THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Ecole Doctorale Physique et Chimie des matériaux (ED 397)

Spécialité : Chimie des matériaux

Présentée par

Marie-Anne LAVERGNE

Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de bismuth pour la photocatalyse dans le visible

Soutenue le 29 Septembre 2014

Devant la commission d'examen formée de:

M. Christophe Colbeau-Justin	Professeur à l'université Paris-Sud – LCP	Rapporteur
M. Jean-Yves Piquemal	Professeur à l'Université Paris Diderot – ITODYS	Rapporteur
Mme. Hynd Remita	Directeur de recherche à l'Université Paris-Sud – LCP	Examinateur
M. Xavier Carrier	Professeur à l'UPMC – LRS	Examinateur
M. Frédéric Thévenet	Maître de conférences à l'Ecole des Mines de Douai	Examinateur
Mme. Sophie Cassaignon	Maître de conférences à l'UPMC – Paris 6	Directeur de thèse
M. Olivier Durupthy	Maître de conférences à l'UPMC – Paris 6	Encadrant de thèse

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier le jury pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et la discussion intéressante qui s'en est suivie.

Merci également à Clément Sanchez et Florence Babonneau pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire pendant ces trois années de thèse.

Merci à Sophie Cassaignon et Olivier Durupthy pour avoir dirigé et encadré cette thèse et m'avoir laissé autant de liberté dans mon sujet. Merci également à David Portehault pour sa disponibilité et les discussions passionnantes que nous avons pu avoir. Merci à Frédéric Thévenet pour son accueil, son enthousiasme, et pour avoir initié cette collaboration fructueuse et enrichissante.

Merci à David Montero, à Isabelle Genois et à Patrick Le Griel pour leur aide et leurs conseils en microscopie.

Merci à tous ceux qui m'ont guidée sur les voies de la recherche : à Agnès et David Smith qui m'avaient prodigué leurs conseils et avaient prédit mon arrivée en thèse il y a 6 ans de cela, à mon encadrante de stage de L3, Sophie Carenco, que j'ai ensuite retrouvée au laboratoire, et dont la passion pour la recherche est communicative, à Tamar Saison qui m'a fait découvrir en M2 la magie de la photocatalyse.

Un très grand merci à tous les chercheurs du C 3-12, permanents ou de passage, sans qui ces trois années n'auraient pas été aussi extraordinaires. Merci à Alexandre, Laurie, Emilie, Leslie, Camille, Mickaël, Guillaume S. Merci pour votre bonne humeur, vos rires, votre amitié. Merci également à tous les membres du laboratoire avec qui j'ai eu de nombreuses fois l'occasion de discuter, à Loïc D., à Laurence, Tania, Sylvie, Nora, Diana, Guillaume L., Hélène G., aux autres doctorants et aux « Anciens » qui m'ont prodigué leurs conseils et m'ont fait part de leur expérience.

Merci enfin à ma famille, mes grand-parents, ma grande-tante, mes parents et mes frères pour leur soutien indéfectible qu'ils ont su m'apporter tout au long de mes études et en particulier pendant cette thèse.

Table des matières

Introduction 3

Chapitre 1

1. Introduction 24
2. Formation d'une hétérostructure avec Bi_2WO_6 26
   - 2.1. Conséquences de la formation d'une hétérostructure 26
   - 2.2. Formation d'une hétérostructure métal noble – Bi_2WO_6 28
     - 2.2.1. Propriétés des métaux nobles dans l'hétérostructure 28
     - 2.2.2. Méthodes de synthèse des hétérostructures métal noble – Bi_2WO_6 31
3. Synthèse des hétérostructures platine – Bi_2WO_6 32
   - 3.1. Comparaison des méthodes de dépôt du platine sur Bi_2WO_6 32
     - 3.1.1. Protocole expérimental 32
     - 3.1.2. Caractérisations des composés obtenus 33
   - 3.2. Etude de la réduction du sel de platine par l'hydrazine 39
     - 3.2.1. Influence du pH de la solution 39
     - 3.2.2. Influence de la quantité de platine introduite 41
4. Evaluation de l'activité photocatalytique de Pt-Bi_2WO_6 43
   - 4.1. Présentation du test photocatalytique 43
     - 4.1.1. Mécanisme de dégradation 43
     - 4.1.2. Protocole expérimental 46
   - 4.2. Résultats de la dégradation de la rhodamine B 48
     - 4.2.1. Dégradation de la rhodamine B par Bi_2WO_6 48
     - 4.2.2. Dégradation de la rhodamine B par Pt-Bi_2WO_6 51
       - 4.2.2.1. Comparaison des différentes méthodes de dépôt de platine 51
       - 4.2.2.2. Influence de la quantité de platine déposée sur l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6 55
   - 4.3. Confirmation de l'activité photocatalytique de Pt – Bi_2WO_6 58
5. Rôle du platine sur l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6 62
6. Conclusion 64
7. Bibliographie 66

Chapitre 2

1. Introduction 76
1.1. Formation d'un oxybromure de bismuth 78
1.2. Formation de l' oxybromure de bismuth 79
1.3. Contrôle de la croissance des particules d'oxybromures 80
2. Synthèse de BiOBr 83
2.1. Synthèse de BiOBr par coprécipitation en milieu aqueux 83
2.1.1. Synthèse du composé de référence 83
2.1.2. Influence des paramètres de synthèse 87
2.1.2.1. Influence de la température 87
2.1.2.2. Influence du pH de synthèse 88
2.1.2.3. Influence de la nature de l'acide utilisé 92
2.1.3. Conclusion 95
2.2. Synthèse de BiOBr en milieu polyol 96
2.2.1. Influence de la nature des précurseurs 97
2.2.2. Influence du solvant 103
2.2.3. Influence du mode de chauffage 105
2.2.4. Conclusion 107
2.3. Synthèse en présence d'acide citrique en milieu aqueux ou polyol. 108
2.4. Conclusion 112
3. Evaluation de l'activité photocatalytique de BiOBr 114
3.1. Dégradation de la rhodamine B par BiOBr sous lumière bleue 114
3.1.1. Dégradation de la rhodamine B par BiOBr synthétisé en milieu aqueux 114
3.1.2. Dégradation de la rhodamine B par BiOBr synthétisé en milieu polyol 120
3.1.3. Dégradation de la rhodamine B par BiOBr synthétisé en présence d'acide citrique 125
3.1.4. Réalisation des tests à iso-surface spécifique. 125
3.1.5. Recyclabilité des photocatalyseurs 127
3.2. Dégradation du phénol sous irradiation bleue 128
3.3. Conclusion 130
5. Conclusion 131
6. Bibliographie 132

Chapitre 3

1. Introduction 142
2. Dispositif expérimental 144
3. Dégradation d'un mélange de COV 147
   3.1. Introduction 147
   3.2. Résultats de la dégradation du mélange de COV 148
      3.2.1. Adsorption des COV à la surface des photocatalyseurs 148
      3.2.2. Dégradation des COV sous irradiation UV 149
      3.3.3. Conclusion 152
4. Dégradation de l'isopropanol 153
   4.1. Introduction 153
   4.2. Dégradation de l'isopropanol sous lumière UV 153
      4.2.1. Dégradation de l'isopropanol sous irradiation UV 153
      4.2.2. Dégradation de l'isopropanol par Pt (1% N_2H_4) – Bi_2WO_6 et BiOBr (HAc HCit) sous UV. 156
      4.2.3. Conclusion 157
   4.3. Dégradation de l'isopropanol sous lumière bleue 158
   4.4. Conclusion 159
5. Conclusion 160
6. Bibliographie 161

Conclusion et perspectives 167

Annexes

Annexe 1 : Instruments et paramètres d'analyse 174
   1. Synthèse de Bi_2WO_6 et de BiOBr par voie micro-ondes 174
   2. Caractérisations des matériaux 174
   3. Tests photocatalytiques 176
Annexe 2 : Synthèse de Bi_2WO_6 177
Annexe 3 : Calcul de la largeur de bande interdite 178
Annexe 4 : Calcul du taux de recouvrement de Bi_2WO_6 par les particules de platine 179

Annexe 5 : Calcul des constantes d'équilibre des réactions de réduction du sel de platine 180
Annexe 6 : Détection des radicaux hydroxyles par résonance paramagnétique nucléaire (RPE).....181
Annexe 7 : Détermination de taille apparente des cristallites par la formule de Sherrer 183
Annexe 8 : Ions détectés en SIFT-MS selon les expériences 184
Expérience 1 : Dégradation d'un mélange de COV 184
Expérience 2 : Dégradation de l'isopropanol 184
Annexe 9 : Détail des calculs de concentration.....185
Annexe 10 : Calcul de la position des bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur par la méthode de Mulliken 187

INTRODUCTION

Table des matières

1. Introduction 8
2. Mécanisme de la photocatalyse 10
3. La photocatalyse sous lumière visible 12
   3.1. Modification de TiO_2 12
   3.2. Photocatalyseurs autres que TiO_2. 14
4. Objectif de la thèse 16
5. Bibliographie 17

1. Introduction

Face à la tendance globale d'accroissement de la population mondiale (9 milliards d'individus à l'horizon 2050), associée à l'intensification de l'urbanisation, de l'industrialisation et de l'agriculture, les besoins en eau à l'échelle mondiale se font de plus en plus pressants. Or les rejets ménagers, industriels et agricoles induisent des taux de pollution de l'air et des milieux aquatiques accrus ainsi que l'émergence de nouvelles pollutions, comme la pollution radioactive, qui présentent une toxicité pour l'homme et les écosystèmes [1–3]. Malgré les réglementations européennes (Directive Cadre EAU et Directive 2008 / 50 CE), les systèmes d'assainissement et de purification efficaces peinent en effet à proposer des solutions de traitement efficaces et économiques répondant aux exigences de développement durable. Ces systèmes se fondent, par exemple pour la purification de l'eau, sur des méthodes physiques (filtration, adsorption sur charbon actif), chimique (chloration) ou bien microbiologique (utilisation de bactéries) qu'il faut parfois combiner pour atteindre un degré de purification acceptable [4]. Cela nécessite du temps et plusieurs étapes de traitement ce qui implique également des coûts supplémentaires.

Au cours de ces dix dernières années, les technologies d'oxydation avancées (AOT) se sont montrées efficaces pour la destruction de polluants tant gazeux qu'aqueux. Ces techniques sont basées sur la génération de radicaux très réactifs vis-à-vis de la dégradation d'une large gamme de polluants [5]. La photocatalyse hétérogène en particulier, qui permet de dégrader des polluants par irradiation d'un semi-conducteur, apparaît comme une technique prometteuse, d'autant plus intéressante que la plupart des pays souffrant de problèmes d'approvisionnement en eau sont les pays les plus ensoleillés du monde [6].

La photocatalyse a été découverte au début du 20ème siècle, par Eibner *et al* qui ont mis en évidence en 1911 l'action de l'oxyde de zinc ZnO sous irradiation sur les peintures et le bleu de prusse [7,8]. Renz *et al* ont ensuite découvert en 1921 le bleuissement du dioxyde de titane TiO_2 sous lumière solaire en présence de glycérol, suggérant la réduction partielle du semi-conducteur sous irradiation [9]. En 1972, Fujishima et Honda réalisent des travaux déterminants dans la promotion du processus photocatalytique et de ses potentialités. Ils rapportent dans le journal Nature la production de dihydrogène à partir d'eau sur une photoanode en TiO_2 irradiée sous UV [10]. Depuis, la photocatalyse a connu un essor considérable d'abord pour la production de dihydrogène pendant la crise pétrolière de 1973 puis pour la dégradation de polluants aqueux comme les mono- et di-chlorobiphényles [11]. L'avantage de la photocatalyse réside dans son action sur une large gamme de polluants, à des concentrations faibles et dans des conditions de températures et de pressions ambiantes, et dans l'utilisation d'une énergie abondante et gratuite, le soleil.

Cette technique a trouvé rapidement de multiples applications industrielles, et des systèmes pour la purification de l'air, l'élimination des odeurs, ainsi que des revêtements autonettoyants de surface (vitrage, sol, mur, toiture) sont déjà commercialisés (Figure 1).



Figure 1 : Applications industrielles de la photocatalyse : a) purificateur d'air PhotoPure® ; b) Vitrage autonettoyant Saint Gobain BioClean® ; c) Mur anti-bruit et anti-pollution Noxer® (Porte des Lilas, Paris)

D'autres secteurs restent cependant à développer, en particulier dans la limitation de la prolifération bactérienne en milieu médical, et la purification – potabilisation de l'eau. Les applications de la purification de l'eau sont encore aujourd'hui au stade de prototype mais de nombreux essais pilotes notamment à la plateforme solaire d'Almeria en Espagne ont montré l'efficacité du procédé. Les tests obtenus en laboratoire avec TiO_2 peuvent ainsi être extrapolés à des réacteurs de 500 L recevant des photons de tout le spectre solaire. Les programmes AQUACAT en Afrique du Nord et SOLWATER en Amérique latine ont permis de réaliser des prototypes produisant 1 m^3 d'eau potable grâce à la photocatalyse (Figure 2) [12]. L'industrialisation de cette technologie reste cependant conditionnée à deux facteurs : l'optimisation de la récolte de la lumière solaire et l'optimisation du contact entre le polluant et le photocatalyseur tout en facilitant la récupération du photocatalyseur après traitement [13].

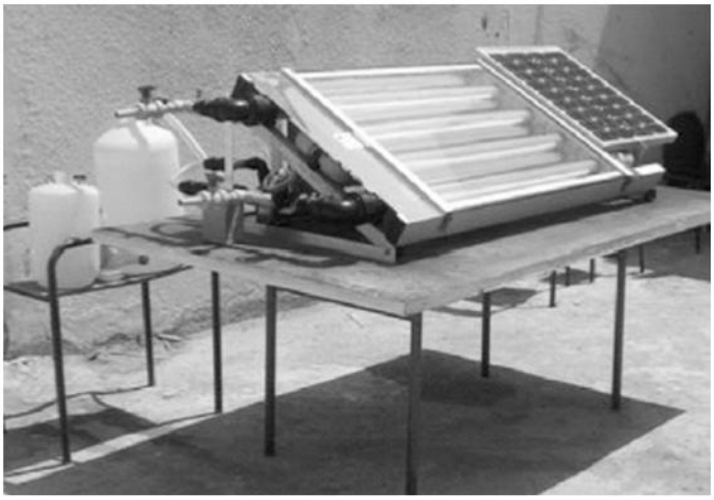


Figure 2 : Système de purification de l'eau par photocatalyse solaire développé lors des projets AQUACAT et SOLWATER (d'après [12]).

Le marché de la photocatalyse demeure cependant un marché de niche : il ne représente qu'un milliard d'euros à l'échelle mondiale et est considéré comme une technologie porteuse pour le développement économique de la France selon le ministère de l'Industrie, de l'Energie et de l'Economie Numérique en 2011 [14].

Pour toutes les applications commerciales, le photocatalyseur utilisé est TiO_2 car il est abondant, peu coûteux, non toxique et thermiquement et chimiquement stable. Il présente également un très fort pouvoir oxydant

sous irradiation UV. Cela nous amène à considérer plus en détails le processus photocatalytique afin de mettre en avant les caractéristiques que doit présenter un photocatalyseur pour offrir de bonnes performances photocatalytiques.

2. Mécanisme de la photocatalyse

La photocatalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par une irradiation et la réaction catalytique proprement dite (Figure 3).

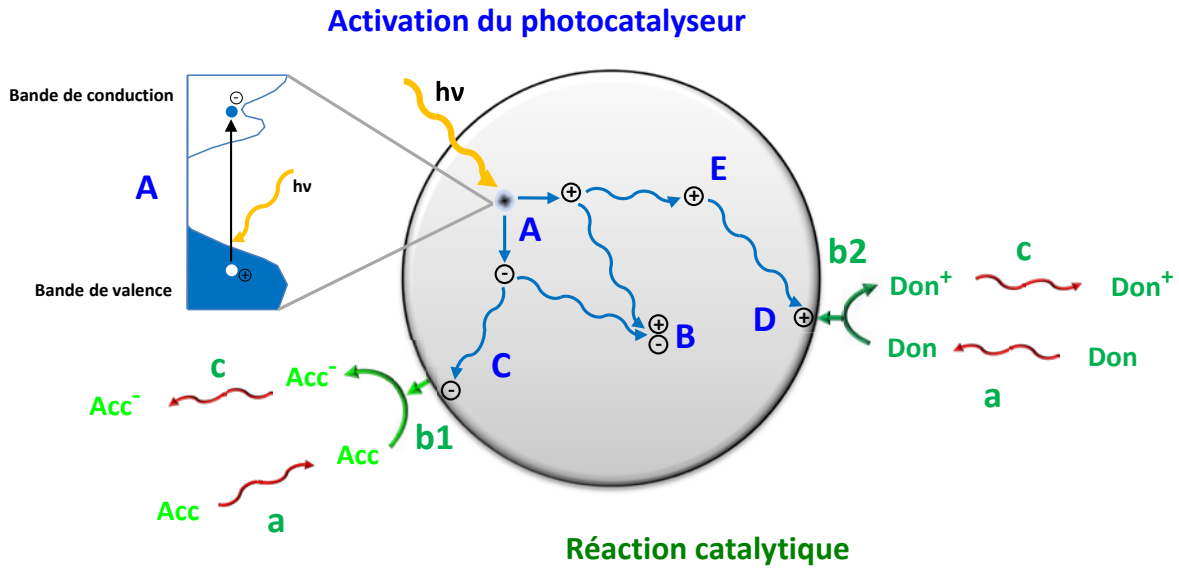


Figure 3 : Schéma de l'activation du photocatalyseur au cours de la photocatalyse. Don et Acc sont des réactifs respectivement donneur et accepteur d'électrons. Don^+ et Acc^- sont les produits issus respectivement de l'oxydation de Don et de la réduction de Acc. Les flèches rouges symbolisent la diffusion des réactifs et des produits en solution.

La structure électronique d'un semi-conducteur est composée d'une bande de valence et d'une bande de conduction séparées par une bande interdite. Lorsque le semi-conducteur est irradié à des longueurs d'ondes au moins égales à la largeur de sa bande interdite, les photons adsorbés provoquent le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Deux types de charges sont ainsi générés : des électrons dans la bande de conduction et des lacunes électroniques, appelées trous, dans la bande de valence (A). Les paires électron-trou photoinduites dans le photocatalyseur vont ensuite soit se recombiner (B), soit, si leur durée de vie le permet, migrer à la surface du photocatalyseur et participer à la réaction catalytique (C,D). Les charges peuvent également être piégées en surface ou dans le volume avant de se recombiner ou d'être libérées (E). La recombinaison est le processus limitant de la photocatalyse car elle empêche l'utilisation des porteurs de charge en surface pour la réaction catalytique.

La réaction catalytique se déroule en cinq étapes [15]. Les réactifs sont tout d'abord transférés de la phase fluide au solide par convection et diffusion et s'adsorbent à la surface du photocatalyseur (a). La réaction catalytique a ensuite lieu en phase adsorbée (b) et vise à transformer totalement les polluants en CO_2 et en H_2O. Cette réaction est une réaction d'oxydoréduction avec les charges photogénérées ayant atteint la

surface : les électrons sont transférés à des accepteurs d'électrons de potentiel inférieur à celui du haut de la bande de conduction (**b1**) et les trous sont comblés par des donneurs d'électrons adsorbés à la surface présentant un potentiel supérieur au potentiel du bas de la bande de valence (**b2**) (Figure 4).

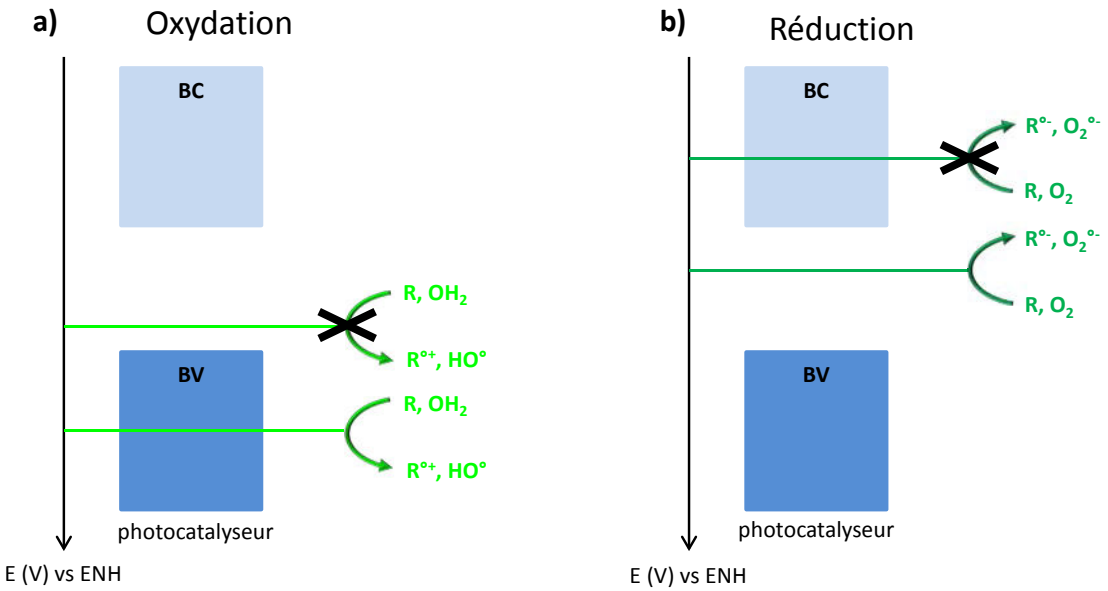


Figure 4 : Position des couples redox d'une molécule a) par rapport à la bande de valence du photocatalyseur pour l'oxydation et b) par rapport à la bande de conduction du photocatalyseur pour la réduction.

Les accepteurs de charges peuvent également être l'eau ou le dioxygène qui génèrent alors des radicaux libres, respectivement le radical hydroxyle $HO^{\bullet}$ et le radical superoxyde $O_2^{\bullet -}$, très réactifs et peu sélectifs, et qui peuvent agir dans la dégradation de la plupart des molécules organiques [16]. Le radical $O_2^{\bullet -}$ peut également donner lieu à la formation de radicaux $HO^{\bullet}$ selon la suite de réaction [17]:

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \longrightarrow HO_2^{\bullet}$$

$$2\ HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \longrightarrow HO^{\bullet} + O_2 + HO^-$$

$$H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2\ HO^{\bullet}$$

Les réactions de dégradation des molécules organiques sont le plus souvent des réactions d'oxydation. La présence d'accepteurs d'électrons est alors importante pour la séparation des charges photogénérées, permettant ainsi de diminuer considérablement la recombinaison électrons-trous [18,19].

Une fois la réaction réalisée, les produits de réaction se désorbent puis s'éloignent de l'interface (**c**). Certains produits de réaction peuvent cependant rester adsorbés à la surface et bloquent l'accès de la surface aux nouvelles molécules de réactif ce qui diminue l'activité du photocatalyseur. De plus, la complexité du mécanisme réactionnel rend possible la formation de nombreux intermédiaires stables considérés comme des sous-produits de dégradation. Ils peuvent être toxiques, voire plus toxiques que les composés initiaux.

Si TiO_2 présente d'excellentes performances photocatalytiques grâce à de très bonnes propriétés d'absorption des photons et d'adsorption des réactifs, il a cependant l'inconvénient de n'absorber que dans l'UV, à des longueurs d'onde inférieures à 380 nm (sa largeur de bande interdite est de 3,2 eV). Cette gamme de longueur d'onde ne représente qu'environ 3% du spectre solaire (Figure 5) et il possède donc une activité photocatalytique faible voire nulle à l'intérieur des bâtiments où le rayonnement UV est faible.

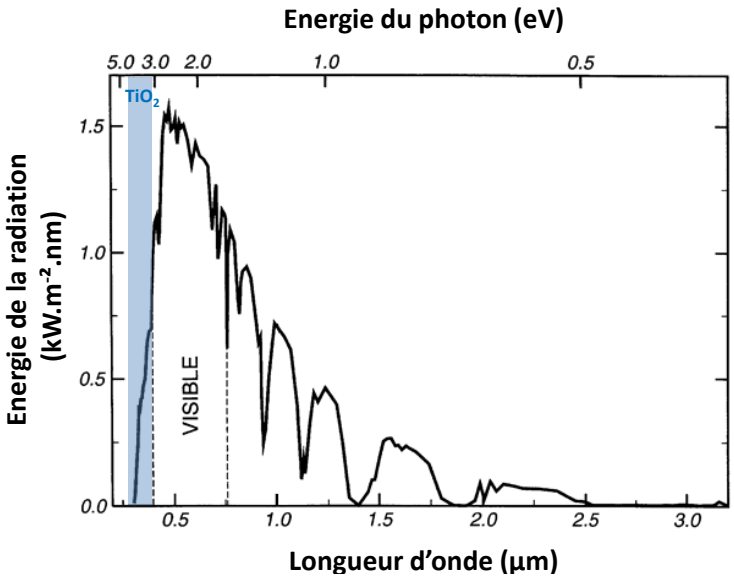


Figure 5 : Spectre solaire perçu au niveau des océans et énergie absorbée par TiO_2 (en bleu) d'après [20].

L'utilisation de photocatalyseurs actifs sous irradiation visible permettrait alors d'obtenir une meilleure efficacité photocatalytique à l'extérieur en exploitant une plus grande partie du spectre solaire et de développer des applications photocatalytiques en intérieur, par exemple pour la dépollution de l'air ou les vitrages auto-nettoyants.

3. La photocatalyse sous lumière visible

Pour répondre au défi du développement des photocatalyseurs actifs sous lumière visible, deux stratégies ont été proposées. La première consiste à modifier TiO_2 pour étendre son domaine d'absorption au visible. La seconde, développée plus tardivement, s'intéresse à des semi-conducteurs autres que TiO_2 présentant des propriétés d'absorption dans le visible.

3.1. Modification de TiO_2

La majorité des études portant sur l'élaboration de photocatalyseurs dans le visible a été consacrée à la modification de TiO_2. Elles peuvent être regroupées en trois catégories : l'utilisation de sensibilisateur moléculaire, le dopage, et la formation d'hétérostructures.

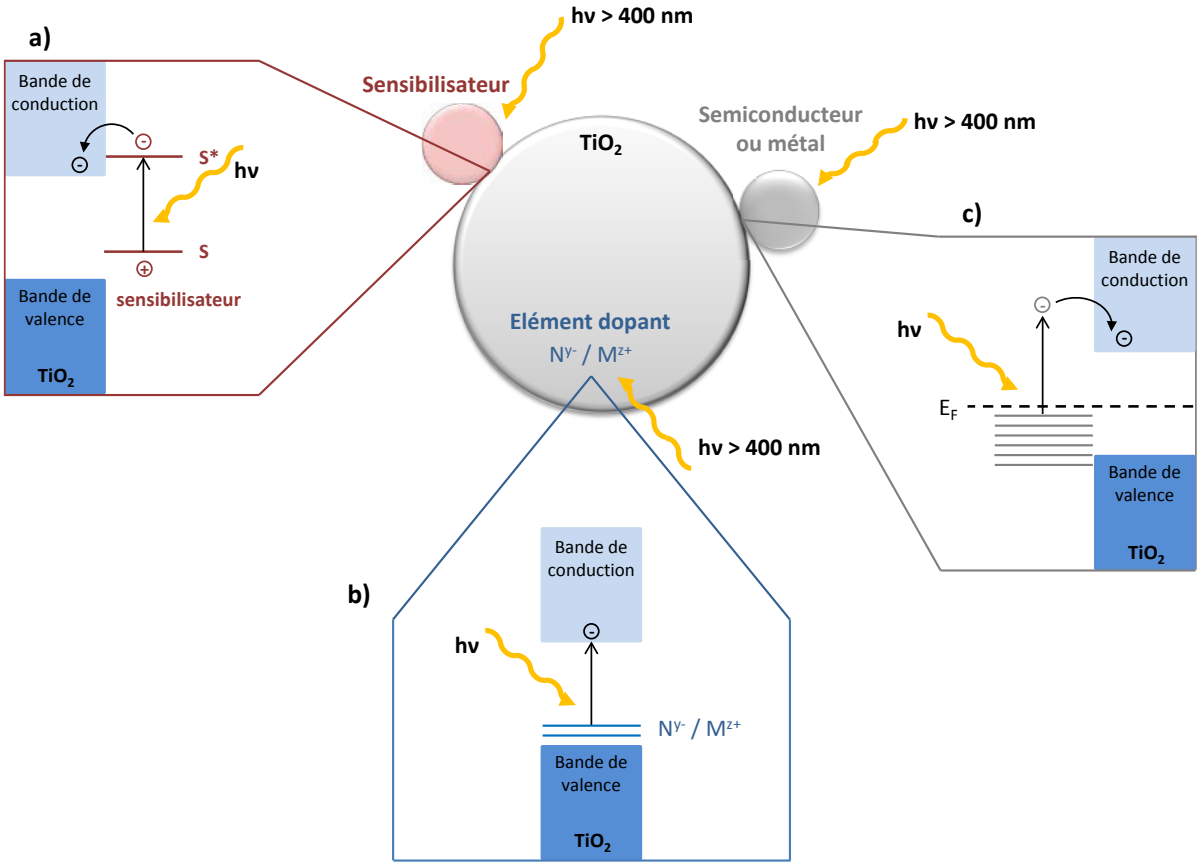


Figure 6 : Schéma des stratégies utilisées pour étendre l'absorption de TiO_2 au visible : a) Adsorption d'un photosensibilisateur à la surface de TiO_2 ; b) dopage par des anions ou des cations ; c) couplage avec un semi-conducteur absorbant dans le visible ou un métal.

L'utilisation d'un sensibilisateur exploite les propriétés d'absorption optique de molécules (colorants organiques, complexes métalliques) adsorbés à la surface de TiO_2. Ces molécules passent dans un état excité par absorption de la lumière visible et il en résulte un transfert de charge vers TiO_2 (Figure 6 a). Ces charges agissent ensuite comme des charges propres à TiO_2 et participent aux réactions de surface. La régénération du sensibilisateur est assurée par des donneurs d'électrons dans le milieu, comme l'isopropanol [21,22]. Cette méthode présente cependant l'inconvénient d'être sensible à la compétition d'adsorption en surface entre le sensibilisateur et les molécules à dégrader. Le sensibilisateur peut également être affecté par le processus photocatalytique [23].

Le dopage du semi-conducteur, de loin la voie la plus étudiée (Figure 6 b), consiste à substituer des atomes de titane par des cations métalliques de transition (V^{4+}, Mo^{5+}, Rh^{3+}, Fe^{3+}, W^{5+}...[24,25]) ou bien à substituer des atomes d'oxygène par d'autres anions (C^- [26], N^- [27], S^- [28]). Un ou plusieurs dopants peuvent être utilisés [29] et la quantité de dopant peut aller jusqu'à un pourcentage atomique de 20% [25]. Ce dopage permet d'étendre l'absorption de TiO_2 au visible en créant des niveaux d'énergie dans la bande interdite de TiO_2 ou en décalant de façon adéquate la bande de valence ou la bande de conduction de TiO_2 [30]. Le dopage de TiO_2 peut avoir des effets à la fois positifs [24,25,31,32] et négatifs sur l'activité photocatalytique [33–35]. En effet, bien qu'il permette une absorption dans le visible, le contrôle de la concentration, de la répartition et de l'insertion du dopant dans les particules [24,36–40] est difficile et peut générer dans certains cas une

diminution du pouvoir oxydant des trous et une augmentation de la recombinaison électron-trou par rapport à TiO_2 non dopé [41].

La dernière voie explorée consiste **à créer une jonction entre TiO_2 et un composé (semi-conducteur ou conducteur) absorbant dans le visible** (Figure 6 c). Sur le même principe que le sensibilisateur, le composé absorbe l'irradiation visible et transfère ses charges (électrons ou trous selon la position relative des bandes des semi-conducteurs) à TiO_2 [42,43]. Dans le but d'utiliser le fort pouvoir oxydant des trous de TiO_2 pour la réaction photocatalytique, le couplage avec un composé possédant une bande de valence plus basse en énergie que TiO_2 est privilégiée afin de rendre possible le transfert des trous vers la bande de valence de TiO_2. Par la formation de la jonction, les charges sont physiquement séparées et l'absorption dans le visible est associée à un taux de recombinaison plus faible. Cependant le transfert de charge peut être limité par la présence de défauts au niveau de la jonction ou par un trop grand nombre de jonctions, ce qui favorise la recombinaison [43]. Sur le même principe, le couplage de TiO_2 avec des métaux nobles comme l'argent, l'or ou le platine a été utilisé afin d'exploiter la résonance plasmon de surface et la capacité à piéger les électrons des métaux nobles, mais le mécanisme générant une activité sous irradiation visible est plus complexe [44–47].

La modification de TiO_2 conduit à des matériaux généralement peu efficaces sous lumière visible. Les composés obtenus absorbent dans le visible mais cette absorption est parfois faible et ne permet pas de contrebalancer l'accentuation de la recombinaison électrons – trous. C'est pourquoi les chercheurs se sont intéressés à d'autres semi-conducteurs absorbant directement dans le visible, et de composition et structure complètement différentes de TiO_2.

3.2.Photocatalyseurs autres que TiO_2.

L'intérêt pour les matériaux photocatalytiques actifs sous irradiation visible n'a cessé de croître ces dernières années. En 2013, les recherches à leur sujet représentaient 40 % des travaux publiés, contre 25 % en 2008 (source *web of science* avec les mots clés « photocatalysis », « photocatalysis visible light »).

D'après le mécanisme du processus photocatalytique décrit plus haut, un semi-conducteur prometteur pour la photocatalyse dans le visible doit répondre à certains critères :

- Une bande interdite comprise entre 1,6 et 3,1 eV afin d'absorber dans le visible (λ = 400 – 800 nm). Les oxydes des métaux de transition sont parmi les photocatalyseurs les plus performants sous irradiation visible [48]. Il a en effet été montré que leur orbitale ns^2 pouvait s'hybrider avec l'orbitale 2p de l'oxygène au niveau de la bande de valence, ce qui augmente l'énergie du haut de la bande de valence et diminue la largeur de la bande interdite. De plus, ce recouvrement conduit à une bande de valence très disperse, impliquant une meilleure mobilité des trous [49,50].

