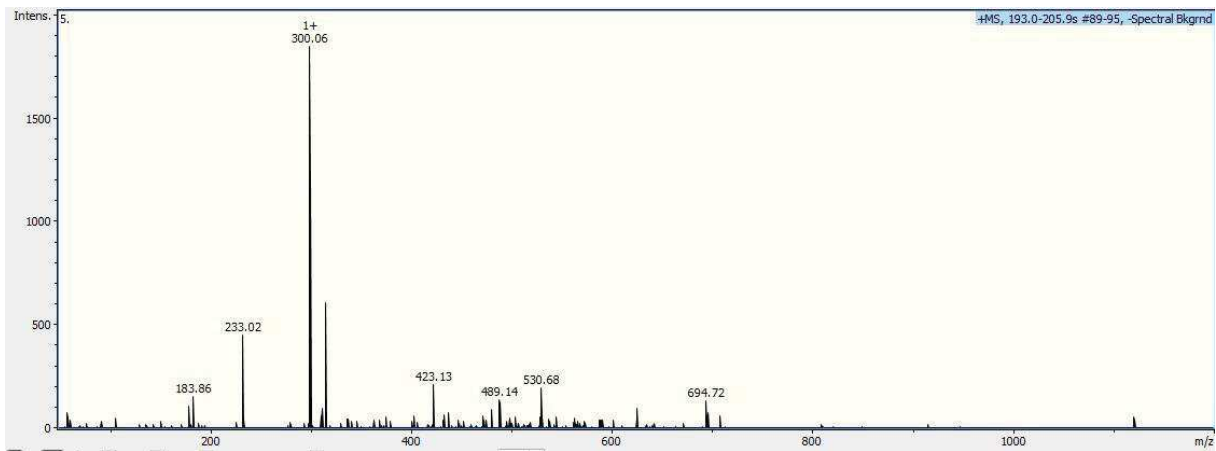
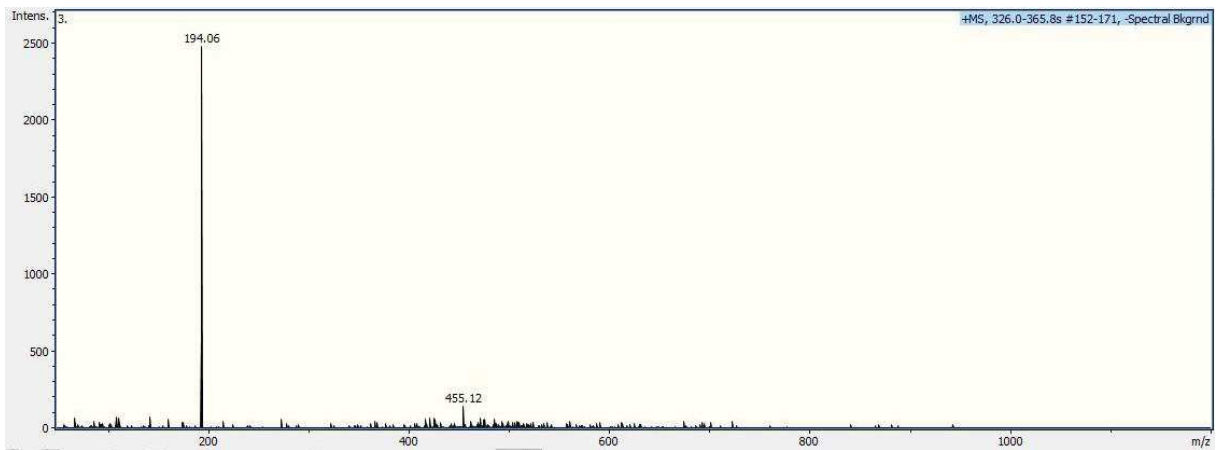
Figure A. 21 : Spectre MS du composé m/z = 349 détecté par photocatalyse de MB avec WO₃-PS