- Une position des bandes de valence et de conduction permettant l'oxydation et la réduction d'un grand nombre de molécules. L'un des défis ici est de trouver un bon compromis entre l'absorption dans le visible et la perte de pouvoir oxydant et réducteur qui résulte de la faible largeur de bande interdite.
- Une bonne cristallinité et une petite taille afin d'assurer une bonne mobilité des charges. La cristallinité permet de diminuer le nombre de défauts qui sont des centres de recombinaison [51]. La taille des particules régit le temps de parcours des charges dans le matériau. Plus celui-ci est court, plus la probabilité de recombinaison diminue [52].
- De bonnes propriétés d'adsorption des réactifs grâce à une grande surface spécifique et une morphologie facilitant la diffusion des réactifs et des produits de la réaction catalytique.
- Une bonne stabilité sous irradiation, une inertie chimique, et une non toxicité permettant d'envisager leur industrialisation. Ce critère élimine par exemple les oxydes de plomb ou de cadmium toxiques, ainsi que les composés non oxygénés comme CdS ou CdSe du fait de leur corrosion sous irradiation [53–56].

Les oxydes de bismuth répondent particulièrement bien aux différents critères que nous venons d'énoncer. Ils peuvent être classés en 4 familles : l'oxyde simple Bi_2O_3, les oxydes mixtes avec les alcalino-terreux, avec les métaux de transition (la plus étudiée) et enfin avec les halogènes. Le bismuth peut également former des oxydes avec certains atomes du bloc p comme le soufre ou le silicium (Bi_2S_3, $Bi_{12}SiO_{20}$, Bi_2SiO_5 [57 - 58]), mais ceux-ci restent très peu étudiés. Le Tableau 1 regroupe les matériaux les plus performants pour la photocatalyse sous irradiation visible pour les différentes familles d'oxydes de bismuth.

Oxyde simple	**Oxyde mixte avec les alcalino-terreux**	**Oxyde mixte avec les métaux de transition**	**Oxyde mixte avec les halogènes**
Bi_2O_3	$NaBiO_3$ (corrosion en milieu acide, photooxydation)	$Bi_{12}TiO_{20}$	BiOBr
	$CaBi_2O_4$ (température de synthèse élevée)	$BiVO_4$	BiOI (plus faible pouvoir oxydo-réducteur car bande interdite étroite)
	$Sr_6Bi_2O_9$ (température de synthèse élevée)	Bi_2MoO_6 (moins performant que Bi_2WO_6)	
	$BaBiO_3$ (corrosion en milieu acide, photooxydation)	Bi_2WO_6	

Tableau 1 : Oxydes de bismuth les plus performants sous irradiation visible. Les remarques entre parenthèses mettent en évidence les inconvénients de certains matériaux.

Deux oxydes nous ont paru des composés prometteurs pour la photocatalyse dans le visible : il s'agit de Bi_2WO_6 et de BiOBr. Leur synthèse par chimie douce ouvre la voie à l'obtention de structures complexes nanométriques. De plus, leurs propriétés photocatalytiques sous irradiation visible ont déjà été mises en évidence [58,59] mais le lien existant entre leurs structures et leurs propriétés photocatalytiques doit encore être établi afin de synthétiser des matériaux performants.

4. Objectif de la thèse

Ce manuscrit présente les résultats sur la synthèse et les propriétés photocatalytiques de matériaux à base de Bi_2WO_6 et BiOBr. Les performances photocatalytiques ont été évaluées pour la dégradation d'un colorant organique en solution, la rhodamine B sous irradiation bleue (λ = 445 nm).

Bi_2WO_6 a déjà été étudié au laboratoire au cours de la thèse de Tamar Saison (2011). Des plaquettes nanométriques de différente taille mais présentant la même cristallinité et la même largeur de bande interdite ont été obtenues par synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes. L'influence de la surface spécifique sur l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6 a ainsi pu être mise en évidence. Cependant Bi_2WO_6 présente une moins bonne efficacité photocatalytique par rapport à TiO_2 sous irradiation UV, qui s'est avéré être dû à une plus faible concentration de radicaux $HO^{\bullet}$ générés et à un plus faible nombre de porteurs de charge et/ou de plus faible mobilité. La faible activité photocatalytique a en particulier été attribuée à l'absence d'accepteurs d'électrons dans le milieu, Bi_2WO_6 n'étant pas assez réducteur pour réduire O_2, ce qui entraîne une forte recombinaison des paires électron-trous. L'introduction d'un accepteur d'électrons à la surface de Bi_2WO_6 pourrait alors diminuer la recombinaison en assurant la séparation des charges. Une jonction métal – semi-conducteur a donc été réalisée entre le platine et Bi_2WO_6. Le premier chapitre de ce manuscrit présente la synthèse et la caractérisation de particules composites Pt – Bi_2WO_6. L'effet de la présence de la jonction sur la séparation des paires électrons-trous photoinduites entre Bi_2WO_6 et le platine et ses conséquences photocatalytiques ont été mis en évidence.

L'utilisation de BiOBr comme photocatalyseur sous irradiation visible est beaucoup plus récente. Les études dont il a fait l'objet se sont alors attachées à développer de nouvelles méthodes de synthèse de ce semi-conducteur. Peu d'études ont donc été consacrées à l'amélioration des performances photocatalytiques de BiOBr par le contrôle de sa taille. Le chapitre 2 présente une étude de différentes voies de synthèse de BiOBr par chimie douce visant à étudier les paramètres de synthèse sur la réduction de la taille des particules de BiOBr et à étudier la réponse photocatalytique en solution de ces matériaux.

Les potentialités des matériaux actifs sous irradiation visible ont ensuite été testées pour la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils en phase gazeuse, ouvrant ainsi la voie à leur utilisation pour la purification de l'air intérieur. Ces tests ont été réalisés en collaboration avec Dr. Thévenet du

département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai et font l'objet du troisième et dernier chapitre.

5. Bibliographie

[1] L. Hakanson, An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach, Water Res. 14 (1980) 975–1001.

[2] M. González-Pleiter, S. Gonzalo, I. Rodea-Palomares, F. Leganés, R. Rosal, K. Boltes, et al., Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: implications for environmental risk assessment., Water Res. 47 (2013) 2050–64.

[3] M. Margni, D. Rossier, P. Crettaz, O. Jolliet, Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems, Agric. Ecosyst. Environ. 93 (2002) 379–392.

[4] M. a Shannon, P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, B.J. Mariñas, A.M. Mayes, Science and technology for water purification in the coming decades., Nature. 452 (2008) 301–10.

[5] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, Catal. Today. 53 (1999) 51–59.

[6] K. Rajeshwar, Photoelectrochemistry and the environment, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 1067–1082.

[7] A. Eibner, Action of Light on Pigments II, Chem. - Zeitung. 35 (1911) 774–776.

[8] A. Eibner, Action of Light on Pigments I, Chem. - Zeitung. 35 (1911) 753–755.

[9] C. Renz, C., Helv. Chim. Acta. 4 (1921) 961 – 968.

[10] K. Honda, A. Fujishima, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature. 238 (1972) 37–38.

[11] J.H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine, Titanium Dioxide in Aqueous Suspensions, 16 (1976) 697–701.

[12] J. Blanco, S. Malato, P. Fernández-Ibañez, D. Alarcón, W. Gernjak, M.I. Maldonado, Review of feasible solar energy applications to water processes, Renew. Sustain. Energy Rev. 13 (2009) 1437–1445.

[13] D. Bahnemann, Photocatalytic water treatment: solar energy applications, Sol. Energy. 77 (2004) 445–459.

[14] D. Ranque, Technologies clés 2015, Editions de l'Industrie, 2011.

[15] J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal. Today. 53 (1999) 115–129.

[16] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, Chem. Rev. 93 (1993) 671–698.

[17] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M. a. Malati, Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, Appl. Catal. B Environ. 37 (2002) 91–105.

[18] D. Zhang, R. Qiu, L. Song, B. Eric, Y. Mo, X. Huang, Role of oxygen active species in the photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO_2 under visible light irradiation., J. Hazard. Mater. 163 (2009) 843–7.

[19] J. Kim, C.W. Lee, W. Choi, Platinized WO_3 as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light, Environ. Sci. Technol. 44 (2011) 6849–6854.

[20] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy . Materials-related aspects, Int. J. Hydrogen Energy. 27 (2002) 991–1022.

[21] P. V Kamat, Photochemistry of $Ru(bpy)_2(dcbpy)^{2+}$ on Al_2O_3 and TiO_2 Surfaces. An insighth into the Mechanism of Photosensitization, J. Phys. Chem. 99 (1995) 10883–10889.

[22] C. Lee, T. Hyeon, H. Lee, Visible Light-Induced Degradation of Carbon Tetrachloride on Dye-Sensitized TiO_2, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 966–970.

[23] D. Jiang, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, Visible-light responsive dye-modified TiO_2 photocatalyst, J. Solid State Chem. 181 (2008) 593–602.

[24] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO_2: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, J. Phys. Chem. 98 (1994) 13669–13679.

[25] A. Fuerte, M.D. Hernández-Alonso, A.J. Maira, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J.C. Conesa, et al., Nanosize Ti–W Mixed Oxides: Effect of Doping Level in the Photocatalytic Degradation of Toluene Using Sunlight-Type Excitation, J. Catal. 212 (2002) 1–9.

[26] Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO_2, Science (80-.). 297 (2002) 2243–2245.

[27] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides., Science (80-.). 293 (2001) 269–71.

[28] T. Ohno, Ã.T. Mitsui, M. Matsumura, Photocatalytic Activity of S-doped TiO_2 Photocatalyst under Visible Light, Chem. Lett. 32 (2003) 364–365.

[29] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, Density Functional Theory and Electron Paramagnetic Resonance Study on the Effect of N - F Codoping of TiO_2, Chem. Mater. 20 (2008) 3706–3714.

[30] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO_2 powders by EPR spectroscopy and DFT calculations., J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 11414–9.

[31] M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion-implanted TiO_2 thin film photocatalyst, Catal. Letters. 67 (2000) 135–137.

[32] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, B. Neppolian, M. Anpo, Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO_2 catalysts: Fe ion-implanted TiO_2, Catal. Today. 84 (2003) 191–196.

[33] W. Mu, J.-M. Hermann, P. Pichat, Room temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane over neat and modified TiO_2, Catal. Letters. 3 (1989) 73–84.

[34] S.T. Martin, C.L. Morrison, M.R. Hoffmann, Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped TiO_2 Particules, J. Phys. Chem. 98 (1994) 13695–13704.

[35] A. Di Paola, G. Marcı, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, et al., Preparation of Polycrystalline TiO_2 Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions : Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4- Nitrophenol, J. Phys. Chem. B. 106 (2002) 637–645.

[36] A. Fuerte, M.D. Hernández-Alonso, a. J. Maira, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J.C. Conesa, et al., Visible light-activated nanosized doped-TiO_2 photocatalysts, Chem. Commun. (2001) 2718–2719.

[37] a Kubacka, M. Fernandezgarcia, G. Colon, Nanostructured Ti–M mixed-metal oxides: Toward a visible light-driven photocatalyst, J. Catal. 254 (2008) 272–284.

[38] M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts, Appl. Catal. A Gen. 325 (2007) 1–14.

[39] V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO_2 nanoparticles, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 217–226.

[40] Y. Wang, L. Zhang, S. Li, P. Jena, Polyol-Mediated Synthesis of Ultrafine TiO_2 Nanocrystals and Tailored Physiochemical Properties by Ni Doping, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 9210–9217.

[41] A. Di Paola, G. Marcı, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, et al., Preparation of Polycrystalline TiO_2 Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions : Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol, J. Phys. Chem. B. 106 (2002) 637–645.

[42] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 85 (1995) 247–255.

[43] A.K.L. Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, J. Zhang, One step activation of WO_x/TiO_2 nanocomposites with enhanced photocatalytic activity, Appl. Catal. B Environ. 91 (2009) 397–405.

[44] U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodr, M.I. Litter, N. Bruno, Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO_2 and Pt / TiO_2, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 148 (2002) 247–255.

[45] X. You, F. Chen, J. Zhang, M. Anpo, A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide, Catal. Letters. 102 (2005) 247–250.

[46] A. Orlov, D.A. Jefferson, N. Macleod, R.M. Lambert, Photocatalytic properties of TiO_2 modified with gold nanoparticles in the degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution, Catal. Letters. 92 (2004) 41–47.

[47] S. Kim, S.-J. Hwang, W. Choi, Visible light active platinum-ion-doped TiO_2 photocatalyst., J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 24260–7.

[48] M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado, Development of alternative photocatalysts to TiO_2: Challenges and opportunities, Energy Environ. Sci. 2 (2009) 1231.

[49] M.W. Stoltzfus, P.M. Woodward, R. Seshadri, J. Klepeis, B. Bursten, Structure and Bonding in $SnWO_4$, $PbWO_4$, and $BiVO_4$: Lone Pairs vs Inert Pairs, Inorg. Chem. 46 (2007) 3839–3850.

[50] H.G. Kim, O.S. Becker, J.S. Jang, S.M. Ji, P.H. Borse, J.S. Lee, A generic method of visible light sensitization for perovskite-related layered oxides: Substitution effect of lead, J. Solid State Chem. 179 (2006) 1214–1218.

[51] M. Kunst, Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO_2 powders studied by microwave absorption, J. Mater. Sci. 38 (2003) 2429–2437.

[52] H. Frohlich, N.F. Mott, The Mean Free Path of Electrons in Polar Crystals, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 171 (1939) 496–504.

[53] F.E. Osterloh, Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water, Chem. Mater. 20 (2008) 35–54.

[54] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, Fundamental roblems of Water Splitting at Cadmium Sulfide, Chem. Phys. Lett. 127 (1986) 419–423.

[55] E. Tátrai, M. Náray, M. Brózik, Z. Adamis, G. Ungváry, Combined pulmonary toxicity of diethyldithiocarbamate and lead (II) oxide in rats., J. Appl. Toxicol. 18 (1998) 33–7.

[56] J. Venkateswara Rao, P. Kavitha, A. Padmanabha Rao, Comparative toxicity of tetra ethyl lead and lead oxide to earthworms, Eisenia fetida (Savigny), Environ. Res. 92 (2003) 271–276.

[57] L. Zhang, W. Wang, S. Sun, J. Xu, M. Shang, J. Ren, Hybrid Bi_2SiO_5 mesoporous microspheres with light response for environment decontamination, Appl. Catal. B Environ. 100 (2010) 97–101.

[58] J. Zhang, F. Shi, J. Lin, D. Chen, J. Gao, Z. Huang, et al., Self-Assembled 3-D Architectures of BiOBr as a Visible Light-Driven Photocatalyst, Chem. Mater. 20 (2008) 2937–2941.

[59] J. Tang, Z. Zou, J. Ye, Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi_2WO_6 under visible light irradiation, Catal. Letters. 92 (2004) 53–56.

CHAPITRE 1

Synthèses et propriétés photocatalytiques d'hétérostructures platine – Bi_2WO_6

Table des matières

1. Introduction 24
2. Formation d'une hétérostructure avec Bi_2WO_6 26
2.1. Conséquences de la formation d'une hétérostructure 26
2.2. Formation d'une hétérostructure métal noble – Bi_2WO_6 28
2.2.1. Propriétés des métaux nobles dans l'hétérostructure 28
2.2.2. Méthodes de synthèse des hétérostructures métal noble – Bi_2WO_6 31
3. Synthèse des hétérostructures platine – Bi_2WO_6 32
3.1. Comparaison des méthodes de dépôt du platine sur Bi_2WO_6 32
3.1.1. Protocole expérimental 32
3.1.2. Caractérisations des composés obtenus 33
3.2. Etude de la réduction du sel de platine par l'hydrazine 39
3.2.1. Influence du pH de la solution 39
3.2.2. Influence de la quantité de platine introduite 41
4. Evaluation de l'activité photocatalytique de Pt - Bi_2WO_6 43
4.1. Présentation du test photocatalytique 43
4.1.1. Mécanisme de dégradation 43
4.1.2. Protocole expérimental 46
4.2. Résultats de la dégradation de la rhodamine B 48
4.2.1. Dégradation de la rhodamine B par Bi_2WO_6 48
4.2.2. Dégradation de la rhodamine B par Pt-Bi_2WO_6 51
4.2.2.1. Comparaison des différentes méthodes de dépôt de platine 51
4.2.2.2. Influence de la quantité de platine déposée sur l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6 55
4.3. Confirmation de l'activité photocatalytique de Pt – Bi_2WO_6 58
5. Rôle du platine sur l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6 62
6. Conclusion 64
7. Bibliographie 66

1. Introduction

Bi_2WO_6 fait partie de la famille des oxydes de type Aurivillius dont la formule générale est $Bi_2A_{(n-1)}B_nO_{(3n+3)}$ (avec A = Ca, Sr, Ba, Pb, Bi, Na, K et B = Ti, Nb, Ta, Mo, W, Fe). Ses propriétés photocatalytiques sous irradiation visible ont été découvertes en 1999 pour la production de dioxygène par oxydation de l'eau [1] puis ont été exploitée à partir de 2003, pour la minéralisation de molécules organiques (le chloroforme et l'acétaldéhyde) par Ye et son équipe [2]. Son activité photocatalytique a depuis été largement mise à contribution pour dégrader une large gamme de molécules, sous forme gazeuse ou aqueuse, ou même des micro-organismes sous irradiation visible [3–8]. Bi_2WO_6 présente en effet une structure cristalline et électronique appropriée pour la photocatalyse sous lumière visible.

Bi_2WO_6 est de structure orthorhombique, structure cristalline composée de feuillets de Bi_2O_2 alternés par des couches d'octaèdres WO_6 reliés entre eux par les sommets (Figure 1). Cet empilement de feuillets chargés alternativement + et – crée un champ électrique parallèle au plan (001) qui favorise la mobilité des charges photogénérées dans le matériau et facilite l'adsorption des molécules à la surface [9,10]. Du fait de sa structure lamellaire, la morphologie de Bi_2WO_6 la plus fréquemment observée est plaquettaire exposant les faces (010) [8,11–13].

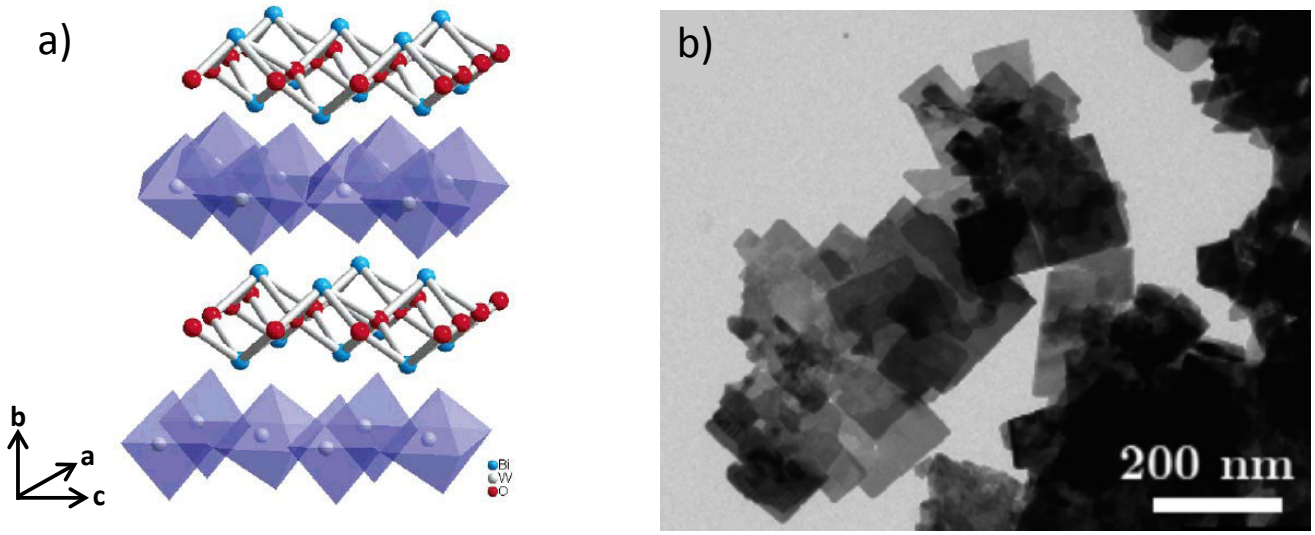


Figure 1 : a) Structure cristalline de Bi_2WO_6 et b) plaquettes de Bi_2WO_6 obtenues par voie hydrothermale (d'après [13])

Bi_2WO_6 absorbe dans le visible proche UV, avec une limite d'absorption de 440 nm [8,14] correspondant à une largeur de bande interdite de 2,8 eV. Cette absorption dans le visible provient de l'hybridation des orbitales O2p avec les orbitales Bi6s qui conduit à un rehaussement du haut de la bande de valence (Figure 2). Cela rend également la bande de valence plus large, ce qui favorise la mobilité des trous au sein de la bande et donc leur utilisation en photocatalyse [8]. La transition de l'électron photoinduit entre la bande de valence et la bande de conduction est de nature directe.

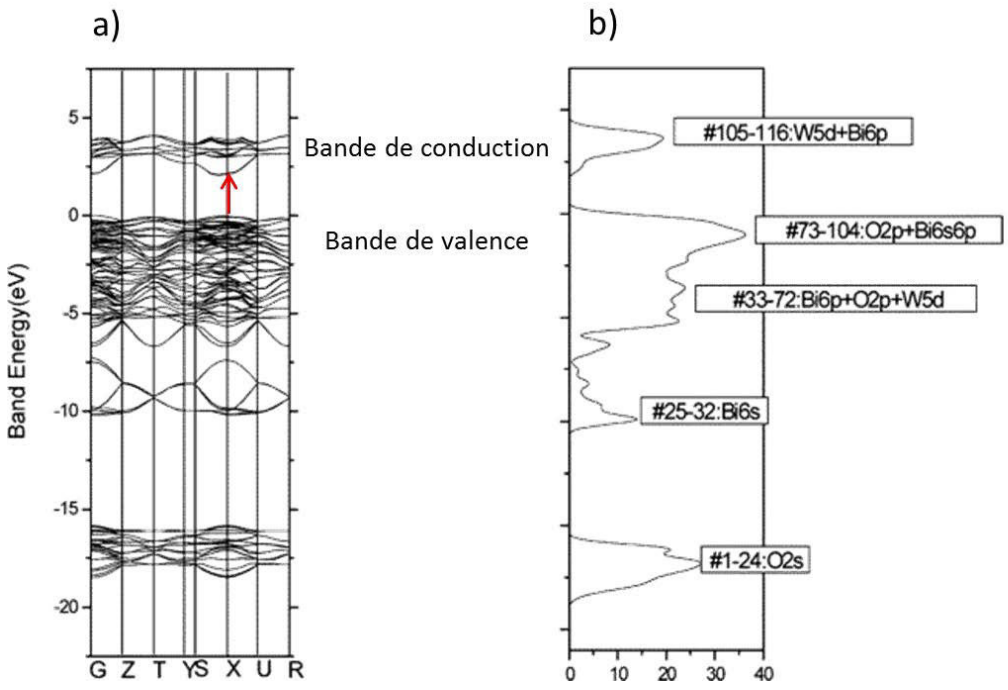


Figure 2 : Structure électronique de Bi_2WO_6. a) diagramme de bande, b) densité d'états occupés et contribution des orbitales à cette densité. La flèche rouge symbolise la transition électronique après absorption. D'après [8]

Bi_2WO_6 présente donc des propriétés intéressantes pour la photocatalyse dans le visible.

Le but de notre étude est d'introduire un accepteur d'électrons ou de trous en surface de Bi_2WO_6 pour former une hétérostructure. Nous verrons dans un premier temps les conséquences de la formation d'une hétérostructure sur les propriétés d'un semi-conducteur comme Bi_2WO_6, et nous nous intéresserons tout particulièrement au composite métal noble – Bi_2WO_6.

Nous présenterons ensuite les caractérisations expérimentales des composites platine – Bi_2WO_6 que nous avons synthétisés selon différentes méthodes. Une étude plus approfondie des paramètres de dépôt par réduction par voie humide sera également réalisée.

Les performances photocatalytiques des hétérostructures ainsi obtenues seront ensuite évaluées pour la dégradation de la rhodamine B sous lumière bleue, ce qui permettra de valider les critères de dépôt améliorant les propriétés photocatalytiques.

2. Formation d'une hétérostructure avec Bi_2WO_6

Une stratégie pour éviter la recombinaison des charges photogénérées au sein d'un semi-conducteur est d'assurer une séparation physique efficace de ces charges en transférant les électrons ou les trous dans un composé voisin. Il s'agit alors de former une jonction entre Bi_2WO_6 et un composé qui peut être un conducteur ou un autre semi-conducteur. Cette jonction peut être réalisée soit par dépôt sur Bi_2WO_6, soit par coprécipitation avec Bi_2WO_6. Cela conduit à deux hétérostructures de textures différentes illustrées Figure 3.

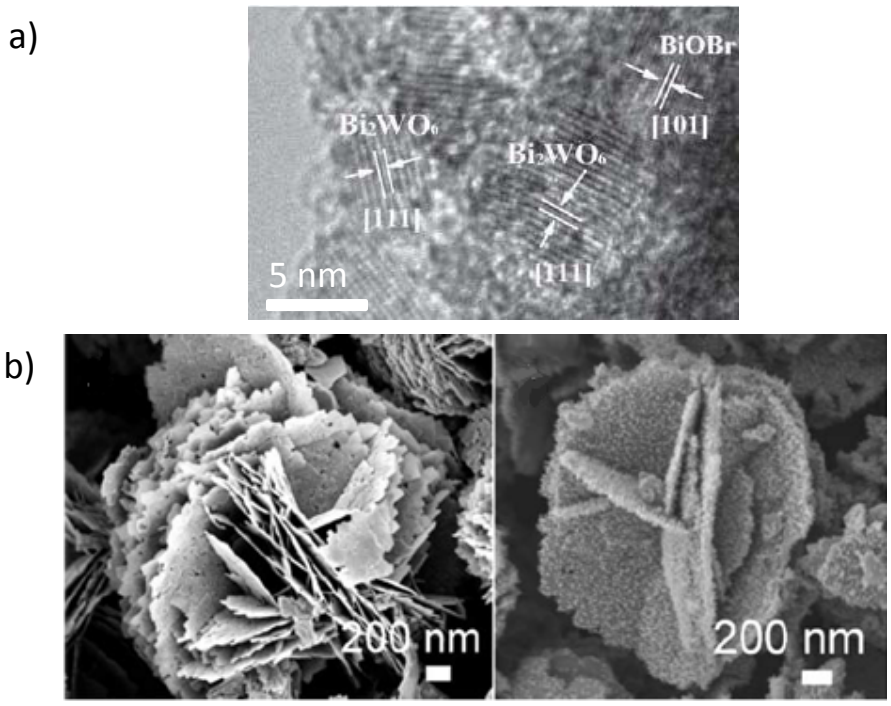


Figure 3 : Hétérostructures a) BiOBr-Bi_2WO_6 obtenu par coprécitpitation [16]**, b) microfleurs de Bi_2WO_6 avant dépôt de TiO_2 (à gauche) et après dépôt (à droite)** [17]

2.1. Conséquences de la formation d'une hétérostructure

La formation d'une hétérostructure peut induire trois effets: une séparation spatiale des charges, une meilleure absorption de la lumière et une modification de l'état de surface du semi-conducteur.

L'effet principal de la création d'une jonction entre deux matériaux est **la séparation des charges photoinduites**. Lorsque deux matériaux sont en contact, leurs énergies de Fermi s'équilibrent à la jonction par diffusion des électrons d'un matériau à l'autre, ce qui fait apparaître un champ électrique interne à l'interface entre les matériaux [18]. Dans le cas du couplage de Bi_2WO_6 avec un métal comme le cuivre [19] ou un matériau conducteur comme le graphène [20–22], le fullérène [23] ou la polyaniline (PANI) [24], ce dernier joue le rôle de collecteur d'électrons et ses propriétés conductrices favorisent la séparation et la mobilité des électrons (Figure 4 a).

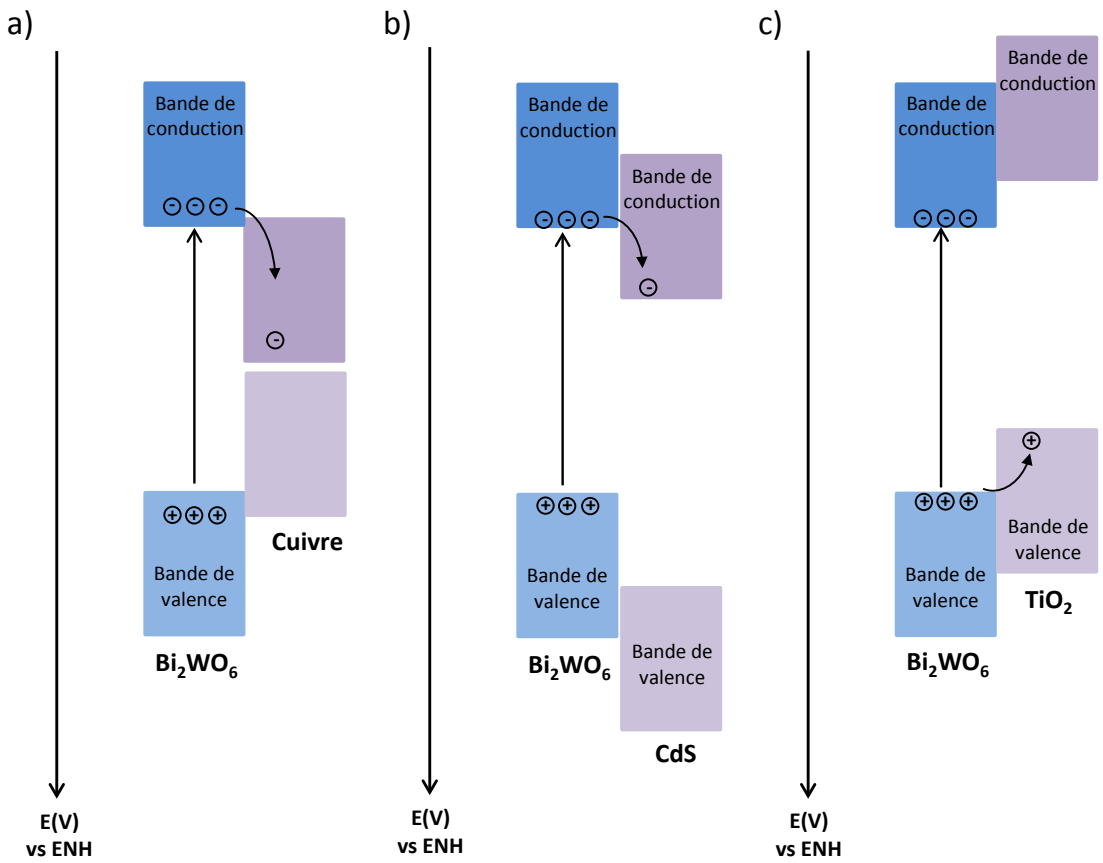


Figure 4 : Mouvement des niveaux de Fermi et des charges photoinduites dans le cas a) du couplage de Bi_2WO_6 et d'un métal ou d'un conducteur [19]**, b) du couplage entre Bi_2WO_6 – CdS** [25]**et c) Bi_2WO_6 – TiO_2** [26]**.**

Dans le cas du couplage de Bi_2WO_6 avec un autre semi-conducteur, le transfert a lieu entre les bandes des différents semi-conducteurs : les électrons passent de la bande de conduction la plus basse en énergie à la bande de conduction la plus haute en énergie (Figure 4b) et les trous photoinduits passent de la bande de valence la plus énergétique à la bande de valence la plus basse en énergie (Figure 4c). Lorsque Bi_2WO_6 et le semi-conducteur absorbent tous deux l'irradiation, comme dans le cas de l'hétérostructure Bi_2WO_6 – Bi_2O_3 sous irradiation visible [27], cela conduit à la migration simultanée des charges d'un matériau à l'autre.

Ce transfert de charges est en grande partie responsable de l'amélioration des performances photocatalytiques de l'hétérostructure formée. En effet, elle limite fortement la recombinaison des charges qui peuvent alors participer aux réactions catalytiques de surface. Cette séparation des charges a été mise en évidence dans le cas de Bi_2WO_6 – BiOBr par des mesures de photocourant, de spectroscopie d'impédance électrochimique et de photoluminescence [16].

Le deuxième effet du couplage est une **absorption de l'hétérostructure plus étendue dans le visible** si le matériau auquel Bi_2WO_6 est couplé absorbe à des longueurs d'onde plus élevées. Le couplage de BiOI (largeur de bande interdite : 1,76 eV) et Bi_2WO_6 (largeur de bande interdite : 2,88 eV) permet ainsi d'étendre l'absorption de Bi_2WO_6 à 650 nm au lieu de 450 nm [28](Figure 5).

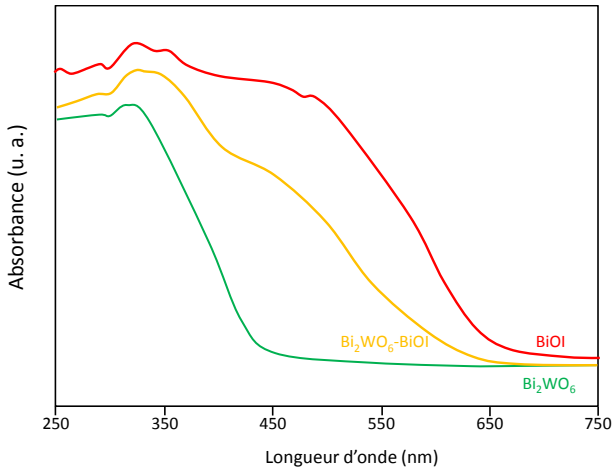


Figure 5 : Spectre d'absorbance de Bi_2WO_6, Bi_2WO_6-BiOI (13.2 % en masse de BiOI) et BiOI d'après [28]

Enfin, le couplage **modifie les propriétés de surface** de Bi_2WO_6, en particulier le nombre de sites d'adsorption de surface. L'introduction de BiOI à la surface de Bi_2WO_6 permet par exemple d'augmenter la capacité d'adsorption de l'hétérostructure vis-à-vis du colorant X – 3B grâce à une plus grande surface spécifique [28].

Ces trois effets du couplage peuvent être avantageux pour les propriétés photocatalytiques de Bi_2WO_6. Cependant une quantité optimale de matériau à introduire est à déterminer, afin d'éviter un trop grand nombre de jonctions qui induisent des défauts aux interfaces (centres de recombinaison ou d'immobilisation des charges) et un effet d'écrantage de la lumière incidente par le matériau déposé sur Bi_2WO_6 qui induit une diminution du rendement quantique.

Parmi tous les matériaux évoqués pour former des hétérostructures avec Bi_2WO_6, les métaux nobles occupent une place particulière. En effet, ils induisent des effets plus importants sous irradiation visible grâce à leur résonance plasmon de surface.

2.2. Formation d'une hétérostructure métal noble – Bi_2WO_6

Seules cinq publications sont consacrées aux hétérostructures métal noble – Bi_2WO_6. Quatre d'entre elles concernent Ag-Bi_2WO_6 [29–32] et une seule publication s'intéresse aux hétérostructures Au-Bi_2WO_6 et Pt-Bi_2WO_6 [33].

2.2.1. Propriétés des métaux nobles dans l'hétérostructure

Les métaux nobles sont caractérisés par une résonance plasmon de surface qui correspond à l'oscillation cohérente des électrons de conduction confinés près de la surface des particules de métal noble, en résonance avec la lumière incidente. Cette résonance provoque une absorption intense de la lumière par les métaux nobles à des fréquences bien définies qui dépend de la nature, de la taille, de la forme des particules ainsi que du milieu environnant [34,35]. La Figure 6 illustre les propriétés d'absorption de Bi_2WO_6 et d'Ag-Bi_2WO_6. L'absorption particulière à 430 nm correspond à la résonance plasmon de l'argent [29].

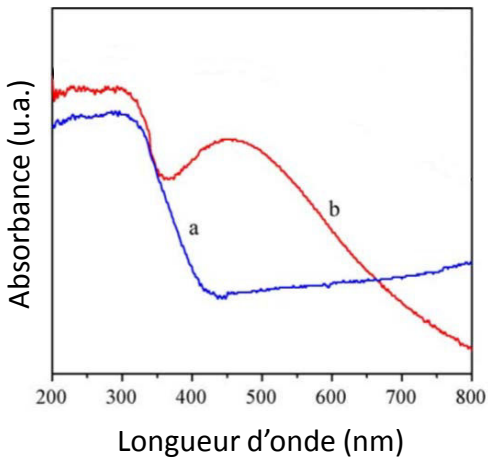


Figure 6 : Absorbance de a) Bi_2WO_6 et b) Ag-Bi_2WO_6 (d'après [29])

La résonance plasmon du métal noble crée également un champ électrique local important à proximité des particules métalliques et sur quelques dizaines de nanomètres, ce qui génère alors des points chauds dans Bi_2WO_6, c'est à dire des zones où le champ électrique est accentué du fait de la combinaison des champs électriques locaux des différentes particules [36]. Ces champs électriques favorisent la formation de paires électrons – trous dans le semi-conducteur, au voisinage immédiat des particules métalliques [37]. Elles sont ainsi créées près de la surface, et leur probabilité de se recombiner dans le volume avant d'atteindre la surface est donc plus faible. Par ailleurs, la présence d'une barrière de Schottky à l'interface métal noble – semi-conducteur assure une séparation efficace des porteurs de charges.

Le transfert de charge au sein d'une hétérostructure métal noble – semi-conducteur dépend de la longueur d'onde de l'irradiation. Il a été résolu dans le cas de TiO_2. Sous irradiation UV, seul TiO_2 absorbe et les électrons photoinduits sont transférés de la bande de conduction de TiO_2 au métal noble [38,39] (Figure 7a). Celui-ci sert alors de réservoir d'électrons et les utilise ensuite dans la réduction multiélectronique du dioxygène, comme cela a pu être mis en évidence pour Pt-WO_3 [40]. La réduction du dioxygène en H_2O_2 ou en H_2O nécessite en effet des potentiels d'oxydo-réduction moins élevés que la réduction monoélectronique en $O_2^{\bullet-}$ ($E°(O_2/H_2O_2)$ = 0,696 V, $E°(O_2/H_2O)$ = 1,23 V et E (O_2/ $O_2^{\bullet-}$) = - 0,33 V *vs* ENH [41,42]). Sous irradiation visible en revanche, seul le métal noble absorbe et la résonance plasmon permet aux électrons du métal excités par l'irradiation d'atteindre des niveaux d'énergie supérieurs au haut de la bande de conduction de TiO_2, ce qui rend le transfert électronique du métal au semi-conducteur possible (Figure 7b A.) [43]. Ce transfert n'est envisageable que sous excitation à la résonance du plasmon du métal noble. Dans le cas d'une hétérostructure métal noble – Bi_2WO_6, le mécanisme en jeu sous irradiation UV et visible sans excitation de la bande plasmon du métal noble devrait être similaire à celui de l'hétérostructure métal noble – TiO_2. A la résonance plasmon en revanche, le mécanisme pourrait être plus complexe du fait de l'absorption simultanée du métal noble et du semi-conducteur. Il n'a pas été résolu à ce jour et seule la séparation de charges a été mise en évidence par spectroscopie d'impédance électrochimique ou photoluminescence [29,44,45].

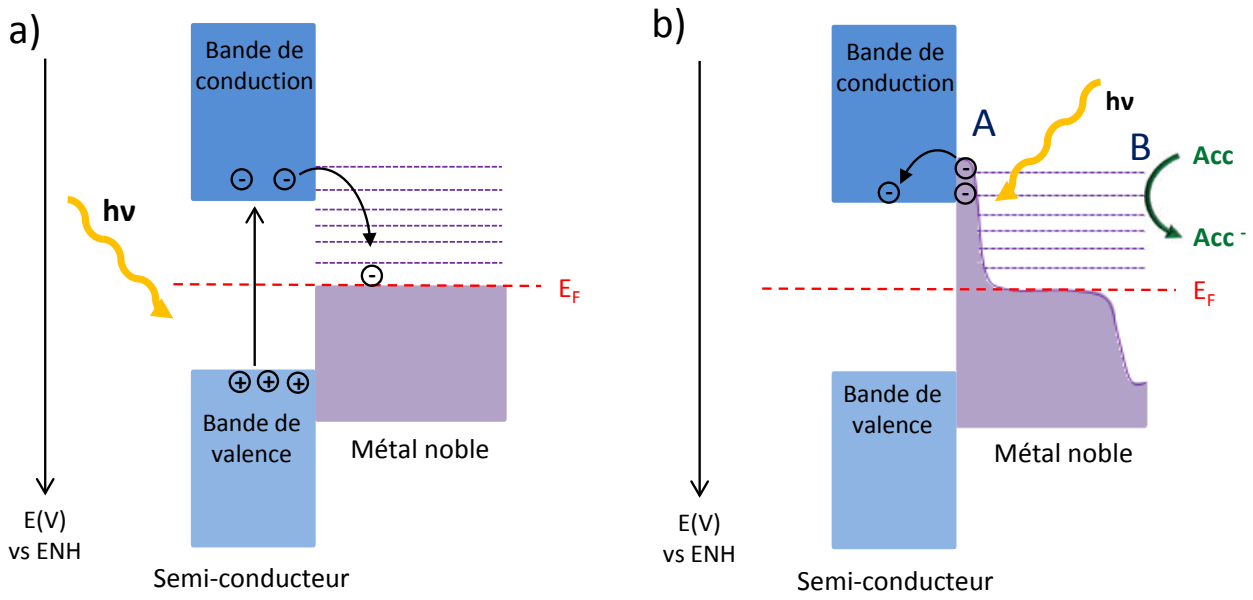


Figure 7 : Transfert de charge entre un semi-conducteur et un métal noble a) sous irradiation UV ; b) A. sous irradiation visible, dans le cas où le semi-conducteur n'absorbe pas l'irradiation visible ; b) B. Transfert de charge du métal noble à un accepteur d'électrons dans le milieu sous irradiation visible.

La présence des métaux nobles permet enfin une activation photonique et thermique des transformations chimiques sous irradiation visible, qui n'est pas observée avec d'autres matériaux de couplage. Lors de la résonance plasmon, les électrons du métal noble restent dans leur état excité pendant 0,5 – 1 ps, ce qui est suffisant pour que ces électrons ou les trous qui leur sont associés puissent réagir directement avec des molécules adsorbées à proximité (Figure 7b B.) [46]. Les métaux nobles favorisent également l'adsorption des molécules à la surface des hétérostructures grâce au champ électrique qu'ils induisent qui produit des interactions électrostatiques avec des molécules chargées ou bien des interactions dipôle – dipôle avec des molécules polarisables [47,48]. Cette adsorption plus forte, associée aux effets induits par la résonance plasmon sur la génération des charges dans le photocatalyseur, permet d'améliorer le rendement de dégradation. Il a également été montré par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier que la présence de platine à la surface de TiO_2 augmente la quantité de groupements hydroxyles en surface du photocatalyseur, ce qui induit la formation d'un plus grand nombre de radicaux hydroxyles actifs dans la dégradation de la rhodamine B [49]. Enfin, la résonance plasmon de surface des électrons métalliques peut provoquer un échauffement de la solution, ce qui facilite la réaction catalytique sur les molécules adsorbées. Une élévation de 50 °C d'une solution aqueuse d'Ag-Bi_2WO_6 a ainsi été mesurée sous l'irradiation d'une lampe Xe 500W, 20 °C de plus que la solution de Bi_2WO_6, et permet d'accélérer la dégradation du phénol [50].

Le couplage de Bi_2WO_6 avec un métal noble induit donc des effets supplémentaires intéressants pour la photocatalyse sous irradiation visible. C'est pourquoi nous avons choisi ce type d'hétérostructures pour améliorer l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6. Le métal noble utilisé est le platine, qui a fait l'objet de peu

d'études pour Bi_2WO_6. Sa résonance plasmon dépend fortement de sa taille et pour des tailles inférieures à 40 nm se situe dans l'UV [51].

2.2.2. Méthodes de synthèse des hétérostructures métal noble – Bi_2WO_6

La méthode de synthèse choisie est le dépôt de métal noble à la surface de Bi_2WO_6. Les méthodes de synthèse de telles hétérostructures reposent sur la nucléation homogène des particules métalliques à la surface du semi-conducteur.

La voie de synthèse la plus étudiée exploite les propriétés photocatalytiques du semi-conducteur. Sous irradiation UV et éventuellement en présence d'un accepteur de trou (en général le méthanol) pour éviter l'accumulation de charges positives dans le semi-conducteur, le sel métallique adsorbé à la surface du semi-conducteur est réduit. Cette méthode de dépôt permet d'atteindre des rendements relativement importants. Toutes les hétérostructures métal noble (argent, or, platine) – Bi_2WO_6 étudiés dans la littérature ont été réalisées par cette méthode.

Une autre voie de synthèse courante est la méthode d'adsorption – réduction. Elle consiste à adsorber un sel métallique à la surface du semi-conducteur, par exemple par variation du pH de la suspension de sel métallique et de semi-conducteur, et à le réduire grâce à l'introduction d'un réducteur comme le citrate [52], le tétraydruroborate de sodium [53], l'éthylène glycol [54] ou l'hydrazine [55]. Un traitement thermique sous atmosphère réductrice de dihydrogène gazeux peut également être effectué [56].

La méthode consistant à chimisorber des particules métalliques déjà synthétisées est peu exploitée car elle nécessite un temps très long et les particules métalliques peuvent s'agréger lors de la chimisorption. Il est alors difficile d'obtenir une répartition homogène des particules à la surface [57,58].

Enfin, des méthodes physiques de dépôt de métal noble sur des films de semi-conducteurs peuvent être exploitées. On peut par exemple relever la pulvérisation cathodique [59] ou l'évaporation thermique du métal suivi de sa condensation sur le semi-conducteur [60].

Nous nous intéresserons par la suite aux deux premières méthodes décrites, le photodépôt et l'adsorption des métaux nobles suivi d'une réduction par l'hydrazine ou par le dihydrogène gazeux.

3. Synthèse des hétérostructures platine – Bi_2WO_6

La synthèse des nanoplaquettes de Bi_2WO_6 a été réalisée par voie hydrothermale assistée par micro-ondes selon le protocole élaboré par Tamar Saison [13] et reporté en annexe. Bi_2WO_6 se présente sous la forme de plaquettes facettées de 40 à 100 nm de large et de 10 – 20 nm d'épaisseur. Sa surface spécifique est de 26 ± 1 $m^2.g^{-1}$. Il absorbe dans le visible et présente une largeur de bande interdite de 2,95 ± 0,1 eV (Figure 8). Le calcul de la largeur de bande interdite est détaillé dans l'annexe 3.

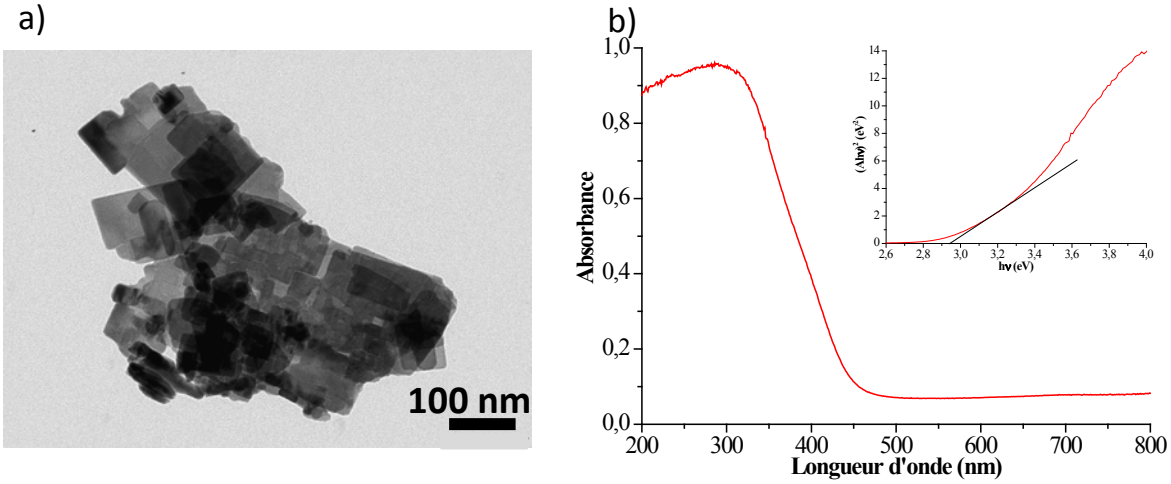


Figure 8 : a) Clichés de microscopie électronique à transmission des plaquettes de Bi_2WO_6 obtenues ; b) Spectre d'absorbance de Bi_2WO_6. L'encart présente la méthode de détermination de la largeur de bande interdite.

Ce matériau a servi de support pour la formation des hétérostructures Pt – Bi_2WO_6.

3.1. Comparaison des méthodes de dépôt du platine sur Bi_2WO_6

Les trois méthodes de dépôt envisagées sont fondées sur la réduction du sel H_2PtCl_6 adsorbé à la surface de Bi_2WO_6. Cette réduction se fait soit sous irradiation (photoréduction), soit par un réducteur fort en solution (hydrazine) , soit sous atmosphère réductrice (dihydrogène).

La quantité de platine introduite est de 5 % massique par rapport à Bi_2WO_6, ce qui est relativement élevé, mais permet d'assurer une détection du platine à la surface de Bi_2WO_6 même en cas de faible rendement de dépôt.

3.1.1. Protocole expérimental

- Photoréduction :

  125 mg de Bi_2WO_6 sont dispersés dans 20 mL d'eau et 2,5 mL d'une solution de H_2PtCl_6 (520 $mg.L^{-1}$, $2,5.10^{-3}$ mmol) dans l'eau sont ajoutés. La solution est mise sous agitation magnétique pendant 30 minutes puis est irradiée sous UV-C sous agitation pendant 6 h (2,95 $mW.cm^{-2}$ à 365 nm). La poudre obtenue est centrifugée et lavée trois fois par de l'eau distillée, puis trois fois par de l'éthanol.

  Le composé ainsi obtenu est noté Pt (5%, hv)-Bi_2WO_6. Il est de couleur marron.

- Réduction en voie humide (hydrazine):

  125 mg de Bi_2WO_6 sont dispersés dans 20 mL d'eau et 2,5 mL d'une solution de H_2PtCl_6 (520 mg.L^{-1}, 2,5.10^{-3} mmol) dans l'eau sont ajoutés. La solution obtenue est mise sous agitation magnétique pendant 30 minutes puis 100 µL d'hydrazine monohydrate (3,1 mmol) sont introduits. La solution est mise à l'étuve à 70 °C pendant 3 h. La poudre obtenue est centrifugée puis lavée trois fois par de l'eau distillée, puis trois fois par de l'éthanol.

  Le composé ainsi obtenu est noté Pt (5%, N_2H_4)-Bi_2WO_6. Il est de couleur gris – noir. Lors de l'ajout de l'hydrazine, le pH de la solution augmente de 2,6 à 9,5.

- Réduction sous atmosphère de dihydrogène :

  Deux synthèses sont étudiées ici : la première est une méthode d'imprégnation suivie d'un traitement thermique réducteur. La seconde consiste à réduire à chaud une suspension de Bi_2WO_6 et de sel métallique.

  - *2,5 mL d'une solution de H_2PtCl_6 (520 mg.L^{-1}, 2,5.10^{-3} mmol) dans l'éthanol sont déposés sur 125 mg de Bi_2WO_6. La poudre est séchée à l'air puis chauffée dans un four tubulaire à 200 °C pendant 4 h (5°C.min^{-1}) sous un flux d'un mélange d'argon et de dihydrogène (5 %vol de dihydrogène, Noxal 4). La poudre obtenue est lavée trois fois par de l'eau distillée, puis trois fois par de l'éthanol.*

    Le composé ainsi obtenu est noté Pt (5%, H_2,s)-Bi_2WO_6. Il est de couleur gris – noir.

  - *125 mg de Bi_2WO_6 sont dispersés dans 20 mL d'eau. 2,5 mL d'une solution de H_2PtCl_6 (520 mg. L^{-1}, 2,5.10^{-3} mmol) dans l'eau sont ajoutés. La solution obtenue est transférée dans un creuset et chauffée dans un four tubulaire à 200°C pendant 4h (5°C.min^{-1}) sous un flux d'un mélange d'argon et de dihydrogène (5%vol de dihydrogène, Noxal 4). La poudre obtenue est lavée trois fois par de l'eau distillée, puis trois fois par de l'éthanol.*

    Le composé ainsi obtenu est noté Pt (5%, H_2,l)-Bi_2WO_6. Il est de couleur gris – noir.

3.1.2. Caractérisations des composés obtenus

Les diagrammes de diffraction des rayons X des composés obtenus sont présentés Figure 9. Les pics correspondants à la structure orthorhombique de Bi_2WO_6 (fiche ICDD n° 002-039-0256) sont identifiables pour tous les composés, et la structure cristalline de Bi_2WO_6 ne semble pas modifiée par le traitement réducteur.

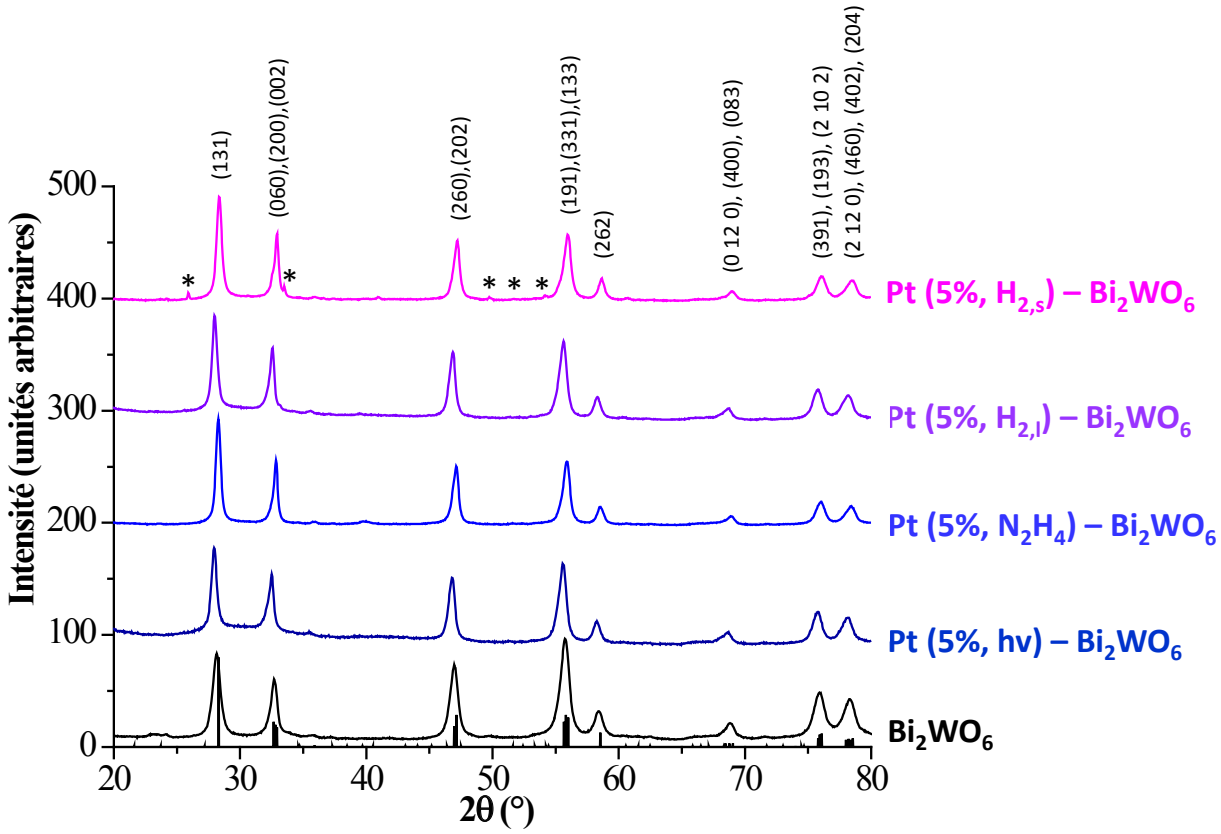


Figure 9 : Diffractogramme de rayons X des matériaux obtenus à partir des différentes méthodes de dépôt. Les pics sont indexés à partir de la fiche de référence ICDD n° 002-039-0256. Les * se rapportent à la structure de BiOCl (fiche ICDD n° 002-3608)

Dans le cas de Pt (5%, $H_{2,s}$)-Bi_2WO_6 des pics de diffraction supplémentaires sont présents sur le difractogramme, et révèlent l'apparition d'une impureté de BiOCl (fiche ICDD n° 002-3608) pendant le traitement réducteur. Cette phase proviendrait de la diffusion des atomes de chlore du sel métallique dans la structure de Bi_2WO_6 pendant le chauffage. H_2PtCl_6 se décompose en effet entre 150 et 300 °C en $PtCl_2$, ce qui libère des ions chlore [61]. BiOCl n'est pas identifié dans le cas de Pt (5%, $H_{2,l}$)-Bi_2WO_6 et la présence d'un milieu liquide permettrait donc de limiter l'incorporation du chlore dans l'oxyde.

L'étude des diffractogrammes de Pt (5%, N_2H_4)-Bi_2WO_6 et de Pt (5%, $H_{2,l}$)-Bi_2WO_6 dans la gamme d'angles [35° - 50°] révèle des pics larges attribués aux plans (111) du platine (fiche ICDD n° 03-065-2868) (Figure 10). L'absence de pic du platine pour les autres échantillons peut être liée à une faible quantité de platine en surface ou à une plus petite taille de ces particules. La présence du platine en surface est confirmée par spectroscopie de photoélectrons X, et les pics 4f du platine (0) sont identifiés à 73,4 et 70,1 eV (Figure 10 b) [62].

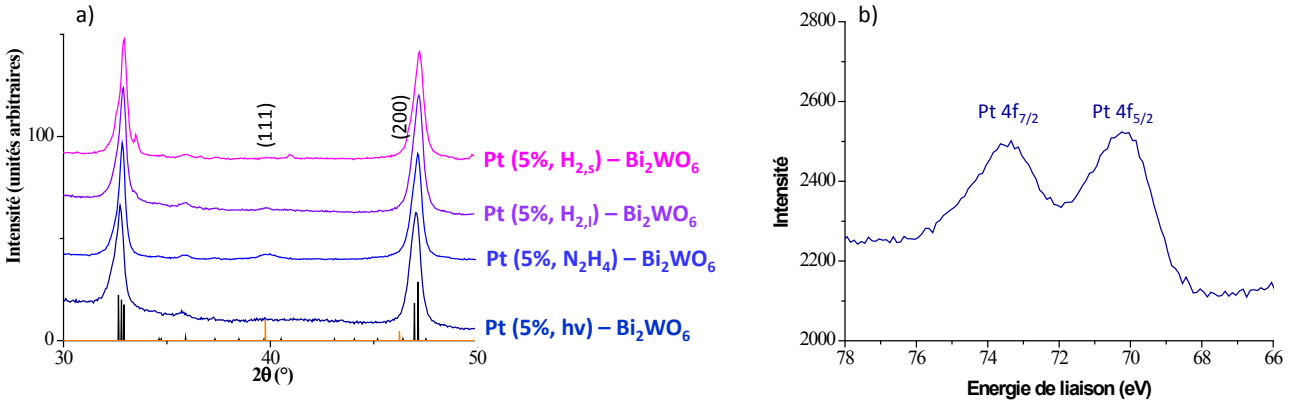


Figure 10 : a) Diffractogramme des échantillons pour la gamme 2θ = 30 – 50°. Les pics sont indexés à partir de la fiche ICDD n° 03-065-2868 et b) Spectre de photoélectrons X des échantillons.

L'observation des matériaux au microscope électronique à transmission confirme la conservation de la morphologie plaquettaire de Bi_2WO_6 (Figure 11). Des particules plus sombres sont observées à la surface de ces plaquettes et sont identifiées par la microscopie à haute résolution aux plans cristallins (111) et (200) du platine (Figure 12).

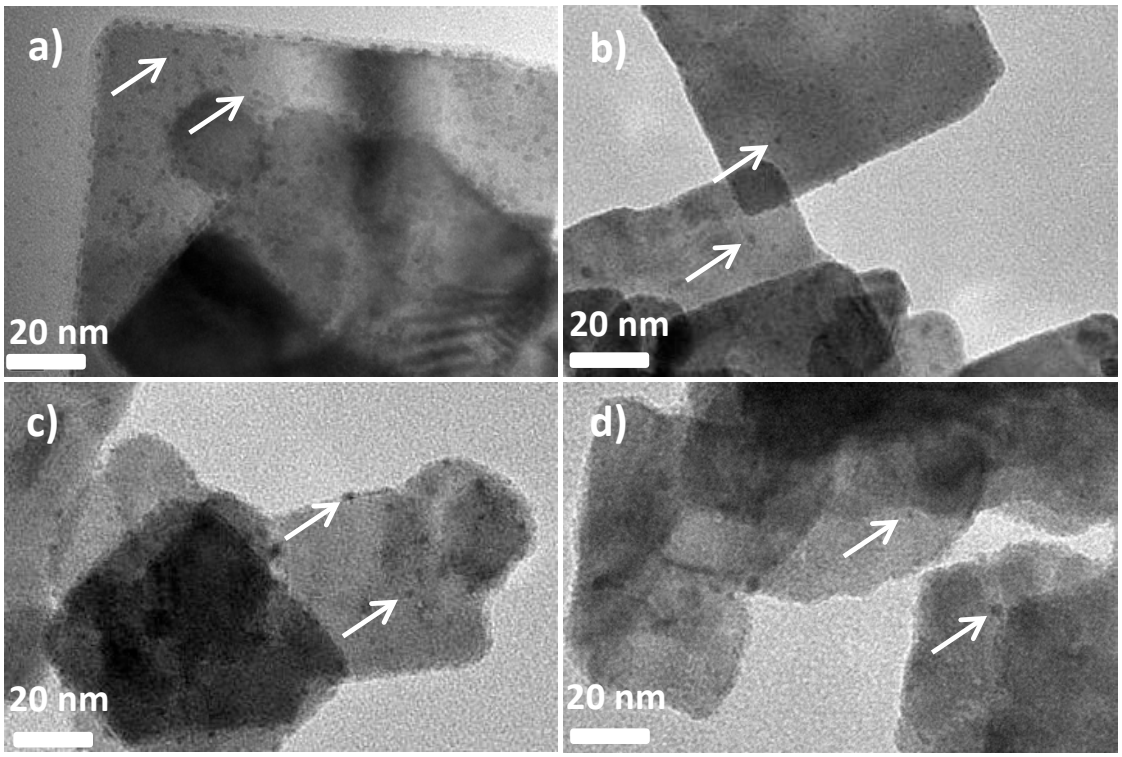


Figure 11 : clichés de microscopie électronique à transmission de a) Pt (5%, hv)-Bi_2WO_6 ; b) Pt (5%, N_2H_4)-Bi_2WO_6; c) Pt (5%, $H_{2,l}$)-Bi_2WO_6 ; d) Pt (5%, $H_{2,s}$)-Bi_2WO_6

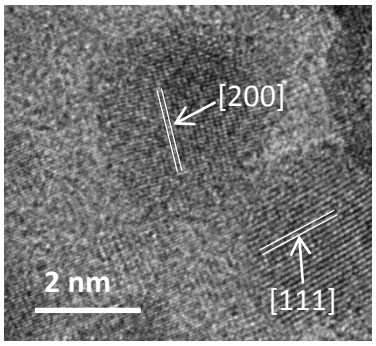


Figure 12 : Cliché de microscopie électronique à transmission haute résolution identifiant les plans cristallins des particules de platine sur Pt (5%, N_2H_4)-Bi_2WO_6

La taille de ces particules de platine est mesurée à partir des clichés de microscopie. La quantité de métal déposé sur chaque échantillon est déterminée par analyse dispersive en énergie de rayons X (EDX) et la surface spécifique des matériaux est mesurée par isotherme d'adsorption d'azote (BET). Le calcul du taux de recouvrement des plaquettes par les particules de platine supposées sphériques est détaillé dans l'annexe 4. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 1.

	Pt(5%, hv) – Bi_2WO_6	Pt(5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6	Pt(5%, $H_{2,l}$) – Bi_2WO_6	Pt(5%, $H_{2,s}$) – Bi_2WO_6
Répartition des particules de platine	Homogène	Homogène	Hétérogène	Hétérogène
Rendement de dépôt (%)	64 ± 1	78 ± 1	68 ± 5	42 ± 6
Diamètre des particules de platine (nm)	2,1 ± 0,5	3,5 ± 1,5	2,5 ± 2	3,6 ± 3
Taux de recouvrement de Bi_2WO_6 (%)	4,1 ± 1,6	3,0 ± 1,5	3,7 ± 2,0	1,6 ± 1,3
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	27 ± 0,5	27 ± 0,5	27 ± 0,5	26 ± 0,5
Couleur de la poudre	Marron	Noire	Noire	Noire

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des matériaux obtenus par les différentes méthodes.

Seule la réduction en phase aqueuse (photoréduction ou réduction par voie humide) permet d'obtenir une répartition homogène des particules à la surface de Bi_2WO_6, probablement grâce à l'homogénéisation des espèces (sel métallique, espèces réduites, voire réducteur dans le cas de l'hydrazine) assurée par le milieu aqueux.

Les rendements de réduction, évalués à partir de la quantité de métal présent à la surface de Bi_2WO_6, varient en fonction des méthodes de synthèse mais sont tous proches des 5%m visés.

Les réductions les plus efficaces présentent les constantes thermodynamiques de réduction les plus élevées (Tableau 2) et font intervenir un réducteur fort indépendant des propriétés photocatalytiques de Bi_2WO_6. En effet, dans le cas du photodépôt, le rendement dépend fortement de l'adsorption du sel métallique sur le photocatalyseur et du nombre d'électrons photoinduits dans le photocatalyseur. L'introduction d'un excès de réducteur dans le cas de Pt (5%, N_2H_4)-Bi_2WO_6 et de Pt (5%, $H_{2,l}$)-Bi_2WO_6 permet d'obtenir les meilleurs rendements de dépôt.

Equation de la réaction de réduction	Constante de réaction
$PtCl_6^{2-} + hv = Pt + 6Cl^- + 4h^+$	$K=10^{30}$
$PtCl_6^{2-} + N_2H_5^+ = Pt + 6Cl^- + 5H^+ + N_2$	$K=10^{62}$
$PtCl_6^{2-} + 2H_2 = Pt + 6Cl^- + 4H^+$	$K=10^{47}$

Tableau 2 : Tableau présentant les réactions de réduction associées à chaque échantillon et la constante de réaction correspondante. La constante de réduction par le dihydrogène ne prend pas en compte une éventuelle surtension du couple H_2/H^+ sur le platine. Les détails des calculs des constantes de réaction sont donnés dans l'annexe 5.

Dans le cas de Pt (5%, N_2H_4)-Bi_2WO_6, une élévation de pH de 2,6 à 9,5 est observée lors de l'ajout d'hydrazine et peut s'expliquer par la dismutation de l'hydrazine en solution qui produit de l'ammoniac (équation (1)). Ainsi la quantité d'hydrazine disponible pour la réduction du sel de platine est inférieure à celle introduite, ce qui pourrait expliquer le rendement de dépôt inférieur à 100% malgré le large excès d'hydrazine utilisé.

$$3\ N_2H_{4\ (aq)} = N_{2\ (g)} + 4\ NH_{3\ (aq)} \qquad K=10^{141} \qquad (1)$$

La différence de phase entre le réducteur et le sel métallique pourrait être un facteur limitant de la réduction du sel métallique par le dihydrogène gazeux, notamment pour Pt (5%, $H_{2,l}$)-Bi_2WO_6. Le plus faible rendement de dépôt est obtenu pour Pt (5%, $H_{2,s}$)-Bi_2WO_6. Ce résultat pourrait être attribué à l'apparition de la phase BiOCl pendant la réduction qui peut modifier les interactions entre Bi_2WO_6 et le sel métallique.