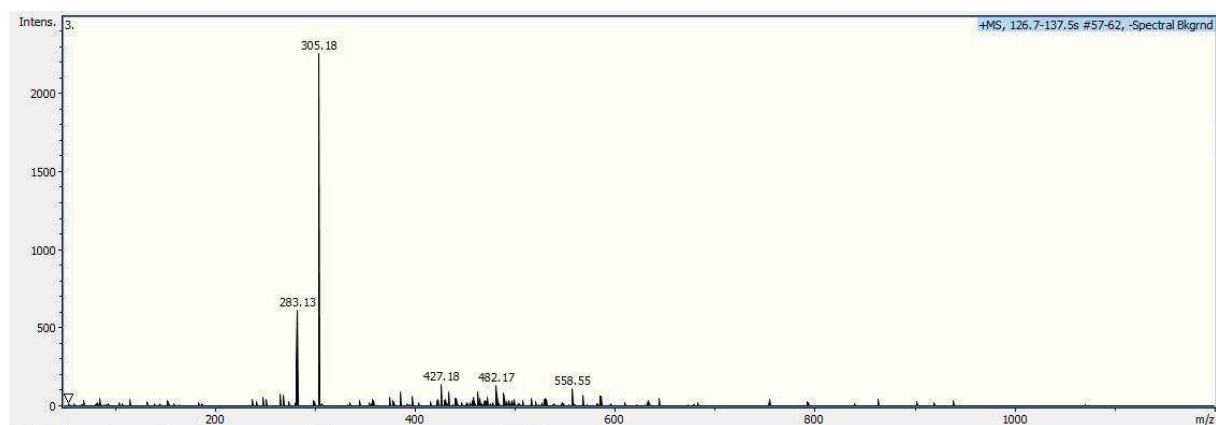
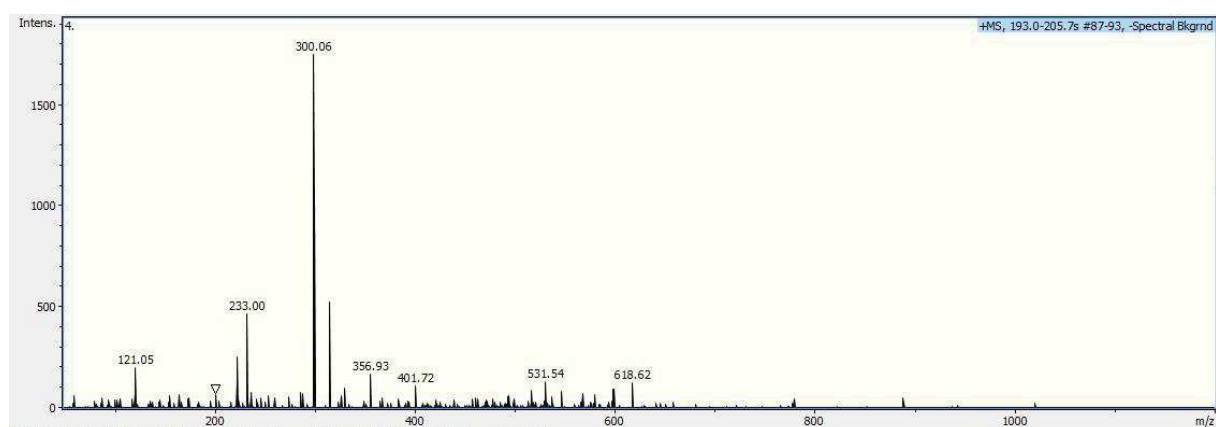
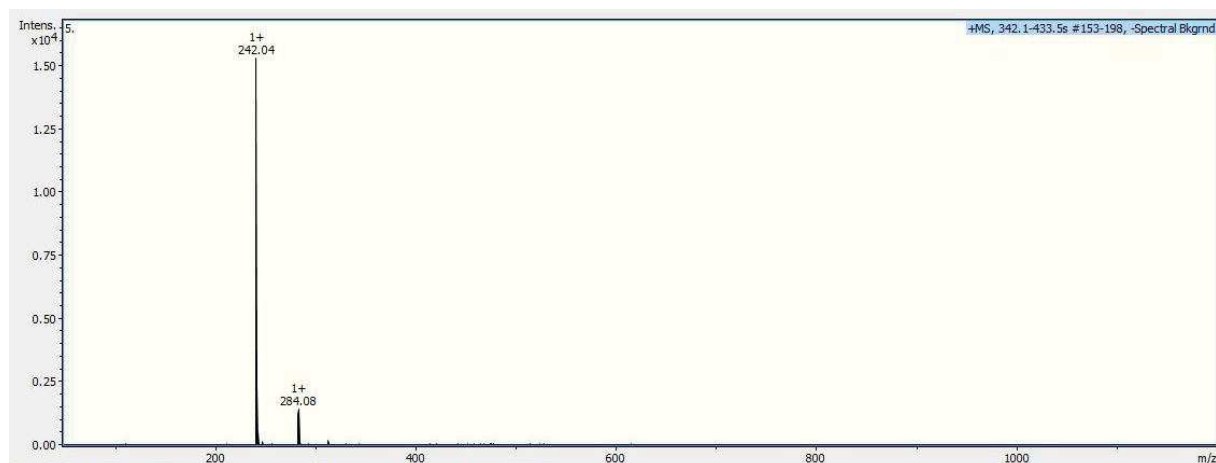
❖ *Cas de MB+Au/WO₃-NP*