Les particules de platine obtenues par les différentes méthodes sont toutes de taille inférieure à 10 nm. Dans le cas de la réduction par l'hydrazine ou par le dihydrogène, la nucléation est explosive car le réducteur est en excès, ce qui conduit à la formation de petites particules. Dans le cas du photodépôt, la taille des particules dépend des électrons photoinduits dans le semi-conducteur, ce qui limite la croissance des particules. Celles-ci sont ainsi de petite taille et leur distribution en taille est étroite.

Compte tenu du faible taux de platine déposé associé à la petite taille des particules, le taux de recouvrement des plaquettes est très faible et les surfaces spécifiques des matériaux sont très proches de celle de Bi_2WO_6. Les variations de taux de recouvrement observées sont proportionnelles à la quantité de platine déposée et inversement proportionnelle à la taille des particules de platine. Une faible quantité de platine déposée en formant de grosses particules conduit ainsi à un faible taux de recouvrement pour Pt (5%, $H_{2,s}$)-Bi_2WO_6. Par ailleurs, le taux de recouvrement diminue lorsque la quantité de platine déposée augmente car les particules sont alors plus grosses.

L'introduction du platine en surface de Bi_2WO_6 permet d'élargir l'absorption à tout le domaine du visible (Figure 13) mais la largeur de bande interdite de Bi_2WO_6 est conservée. Une absorption supplémentaire proche de la transition de la bande interdite est également observée et pourrait être attribuée à l'absorption du platine dans le bas de la bande de valence.

Les échantillons platinés présentent une forte absorption sur tout le visible liée à leur couleur gris – noir. Pt (5%, hv)-Bi_2WO_6 présente en revanche une absorption plus faible. Il est en effet de couleur marron clair, ce qui pourrait être lié à la petite taille et à la bonne dispersion des particules de platine sur Bi_2WO_6 [63].

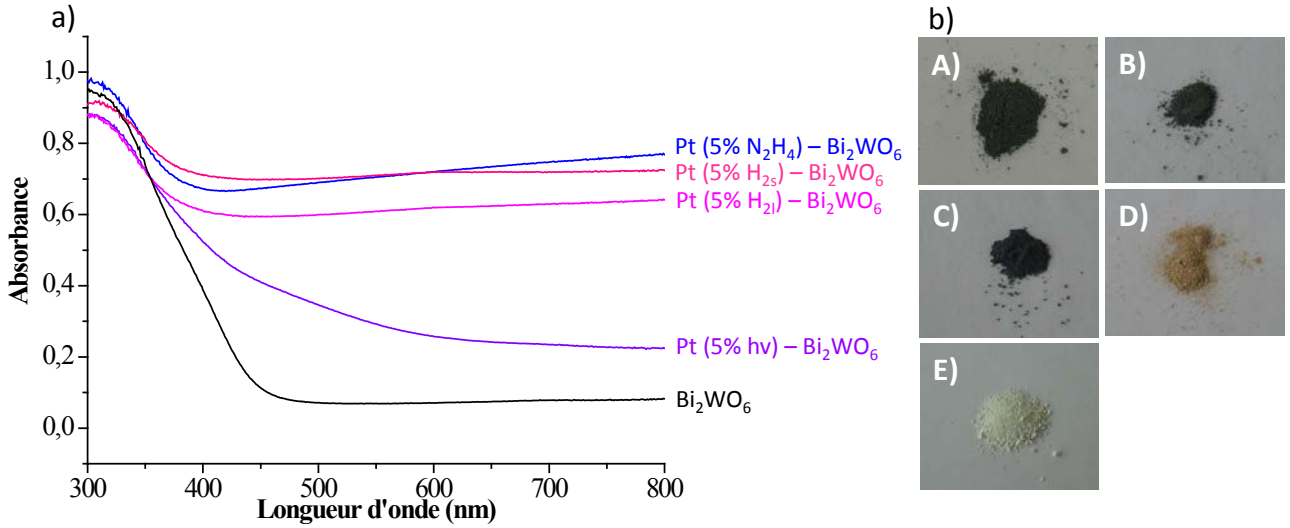


Figure 13 : a) Spectre d'absorbance de Bi_2WO_6 et des matériaux obtenus par les différentes méthodes de dépôt de platine b) photographies des poudres A) Pt (5% N_2H_4) – Bi_2WO_6, B) Pt (5% H_{2s}) – Bi_2WO_6, C) Pt(5% H_{2l}) – Bi_2WO_6, D) Pt(5% hv) – Bi_2WO_6, E) Bi_2WO_6

Un milieu aqueux s'est donc avéré optimal pour conduire à une nucléation homogène des particules de platine sur Bi_2WO_6. Les meilleures qualités de dépôt sont obtenues pour la réduction à l'hydrazine et le photodépôt. La réalisation du photodépôt en présence d'hydrazine pourrait être envisagée pour améliorer le rendement de dépôt, mais des études ont montré que l'hydrazine pourrait être sujette à une réduction photocatalytique en présence de TiO_2 [64,65]. La modification des paramètres expérimentaux pour améliorer le rendement de dépôt s'avère donc plus judicieuse.

Le principal facteur influençant le photodépôt de sel métallique est l'intensité de l'irradiation UV. Il a ainsi été montré dans le cas du dépôt d'or sur TiO_2 que la taille des particules d'or diminue lorsque l'intensité de la lampe augmente [66]. La réduction à l'hydrazine présente en revanche plus de paramètres modulables que nous allons à présent étudier.

3.2. Etude de la réduction du sel de platine par l'hydrazine

Deux paramètres de la synthèse de Pt (5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 ont été étudiés : le pH de vieillissement de la solution et la quantité de métal introduite. Les mêmes caractérisations que précédemment ont été réalisées pour chaque échantillon.

3.2.1. Influence du pH de la solution

Le pH de la solution est ajusté par une solution d'acide nitrique 0,5 mol.L^{-1} ou de soude 1 mol.L^{-1} pendant la phase d'adsorption du sel métallique, avant l'ajout du réducteur. Le pH sans ajustement est de 2,6. Deux autres pH ont été étudiés, pH = 1 dont l'échantillon sera noté Pt (5%, N_2H_4, pH1) – Bi_2WO_6, et pH = 13 dont l'échantillon sera noté Pt (5%, N_2H_4, pH13) – Bi_2WO_6. Les caractéristiques des composés sont présentées Tableau 3.

	Pt(5%, N_2H_4 pH 1) – Bi_2WO_6	**Pt(5%, N_2H_4 pH 2,6) – Bi_2WO_6**	**Pt(5%, N_2H_4 pH 13) – Bi_2WO_6**
Répartition des particules de platine	Hétérogène	Homogène	Homogène
Rendement de dépôt (%)	36 ± 3	78 ± 1	100 ± 1
Diamètre des particules de platine nm)	2,8 ± 2,5	3,5 ± 1,5	3,4 ± 0,5
Taux de recouvrement de Bi_2WO_6 (%)	1,7 ± 1,5	3,0 ± 1,5	4,1 ± 0,5
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	26 ± 0,5	27 ± 0,5	28 ± 0,5
Couleur de la poudre	Noire	Noire	Noire

Tableau 3 : tableau récapitulatif des caractéristiques des matériaux obtenus par dépôt de platine à différents pH par la méthode de réduction à l'hydrazine

Plus le pH augmente, plus le rendement de dépôt augmente et un rendement de 100% est obtenu à pH 13. Ce meilleur rendement peut être attribué à deux facteurs, l'adsorption du sel métallique à la surface et le pouvoir réducteur de l'hydrazine à pH basique.

Des études portant sur le dépôt d'or sur des oxydes par précipitation ont mis en évidence qu'un pH basique favorise l'adsorption du sel d'or $HAuCl_4$, malgré les interactions électrostatiques défavorables qui peuvent alors exister entre le sel métallique et la surface de l'oxyde tous deux chargés négativement. La substitution des ions Cl^- par les groupements hydroxyles de la surface des oxydes permettrait en effet de former un complexe Ti – O – $Au(OH)_2$ à la surface de l'oxyde avant sa réduction [67,68]. Tout comme $HAuCl_4$, H_2PtCl_6 est un acide fort qui se retrouve sous forme $PtCl_6^{2-}$ en solution acide et s'hydrolyse en milieu basique pour conduire à la formation d'espèces $PtCl_{6-x}(OH)_x^{2-}$ [69]. De plus, la surface de Bi_2WO_6 est chargée négativemet à partir de pH 8 [70,71]. Par analogie avec $HAuCl_4$, l'adsorption du sel de platine sur un oxyde pourrait donc être favorisée en milieu basique.

Par ailleurs, l'hydrazine présente un pouvoir réducteur plus fort en milieu basique malgré sa dismutation. Le diagramme E – pH est donné Figure 14 à 25 °C pour une concentration totale en espèce de 1 mol.L^{-1}. La réduction du sel de platine à pH = 13 est donc favorisée.

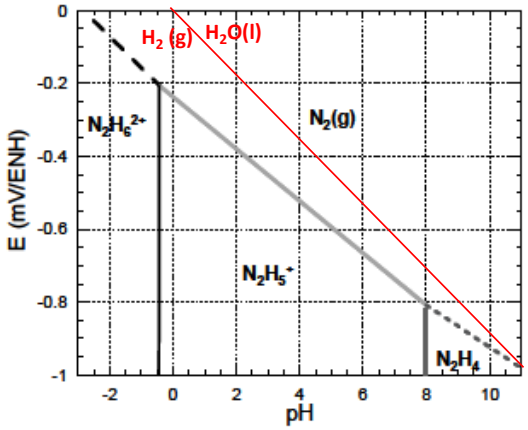


Figure 14 : diagramme E – pH de l'hydrazine. Le potentiel d'oxydo-réduction du couple $H_2(g)$ / H_2O (l) est donné en rouge.

Plus le rendement de dépôt augmente, plus la taille des particules de platine augmente. De plus les particules sont relativement monodisperses à pH basique, ce qui pourrait être attribué à une nucléation explosive grâce au pouvoir réducteur plus fort de l'hydrazine. Le recouvrement de la surface, calculé en supposant une répartition homogène des particules sur Bi_2WO_6, augmente avec le pH, mais reste suffisamment faible pour ne pas modifier la surface spécifique de Bi_2WO_6.

Enfin, l'absorption dans le visible des composés augmente avec le pH, ce qui est cohérent avec la quantité de platine déposé (Figure 15).

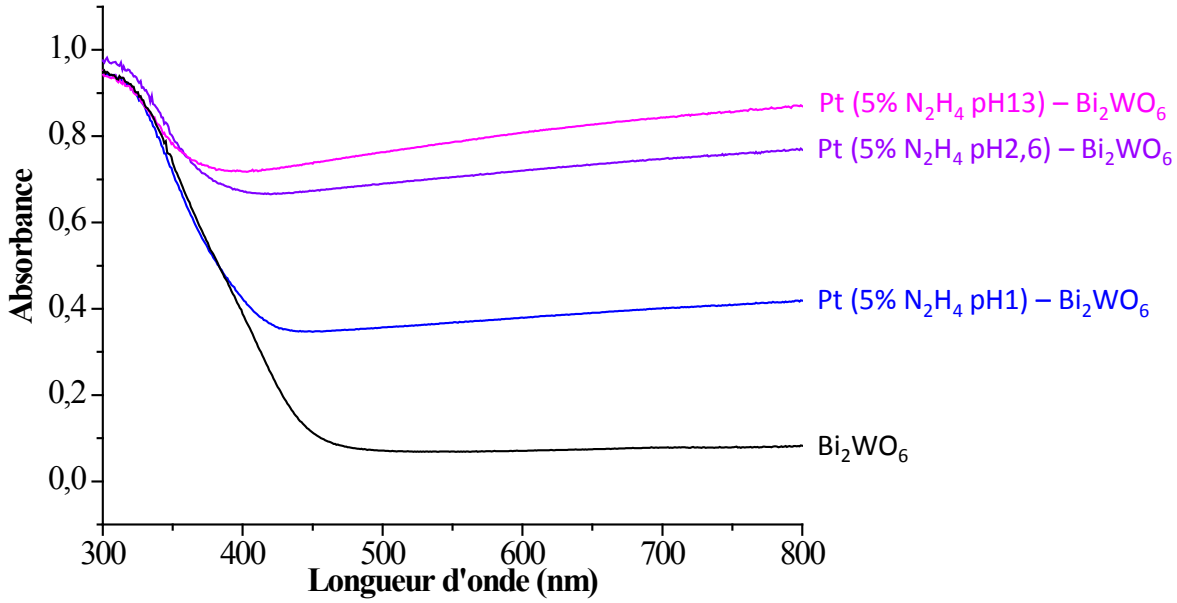


Figure 15 : Spectre d'absorbance des matériaux obtenus à différents pH

En milieu de synthèse basique permet ainsi d'obtenir un rendement de dépôt de 100 % grâce à un pouvoir réducteur exacerbé de l'hydrazine. Cependant, la qualité du dépôt dépend également de la répartition, de la quantité et de la taille des nanoparticules de platine déposées. Nous avons donc fait varier la quantité de platine afin d'évaluer son influence sur ces paramètres ainsi que sur l'activité photocatalytique des matériaux obtenus.

3.2.2. Influence de la quantité de platine introduite

Le protocole de dépôt de différentes quantités de platine est identique au protocole de référence, seules les concentrations de platine varient selon les échantillons. Les composés sont notés Pt (x%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 (x = 0,5 ; 1 ; 3 ; 5). x représente la fraction massique de Pt introduite. Le pH des solutions présente une variation maximale de 0,5 unité de pH selon la quantité de sel introduit. On pourra donc considérer le pH constant entre les différentes synthèses. Les conditions d'adsorption et de réduction du sel de platine sont alors identiques. Un saut de pH est observé dans tous les cas après ajout de l'hydrazine, et il est maximal pour Pt (0,5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 (ΔpH = 7,9). Cette plus grande variation de pH peut être attribuée à une plus forte dismutation de l'hydrazine, consommée en plus faible proportion dans la réduction du sel de platine. Les caractéristiques des matériaux sont résumées dans le Tableau 4.

	Pt(0,5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6	**Pt(1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6**	**Pt(3%, N_2H_4) – Bi_2WO_6**	**Pt(5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6**
Répartition des particules de platine	Hétérogène	Homogène	Homogène	Homogène
Rendement de dépôt (%)	100 ± 1	100 ± 1	76 ± 1	78 ± 1
Diamètre des particules de platine nm)	2,1 ± 0,5	3,5 ± 0,9	2,5 ± 2	3,5 ± 1,5
Taux de recouvrement de Bi_2WO_6 (%)	0,4 ± 0,1	1,3 ± 0,4	2,3 ± 1,6	3,0 ± 1,5
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	26 ± 0,5	26 ± 0,5	27 ± 0,5	27 ± 0,5
Couleur de la poudre	Marron	Noire	Noire	Noire

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des composés obtenus par réduction de platine par l'hydrazine pour différentes quantités de platine introduit.

L'analyse des rendements de dépôt conduit à la conclusion que l'hydrazine disponible après dismutation est suffisante pour réduire une quantité de platine jusqu'à 1 % massique. Il reste donc au moins $2{,}5.10^{-3}$ mmol d'hydrazine disponible sur les 3,1 mmol initiales pour réduire le platine. Le rendement de dépôt diminue lorsque la quantité de platine est supérieure à 1%m et la quantité réelle déposée est alors comprise entre 2,3 et 3,9 %m.

Par ailleurs, une quantité minimale de 1 % massique est nécessaire pour avoir une répartition homogène des particules sur la surface de Bi_2WO_6. On pourrait alors considérer que 1 % massique de platine introduit permet de saturer tous les sites de surface de Bi_2WO_6 et d'assurer ainsi une nucléation bien répartie sur l'ensemble des particules de platine. Cela correspondrait à une densité d'atome de platine de 1,3 atomes.m^{-2}. Il est cependant difficile de déterminer la quantité de groupements OH de surface dans les 3 m² de surface de Bi_2WO_6 pour confirmer la saturation des sites.

La taille des particules de platine augmente avec une quantité de sel métallique introduite supérieure à 1 %, ce qui pourrait être lié à une plus forte croissance des particules, notamment par agrégation.

Comme précédemment, le taux de recouvrement et l'absorption dans le visible augmentent avec la quantité de métal déposée (Figure 16).

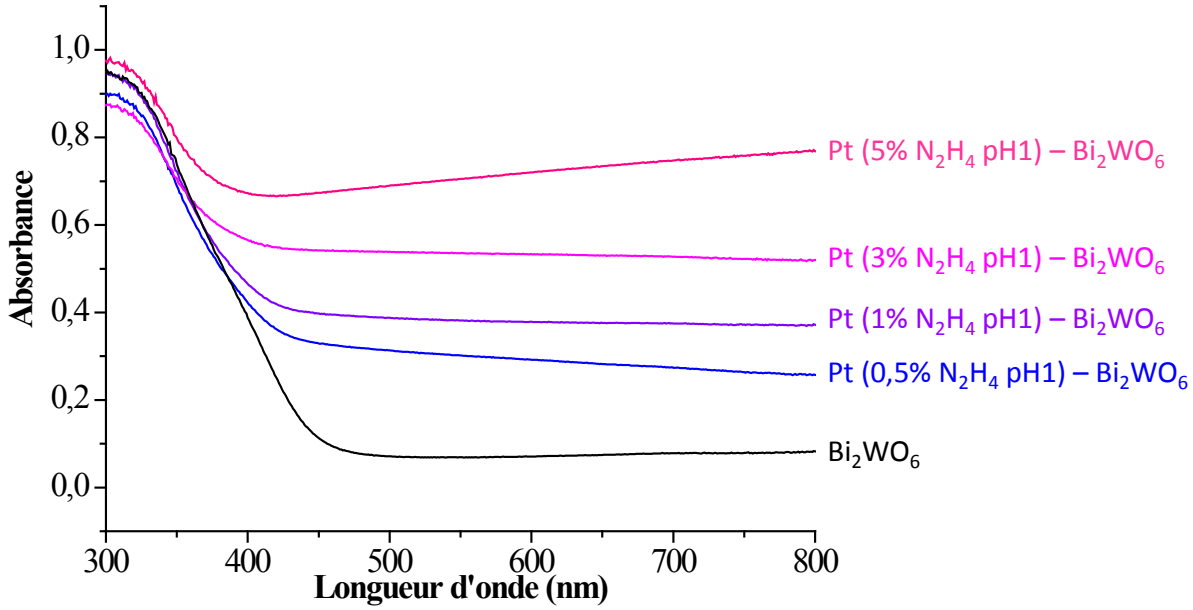


Figure 16 : Spectres d'absorbance des matériaux obtenus avec différentes quantités de platine introduites

Le pH de vieillissement de la solution et la quantité de platine introduite permettent donc d'ajuster le rendement de dépôt, et la quantité de platine déposé sur Bi_2WO_6. La variation de la taille des particules ne semble cependant pas présenter de tendance particulière avec la quantité de platine déposée (Figure 17).

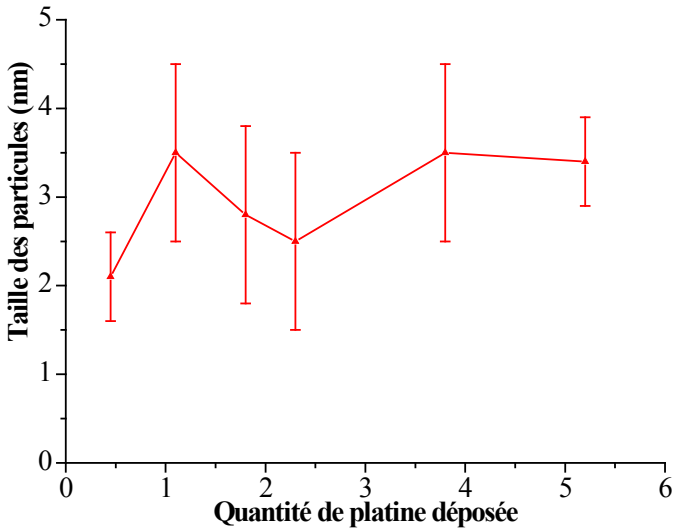


Figure 17 : Evolution de la taille des particules en fonction de la quantité de platine effectivement déposée sur Bi_2WO_6 par réduction à l'hydrazine.

Une fois ces matériaux synthétisés, nous avons ensuite évalué leur activité photocatalytique par la dégradation de la rhodamine B sous lumière bleue.

4. Evaluation de l'activité photocatalytique de Pt - Bi_2WO_6

4.1. Présentation du test photocatalytique

La rhodamine B est un colorant rose caractéristique des effluents textiles. Son spectre d'absorbance est donné Figure 18.

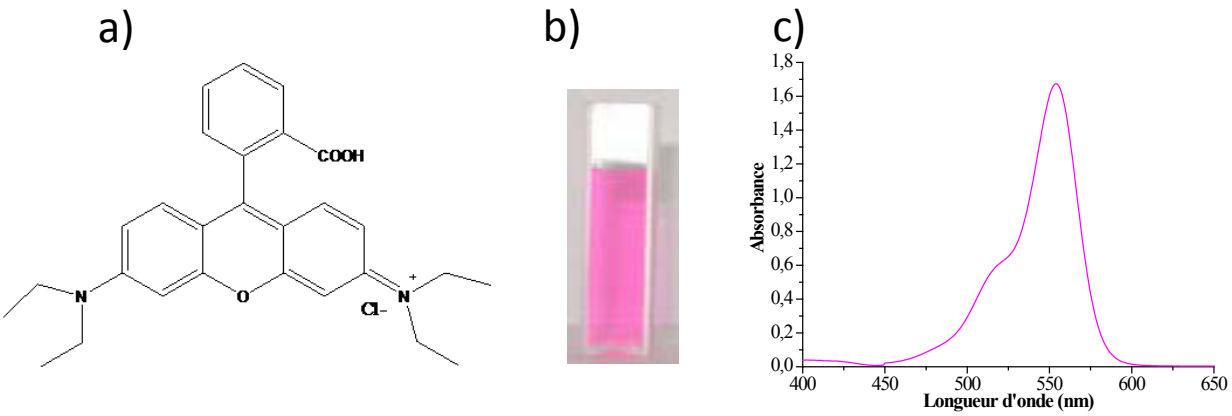


Figure 18 : a) Formule topologique de la rhodamine B ; b) Cliché photographique d'une solution aqueuse de rhodamine B à 10^{-5} mol.L^{-1} ; c) Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de rhodamine B.

C'est un diacide, présent sous sa forme cationique à un pH < 3,2. Au-delà de ce pH, elle est sous forme zwittérionique et sa lactonisation peut avoir lieu en milieu basique (Figure 19)[72].

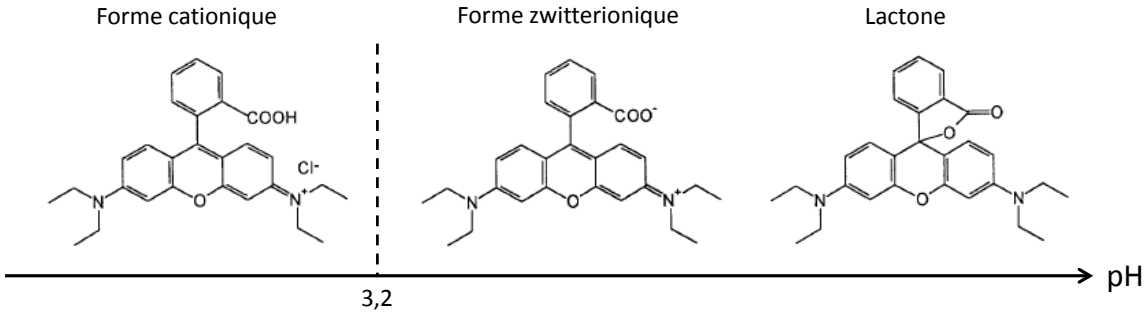


Figure 19 : Illustration des différentes formes de la rhodamine B en solution aqueuse selon le pH.

4.1.1. Mécanisme de dégradation

Deux voies de dégradation photocatalytique de la rhodamine B ont été mises en évidence en présence d'un photocatalyseur (Figure 20) [73].

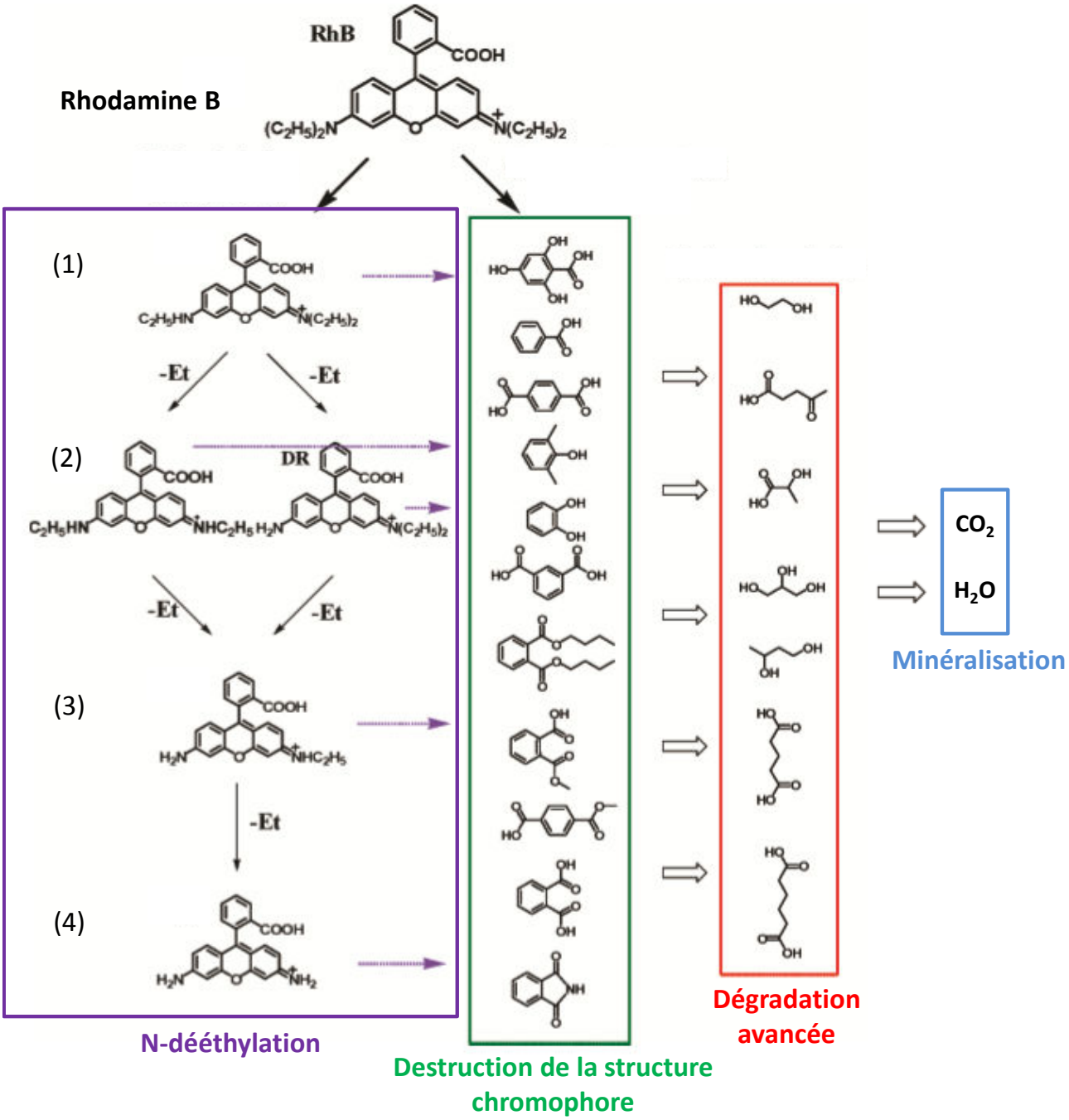


Figure 20 : Mécanisme de dégradation photocatalytique de la rhodamine B (d'après [73])

La première consiste en la destruction de la structure conjuguée du chromophore et se traduit en spectroscopie UV-visible par une diminution du pic d'absorbance de la rhodamine B à 555 nm (Figure 21 a). La deuxième, qui peut se produire simultanément, a été mise en évidence par RMN ^{1}H par Fu et al et consiste en une N déethylation successive de la rhodamine B [8]. Les espèces déethylées n'ayant pas les mêmes longueurs d'onde maximale d'absorption (Tableau 5), ce type de dégradation est identifiable en spectroscopie UV-visible par un décalage de la longueur d'onde du maximum d'absorbance de la solution (Figure 21b). Cependant les coefficients d'extinction molaire de ces espèces sont également différents, et les maxima d'absorbance ne sont pas directement comparables.

Molécule	Longueur d'onde d'absorbance (nm)	Coefficient d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)
Rhodamine B	555	$11,5 . 10^4$
N,N,N' rhodamine (1)	539	$5,5 . 10^4$
N,N' rhodamine (2)	522	$7,2 . 10^4$
N rhodamine (3)	510	$6,1 . 10^4$
Rhodamine (4)	498	$8,4 . 10^4$

Tableau 5 : Tableau des longueurs d'onde d'absorbance et des coefficients d'extinction molaire des différentes espèces éthylées de la rhodamine. Les chiffres se rapportent aux molécules détaillées dans la figure 20.

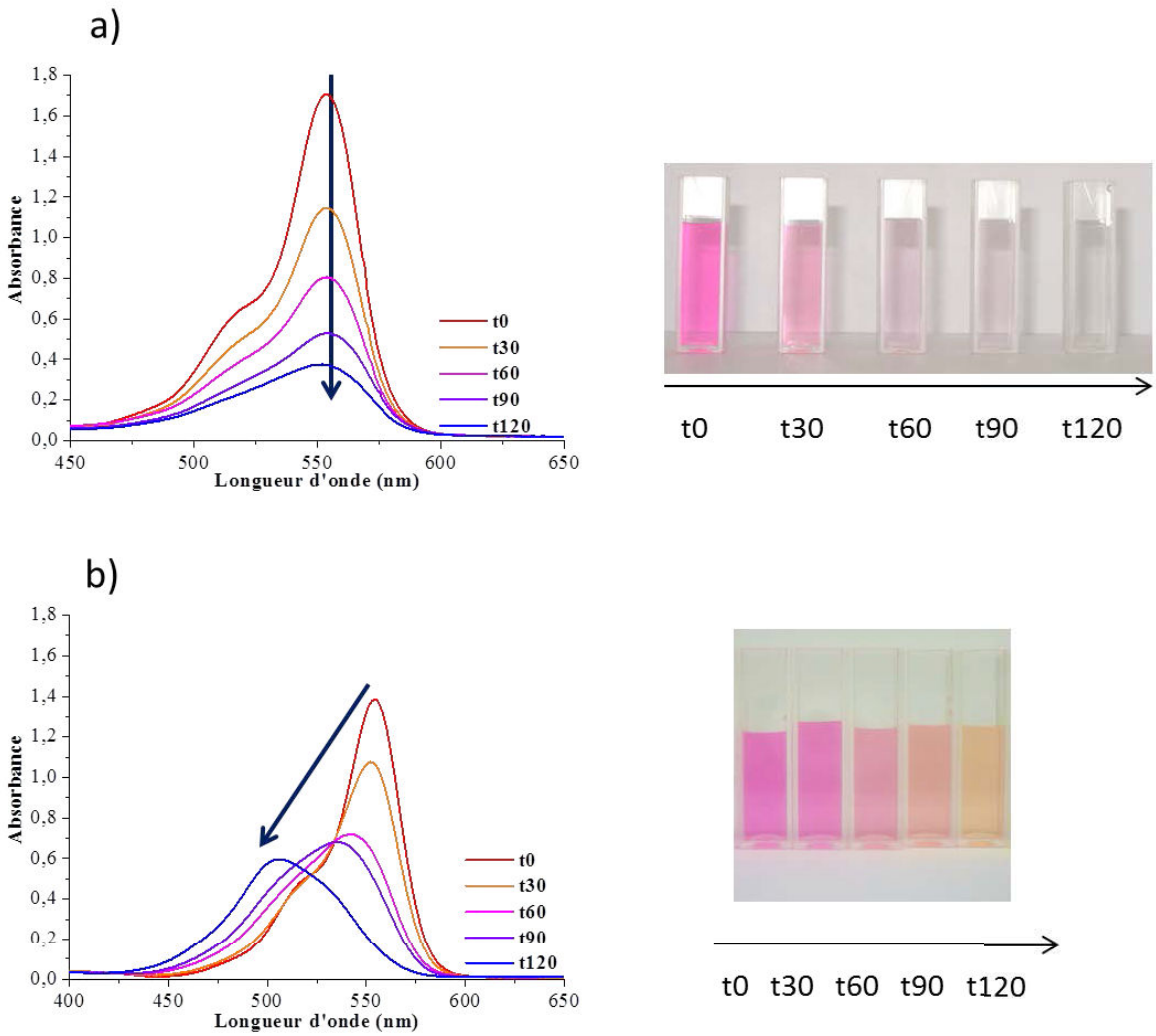


Figure 21 : Evolution de l'absorbance d'une solution de rhodamine B sous irradiation visible, a) par destruction de la structure chromophore, b) en présence d'un processus de N-dééthylation. La flèche modélise l'évolution du maximum d'absorbance au cours du temps.