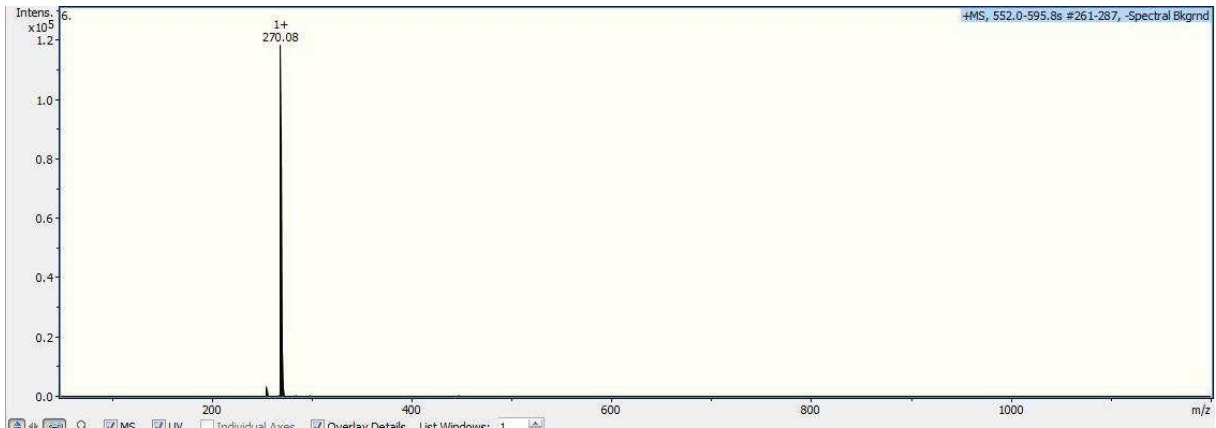
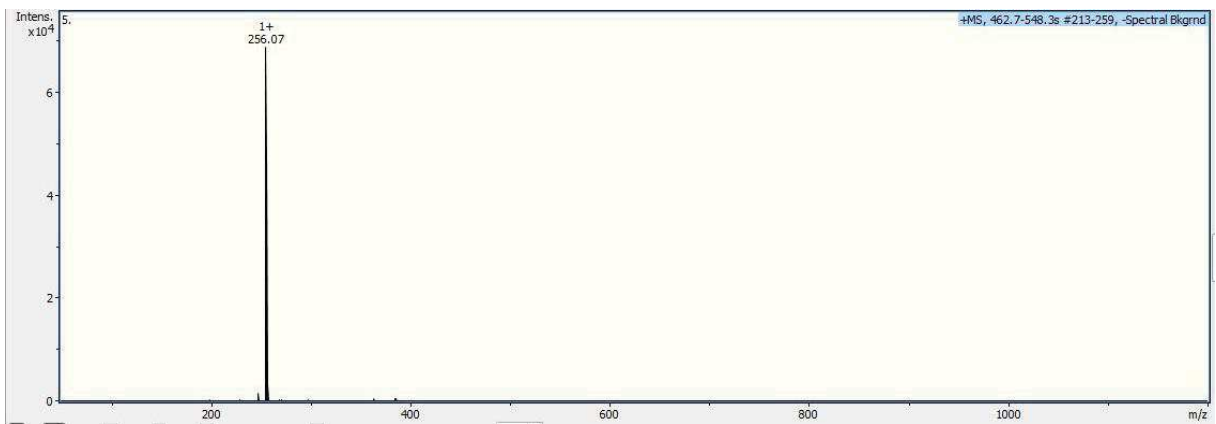
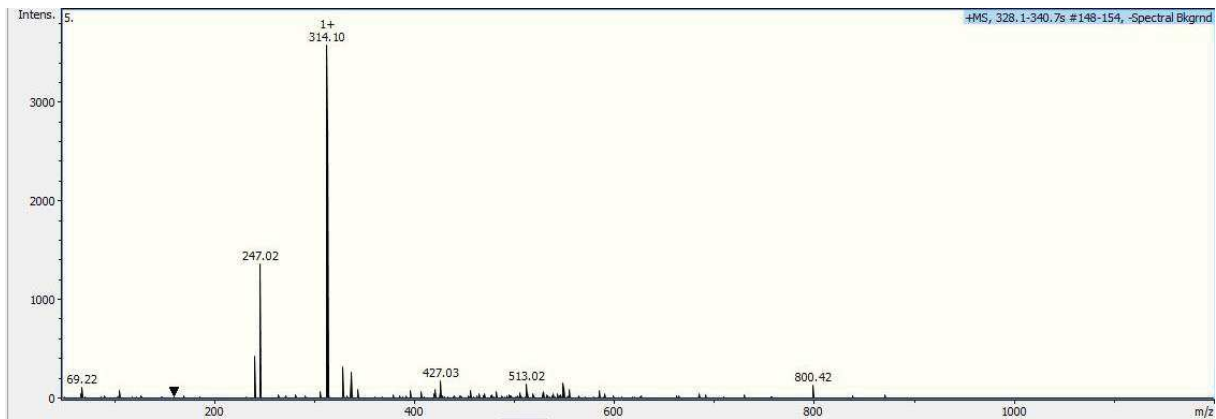
Figure A. 22 : Spectre MS du composé m/z = 284 détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-NPFigure A. 23 : Spectre MS du composé m/z = 270 détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-NP