Wang et son équipe ont montré que la dégradation par N-dééthylation de la rhodamine B a lieu sur TiO_2 lorsque la rhodamine B est adsorbée par son groupement amine alors que la destruction de la structure conjuguée est observée lorsque l'adsorption est réalisée via le groupement carboxylate [74,75]. Fu et al ont également remarqué que la N-dééthylation est la voie de dégradation préférentielle issue de la photosensibilisation [76]. Au cours de ce processus, courant pour les tests photocatalytiques sous lumière visible avec des colorants, la rhodamine B absorbe une partie du rayonnement et atteint un état excité.

L'électron excité est alors injecté dans la bande de conduction du photocatalyseur et peut intervenir dans la dégradation des polluants.

4.1.2. Protocole expérimental

Le protocole décrit ci-après a permis d'obtenir l'intégralité des résultats (sauf mention contraire).

Protocole expérimental :

0,050 g de photocatalyseur sont dispersés dans 100 mL de la solution de rhodamine B (1,57.10^{-5} mol.L^{-1} ; A=1,8) dans un bécher ouvert. La suspension est équilibrée sous agitation magnétique et à l'abri de la lumière pendant 1 h. Un premier prélèvement de 2 mL est alors effectué et correspondra au temps t_0.
La suspension sous agitation est ensuite irradiée par des DELs bleues (λ_{max} = 445 nm). Un prélèvement de 2 mL est effectué aux temps noté t_x, x représentant le temps d'irradiation en minutes.
Les prélèvements sont ensuite centrifugés à 57000 g pendant 20 minutes pour éliminer le photocatalyseur. Les spectres d'absorption des surnageants sont alors enregistrés par spectroscopie UV-visible sur la gamme de longueur d'onde 400 – 650 nm.

Tous les tests photocatalytiques ont été réalisés à iso-masse en photocatalyseur. En effet, en photocatalyse, le premier phénomène qui a lieu est l'absorption de la lumière qui dépend principalement de la masse de photocatalyseur, même si d'autres paramètres comme la taille des particules peuvent avoir une influence [77]. De plus, en vue d'une application industrielle, la masse de matériau plus que sa surface spécifique est le paramètre économiquement pertinent à prendre en compte. Dans le cas de Bi_2WO_6 et Pt – Bi_2WO_6 cependant, la surface spécifique est identique et les tests à iso-masse sont également à iso-surface spécifique.

L'irradiation utilisée pour les expériences est issue de DELs monochromatiques dont le spectre d'émission est donné Figure 22. Ce type d'irradiation est très peu utilisé dans la littérature et on lui préfère en général des sources d'UV-visible (lampes au xénon, au tungstène, à vapeur de mercure ou halogène) munies éventuellement de filtres pour sélectionner l'irradiation visible [4,8,78,79]. L'utilisation des DELs bleues est intéressante ici car elle permet de se placer au maximum d'absorption du photocatalyseur et de limiter le phénomène de photosensibilisation tout en excitant le semi-conducteur. Toutes les expériences ont été effectuées avec la même intensité lumineuse afin de s'affranchir des variations de vitesse de dégradation en fonction de l'intensité de la lampe [80–82].

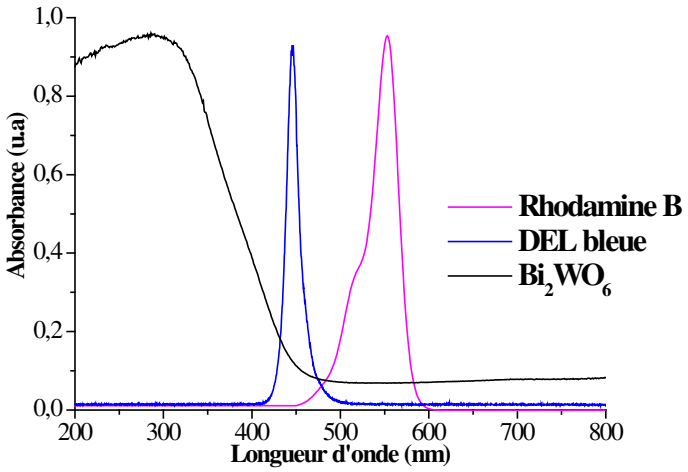


Figure 22 : Spectre des DELs bleues utilisées pour les tests photocatalytiques, superposée au spectre d'absorbance de la rhodamine B et de Bi_2WO_6.

Le test est réalisé à température ambiante et une variation maximale de 10 °C de la température de la solution est mesurée pendant le test photocatalytique. Cette variation de température ne nécessite pas un réacteur thermostaté et n'influence pas l'activité photocatalytique dans cette gamme de température [80].

L'exploitation des résultats de spectroscopie UV-visible permet de déterminer une constante cinétique de dégradation. La cinétique de dégradation de la rhodamine B suit le mécanisme de Langmuir Hinshelwood selon lequel la vitesse de réaction est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface :

$$v = k\,\theta$$

$$v = \frac{k\,K\,C}{1 + \mathrm{K\,C}}$$

où k est la constante cinétique de dégradation, K la constante d'adsorption à l'équilibre, et C la concentration instantanée en polluant.

Dans le cas de solutions diluées en polluant, comme dans le nôtre , KC est négligeable devant 1, ce qui conduit à une loi cinétique d'ordre apparent 1.

$$v = k\,K\,C$$

Le tracé de $\ln(\frac{C}{C_o}) = f(t)$, C étant la concentration de rhodamine B à un instant t et C_0 la même concentration à l'instant t_0, permet alors de calculer une constante cinétique apparente de la dégradation $k_{app} = k \times K$. Les volumes prélevés pendant le test permettent de négliger les variations de concentration entre t_0 et t_{120} et C peut être déduit de l'absorbance de la rhodamine B à 555 nm par la loi de Beer Lambert. Nous avons en effet fait le choix de suivre la variation de l'absorbance à 555 nm pour étudier la cinétique, le mécanisme de

dégradation étant complexe. L'étude cinétique est réalisée pendant les premières 20 minutes d'irradiation afin de s'affranchir au maximum de la contribution des espèces N-dééthylées dans le signal.

L'irradiation de la rhodamine B seule permet de déterminer le taux de dégradation de la rhodamine B par photolyse. Celui-ci est négligeable (Figure 23). La dégradation de la rhodamine B sous irradiation sera donc liée à la présence du photocatalyseur.

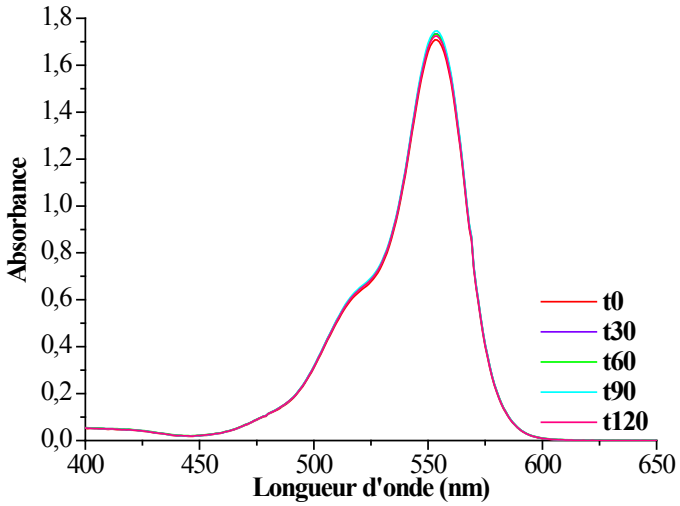


Figure 23 : Variation d'absorbance d'une solution de rhodamine B irradiée sous DEL bleue pendant 2 heures.

4.2. Résultats de la dégradation de la rhodamine B

4.2.1. Dégradation de la rhodamine B par Bi_2WO_6

Le test de dégradation de la rhodamine B a tout d'abord été réalisé avec Bi_2WO_6. L'évolution de l'absorbance de la solution dans le noir entre 0 et 180 minutes (Tx représente le temps dans le noir en minutes) et sous irradiation est présenté Figure 24.

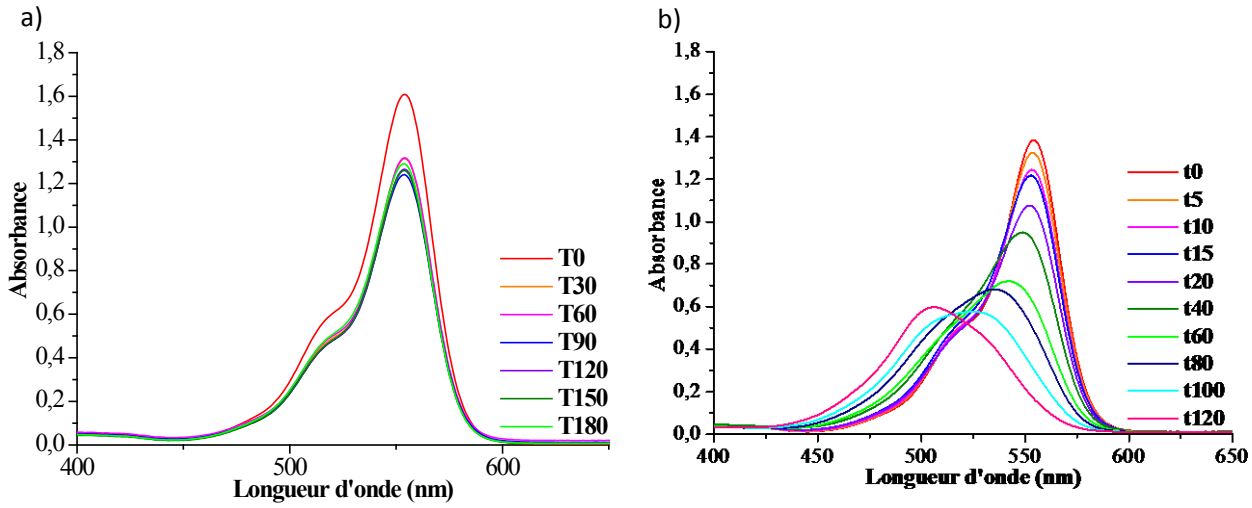


Figure 24 : Courbes de l'évolution de l'absorbance de la solution de rhodamine B en présence de Bi_2WO_6 au cours du temps a) dans le noir ; b) sous irradiation bleue.

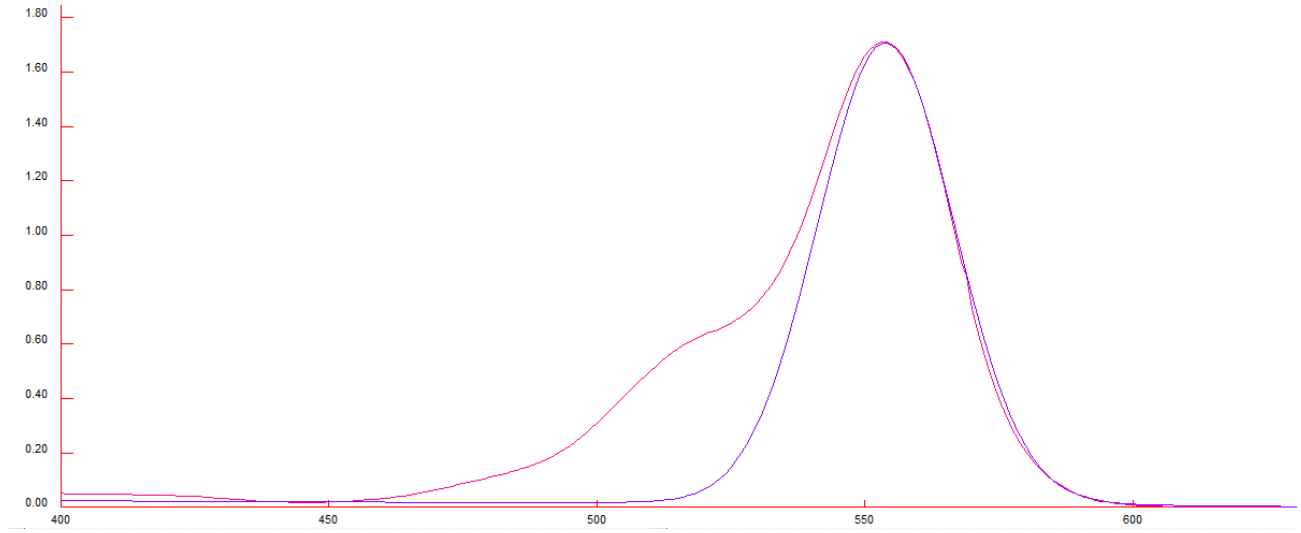
Le test réalisé en présence du photocatalyseur dans le noir montre une très faible variation d'absorbance de la solution au cours du temps (Figure 24 a). Bi_2WO_6 ne présente donc pas d'activité catalytique vis à vis de la rhodamine B et c'est l'effet photocatalytique qui permet d'expliquer la variation d'absorbance sous irradiation de la Figure 24b.

L'absorbance initiale de la solution est inférieure à celle de la solution de rhodamine B primitive, ce qui témoigne de l'adsorption de la rhodamine B sur Bi_2WO_6. En effet, le pH de la solution de rhodamine B et de photocatalyseur est de 4,5, et la rhodamine B est donc sous forme zwitterionique à l'état initial. Cette forme permet l'interaction avec la surface de Bi_2WO_6 chargée positivement à ce pH.

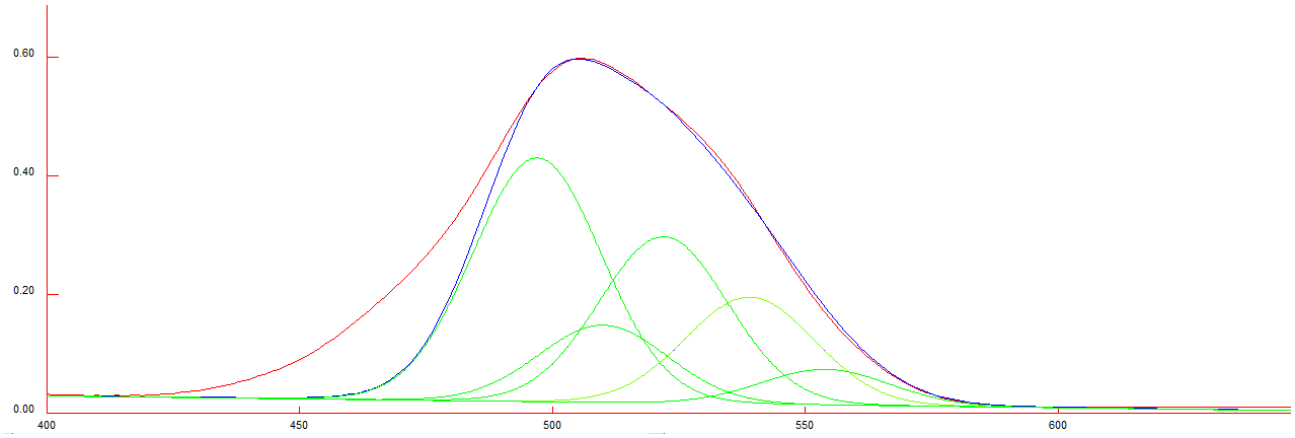
L'absorbance de la solution diminue ensuite au cours du temps d'irradiation et cette diminution s'accompagne d'un décalage vers le bleu du maximum d'absorbance. Un processus de N-dééthylation a donc lieu, et conduit au bout de 120 minutes d'irradiation à l'espèce dééthylée rhodamine. La déconvolution du pic à t_{120} conduit à l'identification des espèces responsables de l'absorption (Figure 25). La déconvolution est effectuée avec des fonctions de Gauss – Voigt (G/L = 0,97) de largeur à mi-hauteur 30 nm. Ces paramètres sont déterminés par déconvolution de l'absorbance de la solution initiale de rhodamine B. Le signal original est en rouge, le résultat de la déconvolution en bleu et la contribution des différentes espèces dééthylées sont indiquées en vert. Le signal issu de la déconvolution ne suit pas parfaitement le signal expérimental. En effet, un épaulement à 520 nm est présent dans le spectre de la rhodamine B initiale (et dans ceux des espèces N dééthylées) et n'est pas pris en compte dans la déconvolution. Cependant, la même méthode et donc le même biais sera appliqué pour tous les échantillons et donne ainsi une première approximation de la contribution des différentes espèces dééthylées dans le signal expérimental.

La concentration totale en espèce N dééthylée est donc de $1{,}47.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$, ce qui est inférieur à la concentration initiale de rhodamine B introduite ($1{,}57.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$). Ainsi, la structure chromophore de la rhodamine B est également dégradée pendant le test photocatalytique.

a)



b)



	Longueur d'onde d'absorbance	Absorbance	Concentration (mol.L^{-1})
Rhodamine B	555	0,06	0,52.10^{-6}
N,N,N' rhodamine	539	0 ,18	3,27.10^{-6}
N,N' rhodamine	522	0,28	3,89.10^{-6}
N rhodamine	510	0,13	2,13.10^{-6}
Rhodamine	498	0,41	4,88.10^{-6}
Total			1,47. 10^{-5}

Figure 25 : Déconvolution de l'absorbance de la rhodamine B a) initiale ; b) à t_{120} obtenue avec Bi_2WO_6 . Tableau des résultats en concentration des différentes espèces de la rhodamine B présentes à t_{120} avec Bi_2WO_6.

La constante cinétique apparente de la dégradation, déduite du tracé de $\ln(\frac{C}{C_o}) = f(t)$ est de 0,014 min^{-1} (Figure 26).

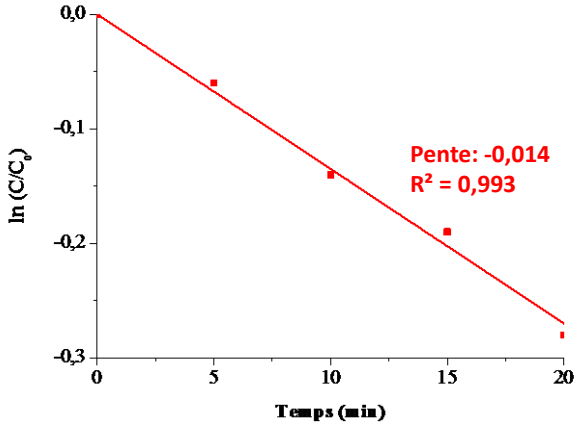


Figure 26 : Détermination graphique de la constante cinétique apparente de la dégradation de la rhodamine B par Bi_2WO_6.

4.2.2. Dégradation de la rhodamine B par Pt-Bi_2WO_6

4.2.2.1. Comparaison des différentes méthodes de dépôt de platine

Les courbes de l'évolution de l'absorbance pour les matériaux Pt-Bi_2WO_6 obtenus par les différentes méthodes sont présentées Figure 27. Les principales caractéristiques chimiques et photocatalytiques des matériaux sont résumées dans le Tableau 6. Les résultats obtenus avec Bi_2WO_6 sont rappelés à titre de comparaison.

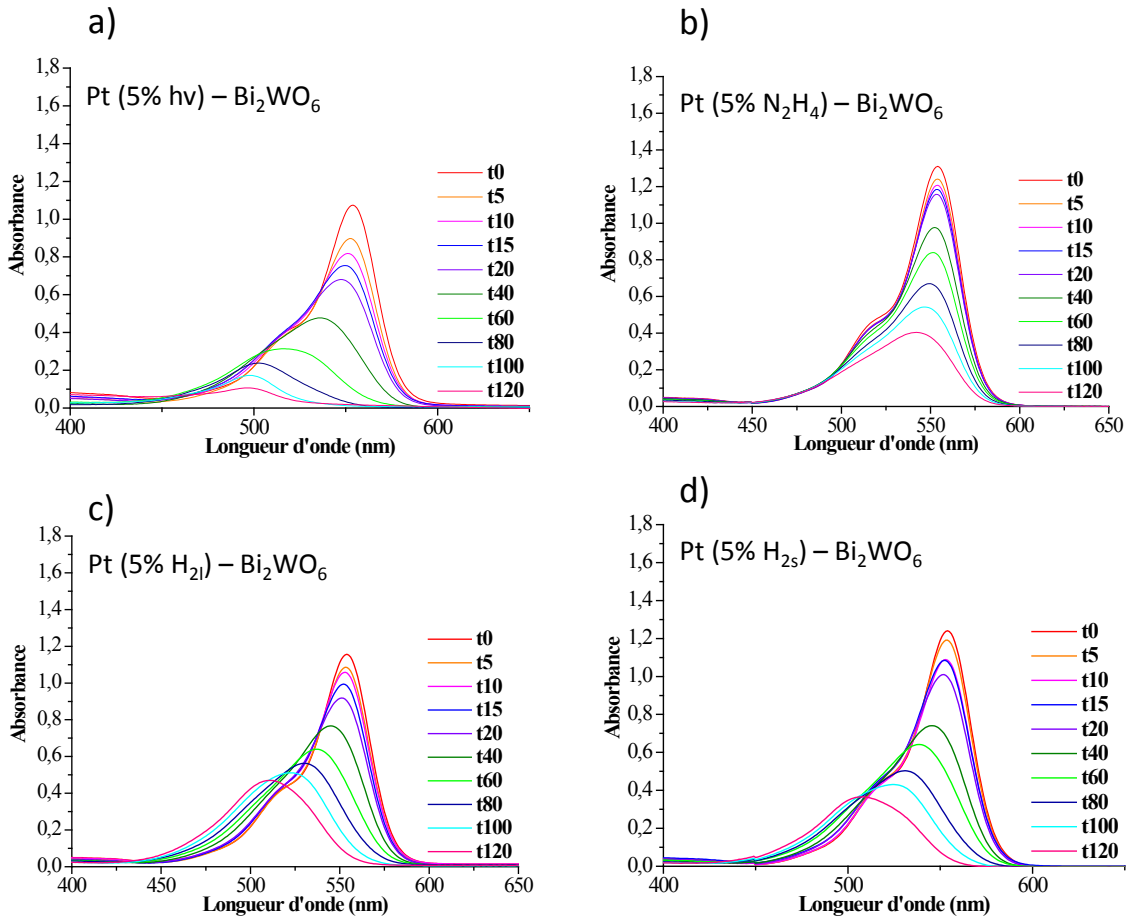


Figure 27 : Evolution de l'absorbance en fonction du temps d'irradiation pour a) Pt (5%, hv) – Bi_2WO_6; b) Pt (5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 ; c) Pt (5%, $H_{2,l}$) – Bi_2WO_6 ; d) Pt (5%, $H_{2,s}$) – Bi_2WO_6

	Bi_2WO_6	Pt (5%, hv) – Bi_2WO_6	Pt (5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6	Pt (5%, $H_{2,l}$) – Bi_2WO_6	Pt (5%, $H_{2,s}$) – Bi_2WO_6
% adsorption rhodamine B	15	32	23	31	27
Taux de recouvrement (%)	0	4,1	3	3,7	1,6
Quantité de platine déposé (m%)	0	3,2	3,9	3,4	2,1
k (min^{-1})	0,014 R^2=0,993	0,028 R^2=0,9961	0,006 R^2=0,9768	0,010 R^2=0,995	0,011 R^2=0,9893

Tableau 6 : Caractéristiques des composés et résultats des tests photocatalytiques.

Tous les échantillons dégradent la rhodamine B sous irradiation bleue et un phénomène de N-dééthylation est présent. Cette N-dééthylation est beaucoup moins importante dans le cas de Pt (5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6. Le test réalisé dans le noir met en évidence une faible diminution de l'absorbance, avant de se stabiliser à partir de T_{60}, ce qui souligne une activité catalytique du platine négligeable vis-à-vis de la rhodamine B. L'exemple de Pt (5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 est donné Figure 28.

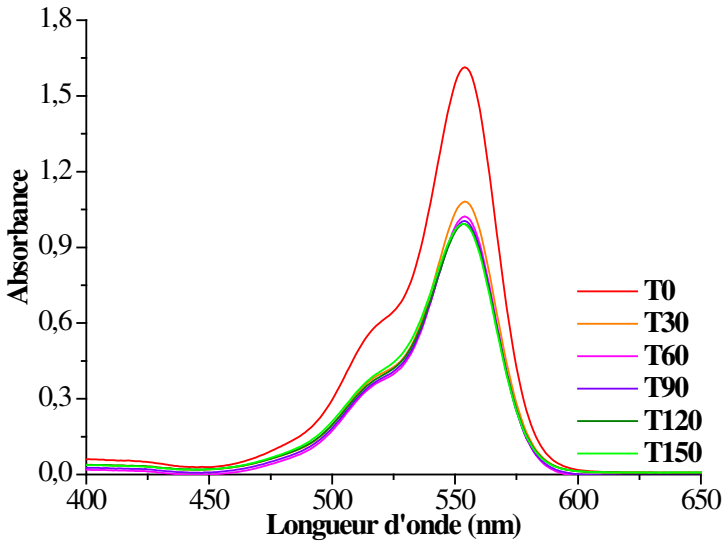


Figure 28 : Evolution de l'absorbance de la rhodamine B en présence de Pt(5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 dans le noir.

Les variations d'absorbance de la solution sous irradiation en présence du photocatalyseur sont donc attribuables à la photocatalyse.

L'analyse de l'absorbance à t_0 montre que l'adsorption de la rhodamine B est plus importante en présence du platine et cette adsorption augmente avec la quantité de platine déposé. La présence du platine favorise donc l'adsorption de la rhodamine B mais à partir d'une certaine quantité déposée, son effet sur l'adsorption diminue. C'est ce qui est observé pour Pt (5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 qui présente le plus fort taux de platine en surface. Il est probable que le platine bloque alors l'accès aux sites d'adsorption de la rhodamine B à la surface du photocatalyseur comme cela a pu être mis en évidence dans le cas de Au – TiO_2 [83].

La dégradation de rhodamine B par N-dééthylation est d'autant plus marquée dans le cas des échantillons platinés que l'adsorption initiale de la rhodamine B est importante, ce qui confirme la nécessité d'une proximité entre la rhodamine B et le photocatalyseur pour ce type de dégradation. Les tests réalisés en

présence de 100 µL (1,05 mmol) de tert-butanol, un piège à radicaux $HO^{\bullet}$ [84], ne conduisent pas à une modification de la vitesse de réaction. Les radicaux $HO^{\bullet}$ ne semblent donc pas intervenir dans la dégradation de la rhodamine B et c'est le transfert direct de trous du photocatalyseur vers la rhodamine B qui serait en jeu. Ce transfert de trous nécessite donc une forte proximité entre le photocatalyseur et la rhodamine B. Cette hypothèse pourrait être confirmée par l'introduction d'un piège à trous comme la triéthanolamine lors du test photocatalytique [85]. Cependant, dans le cas de Pt (5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6, si l'adsorption de la rhodamine B est plus importante que dans le cas de Bi_2WO_6, la dégradation par N-dééthylation est moins marquée.

La déconvolution des pics d'absorbance à t_{120} permet cependant de déterminer la participation de chaque espèce de la rhodamine B à l'absorbance de la solution (Tableau 7) et révèle que la N-dééthylation est la voie majoritaire de dégradation. La N-dééthylation est plus marquée pour les échantillons présentant une plus forte adsorption. Tous les matériaux platinés présentent des quantités totales en rhodamine B et en espèces dééthylées inférieures à celle obtenue dans le cas de Bi_2WO_6, ce qui témoigne d'une plus grande dégradation de la rhodamine B en espèce non dééthylée.

	Pt (5%, hv) – Bi_2WO_6	**Pt (5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6**	**Pt (5%, $H_{2,l}$) – Bi_2WO_6**	**Pt (5%, $H_{2,s}$) – Bi_2WO_6**
Rhodamine B	0	$1,91 .10^{-6}$	0	$0,04.10^{-6}$
N,N,N' rhodamine	0	$3,81 .10^{-6}$	$2,18 .10^{-6}$	$1,45 .10^{-6}$
N,N' rhodamine	0	$2,22 .10^{-6}$	$3,47 .10^{-6}$	$2,78 .10^{-6}$
N rhodamine	$0,05.10^{-6}$	$0,82 .10^{-6}$	$2,13 .10^{-6}$	$1,31 .10^{-6}$
Rhodamine	$0,8.10^{-6}$	$1,19 .10^{-6}$	$3,33 .10^{-6}$	$2,98 .10^{-6}$
Total	$0,85.10^{-6}$	$9,95.10^{-6}$	$11,1.10^{-6}$	$8,56.10^{-6}$

Tableau 7 : Contribution des différentes espèces dééthylées de la rhodamine B au pic d'absorbance de la solution à t_{120}.

Pt (5%, hv) – Bi_2WO_6 atteint les meilleures performances photocatalytiques parmi les matériaux étudiés et c'est le seul matériau platiné présentant une constante cinétique plus grande que Bi_2WO_6 seul. Il conduit à une dééthylation totale de la rhodamine B au bout de 120 minutes d'irradiation.

Pt (5%, hv) – Bi_2WO_6 se distingue de Pt (5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 par un taux de recouvrement plus important qui conduirait donc à une interface plus grande entre le platine et le photocatalyseur pour le transfert de charges, mais également entre le platine et le milieu extérieur pour l'évacuation des charges accumulées dans le platine. De plus, la quantité de platine déposée à sa surface est plus faible. Une quantité trop importante de platine pourrait alors écranter la lumière incidente, ce qui limite l'excitation du photocatalyseur, ou pourrait jouer le rôle de centre de recombinaison et non de séparateur de charges. Une quantité optimale de platine est donc à déposer à la surface de Bi_2WO_6 pour bénéficier du rôle positif du platine. L'état de surface de Pt (5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 peut également être modifiée par l'utilisation de l'hydrazine qui peut s'adsorber en surface.

Un autre paramètre est en jeu dans le cas de Pt (5%, $H_{2,l}$) – Bi_2WO_6, qui, s'il adsorbe la même quantité de rhodamine B que Pt (5%, hv) – Bi_2WO_6 à sa surface, a une constante cinétique plus faible. L'homogénéité de la

distribution du platine à la surface du photocatalyseur semble donc primordiale ici afin de bénéficier de l'action synergique du platine sur l'activité photocatalytique et en particulier sur la création et la dynamique des charges et non sur l'interaction avec la rhodamine B. Le platine isolé ne permet alors pas d'améliorer l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6.

La présence de la phase BiOCl associée à une répartition hétérogène du platine dans Pt (5%, $H_{2,s}$) – Bi_2WO_6 ne conduit pas à une plus faible activité photocatalytique. L'impureté BiOCl ne semble donc pas agir comme centre de recombinaison, ce qui pourrait être lié à sa très faible quantité dans le matériau. De plus, cet effet pourrait être contrebalancé par l'action locale du platine. Par ailleurs, un transfert des trous photogénérés dans Bi_2WO_6 vers BiOCl, rendu possible par la position respective des bandes de valence et de conduction des deux semi-conducteurs, pourrait être envisagé [86] mais semble peu probable compte tenu de la quantité de BiOCl présent dans le matériau.

L'activité photocatalytique semble ici inversement proportionnelle à l'absorption des matériaux dans le visible : Pt (5%, hv) – Bi_2WO_6 absorbe le moins dans le visible mais présente la plus grande efficacité photocatalytique. Ce sont donc plus les caractéristiques du dépôt (taille des particules de platine, distribution en surface, taux de recouvrement) qui seraient responsables de l'amélioration de l'activité photocatalytique. De plus une plus forte absorption génère plus de charges dans le matériau. Si ces charges n'ont pas une bonne mobilité, le taux de recombinaison élevé ne permet pas de les valoriser en photocatalyse.

Des études sur TiO_2 ont en effet montré l'influence de la méthode de dépôt de métal noble sur l'activité photocatalytique de l'hétérostructure en comparant les performances photocatalytiques des hétérostructures obtenues par photodépôt, dépôt chimique et imprégnation [87,88]. En effet, les paramètres influençant l'activité photocatalytique mis en évidence, la taille, la dispersion ainsi que la quantité de métal noble déposé, dépendent fortement de la méthode de dépôt. La méthode de dépôt chimique par réduction d'un sel métallique a dans ce cas conduit au photocatalyseur le plus performant.

Ces premiers résultats montrent l'influence de la méthode de dépôt sur l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6. Le platine ne conduit alors pas forcément à une amélioration de l'activité photocatalytique, et nous pouvons dès à présent relever certains paramètres importants. La répartition homogène des particules à la surface de Bi_2WO_6 semble être primordiale, afin de conjuguer les effets des particules de platine déposé. De même un fort taux de recouvrement semble favoriser l'activité photocatalytique. Cependant le recouvrement est proportionnel à la quantité de platine déposé et inversement proportionnel à la taille des particules de platine. La taille et la quantité de platine déposé sont donc à optimiser. La taille des particules de platine est inférieure à 10 nm et la méthode de réduction laisse peu de manœuvre sur ce paramètre. Si son influence n'a pu être mise en évidence, celle de la quantité de platine déposé a pu être évaluée.

4.2.2.2. Influence de la quantité de platine déposée sur l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6

Comme nous l'avons remarqué pendant la synthèse, la variation de pH induit majoritairement une différence de quantité de platine déposée. Les courbes d'évolution de l'absorbance des matériaux synthétisés à différents pH et pour différentes quantités de platine introduites sont regroupés Figure 29 par ordre croissant de métal déposé tel que rapporté dans le Tableau 8.