Figure A. 24 : Spectre MS du composé $m/z = 256$ détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-NPFigure A. 25 : Spectre MS du composé $m/z = 298$ détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-NPFigure A. 26 : Spectre MS du composé $m/z = 349$ détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-NP

Figure A. 27 : Spectre MS du composé $m/z = 305$ détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-NPFigure A. 28 : Spectre MS du composé $m/z = 217$ détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-NPFigure A. 29 : Spectre MS du composé $m/z = 261$ détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-NP

Figure A. 30 : Spectre MS du composé m/z = 242 détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-NPFigure A. 31 : Spectre MS du composé m/z = 300 détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-NPFigure A. 32 : Spectre MS du composé m/z = 194 détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-NP

❖ Cas de MB+Au/WO₃-PSFigure A. 33 : Spectre MS du composé m/z = 305 détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-PSFigure A. 34 : Spectre MS du composé m/z = 300 détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-PSFigure A. 35 : Spectre MS du composé m/z = 242 détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-PS

Figure A. 36 : Spectre MS du composé $m/z = 270$ détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-PSFigure A. 37 : Spectre MS du composé $m/z = 256$ détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-PSFigure A. 38 : Spectre MS du composé $m/z = 314$ détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-PS

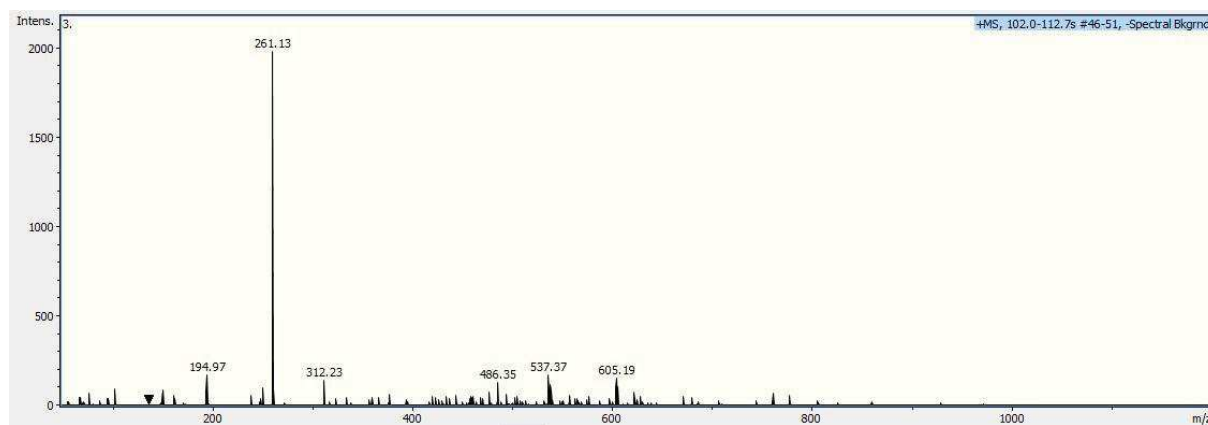


Figure A. 39 : Spectre MS du composé $m/z = 261$ détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-PS

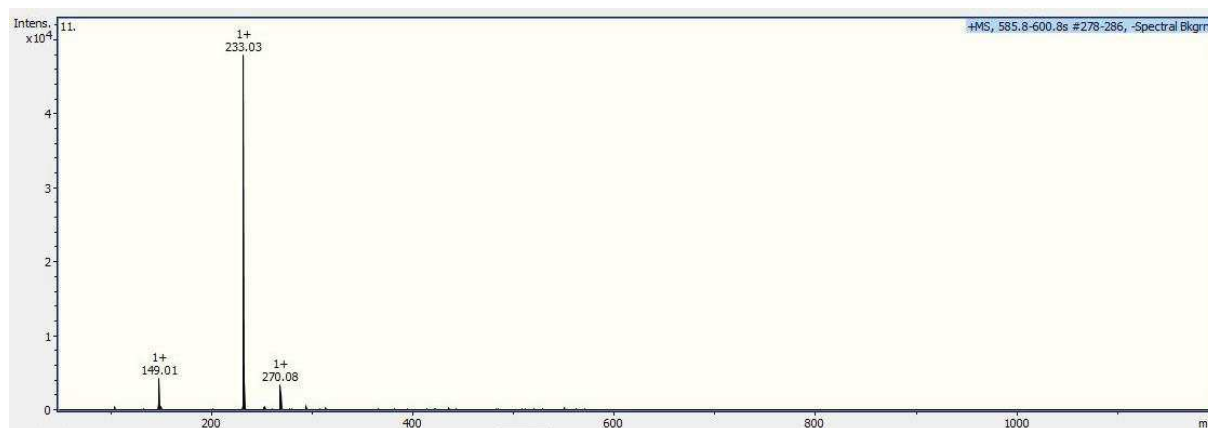
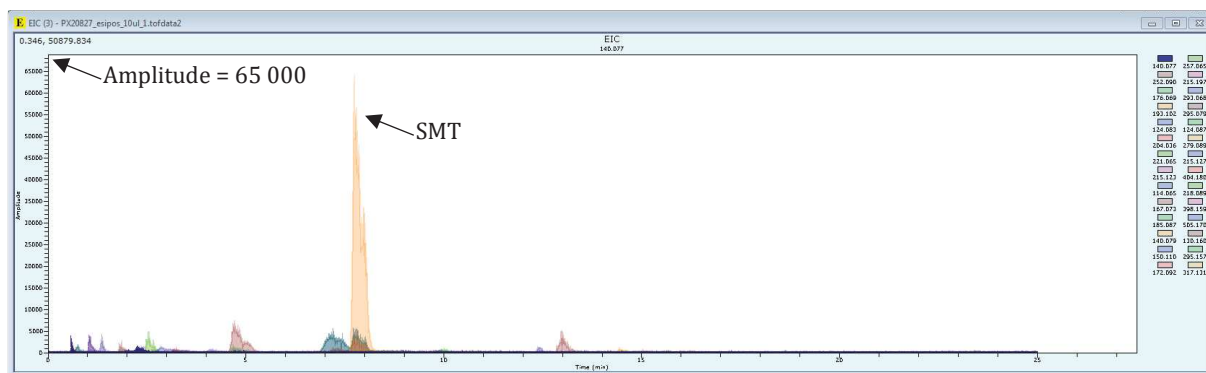
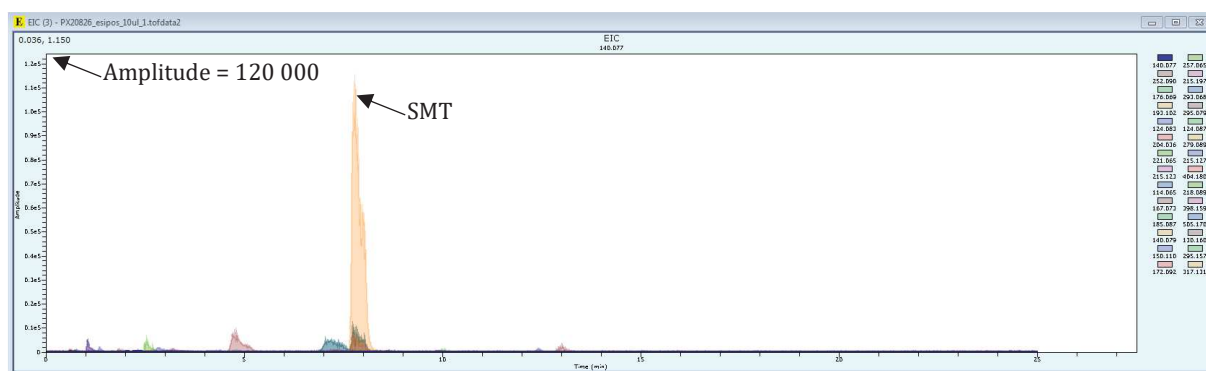
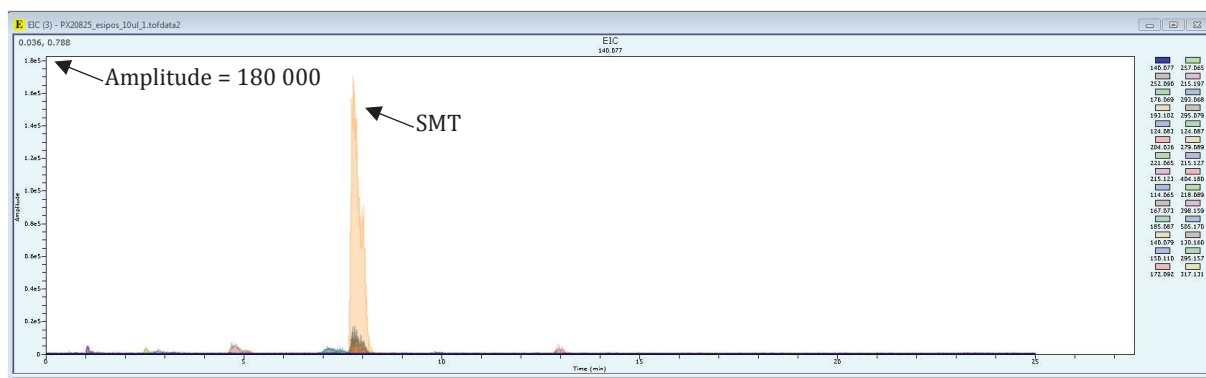