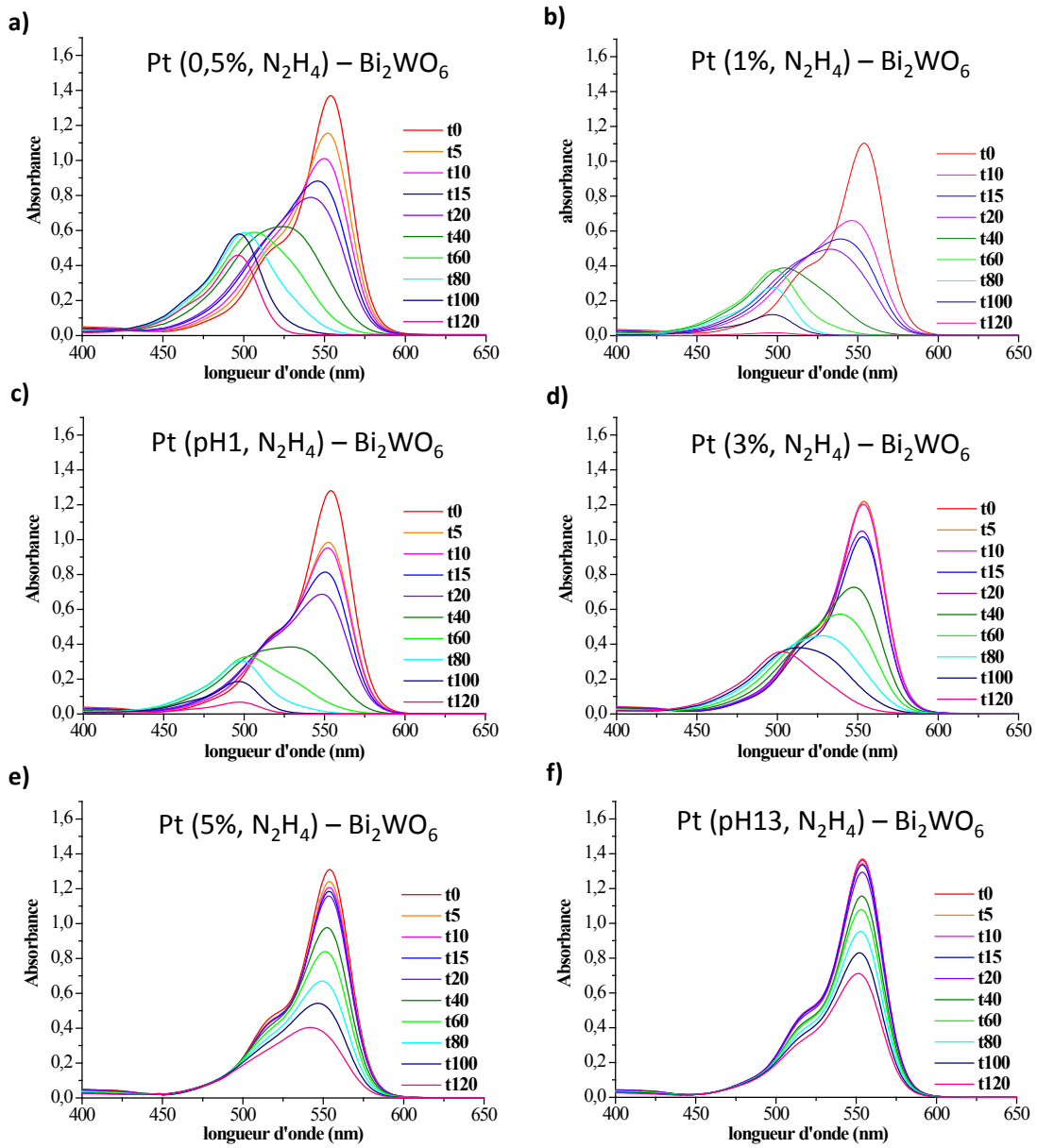


Figure 29 : variation de l'absorbance de la solution de rhodamine B sous irradiation en présence de a) Pt(0,5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 ; b) Pt(1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6; c) Pt(pH1, N_2H_4) – Bi_2WO_6; d) Pt(3%, N_2H_4) – Bi_2WO_6; e) Pt(5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6; f) Pt(pH13, N_2H_4) – Bi_2WO_6.

	Pt(0,5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6	Pt(1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6	Pt(N_2H_4 pH1) – Bi_2WO_6	Pt(3%, N_2H_4) – Bi_2WO_6	Pt(5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6	Pt(N_2H_4 pH13) – Bi_2WO_6
Quantité de platine déposé (m%)	0,5	1	1,8	2,3	3,9	5
% adsorption rhodamine B	18,5	34	24	25	23	19,5
Taux de recouvrement (%)	0,4	1,3	1,7	2,4	3,0	4,1
k (min^{-1})	0,035 R^2=0,9972	0,061 R^2=0,9954	0,034 R^2=0,991	0,009 R^2=1	0,006 R^2=0,9768	0,002 R^2=0,9943

Tableau 8 : Caractéristiques des composés présentant différentes quantités de platine en surface

L'adsorption de la rhodamine B augmente avec la quantité de platine introduite en surface de Bi_2WO_6, grâce à l'action favorable du platine sur l'adsorption de la rhodamine B. Cependant au-delà de 1 % massique de platine déposé, l'adsorption décroît. Ce phénomène ne pourrait s'expliquer par un taux de recouvrement trop important de la surface par le platine, qui bloquerait les sites d'adsorption de la rhodamine B. Il semblerait donc que l'effet du platine soit moins efficace au-delà de 1% de platine déposé. Il est en effet probable que le rôle synergique du platine ait lieu pour une quantité particulière. Certaines études sur TiO_2 révèlent que cette quantité optimale varie en fonction de la nature de l'oxyde (Hombikat UV 100, Degussa P25 et Millenium TiONA PC50) [89] et l'optimisation doit donc être réalisée pour chaque matériau considéré. Une quantité minimale de platine est nécessaire pour assurer le rôle bénéfique et conjoint des particules de platine, et une quantité optimale est à déterminer afin d'éviter l'écrantage de la lumière incidente ou bien la recombinaison des charges photoinduites par les particules de platine (Figure 30). 1% massique de platine déposé apparaît ici comme la quantité optimale de platine : Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 dégrade presque 6 fois plus vite la rhodamine B que Bi_2WO_6. Au-delà de la quantité optimale de platine à déposer, les caractéristiques intrinsèques des particules de platine pourraient également jouer un rôle et en particulier leur taille, leur distribution à la surface de Bi_2WO_6 et la modification de surface liée à la nature de la réduction. En effet, Pt (5%, hv) – Bi_2WO_6 qui présente une quantité de platine en surface intermédiaire entre Pt(3%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 et Pt(5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 présente cependant une constante cinétique beaucoup plus grande, qui pourrait être liée à la distribution du platine sur Bi_2WO_6 : du fait du mode de dépôt, le platine est positionné à des endroits où les électrons photogénérés atteignent la surface du matériau, ce qui pourrait optimiser le rôle d'accepteur d'électrons du platine. Des paramètres plus complexes sont donc à prendre en compte dans l'activité photocalytique et ces paramètres sont difficiles à évaluer indépendamment.

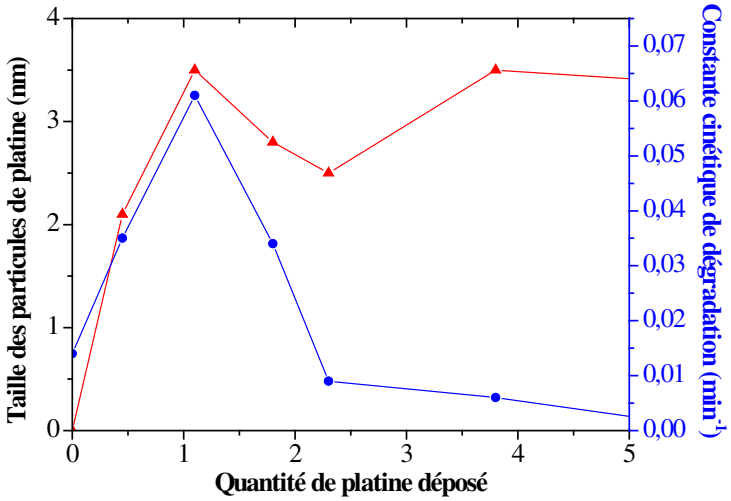


Figure 30 : Evolution de la constante cinétique de dégradation de la rhodamine B et de la taille des particules de platine en fonction de la quantité de platine déposée.

Une quantité optimale de platine déposée sur Bi_2WO_6 permet ainsi de maximiser l'activité photocatalytique des matériaux obtenus par réduction à l'hydrazine. Cependant, l'interaction complexe de nombreux facteurs pouvant influencer l'activité photocatalytique rend difficile l'interprétation de l'évolution des performances photocatalytiques.

En particulier l'effet de la taille des particules de platine pourrait être mis en évidence en faisant croitre des particules de platine déjà formées en surface par nucléation hétérogène, à quantité de platine total déposé constant. Il s'agirait ainsi d'introduire 5%m de platine en surface par fraction de 1%m ou bien 2,5%m. De même, l'introduction d'un excès plus important d'hydrazine pourrait permettre une nucléation explosive et limiter la croissance des particules. Un stabilisateur de surface des particules de platine semble en revanche une méthode peu avantageuse, l'hydrazine jouant déjà le rôle de stabilisateur par adsorption sur les particules de platine. De plus, le stabilisateur pourrait également se dégrader sous irradiation. Enfin, l'utilisation d'un solvant plus visqueux que l'eau pourrait permettre de diminuer la diffusion du sel métallique en solution et d'homogénéiser les tailles de particules. Un solvant comme l'éthylène glycol pourrait être envisagé, mais il présente également des propriétés réductrices [90].

La recyclabilité de Pt (1% N_2H_4) - Bi_2WO_6 a été étudiée. Le photocatalyseur est donc récupéré après le test et lavé à l'éthanol puis à l'eau. Afin de parfaire le lavage, une dispersion de la poudre dans l'eau distillée est placée sous UV-C (2,95 $mW.cm^{-2}$ à 8 cm de la lampe) pendant 24 h. La poudre est ensuite lavée à l'éthanol et à l'eau et séchée à l'air avant d'être réutilisée pour un nouveau test. Le test photocatalytique réalisé avec la poudre lavée présente une constante cinétique de dégradation de 0,035 min^{-1}, ce qui révèle une baisse de 50 % de la performance photocatalytique de Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6.

Pourtant, le diagramme de diffraction de rayons X de la poudre obtenue ne montre pas de changement de phase ou de structure cristalline du photocatalyseur. Le spectre infrarouge de la poudre lavée est présenté Figure 31.

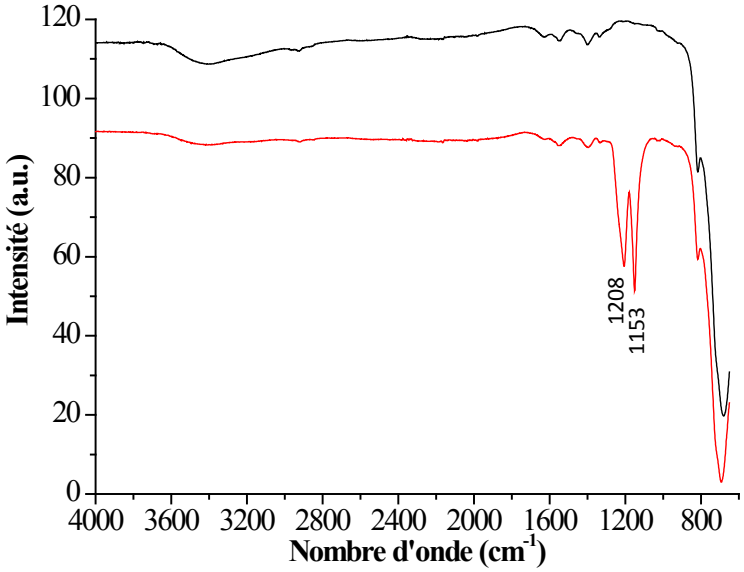


Figure 31 : Spectre infrarouge de Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 avant le test photocatalytique (noir) et après lavages (rouge)

Deux pics à 1208 et 1153 cm^{-1} apparaissent après les lavages, et révèlent la présence d'une impureté en surface. Ces bandes de vibration pourraient être attribués à des vibrations de liaisons C – O de type éther. Cependant il est peu probable que ces pics correspondent à l'éthanol utilisé pour le lavage, les mêmes lavages ayant été effectués pour le matériau avant les tests photocatalytiques. Ils proviendraient plutôt des sous-produits de la dégradation de la rhodamine B. Une étude plus poussée devrait être menée pour identifier précisément les espèces en surface. La non recyclabilité de Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 résulte donc très probablement de la désactivation de sa surface par la rhodamine B et ses produits de dégradation.

4.3. Confirmation de l'activité photocatalytique de Pt – Bi_2WO_6

Comme nous l'avons précisé en introduction, les tests photocatalytiques réalisés sous irradiation visible avec des colorants présentent le biais d'une photosensibilisation possible. Un autre test photocatalytique est donc nécessaire pour confirmer les propriétés photocatalytiques du matériau. Nous avons ainsi réalisé la dégradation du phénol sous irradiation bleue par Bi_2WO_6 et Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6. Le phénol est une molécule organique incolore connue pour sa faible adsorption sur les photocatalyseurs et sa dégradation indirecte *via* les radicaux hydroxyles [91]. La cinétique de sa dégradation est généralement beaucoup plus lente que dans le cas de la rhodamine B.

Protocole expérimental :

0,05 g de photocatalyseur sont dispersés dans 100 mL de la solution de phénol (19 mg.L^{-1}, 2.10^{-5} mol.L^{-1}) dans un bécher ouvert. La suspension est équilibrée sous agitation magnétique et à l'abri de la lumière pendant 1 h. Un premier prélèvement de 2 mL est alors effectué et correspondra au temps t_0. La suspension sous agitation est ensuite irradiée par des DELs bleues (λ = 445 nm) et des prélèvements de 2 mL sont réalisés toutes les heures pendant 6 h.

Les prélèvements sont ensuite centrifugés à 57000 g pendant 20 minutes. Les spectres d'absorption des surnageants sont alors enregistrés par spectroscopie UV-visible sur la gamme de longueur d'onde 240 – 350 nm.

Aucune variation d'absorbance de la solution de phénol n'est enregistrée pendant les 6 h d'irradiation (Figure 32).

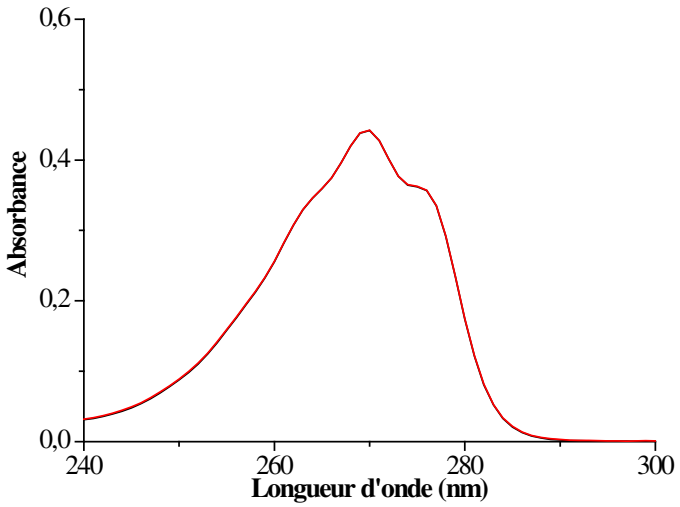


Figure 32 : Evolution de l'absorbance de la solution de phénol en présence de Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 à t_0 et t_{240}.

La cinétique pourrait être en effet beaucoup plus lente, ou bien les photocatalyseurs sont très peu actifs sous irradiation bleue. Nous avons mis en évidence dans le cas de la dégradation de la rhodamine B que le mécanisme à l'œuvre dans la réaction photocatalytique est un transfert direct de trous du photocatalyseur vers la rhodamine B, ce qui nécessite une adsorption de la molécule à la surface du photocatalyseur. Une faible production de $HO^{\bullet}$ par les photocatalyseurs pourrait donc expliquer l'absence de dégradation du phénol. Ces photocatalyseurs ne seraient donc actifs que vis à vis des molécules adsorbées à leur surface.

Des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont donc été réalisées afin de quantifier la production des radicaux $HO^{\bullet}$ sous irradiation. Elles ont été menées par Pr. V. Brezovà de l'Institute of Physical Chemistry and Chemical Physics of Slovak University of Technology à Bratislava selon le protocole décrit par Saison *et al* [13]. L'expérience consiste à introduire un piégeur de spin, le DMPO, le N-oxyde de 5,5-Dimethyl-1-Pyrroline, qui réagit avec les radicaux $HO^{\bullet}$ pour former un radical plus stable détectable en RPE (Annexe 6).

Les $HO^{\bullet}$ détectés sont issus de l'eau ou bien de l'évolution du radical $O_2^{\bullet-}$. Les concentrations détectées sont toutes supérieures à celle détectées en l'absence de photocatalyseur, ce qui confirme la production de radicaux $HO^{\bullet}$ par les photocatalyseurs. La concentration de $HO^{\bullet}$ générés par Bi_2WO_6 est de 2,5 ± 0,5 µmol.L^{-1}, celle générée par Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 de 1,0 ± 0,3 µmol.L^{-1}. Cependant dans le cas de Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6, le signal RPE change de forme : il est très instable et diminue rapidement après l'irradiation, ce qui pourrait témoigner d'une oxydation de la DMPO en une espèce paramagnétique $^{\bullet}$DMPO – X. La concentration en $^{\bullet}$DMPO – OH détectée est donc très probablement sous – estimée car l'espèce $^{\bullet}$DMPO – X pourrait également être formée à partir du $^{\bullet}$DMPO – OH. Une autre technique de quantification des radicaux $HO^{\bullet}$, comme la microscopie électrochimique à balayage [92], ou bien l'utilisation de la désoxyribose [93], pourrait donc être utilisée.

Un autre test photocatalytique a été réalisé dans le cadre de Saint – Gobain Recherche. L'objectif est de déterminer la potentialité des photocatalyseurs développés dans ce travail pour les vitrages autonettoyants. La dégradation de l'acide stéarique, un acide gras représentatif du sébum présent sur les doigts, a donc été étudiée sur film au sein du service Produits Composites et Revêtements de Surface de Saint Gobain Recherche. L'irradiation utilisée est l'irradiation solaire (λ > 390 nm).

Protocole expérimental :

Une solution contenant 0,1 g de photocatalyseur dans 10 mL de tétrahydrurofurane est déposée par tournette sur un substrat carré en verre de 2,5 cm de côtés. 60 µL d'une solution d'acide stéarique dans l'éthanol de concentration 10 g.L^{-1} sont ensuite déposés par tournette sur ce substrat. L'échantillon est ensuite irradié pendant 4 heures sous lumière visible. L'appareil Suntest (P = 400 W.m^{-2}) qui sert de source d'irradiation est muni d'un filtre UV (λ < 390 nm). La dégradation de l'acide stéarique est analysée par spectroscopie infrarouge en transmission, en intégrant entre 2750 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} l'aire des pics correspondant aux liaisons C-H de l'acide stéarique (2923 cm^{-1} pour les bandes d'élongation asymétriques de CH_2 et CH_3 ; 2853 cm^{-1} pour les bandes d'élongation symétrique de CH_2 et 2957 cm^{-1} pour les bande d'élongation asymétrique de CH_3).

La cinétique de dégradation de l'acide stéarique est supposée d'ordre 0, et le tracé de la courbe A = f(t), où A est l'aire intégrée des pics infrarouges des liaisons C – H, permet ainsi de déterminer la constante cinétique de dégradation. Les résultats obtenus pour Bi_2WO_6 et à Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 sont présentés Figure 33.

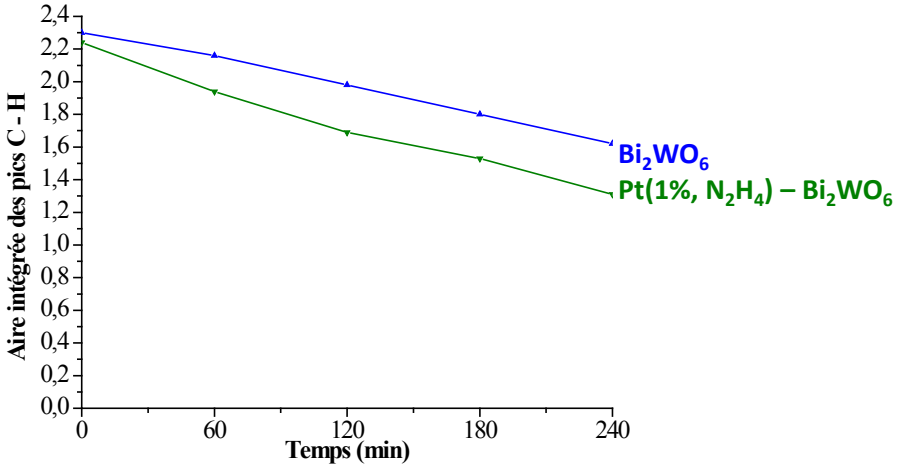


Figure 33 : Evolution de l'aire intégrée des pics infrarouges C – H de l'acide stéarique en fonction du temps d'irradiation en présence de Bi_2WO_6 et de Pt(1% N_2H_4) – Bi_2WO_6

La constante cinétique de dégradation de l'acide stéarique associée à Bi_2WO_6 est de $1{,}9.10^{-3} \pm 0, 2.10^{-3}$ min^{-1} et à Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 de $3{,}5.10^{-3} \pm 0{,}3.10^{-3}$ min^{-1}. Ces résultats confirment donc l'amélioration de l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6 par introduction de platine à sa surface.

Nous allons à présent tenter d'élucider le rôle du platine dans Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 afin de mettre en évidence les modifications intrinsèques apportées par l'introduction du platine sur Bi_2WO_6.

5. Rôle du platine sur l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6

La première influence du platine sur Bi_2WO_6 est l'extension de l'absorption à tout le domaine du visible. Celle-ci est obtenue grâce à l'absorption propre par les particules de platine, qui se traduit sur le spectre d'absorbance par une absorption supplémentaire dans la région de longueur d'onde proche de la transition de bande interdite. Afin de comprendre l'origine de cette absorption supplémentaire, nous avons utilisé la spectroscopie photoélectronique X qui permet d'étudier la position du haut de la bande de valence des photocatalyseurs. Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Réactivité de Surface, Université Pierre et Marie Curie par M. Méthivier. Cette position est déterminée par l'extrapolation linéaire des bords de la bande de valence à l'intersection avec la ligne de base. La bande de valence de Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 débute ainsi à 1,5 eV, plus basse que celle de Bi_2WO_6 (1,7 eV) (Figure 34). L'introduction du platine abaisse donc la bande de valence de Bi_2WO_6, ce qui diminue la largeur de bande interdite et augmente l'absorption. La largeur de bande interdite de Bi_2WO_6 est cependant conservée, ce qui signifie que cette diminution de largeur de bande ne se fait pas par hybridation des orbitales du platine avec les orbitales du haut de la bande de valence, mais par introduction de niveaux intermédiaires d'énergie au sein de la bande interdite de Bi_2WO_6.

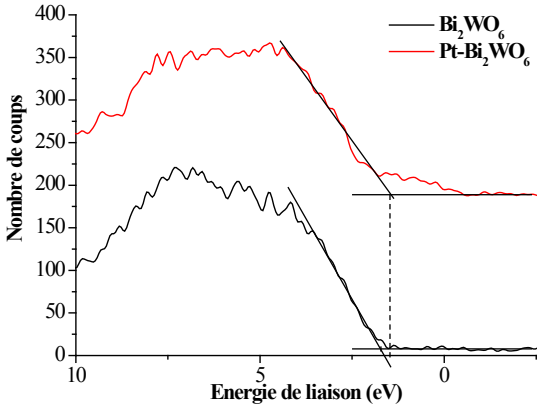


Figure 34 : Spectre photoélectronique X de Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 et de Bi_2WO_6

En plus de son influence sur l'absorption, l'existence de ces niveaux intermédiaires diminue également la recombinaison en autorisant des désexcitations non radiatives des électrons de la bande de conduction à ces niveaux intermédiaires et non à la bande de valence.

L'introduction de platine influence donc également la mobilité des charges. Des expériences de conductivité micro-ondes résolue dans le temps ont été réalisées au laboratoire de Chimie – Physique de l'Université Paris Sud en collaboration avec Pr. Colbeau – Justin. La conductivité micro-onde résolue en temps est un outil de caractérisation qui permet d'étudier la dynamique des porteurs de charge à l'échelle de la nanoseconde. L'expérience consiste à irradier l'échantillon par un pulse laser puis à déterminer la conductivité des porteurs de charge (électrons et trous) générés par le pulse à l'aide de radiations micro-ondes.

Protocole expérimental :

Le photocatalyseur est placé sur une lame en quartz et irradié sous UV (λ = 350 nm) par un pulse laser de 10 ns. La puissance des micro-ondes réfléchies est suivie dans le temps.

Pour chaque mesure, le signal est soustrait au signal enregistré sans irradiation. Ce signal est proportionnel au nombre × la mobilité des porteurs de charges photogénérés. Les charges piégées en surface et dans le volume ne seront pas considérées du fait de leur faible mobilité [94].

Les signaux détectés sont présentés Figure 35. Aucun signal n'est détecté pour Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 et un très faible signal est obtenu pour Pt (5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6.

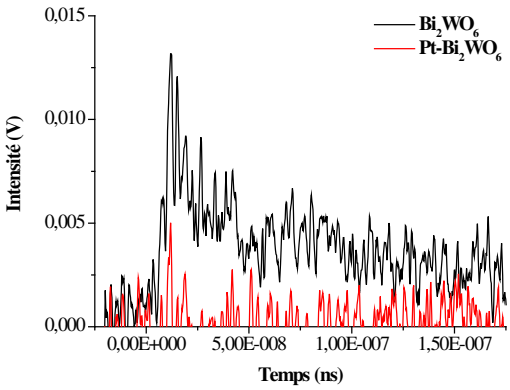


Figure 35 : Signal de conductivité micro-ondes obtenu pour Bi_2WO_6, Pt(1% N_2H_4) – Bi_2WO_6 et Pt (5%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 (ces deux échantillons sont dénommés Pt – Bi_2WO_6 sur la figure). Le temps 0 rend compte du début de l'impulsion laser.

Le signal TRMC est caractérisé par deux grandeurs, l'intensité maximale et l'intensité aux temps longs, grandeurs proportionnelles au nombre et / ou à la mobilité des porteurs de charges. Ces deux grandeurs sont plus faibles lorsque le platine est introduit. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de Pt – TiO_2, et a permis d'expliquer l'amélioration de l'activité photocatalytique en présence du platine au regard du transfert des porteurs de charges de TiO_2 vers le platine [95,96]. Dans notre cas cependant, l'analyse des signaux est très difficile car leurs intensités sont très faibles et ne permettent donc pas d'attribuer la diminution de l'intensité à un transfert de charge entre Bi_2WO_6 et le platine ou bien à une plus forte recombinaison des porteurs de charge. Pour confirmer le transfert de charges de Bi_2WO_6 vers le platine dans Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6, la formation du peroxyde d'hydrogène par la réduction multiélectronique du dioxygène pourrait être mise en évidence par dosage potentiométrique avec le permanganate de potassium ou bien par fluorométrie après réaction avec un fluorophore [97].

Nous avons ainsi mis en évidence le rôle principal du platine dans Pt-Bi_2WO_6, c'est-à-dire la modification du diagramme de bande de Bi_2WO_6 par l'introduction de niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite. Cela a des conséquences sur les propriétés d'absorption des matériaux. Leur influence sur la dynamique des charges photogénérées n'a en revanche pas pu être mise en évidence.

6. Conclusion

L'introduction du platine permet d'améliorer l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6, et nos travaux ont mis en évidence certains critères à respecter pour conduire à cette amélioration.

- La répartition des particules doit être homogène car l'action du platine semble participative : la combinaison de l'action des différentes particules exacerbe l'effet du platine.
- Une quantité optimale de platine doit être introduite : en effet, il existe une quantité seuil en deçà de laquelle l'action du platine n'est pas significative. En trop grande quantité, le platine peut également favoriser la recombinaison des charges et écranter de manière trop importante l'irradiation incidente : les particules de platine absorbent alors la lumière qui ne peut atteindre le photocatalyseur. 1% massique de platine introduit s'est avéré la quantité optimale pour exacerber l'activité photocatalytique.
- Tout comme la quantité de platine introduite, la taille semble un critère important car elle régit le taux de recouvrement de Bi_2WO_6 et donc l'interface pour le transfert de charge du photocatalyseur au platine puis du platine vers l'extérieur. Elle conditionne également l'accès des polluants à la surface de Bi_2WO_6. Cependant l'influence de la taille n'a pu être étudiée ici, la réduction par l'hydrazine n'en permettant pas le contrôle. Il semble donc indispensable de faire varier uniquement la taille des particules, les autres paramètres étant constants. La nucléation hétérogène de platine sur les particules déjà présentes en surface pourrait permettre d'atteindre cet objectif.
- L'absorption des matériaux n'est pas un critère pertinent : les matériaux présentant la plus grande absorption dans le visible n'ont pas la meilleure activité photocatalytique. Il semblerait donc que le platine agit surtout par la modification de la dynamique des charges.

La photoréduction conduit à de très bonnes performances photocatalytiques mais pourrait faire l'objet d'une optimisation sur la quantité de platine déposée. La réduction à l'hydrazine présente l'avantage d'avoir des paramètres modulables conduisant à l'amélioration de l'activité photocatalytique. Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 présente les meilleures performances photocatalytiques. Nous avons en effet mis en évidence que le platine introduit des niveaux intermédiaires d'énergie au sein de la bande interdite de Bi_2WO_6 qui limitent la recombinaison des charges. Cependant l'utilisation de Pt (1%, N_2H_4) – Bi_2WO_6 est *a priori* limitée par son manque de recyclabilité. Une étude plus approfondie en spectroscopie infrarouge *in situ* pourrait permettre de comprendre les phénomènes qui ont lieu à la surface de l'oxyde et qui conduisent à une désactivation de la surface, et de mettre en évidence la présence possible de l'hydrazine en surface. L'utilisation d'un réducteur moins fort que l'hydrazine pourrait à présent être intéressant afin de s'affranchir de la dismutation de l'hydrazine qui diminue le rendement de dépôt et de contrôler la taille. De plus, cela pourrait favoriser

l'utilisation industrielle de cette méthode. L'utilisation du tétrahydruroborate de sodium présente l'inconvénient de contenir du bore qui peut s'insérer dans la structure de l'oxyde. La réduction par l'acide ascorbique ou bien par l'éthylène glycol, qui présente l'avantage d'avoir une viscosité plus grande que l'eau et donc un meilleur contrôle de la nucléation croissance, pourrait être étudiée.

La réduction sous atmosphère de dihydrogène n'apparaît pas ici comme la méthode optimale, notamment à cause de la diffusion des ions chlore dans Bi_2WO_6. L'apparition de la phase de BiOCl ne nuit pas à l'activité photocatalytique car elle pourrait conduire à une séparation physique des charges encore plus efficace. Cependant il est nécessaire de maîtriser ses propriétés (distribution, taille…) afin d'optimiser son action sur la dynamique des porteurs de charge. Cette stratégie d'amélioration, reposant sur le couplage de deux semi-conducteurs et d'un métal noble, a déjà été exploitée pour former Bi_2WO_6 – Ag – N-TiO_2 et Bi_2WO_6 – Ag – Ag_2O [98–100]. Ces hétérostuctures présentent une meilleure séparation des charges tout en bénéficiant de l'avantage apporté par les métaux nobles sur l'activité photocatalytique sous irradiation visible. La formation de telles hétérostructures pourrait être la voie future à une amélioration plus importante des propriétés photocatalytiques de Bi_2WO_6.

Enfin, les travaux réalisés sur la réduction du platine par l'hydrazine pourraient être étendus à l'or et à l'argent. Les premiers résultats obtenus au laboratoire montrent que les différents métaux n'ont pas les mêmes comportements vis-à-vis de la réduction, différences que l'on peut attribuer à des différences d'énergie de surface et d'affinité pour la surface de Bi_2WO_6. Cela conduit ainsi dans le cas de l'or à une répartition hétérogène de grosses particules sur Bi_2WO_6. Les tests photocatalytiques réalisés avec ces matériaux rendent également compte de leurs différences structurales. L'or apparaît comme un métal prometteur mais des optimisations restent nécessaires.

Nous allons à présent nous intéresser à l'oxybromure de bismuth, BiOBr. Cet oxyde présente des propriétés structurales similaires à Bi_2WO_6 qui en font un oxyde prometteur pour la photocatalyse dans le visible.

7. Bibliographie

[1] A. Kudo, S. Hijii, H_2 or O_2 Evolution from Aqueous Solutions on Layered Oxide Photocatalysts Consisting of Bi3+ with 6s2 Configuration and d0 Transition Metal Ions, Chem. Lett. 10 (1999) 1103–1104.

[2] J. Tang, Z. Zou, J. Ye, Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi_2WO_6 under visible light irradiation, Catal. Letters. 92 (2004) 53–56.

[3] J. Ren, W. Wang, L. Zhang, J. Chang, S. Hu, Photocatalytic inactivation of bacteria by photocatalyst Bi_2WO_6 under visible light, Catal. Commun. 10 (2009) 1940–1943.

[4] G. Li, D. Zhang, J.C. Yu, M.K.H. Leung, An efficient bismuth tungstate visible-light-driven photocatalyst for breaking down nitric oxide., Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 4276–4281.

[5] C. Wang, H. Zhang, F. Li, L. Zhu, Degradation and mineralization of bisphenol A by mesoporous Bi_2WO_6 under simulated solar light irradiation., Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 6843–8.

[6] F. Amano, K. Nogami, M. Tanaka, B. Ohtani, Correlation between surface area and photocatalytic activity for acetaldehyde decomposition over bismuth tungstate particles with a hierarchical structure., Langmuir. 26 (2010) 7174–7180.

[7] M. Chen, W. Chu, Efficient Degradation of an Antibiotic Norfloxacin in Aqueous Solution via a Simulated Solar-Light-Mediated Bi_2WO_6 Process, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 4887 – 4893.

[8] H. Fu, C. Pan, W. Yao, Y. Zhu, Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi_2WO_6, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 22432–9.

[9] Z. Liu, B. Wu, J. Niu, X. Huang, Y. Zhu, Solvothermal synthesis of BiOBr thin film and its photocatalytic performance, Appl. Surf. Sci. 288 (2014) 369–372.

[10] Y. Cui, J. Briscoe, S. Dunn, Effect of Ferroelectricity on Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity of $BaTiO_3$: Influence on the Carrier Separation and Stern Layer Formation, Chem. Mater. 25 (2013).

[11] H. Fu, L. Zhang, W. Yao, Y. Zhu, Photocatalytic properties of nanosized Bi_2WO_6 catalysts synthesized via a hydrothermal process, Appl. Catal. B Environ. 66 (2006) 100–110.