Figure A. 40 : Spectre MS du composé $m/z = 233$ détecté par photocatalyse de MB avec Au/WO₃-PS

Annexe 3 : Spectres UPLC/TOF-MS de la dégradation de la sulfaméthazine obtenus par le mode d'ionisation ESI+

Renvoi au chapitre 5 – Etude 2

❖ *Echantillons de la photocatalyse de SMT par Au/WO₃-NP*



❖ *Echantillons de la photocatalyse de SMT par Au/WO₃-PS*

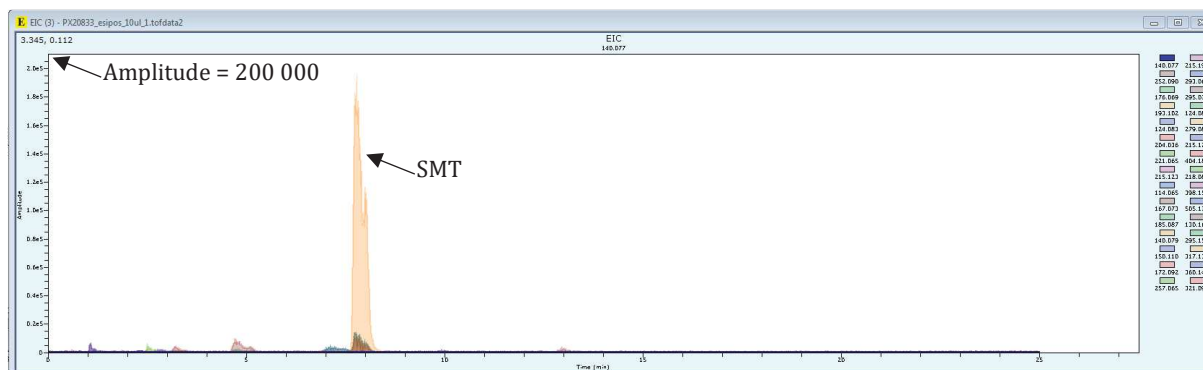