[12] C. Zhang, Y. Zhu, Synthesis of Square Bi_2WO_6 Nanoplates as High-Activity, Chem. Mater. (2005) 3537–3545.

[13] T. Saison, P. Gras, N. Chemin, C. Chane, O. Durupthy, V. Brezova, et al., New Insights into Bi_2WO_6 Properties as a Visible-Light Photocatalyst, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 22656–22666.

[14] J. Arnold, D. Mindiola, T. Agapie, A. Dauth, J.A. Love, T.E. Stacey, et al., Elucidating the structure-dependent photocatalytic properties of Bi_2WO_6: a synthesis guided investigation, Dalt. Trans. 41 (2012) 7939–7945.

[15] L. Zhao, X. Zhang, C. Fan, Z. Liang, P. Han, First-principles study on the structural, electronic and optical properties of BiOX (X=Cl, Br, I) crystals, Phys. B Condens. Matter. 407 (2012) 3364–3370.

[16] J. Xia, J. Di, S. Yin, H. Xu, J. Zhang, Y. Xu, et al., Facile fabrication of the visible-light-driven Bi_2WO_6/BiOBr composite with enhanced photocatalytic activity, RSC Adv. 4 (2014) 82.

[17] Y. Zhou, F. Krumeich, A. Heel, G.R. Patzke, One - step hydrothermal coating approach to photocatalytically active oxide composites, Dalt. Trans. 39 (2010) 6043–6048.

[18] H. Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, 1998.

[19] J. Xu, W. Wang, E. Gao, J. Ren, L. Wang, Bi_2WO_6/Cu^0: A novel coupled system with enhanced photocatalytic activity by Fenton-like synergistic effect, Catal. Commun. 12 (2011) 834–838.

[20] S. Sun, W. Wang, L. Zhang, Bi_2WO_6 Quantum Dots Decorated Reduced Graphene Oxide: Improved Charge Separation and Enhanced Photoconversion Efficiency, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 9113–9120.

[21] Z. Sun, J. Guo, S. Zhu, L. Mao, J. Ma, D. Zhang, A high-performance Bi_2WO_6-graphene photocatalyst for visible light-induced H2 and O2 generation., Nanoscale. 6 (2014) 2186–93.

[22] E. Gao, W. Wang, M. Shang, J. Xu, Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene-Bi_2WO_6 composite., Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 2887–93.

[23] S. Zhu, T. Xu, H. Fu, J. Zhao, Y. Zhu, Synergetic effect of Bi_2WO_6 photocatalyst with C_{60} and enhanced photoactivity under visible irradiation., Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 6234–9.

[24] W. Wang, J. Xu, L. Zhang, S. Sun, Bi_2WO_6/PANI: An efficient visible-light-induced photocatalytic composite, Catal. Today. 224 (2014) 147–153.

[25] L. Ge, J. Liu, Efficient visible light-induced photocatalytic degradation of methyl orange by QDs sensitized CdS-Bi_2WO_6, Appl. Catal. B Environ. 105 (2011) 289–297.

[26] J. Xu, W. Wang, S. Sun, L. Wang, Enhancing visible-light-induced photocatalytic activity by coupling with wide-band-gap semiconductor: A case study on Bi_2WO_6/TiO_2, Appl. Catal. B Environ. 111-112 (2012) 126–132.

[27] X. Li, R. Huang, Y. Hu, Y. Chen, W. Liu, R. Yuan, et al., A Templated Method to Bi2WO6 Hollow Microspheres and Their Conversion to Double-Shell Bi_2O_3 / Bi_2WO_6 Hollow Microspheres with Improved Photocatalytic Performance, Inorg. Chem. 51 (2012) 6245–50.

[28] H. Li, Y. Cui, W. Hong, High photocatalytic performance of BiOI/Bi_2WO_6 toward toluene and Reactive Brilliant Red, Appl. Surf. Sci. 264 (2013) 581–588.

[29] J. Ren, W. Wang, S. Sun, L. Zhang, J. Chang, Enhanced photocatalytic activity of Bi_2WO_6 loaded with Ag nanoparticles under visible light irradiation, Appl. Catal. B Environ. 92 (2009) 50–55.

[30] D. Wang, G. Xue, Y. Zhen, F. Fu, D. Li, Monodispersed Ag nanoparticles loaded on the surface of spherical Bi_2WO_6 nanoarchitectures with enhanced photocatalytic activities, J. Mater. Chem. 22 (2012) 4751.

[31] Z. Zhang, W. Wang, E. Gao, S. Sun, L. Zhang, Photocatalysis Coupled with Thermal Effect Induced by SPR on Ag-Loaded Bi_2WO_6 with Enhanced Photocatalytic Activity, J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 25898–25903.

[32] J. Low, J. Yu, Q. Li, B. Cheng, Enhanced visible-light photocatalytic activity of plasmonic Ag and graphene co-modified Bi_2WO_6 nanosheets., Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 1111–20.

[33] C. Mao, M. Li, Z. Fang, F. Meng, X. Qu, Y. Liu, et al., Homogeneous core/shell Bi_2WO_6 spherical photocatalysts: their controlled synthesis and enhanced visible-light photocatalytic performances, RSC Adv. 3 (2013) 6631.

[34] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape and Dielectric Environment, J. Phys. Chem. B. 107 (2003) 668–677.

[35] S. Link, M.B. Mohamed, Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 3073–3077.

[36] S. Linic, P. Christopher, D.B. Ingram, Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy., Nat. Mater. 10 (2011) 911–21.

[37] W. Hou, Z. Liu, P. Pavaskar, W.H. Hung, S.B. Cronin, Plasmonic enhancement of photocatalytic decomposition of methyl orange under visible light, J. Catal. 277 (2011) 149–153.

[38] M. Jakob, H. Levanon, P. Kamat, Charge Distribution between UV-Irradiated TiO_2 and Gold Nanoparticles : Determination of Shift in the Fermi Level, Nano Lett. 3 (2003) 353–358.

[39] V. Subramanian, E.E. Wolf, P. V Kamat, Catalysis with TiO_2/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration., J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 4943–50.

[40] W. Leng, Platinized WO_3 as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light, Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 3181–3182.

[41] P. Wardman, Reduction Potentials of One-Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution, J. Phys. Chem. Ref. Data. 18 (1989) 1637 – 1755.

[42] A.J. Bard, Standard Potentials in Aqueous Solutions, International Union of Pure and Applied Chemistry, 1985.

[43] S. Mubeen, G. Hernandez-Sosa, D. Moses, J. Lee, M. Moskovits, Plasmonic photosensitization of a wide band gap semiconductor: converting plasmons to charge carriers., Nano Lett. 11 (2011) 5548–52.

[44] D. Wang, G. Xue, Y. Zhen, F. Fu, D. Li, Monodispersed Ag nanoparticles loaded on the surface of spherical Bi_2WO_6 nanoarchitectures with enhanced photocatalytic activities, J. Mater. Chem. 22 (2012) 4751.

[45] J. Low, J. Yu, Q. Li, B. Cheng, Enhanced visible-light photocatalytic activity of plasmonic Ag and graphene co-modified Bi_2WO_6 nanosheets., Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 1111–20.

[46] R. Li, W. Chen, H. Kobayashi, C. Ma, Platinum-nanoparticle-loaded bismuth oxide: an efficient plasmonic photocatalyst active under visible light, Green Chem. 12 (2010) 212.

[47] K. Ikeda, J. Sato, N. Fujimoto, N. Hayazawa, S. Kawata, K. Uosaki, Plasmonic Enhancement of Raman Scattering on Non-SERS-Active Platinum Substrates, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 11816–11821.

[48] S. Sun, W. Wang, L. Zhang, M. Shang, L. Wang, Ag@C core/shell nanocomposite as a highly efficient plasmonic photocatalyst, Catal. Commun. 11 (2009) 290–293.

[49] D. Zhang, Visible light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of platinum-metallized titania for photocatalytic bleaching of rhodamine B, Monatshefte Für Chemie - Chem. Mon. 143 (2011) 729–738.

[50] Z. Zhang, W. Wang, E. Gao, S. Sun, L. Zhang, Photocatalysis Coupled with Thermal Effect Induced by SPR on Ag- Loaded Bi_2WO_6 with Enhanced Photocatalytic Activity, (2012) 2–7.

[51] C. Langhammer, Z. Yuan, I. Zorić, B. Kasemo, Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures., Nano Lett. 6 (2006) 833–8.

[52] C. Stevenson, J. Hillier, The Formation of Colloidal Gold, (1969) 670–673.

[53] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in, Chem. Commun. (1994) 801–802.

[54] P. Christopher, D.B. Ingram, S. Linic, Enhancing Photochemical Activity of Semiconductor Nanoparticles with Optically Active Ag Nanostructures: Photochemistry Mediated by Ag Surface Plasmons, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 9173–9177.

[55] B. Streszewski, W. Jaworski, K. Pacławski, E. Csapó, I. Dékány, K. Fitzner, Gold nanoparticles formation in the aqueous system of gold(III) chloride complex ions and hydrazine sulfate—Kinetic studies, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 397 (2012) 63–72.

[56] S. Sakthivel, M. V Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO_2 catalyst., Water Res. 38 (2004) 3001–8.

[57] S.T. Kochuveedu, J.H. Oh, Y.R. Do, D.H. Kim, Surface-plasmon-enhanced band emission of ZnO nanoflowers decorated with Au nanoparticles., Chem. - A Eur. J. 18 (2012) 7467–72.

[58] R.K. Joshi, Q. Hu, F. Alvi, N. Joshi, A. Kumar, Au Decorated Zinc Oxide Nanowires for CO Sensing, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 16199–16202.

[59] A.P. Abiyasa, S.F. Yu, S.P. Lau, E.S.P. Leong, H.Y. Yang, Enhancement of ultraviolet lasing from Ag-coated highly disordered ZnO films by surface-plasmon resonance, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 231106.

[60] J.-J. Wu, C.-H. Tseng, Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites, Appl. Catal. B Environ. 66 (2006) 51–57.

[61] S. Ryu, C. Lee, K. Park, H. Kim, X. Yang, Uniformly dispersed platinum nanoparticles loading on porous carbons without using reduction agents, Mater. Chem. Phys. 111 (2008) 309–312.

[62] A. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. Gaarenstroom, C. Powell, NIST XPS Database, (2012).

[63] C. Chen, M. Akashi, Synthesis , Characterization , and Catalytic Properties of Colloidal Platinum Nanoparticles Protected by Poly (N -isopropylacrylamide), Langmuir. 7463 (1997) 6465–6472.

[64] D. Chatterjee, Photocatalytic reduction of hydrazine to ammonia catalysed by [Ru (III)(edta)(H_2O)]-complex in a Pt/TiO_2 semiconductor particulate system, (2000) 8–10.

[65] K. Waki, J. Zhao, S. Horikoshi, N. Watanabe, H. Hidaka, Photooxidation mechanism of nitrogen-containing compounds at TiO_2/H_2O interfaces: an experimental and theoretical examination of hydrazine derivatives., Chemosphere. 41 (2000) 337–43.

[66] K.L. McGilvray, M.R. Decan, D. Wang, J.C. Scaiano, Facile photochemical synthesis of unprotected aqueous gold nanoparticles., J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 15980–1.

[67] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO_2, J. Phys. Chem. B. 106 (2002) 7634–7642.

[68] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support, Appl. Catal. A Gen. 267 (2004) 191–201.

[69] W.A. Spieker, J. Liu, J.T. Miller, A.J. Kropf, J.R. Regalbuto, An EXAFS study of the co-ordination chemistry of hydrogen hexachloroplatinate (IV) 1 . Speciation in aqueous solution, 232 (2002) 219–235.

[70] F. Amano, A. Yamakata, K. Nogami, M. Osawa, B. Ohtani, Effect of Photoexcited Electron Dynamics on Photocatalytic Efficiency of Bismuth Tungstate, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 16598–16605.

[71] C. Wang, L. Zhu, M. Wei, P. Chen, G. Shan, Photolytic reaction mechanism and impacts of coexisting substances on photodegradation of bisphenol A by Bi_2WO_6 in water., Water Res. 46 (2012) 845–53.

[72] C. Preininger, G.J. Mohra, I. Klimantab, O.S. Wolfbeisab, Ammonia fluorosensors based on reversible lactonization of polymer-entrapped rhodamine dyes , and the effects of plasticizers, 2670 (1996).

[73] K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, Y. Ju, Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over $NaBiO_3$: pathways and mechanism., J. Phys. Chem. A. 113 (2009) 10024–32.

[74] Q. Wang, C. Chen, D. Zhao, W. Ma, J. Zhao, Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO_2 and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation., Langmuir. 24 (2008) 7338–45.

[75] F. Chen, J. Zhao, H. Hidaka, Highly selective deethylation of rhodamine B : Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO_2 / SiO_2 composite photocatalyst, Int. J. Photoenergy. 05 (2003) 209–217.

[76] H. Fu, L. Zhang, W. Yao, Y. Zhu, Photocatalytic properties of nanosized Bi2WO6 catalysts synthesized via a hydrothermal process, Appl. Catal. B Environ. 66 (2006) 100–110.

[77] G. Centi, S. Perathoner, F. Pino, R. Arrigo, G. Giordano, A. Katovic, et al., Performances of Fe-[Al, B]MFI catalysts in benzene hydroxylation with N_2O, Catal. Today. 110 (2005) 211–220.

[78] Y. Huo, J. Zhang, M. Miao, Y. Jin, Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances, Appl. Catal. B Environ. 111-112 (2012) 334–341.

[79] X. Wang, J. Yang, Y. Chen, Y. Zhang, Y. Tang, EDTA-modified hydrothermal synthesis of a novel four-leaf clover-shape BiOBr microstructure, Mater. Lett. 116 (2014) 171–174.

[80] J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catal. Today. 53 (1999) 115–129.

[81] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications., Top. Catal. 34 (2005) 49–65.

[82] D.F. Ollis, N. Serpone, Photocatalyzed Destruction of Water Contaminants, Environ. Sci. Technol. 25 (1991) 1522–1529.

[83] J.T. Carneiro, C.-C. Yang, J. a. Moma, J. a. Moulijn, G. Mul, How Gold Deposition Affects Anatase Performance in the Photo-catalytic Oxidation of Cyclohexane, Catal. Letters. 129 (2009) 12–19.

[84] J.U.Ma, N.J.Graham, degradation of Atrazine by Manganese-Catalyzed Ozonation: Influence of Radical Scavengers, Water Res. 34 (2000) 3822–3828.

[85] G. Liao, S. Chen, X. Quan, H. Yu, H. Zhao, Graphene oxide modified g-C_3N_4 hybrid with enhanced photocatalytic capability under visible light irradiation, J. Mater. Chem. 22 (2012) 2721.

[86] W. Yang, B. Ma, W. Wang, Y. Wen, D. Zeng, B. Shan, Enhanced photosensitized activity of a BiOCl-Bi_2WO_6 heterojunction by effective interfacial charge transfer., Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 19387–94.

[87] J. Li, J. Xu, W. Dai, K. Fan, Dependence of Ag Deposition Methods on the Photocatalytic Activity and Surface State of TiO_2 with Twistlike Helix Structure, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 8343–8349.

[88] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M.H. Ã, The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO_2 for CO oxidation, Catal. Letters. 44 (1997) 83–87.

[89] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO_2 materials by platinisation, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 148 (2002) 223–231.

[90] F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, R.H. Urbina, P. Silvert, Synthesis of Monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir Nanoparticles in Ethylene Glycol, Nanostructured Mater. 11 (1999) 1277–1284.

[91] A. Sobczyński, Ł. Duczmal, W. Zmudziński, Phenol destruction by photocatalysis on TiO_2: an attempt to solve the reaction mechanism, J. Mol. Catal. A Chem. 213 (2004) 225–230.

[92] D. Zigah, J. Rodríguez-López, A.J. Bard, Quantification of photoelectrogenerated hydroxyl radical on TiO_2 by surface interrogation scanning electrochemical microscopy., Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 12764–72.

[93] O.I. Aruoma, Deoxyribose Assay for Detecting Hydroxyl Radicals, Methods Enzymol. 233 (1994) 57–66.

[94] M. Kunst, C. Colbeau-Justin, Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO_2 powders studied by microwave absorption, J. Mater. Sci. 8 (2003) 2429–2437.

[95] C. A Emilio, M.I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, Phenol photodegradation on platinized-TiO_2 photocatalysts related to charge-carrier dynamics., Langmuir. 22 (2006) 3606–13.

[96] J. Disdier, J.-M. Herrmann, P. Pichat, Platinum / Titanium Dioxide Catalysts, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 79 (1983) 651–660.

[97] M.C.Y. Chang, A. Pralle, E.Y. Isacoff, C.J. Chang, A selective, cell-permeable optical probe for hydrogen peroxide in living cells., J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 15392–3.

[98] L.-S. Zhang, K.-H. Wong, H.-Y. Yip, C. Hu, J.C. Yu, C.-Y. Chan, et al., Effective photocatalytic disinfection of E. coli K-12 using AgBr-Ag-Bi_2WO_6 nanojunction system irradiated by visible light: the role of diffusing hydroxyl radicals., Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 1392–8.

[99] Q.C. Xu, Y.H. Ng, Y. Zhang, J.S.C. Loo, R. Amal, T.T.Y. Tan, A three-way synergy of triple-modified Bi_2WO_6/Ag/N-TiO_2 nanojunction film for enhanced photogenerated charges utilization., Chem. Commun. 47 (2011) 8641–3.

[100] L. Zhang, K.-H. Wong, Z. Chen, J.C. Yu, J. Zhao, C. Hu, et al., AgBr-Ag-Bi_2WO_6 nanojunction system: A novel and efficient photocatalyst with double visible-light active components, Appl. Catal. A Gen. 363 (2009) 221–229.

CHAPITRE 2

Synthèse et propriétés photocatalytiques de BiOBr

Table des matières

1. Introduction 76
1.1. Formation d'un oxybromure de bismuth 78
1.2. Formation de l'oxybromure de bismuth 79
1.3. Contrôle de la croissance des particules d'oxybromures 80
2. Synthèse de BiOBr 83
2.1. Synthèse de BiOBr par coprécipitation en milieu aqueux 83
2.1.1. Synthèse du composé de référence 83
2.1.2. Influence des paramètres de synthèse 87
2.1.2.1. Influence de la température 87
2.1.2.2. Influence du pH de synthèse 88
2.1.2.3. Influence de la nature de l'acide utilisé 92
2.1.3. Conclusion 95
2.2. Synthèse de BiOBr en milieu polyol 96
2.2.1. Influence de la nature des précurseurs 97
2.2.2. Influence du solvant 103
2.2.3. Influence du mode de chauffage 105
2.2.4. Conclusion 107
2.3. Synthèse en présence d'acide citrique en milieu aqueux ou polyol. 108
2.4. Conclusion 112
3. Evaluation de l'activité photocatalytique de BiOBr 114
3.1. Dégradation de la rhodamine B par BiOBr sous lumière bleue 114
3.1.1. Dégradation de la rhodamine B par BiOBr synthétisé en milieu aqueux 114
3.1.2. Dégradation de la rhodamine B par BiOBr synthétisé en milieu polyol 120
3.1.3. Dégradation de la rhodamine B par BiOBr synthétisé en présence d'acide citrique 125
3.1.4. Réalisation des tests à iso-surface spécifique. 125
3.1.5. Recyclabilité des photocatalyseurs 127
3.2. Dégradation du phénol sous irradiation bleue. 128
3.3. Conclusion 130
5. Conclusion 131
6. Bibliographie 132

1. Introduction

Comparé à Bi_2WO_6, BiOBr n'a fait l'objet que de peu d'études. Les premiers travaux concernant l'utilisation d'oxyhalogénures pour la photocatalyse sous irradiation visible ont été réalisés en 2008 sur x BiOBr – (1-x) BiOI [1] et ont révélé le fort potentiel photocatalytique de BiOBr pour la dégradation de l'orange de méthyle. Depuis, l'intérêt porté à BiOBr n'a cessé de croître et de nombreux travaux ont mis en évidence les performances photocatalytiques de BiOBr sous irradiation visible pour la dégradation de molécules organiques présentes dans l'eau ou dans l'air, ou encore la destruction de bactéries [2–4]. Cette activité photocatalytique repose sur une structure cristalline et électronique particulièrement adaptée pour la photocatalyse dans le visible.

La structure cristalline de BiOBr est quadratique, constituée d'une alternance de feuillets de Bi_2O_2 et de Br (Figure 1). Tout comme Bi_2WO_6, cette structure lamellaire induit un champ électrique perpendiculaire au plan (001) qui favorise la mobilité des charges, l'adsorption des molécules grâce aux oxygènes présents en surface et donc l'activité photocatalytique [5].

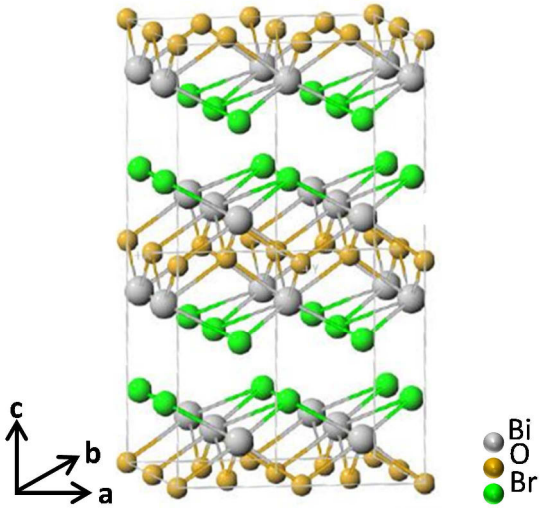


Figure 1 : Structure cristalline de BiOBr.

Des calculs théoriques des énergies de surface ont montré que la face la plus stable est la face (001) [6]. La structure cristalline de BiOBr conduit alors préférentiellement à une morphologie plaquettaire exposant les plans (001) en face basale [7,8]. Des microfleurs composées de plaquettes enchevêtrées peuvent également être obtenues [2,9,10].

La bande de valence de BiOBr résulte de l'hybridation des orbitales Br4p et O2p et permet une absorption dans le visible en abaissant le bas de la bande de valence du semi-conducteur [11–13] (Figure 2).

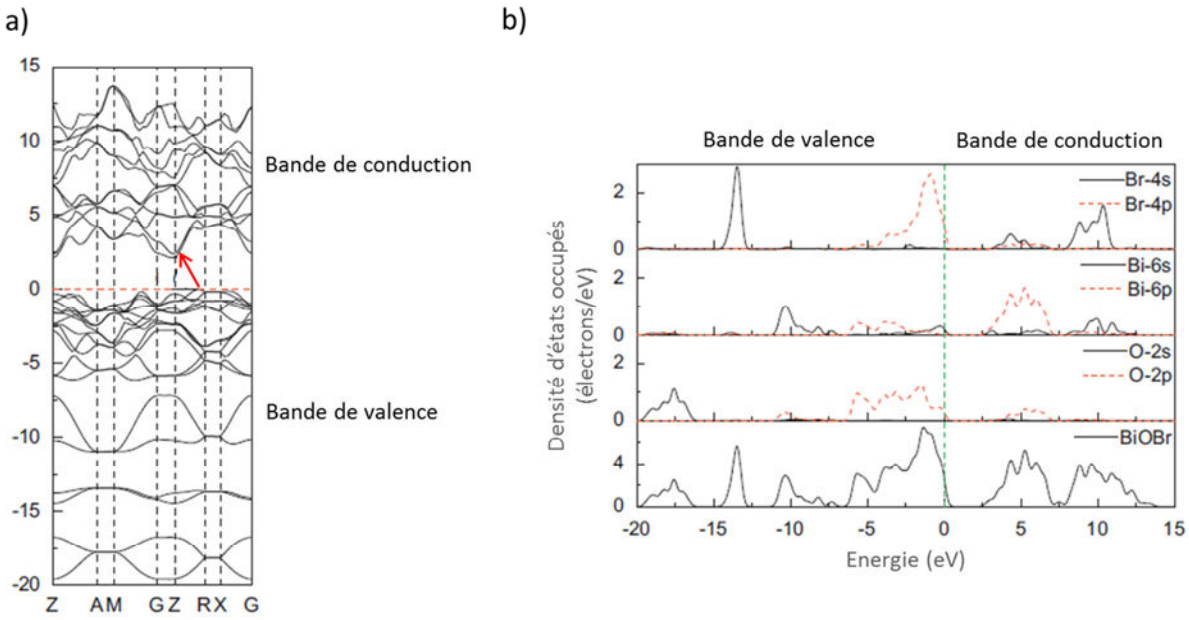


Figure 2 : a) Densité d'état dans la structure électronique de BiOBr. La flèche rouge symbolise la transition indirecte. b) Contribution des orbitales électroniques de BiOBr dans les bandes de valence et de conduction, et en particulier, contribution de O2p et Br4p dans le haut de la bande de valence. D'après [13]

La limite d'absorption de BiOBr est de 450 nm et sa largeur de bande interdite expérimentale est comprise entre 2,7 et 2,8 eV. La transition indirecte dans ce matériau pourrait rendre plus difficile la recombinaison des charges et serait favorable à l'activité photocatalytique [13–15].

L'optimisation de l'activité photocatalytique de BiOBr a été réalisée dans ce chapitre par une réduction de la taille des particules. Cela permet, en effet, de diminuer le temps de parcours des charges jusqu'à la surface et donc de diminuer leur recombinaison dans le volume [16,17]. Une plus petite taille augmente également le rapport surface / volume et donc le nombre de sites de surface, favorisant ainsi la réaction catalytique avec les molécules adsorbées [18–20].

Cependant cette réduction de taille s'accompagne également d'une plus grande recombinaison en surface, qui peut contrebalancer les bénéfices de la taille sur le temps de vie des charges et sur la surface spécifique [21]. Une taille optimale est donc à trouver pour exacerber les performances photocatalytiques du matériau. Ce phénomène a pu être mis en évidence dans le cas de TiO_2 pour lequel une réduction de la taille des particules de 21 à 11 nm conduit à une meilleure activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation du chloroforme, alors qu'une réduction encore plus importante pour atteindre une taille de 6 nm abaisse les performances photocatalytiques [22].

Réduire la taille des particules de BiOBr nécessite donc de contrôler la formation de l'oxybromure de bismuth. Nous présenterons dans un premier temps la précipitation de l'oxybromure de bismuth, afin d'identifier les différents leviers utilisables pour réduire la taille des particules.

1.1.Formation d'un oxybromure de bismuth

La précipitation d'un oxyde se décompose en quatre étapes cinétiques décrites par La Mer [23]. On peut considérer en première approximation qu'un oxybromure de bismuth suit le même processus de formation qu'un oxyde.

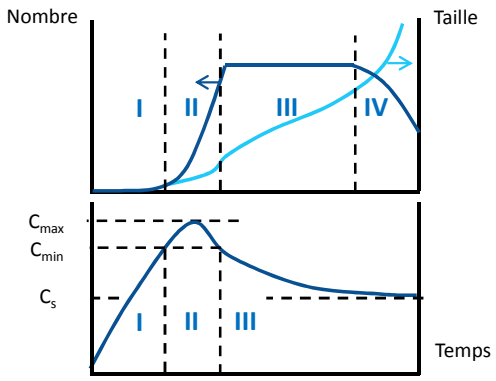


Figure 3 : Variation du nombre et de la taille des particules a) et de la concentration en précurseurs b) au cours de la précipitation en fonction du temps. Cs correspond à la solubilité du solide dans le milieu réactionnel (d'après[23]).

Selon La Mer, la première étape est une étape d'induction (I) au cours de laquelle le précurseur de charge nulle s'accumule au cours du temps dans la solution jusqu'à atteindre une concentration notée C_{min}.

Lorsque cette concentration est atteinte la nucléation est amorcée et conduit à la formation de germes résultant de la condensation entre des précurseurs de charge nulle (II). La formation quasi instantanée de ces germes provoque une diminution rapide de la concentration en précurseurs. Ce processus de nucléation peut alors être interrompu si la vitesse de génération du précurseur est trop faible et que sa concentration redevient inférieure à C_{min}. La création de surface lors de la nucléation est énergétiquement défavorable. Au-delà d'une certaine taille, la croissance spontanée des germes a lieu afin de réduire l'énergie de surface.

Cette croissance (III) s'effectue par incorporation de précurseurs à la surface des germes. Elle a lieu tant que la concentration en précurseurs est supérieure à la solubilité du solide dans le milieu. Les cinétiques de croissance peuvent ne pas être équivalentes dans toutes les directions, et les faces les plus stables thermodynamiquement, c'est à dire ayant l'énergie de surface la plus faible, se développent préférentiellement. Les phénomènes physico-chimiques de surface qui influencent la stabilité relative des faces cristallines peuvent donc orienter la croissance vers une morphologie d'équilibre. Une faible dispersion en taille est par ailleurs obtenue lorsque les processus de nucléation - croissance sont décorrélés.

Le mûrissement des particules (IV) permet ensuite aux particules d'évoluer vers leur état thermodynamiquement stable par modification de la taille, de la morphologie et / ou de la structure cristalline. Le vieillissement des suspensions induit très souvent une augmentation de la taille des particules par un phénomène de dissolution – recristallisation, en général par mûrissement d'Ostwald (dissolution des

petites particules au profit des plus grosses), ce qui diminue l'énergie interfaciale du système. Des processus d'agrégation orientée peuvent également avoir lieu.

La taille finale des particules résulte donc de la compétition entre la nucléation, la croissance et le mûrissement des particules. Même si la forme d'équilibre dépend de facteurs thermodynamiques, cette dernière peut être atteinte plus ou moins rapidement. Le contrôle de la morphologie et de la taille peut donc se faire en intervenant sur le mécanisme de croissance des germes formés tant d'un point de vue cinétique que thermodynamique.

Nous verrons donc dans un premier temps les conditions de formation de BiOBr qui ont été développées dans la littérature avant de nous intéresser aux moyens de contrôle de la croissance – et donc de la taille – des particules formées.

1.2. Formation de l'oxybromure de bismuth

Comme nous venons de le voir, seuls les précurseurs de charge nulle peuvent conduire à la formation du solide. Dans le cas des oxydes, ce précurseur est obtenu par hydrolyse du cation métallique. Pour BiOBr, la formation du précurseur de charge nulle est plus complexe à cause de la présence de l'anion Br^- dans la sphère de coordination du bismuth. Un diagramme en trois dimensions regroupant le potentiel d'oxydo-réduction E en fonction du pH et de pBr pourrait alors permettre de déterminer la zone d'existence de BiOBr. Ce diagramme n'a pas été étudié jusqu'à présent, seul est connu le diagramme E-pH du bismuth, rapporté Figure 4 [24].

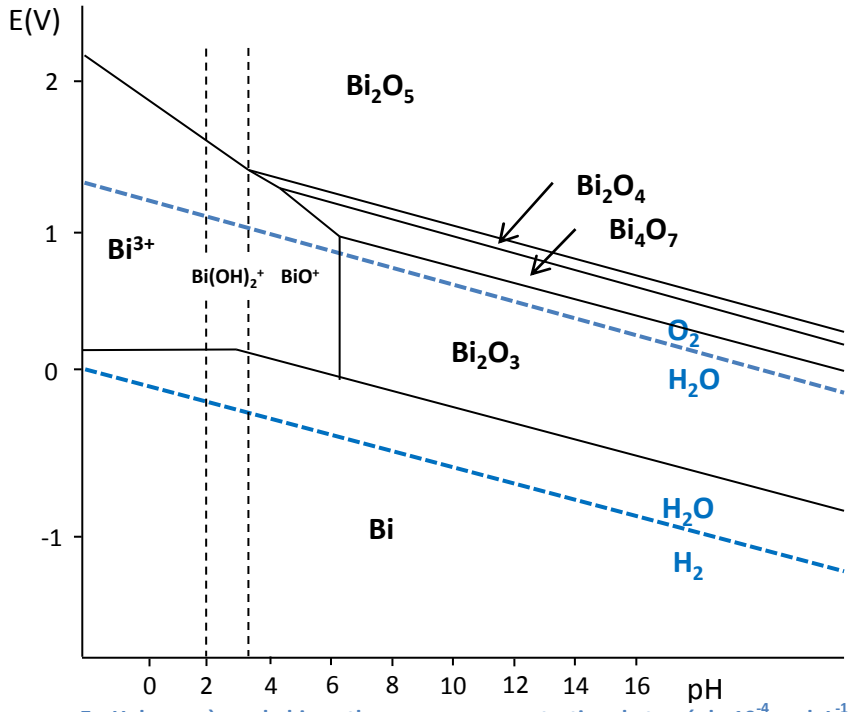


Figure 4 : Diagramme E-pH des espèces du bismuth pour une concentration de tracé de 10^{-4} mol. L^{-1} (d'après [24]).

Différentes approches ont donc été envisagées pour obtenir BiOBr. Les précurseurs utilisés sont tous stables dans l'eau, qui est l'espèce nécessaire pour l'hydroxylation et donc la formation de l'oxybromure de bismuth.

La première approche consiste à effectuer des réactions d'oxydo-réduction pour former l'espèce Bi(III) en présence d'ions Br^-. Ainsi, le bismuth métallique peut être oxydé par le nitrate de fer (III) hydraté à température ambiante [25], ou bien par l'eau oxygénée suivi d'un traitement hydrothermal [26], et conduire à la formation de BiOBr. La morphologie de l'oxybromure de bismuth dépend de la morphologie initiale du métal et peut être sous forme de microfleurs de 1,5 µm de diamètre ou de nano- et microplaquettes. La réduction de $NaBi(V)O_3$ en milieu acide par les ions Br^- en excès conduit également à la précipitation de BiOBr [27].