Figure A. 44 : Spectre UPLC/TOF-MS EIC mode ESI positif de l'échantillon à 20 min d'irradiation du test pour Au/WO₃-PS

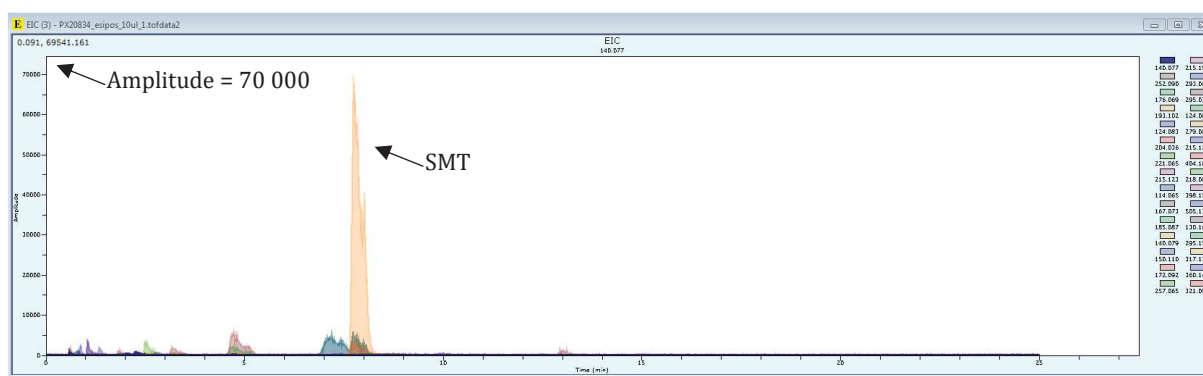


Figure A. 45 : Spectre UPLC/TOF-MS EIC mode ESI positif de l'échantillon à 60 min d'irradiation du test pour Au/WO₃-PS

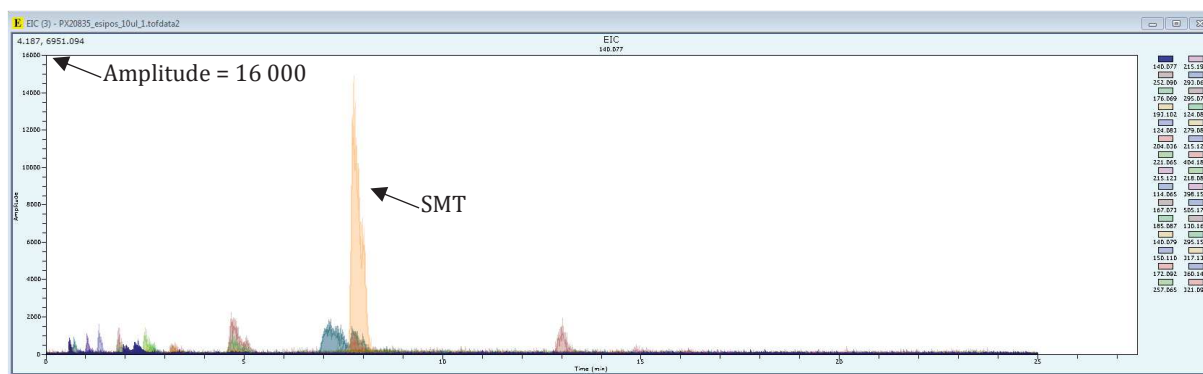


Figure A. 46 : Spectre UPLC/TOF-MS EIC mode ESI positif de l'échantillon à 90 min d'irradiation du test pour Au/WO₃-PS