La seconde méthode, de loin la plus étudiée, consiste en la coprécipitation d'une source de Bi(III) et de Br^- par voie hydrothermale [28–30]. Le précurseur de bismuth généralement utilisé est le nitrate de bismuth pentahydraté. Les précurseurs de brome les plus employés sont les sels alcalins comme NaBr ou KBr, ainsi que le bromure de cétyl triméthylammonium (CTAB) qui joue également un rôle majeur dans la croissance des germes comme nous le verrons par la suite. Grâce à la présence des ions Br^-, la précipitation de Bi_2O_3 n'est pas observée, même à des pH correspondant à son domaine d'existence [3,31]. L'hydrolyse de Bi_2O_3 en milieu acide et en présence de Br^- [32] ainsi que l'hydrolyse de $BiBr_3$ en milieu basique [33,34] peuvent également conduire à la formation de BiOBr. Selon les solvants utilisés, cette approche conduit à la formation de microfleurs ou de plaquettes. L'influence des proportions de précurseurs n'a jusqu'à présent pas été étudiée. Cependant, lorsque les conditions de formation du précurseur de charge nulle ne sont pas réunies, Bi^{3+} peut former des polycations obtenus par condensation des complexes de bismuth hydroxylés $Bi_x(OH)_y(H_2O)_z^{(3x-y)}$ [35] ou bien sous la forme de complexes de bismuth $Bi(H_2O)_yBr_z^{(3-z)}$ [36].

1.3. Contrôle de la croissance des particules d'oxybromures

Une fois les conditions réunies pour la nucléation, les germes de BiOBr peuvent se former. Deux approches peuvent être utilisées pour contrôler la croissance de ces germes. La première consiste à modifier les paramètres de synthèse qui influencent directement la croissance ou le mûrissement. La seconde utilise une structure préexistante en guise de moule et au sein duquel ont lieu la nucléation et la croissance. Ce processus est désigné sous le nom d'effet « template ».

Modification des paramètres de synthèse.

La **température** favorise la nucléation et la croissance des germes et conduit donc à des particules de BiOBr de tailles plus grandes. Un abaissement de la température permet alors de réduire la taille des particules. La coprécipitation dans l'eau à 60°C conduit ainsi à des plaquettes carrées de 319 nm [7] au lieu des plaquettes de 4 µm obtenues à 170°C en autoclave [30]. Cependant très peu d'études ont été réalisées à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'eau.

L'ajout d'un complexant dans le milieu réactionnel est la voie la plus utilisée pour contrôler la croissance des particules de BiOBr. Le rôle des complexants a été mis en évidence par Jolivet *et al.* dans le cas des oxydes [37] et peut être étendu à BiOBr. Le complexant, qui peut être une molécule organique ou inorganique [38], ralentit tout d'abord la formation et la croissance des particules par complexation avec le cation métallique. En s'adsorbant sur les faces cristallines, et ce de manière souvent spécifique, il permet également de bloquer la croissance et / ou d'abaisser l'énergie de surface de ces faces et favorise donc leur extension au détriment des autres faces. Par ailleurs, il peut aussi stabiliser les nanoparticules primaires en introduisant des répulsions électrostatiques et stériques entre les particules. Plusieurs complexants de surface ont été utilisés pour la synthèse de BiOBr, même si leur influence spécifique sur la taille et / ou la morphologie des particules n'a pas été mise en évidence. Ils ont par exemple permis de réduire la taille des particules à 200 – 600 nm grâce à l'acide acétique [39] ou encore d'obtenir des morphologies originales comme des trèfles à quatre feuilles en présence d'éthylène diamine tétraacétique (EDTA) [40]. D'autres complexants comme la L-lysine [3], le polyvinyl pyrrolidone (PVP) [41] ou encore des polyols (mannitol, glycérol) [42,43] ont également été utilisés. Le complexant faisant l'objet du plus grand nombre d'études est l'éthylène glycol, utilisé comme solvant pour la formation de BiOBr par voie hydrothermale. Le chauffage micro-ondes à la place du chauffage conventionnel en autoclave permet de réduire le temps de chauffage de quelques heures à 30 minutes [10,42,43] mais aucune influence du mode de chauffage sur les propriétés du matériau obtenu n'est cependant mentionnée. L'éthylène glycol permet d'orienter la croissance de BiOBr en microfleurs [2,44] mais son mécanisme d'action n'est pas encore élucidé. Il est d'autant plus difficile à déterminer que la plupart des synthèses dans l'éthylène glycol utilisent le CTAB comme précurseur de brome, ce qui introduit un effet template supplémentaire.

Utilisation de l'effet template.

L'utilisation du CTAB et des liquides ioniques comme le BmimBr ou le CmimBr (respectivement le bromure de 1 butyl– 3-méthyle imidazolium et de 1-tétradécyl– 3-méthyle imidazolium) permet de créer des micelles contenant les ions Br^- dans le cas du CTAB [45,46] ou bien exposant les ions Br^- à l'extérieur des micelles dans le cas des liquides ioniques [47–49]. La précipitation de BiOBr a donc lieu au sein des micelles ou à leur surface et conduit à la formation de microsphères qui sont creuses dans le cas des liquides ioniques. Les réactions sont effectuées par voie hydro- ou solvothermales à des températures comprises entre 120 et 180 °C. L'utilisation du CTAB est souvent couplée à l'emploi de l'éthylène glycol comme solvant [9,50,51]. Des microfleurs de 1 à 10 µm de diamètre peuvent alors être obtenues. Elles sont plus petites dans le cas des liquides ioniques, de l'ordre de 1 à 4 µm de diamètre. La taille et la forme des micelles et donc du composé BiOBr obtenu sont ajustables car elles dépendent de la nature et des proportions du tensioactif. Une structure micellaire ou lamellaire est ainsi accessible pour le CTAB selon sa concentration en solution, ce qui conduit à des microfleurs [45] ou dans le deuxième cas à des plaquettes de 100 à 400 nm de côté [52]. L'épaisseur de ces plaquettes diminue lorsque la concentration en CTAB augmente [53].

De la même manière, une synthèse par microémulsion inverse en présence de mannitol et d'un mélange d'eau et d'hexane permet de former des nanoréacteurs et conduit à la formation de nanosphères de BiOBr de 11 nm de diamètre [54].

Le contrôle de la croissance des germes de BiOBr permet donc de contrôler la morphologie et la taille des particules de BiOBr. Nous nous intéresserons dans ce chapitre à la première approche, c'est à dire à l'influence des paramètres de synthèse sur la taille des particules. Aucune étude systématique n'a en effet été réalisée pour mettre en évidence l'influence individuelle des paramètres de synthèse et les paramètres pertinents à ajuster pour la réduction de la taille des particules de BiOBr.

Deux synthèses seront explorées, l'une en milieu aqueux et l'autre en milieu polyol. Les paramètres propres à chaque synthèse seront étudiés et une attention particulière sera portée aux effets de complexants de surface.

L'activité photocatalytique des matériaux sera ensuite évaluée par la dégradation de la rhodamine B sous irradiation bleue.

2. Synthèse de BiOBr

2.1. Synthèse de BiOBr par coprécipitation en milieu aqueux

Un composé de référence a été synthétisé à température ambiante en milieu acide sans ajustement de pH et sans additif organique. L'influence de trois paramètres de synthèse a ensuite été étudiée. Il s'agit de la température, du pH et de l'acide utilisé pour la synthèse.

2.1.1. Synthèse du composé de référence

Le composé de référence est noté $BiOBr_{ref}$. Il est obtenu à pH ≤ 0.

Protocole de synthèse :

0,97 g de $Bi(NO_3)_3$. 5 H_2O (2 mmol) est dissout dans 3 mL d'acide nitrique (70% vol). 30 mL d'une solution aqueuse de bromure de potassium de 6,7.10^{-2} mol.L^{-1} (2 mmol) est ensuite ajoutée sous agitation. Un précipité jaune pâle apparaît immédiatement. La solution résultante est laissée sous agitation à température ambiante pendant 6 h, puis est centrifugée à 45000 g pour récupérer le solide. Celui-ci est ensuite lavé trois fois à l'éthanol et trois fois à l'eau avant d'être séché sous flux d'air.

La coprécipitation à température ambiante des précurseurs de bismuth et de brome introduits en proportions stœchiométriques conduit à la formation de particules de BiOBr de structure quadratique (fiche ICDD de référence n° 04-002-3609) (Figure 5). Les tailles apparentes des cristallites sont déterminées dans les directions perpendiculaires aux plans (002), (110) et (200) représentatifs de l'orientation des cristallites par la formule de Sherrer (Annexe 7). Elles valent respectivement 56 nm, 55 nm et 43 nm et sont associées aux pics de diffraction à 21,9°, 32,2° et 46,2°.

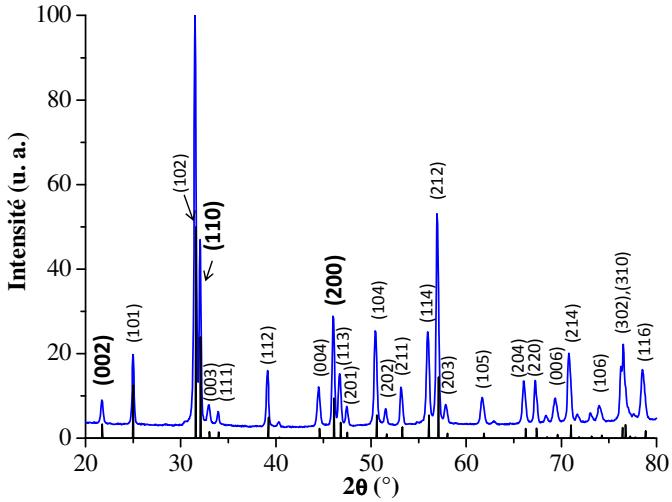


Figure 5 : Diffractogramme de rayons X de $BiOBr_{ref}$. L'indexation des pics est effectuée à partir de la fiche ICDD de référence 04-002-3609. Les index en gras correspondent aux pics considérés dans la suite du chapitre.

$BiOBr_{ref}$ se présente sous la morphologie de plaquettes aux formes mal définies et aux contours arrondis (Figure 6). Les plaquettes sont polydisperses et leur taille moyenne est de 3,2 ± 1,8 µm. Leur épaisseur est estimée à 60 ± 20 nm. Les clichés de microscopie électronique à balayage à émission de champ révèlent que l'épaisseur des plaquettes est composée d'un assemblage de feuillets de 7 ± 0,5 nm d'épaisseur.

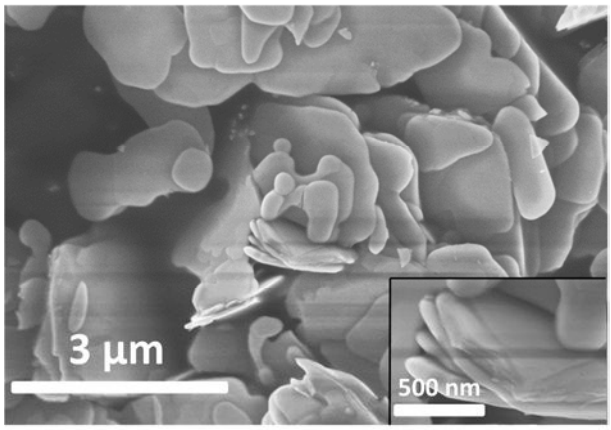


Figure 6 : Cliché de microscopie électronique à balayage à émission de champ de $BiOBr_{ref}$; l'encart montre la présence de feuillets dans l'épaisseur des plaquettes.

La microscopie électronique à transmission haute résolution permet de déterminer les plans cristallins des plaquettes : les faces basales sont constituées des plans {001} et les faces latérales des plans {100}, {010} (Figure 7a). Etant donné l'aspect tortueux des bords des plaquettes, des plans latéraux {hk0} de plus grand indice peuvent être observés. Une représentation schématique des plaquettes est proposée Figure 7b.

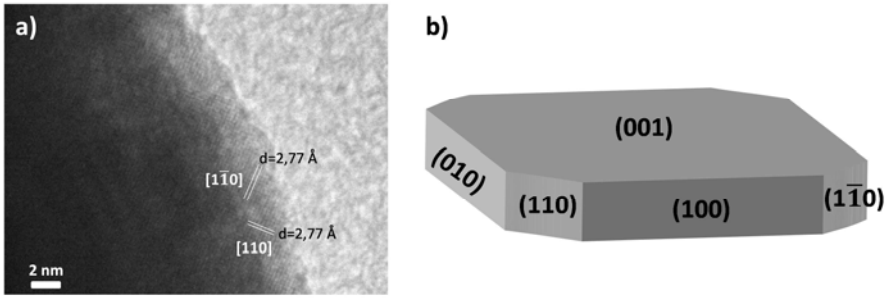


Figure 7 : a) Cliché de microscopie électronique à transmission haute résolution de $BiOBr_{ref}$; b) Représentation schématique des plaquettes.

Une représentation des faces cristallines (001), (010) et (100) est présentée Figure 8. Ces faces exposent des atomes différents en surface et peuvent donc présenter une réactivité chimique différente.

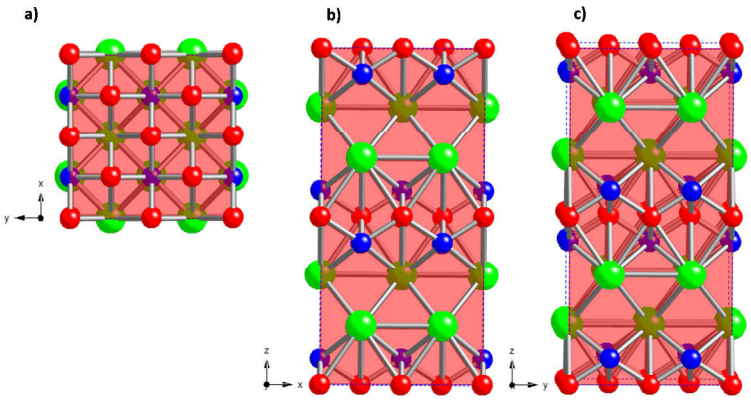


Figure 8 : Plans cristallins a) (001) ; b) (010) et c) (100) du cristal BiOBr.

La surface spécifique des plaquettes, mesurée par adsorption d'azote, vaut 1,5 ± 0,5 $m^2.g^{-1}$.

$BiOBr_{ref}$ est de couleur jaune pâle. Il absorbe dans le visible jusqu'à 470 nm (Figure 9). Sa largeur de bande interdite, obtenue par calcul à partir d'une transition indirecte, est de 2,65 ± 0,01 eV.

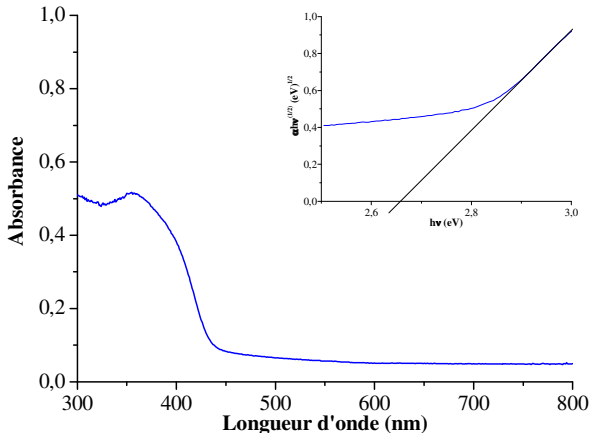


Figure 9 : Spectre d'absorption de $BiOBr_{ref}$ et détermination de la largeur de bande interdite (encart).

Dans la suite des synthèses, les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation seront regroupés dans un tableau. La taille des assemblages de plaquettes, des plaquettes et de leur épaisseur sont déterminées par microscopie électronique à balayage à émission de champ tandis que la taille des particules est mesurée par microscopie électronique à transmission. Les particules sont définies ici comme la plus petite entité polycristalline distinguable. Dans le cas des synthèses en milieux aqueux, les particules. S'apparentent aux plaquettes. Dans le cas des synthèses en milieu polyol, les particules sont des sous-unités des plaquettes. La taille apparente des cristallites dans les directions perpendiculaires aux plans (002), (110) et (200) est, quant à elle, déterminée par la formule de Sherrer sur les pics de diffraction correspondants (Figure 10).

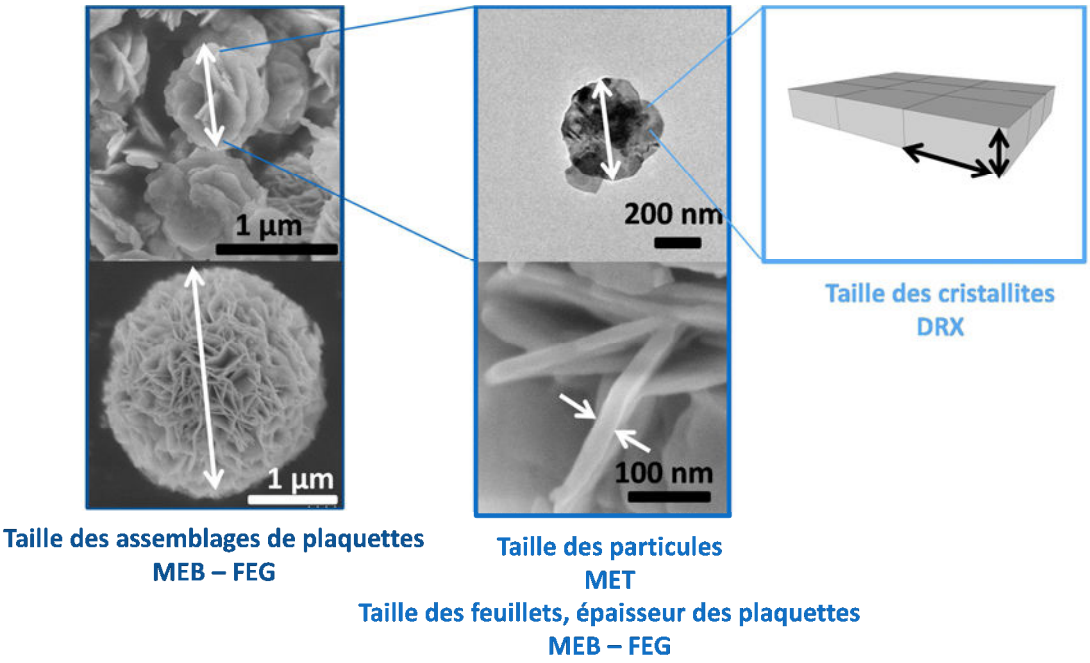


Figure 10 : Détermination des tailles par les différentes techniques de caractérisations.

2.1.2. Influence des paramètres de synthèse

2.1.2.1. Influence de la température

L'influence de la température sur les propriétés de BiOBr est étudiée en réalisant la synthèse par voie hydrothermale à 90 °C. Les 6 heures d'agitation à température ambiante sont alors remplacées par un chauffage en autoclave à 90 °C pendant 24 h. Le composé est noté BiOBr (90 °C).

	$BiOBr_{ref}$	BiOBr (90 °C)
d [002] (nm) [a]	56	62
d [110] (nm) [a]	55	75
d [200] (nm) [a]	43	67
Taille des plaquettes (µm)	3,2 ± 1,8	5 ± 2
Epaisseur des plaquettes (nm)	60 ± 20	90 ± 10
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [b]	1,5	0,8
Largeur de bande interdite (eV) [c]	2,65	2,65

Tableau 1 : Caractéristiques des matériaux $BiOBr_{ref}$ et BiOBr (90°C). Les valeurs sont données à [a] 1 nm [b] 0,5 $m^2.g^{-1}$ et [c] 0,01 eV près.

BiOBr (90 °C) présente la même structure cristalline que $BiOBr_{ref}$. Les cristallites sont de tailles apparentes plus grandes que $BiOBr_{ref}$ (Tableau 1). Les plaquettes de BiOBr (90 °C) sont également de taille et d'épaisseur plus importantes. La surface spécifique de BiOBr (90 °C) est par conséquent plus faible que $BiOBr_{ref}$ et vaut 0,8 $m^2.g^{-1}$. Par ailleurs, les plaquettes sont plus facettées (Figure 11).

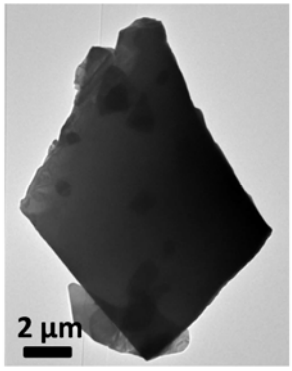


Figure 11 : Cliché de microscopie électronique à transmission de BiOBr (90 °C).

La température joue ici un rôle sur la cinétique des réactions en favorisant la nucléation (par le contrôle du taux et de la vitesse d'hydrolyse) et la croissance des particules, ce qui est communément observé dans la formation des oxydes [37]. Une élévation de température conduit alors à des particules de BiOBr plus grosses.

BiOBr (90°C) est de couleur jaune pâle. Les propriétés optiques de BiOBr ne sont pas affectées par la température et la largeur de bande interdite de BiOBr (90 °C) est de 2,65 ± 0,01 eV.

2.1.2.2. Influence du pH de synthèse

L'influence de l'acidité a été évaluée en ajustant le pH entre 1 et 13 par ajout d'une solution de soude à 1 mol.L^{-1} juste après le mélange des précurseurs. Le pH des solutions reste constant à cette valeur au cours de la phase de croissance – mûrissement de 6 h. La dilution liée à l'introduction de la soude est négligeable. Les composés obtenus sont notés BiOBr (HNO_3, pHx) , x indiquant la valeur du pH.

Les caractéristiques des composés sont résumées dans le Tableau 2.

	$BiOBr_{ref}$	BiOBr (HNO_3 pH 1)	BiOBr (HNO_3 pH 2)	BiOBr (HNO_3 pH 5)	BiOBr (HNO_3 pH 7)	BiOBr (HNO_3 pH 9)	BiOBr (HNO_3 pH 13)
d [002] (nm) [a]	56	34	9	9	6	6	6
d [110] (nm) [a]	55	50	28	29	24	25	15
d [200] (nm) [a]	43	38	19	20	16	16	-
Taille des microfleurs (nm)	-	-	570 ± 125	633 ± 130	650 ± 114	670 ± 170	680 ± 156
Taille des plaquettes (nm)	3200 ± 1800	210 ± 100	169 ± 70	200 ± 94	264 ± 80	300 ± 100	350 ± 100
Epaisseur des plaquettes (nm)	60 ± 20	30 ± 8	17 ± 4	21 ± 4	11 ± 3	14 ± 3	10 ± 7
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [b]	1,5	7,1	13,0	14,2	16,0	16,3	17,4
Largeur de bande interdite (eV) [c]	2,65	2,65	2,63	2,67	2,61	2,69	2,47

Tableau 2 : Principales caractéristiques des matériaux BiOBr (HNO_3 pHx). Lorsque les pics de diffraction sont trop larges, les tailles apparentes des cristallites n'ont pas pu être déterminées. Les valeurs sont données à [a] 1 nm ; [b] 0,5 $m^2.g^{-1}$ et [c] 0,01 eV près.

A pH 13, une nouvelle phase correspondant à la structure cubique de Bi_2O_3 (fiche ICDD n° 03-065-3319) est identifiée (Figure 12). L'apparition de cette impureté pourrait être due à la précipitation de Bi_2O_3 (s) à partir des ions Bi^{3+} présents en solution ou issus de la redissolution partielle de BiOBr à pH acide avant l'ajout de soude. Bi_2O_3 est en effet l'espèce stable de Bi(III) à ce pH. Cette phase n'est pas observée à des pH inférieurs, la formation de Bi_2O_3(s) par alcalinisation d'une solution de nitrate de bismuth n'étant observée qu'à un pH compris entre 13 et 14 [55].

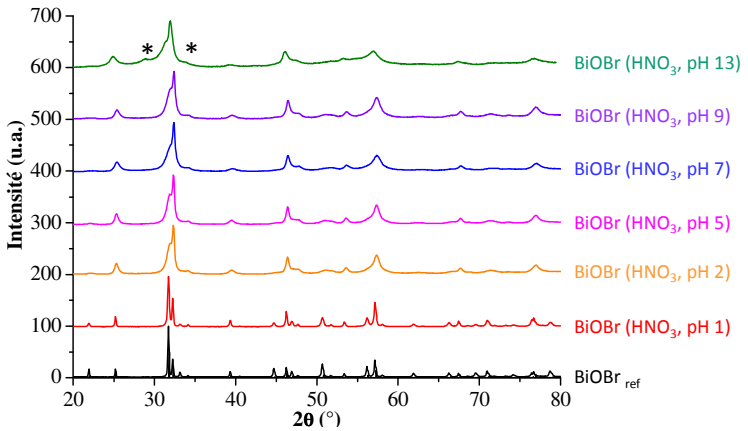


Figure 12 : Diffractogrammes des différents échantillons obtenus par variation du pH. Les pics correspondant à la phase Bi_2O_3 sont indexés de * (fiche ICDD de référence n° 03-065-3319).

Aux autres pH, les composés présentent la même structure cristalline que $BiOBr_{ref}$ mais les pics de diffraction s'élargissent lorsque le pH augmente, ce qui traduit une plus petite taille de cristallites. Les tailles apparentes

des cristallites dans les directions perpendiculaires aux plans (002), (110) et (200) diminuent en effet quand le pH augmente, et à partir de pH 2, l'anisotropie des cristallites s'inverse, la taille dans la direction [002] devenant plus petite que dans les autres directions. Une augmentation de pH conduirait donc à une stabilisation des faces cristallines {00l} par rapport aux faces {hk0}.

Les cristallites de BiOBr sont naturellement anistotropes, ce qui peut être attribué à des énergies de surfaces différentes pour les différentes faces cristallines [6]. D'après l'orientation des cristallites de $BiOBr_{ref}$, les faces {010} et {100} présentent à pH très acide (pH ≤ 0) les plus faibles énergies de surface par rapport à la face {001}. C'est donc la croissance de ces faces qui est privilégiée. Cependant plus le pH augmente, plus l'énergie des faces {001} diminue, et leur extension est favorisée mais dans une moindre mesure. Ce dernier effet est probablement dû à une plus forte stabilisation des faces {hk0} à des pH inférieurs au point de charge nulle de BiOBr (pH = 2) et au minimum de solubilité de BiOBr atteint à pH 2. Un tel phénomène a déjà été mis en évidence dans le cas de la boehmite [56]. Une modélisation semi-quantitative de la variation de la tension de surface de chaque face en fonction du pH pourrait permettre de confirmer cette hypothèse.

Il est difficile d'étendre cette observation relative à l'inversion d'anisotropie des cristallites aux plaquettes polycristallines. La comparaison des intensités des pics de diffraction est en effet délicate car la morphologie de BiOBr passe de plaquettes (qui peuvent exacerber le pic correspondant à leur orientation préférentielle) à un assemblage de plaquettes (plus isotropes) avec le pH (Figure 18). De plus, la microscopie électronique à haute résolution ne nous a pas permis de déterminer les faces basales des plaquettes, les distances inter-réticulaires des plans (110) et (002) ayant des valeurs trop proches pour pouvoir attribuer avec exactitude les raies de diffraction ($d_{(110)}$ = 0,278 Å et $d_{(002)}$ = 0,270 Å). Une meilleure résolution de l'appareil semble donc nécessaire afin de discriminer les distances inter-réticulaires des plans (110) et (002). Des travaux réalisés sur BiOCl synthétisé par voie hydrothermale en présence des mêmes contre-ions mais sans dissolution préalable du nitrate de bismuth dans l'acide nitrique, ont montré l'influence du pH sur l'orientation des plaquettes, qui exposent les faces (001) à pH acide et les faces (010) à pH 6 [57]. Il est très probable que BiOBr présente le même comportement, mais cela reste à confirmer.

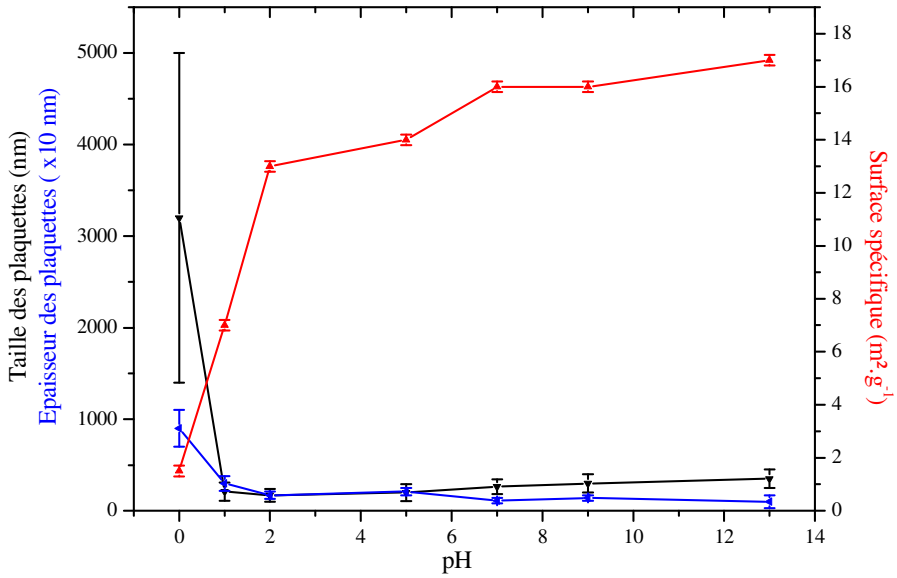


Figure 13 : Evolution de la taille, de l'épaisseur et de la surface spécifique des plaquettes en fonction du pH de synthèse des particules. L'épaisseur des plaquettes est multipliée par 10 pour pouvoir suivre son évolution en fonction du pH.

L'évolution de la taille des particules est donnée Figure 13. Cette évolution est très marquée jusqu'à pH 2, et la taille des faces basales et de l'épaisseur des plaquettes diminue fortement. Elle est ensuite beaucoup plus faible. La taille minimale de la face basale est obtenue à pH 2, puis augmente légèrement à des pH supérieurs, tandis que l'épaisseur des plaquettes diminue de manière continue sur toute la gamme de pH. La surface spécifique augmente avec la diminution de la taille des particules.

Un pH basique permet donc d'obtenir les plus petites particules de BiOBr. A pH très acide en revanche, la redissolution de BiOBr favorise la croissance et conduit à la formation de grosses particules. Ce mécanisme de croissance en pH acide a déjà été mis en évidence pour TiO_2 en présence d'acide chlorhydrique [58]. pH 2 apparaît donc comme un pH critique dans la formation de BiOBr, tant dans l'orientation des cristallites que dans la taille des particules. Ce pH correspond au point de charge nulle de BiOBr [42,59] pour lequel la répulsion électrostatique entre les particules est minimale, ce qui devrait conduire à l'agrégation des particules [37]. Pour autant, les variations de taille à pH > 2 ne sont pas très importantes, ce qui indiquerait que cet effet n'est pas prédominant. De plus, la variation de la force ionique sur la même gamme de valeur qu'avec le pH par ajout de KNO_3 dans le milieu réactionnel montre que la taille des particules de BiOBr est peu sensible à cet effet. Une étude plus approfondie de l'évolution de l'agrégation des cristallites et des charges de surface au cours du temps de mûrissement semble donc indispensable.

Ces particules sont par ailleurs assemblées en microfleurs à partir de pH 2, qui pourraient résulter d'une croissance hétérogène.

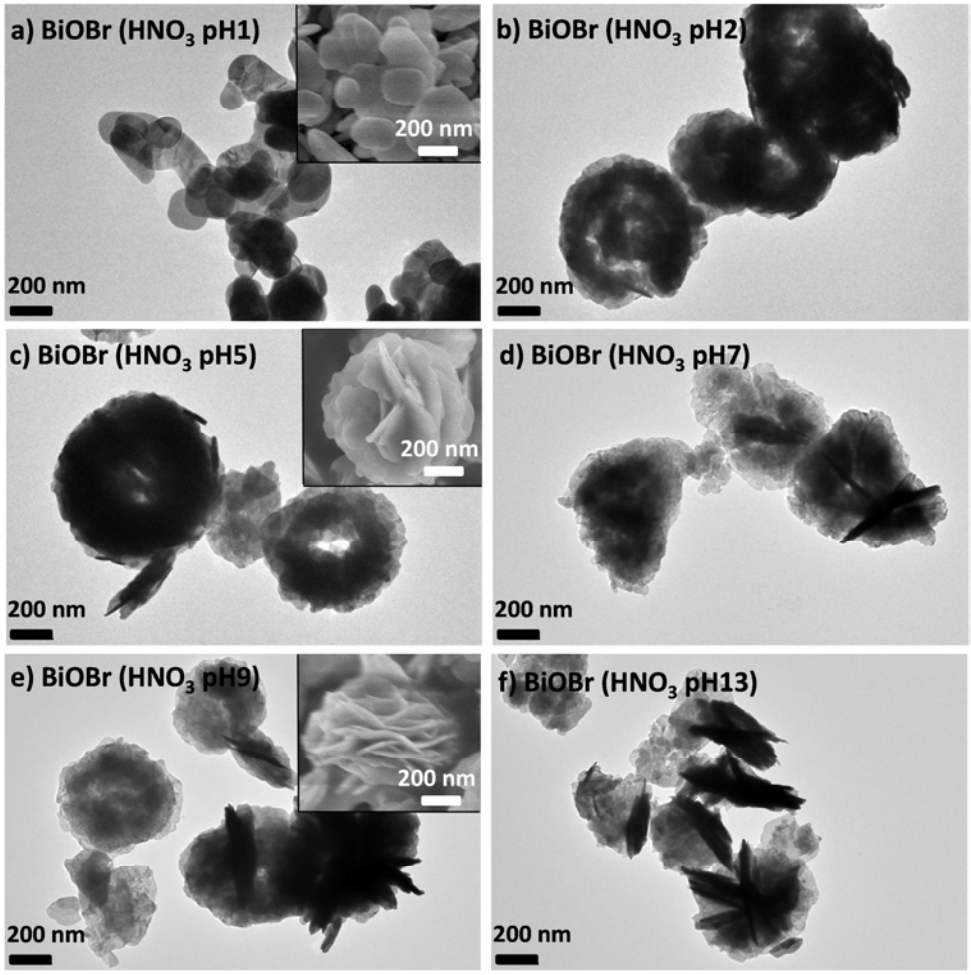


Figure 14 : Clichés de microscopie électronique à transmission de a) BiOBr (pH 1), b) BiOBr (pH 2), c) BiOBr (pH 5), d) BiOBr (pH 7), e) BiOBr (pH 9), f) BiOBr (pH 13). Les encarts sont des clichés de microscopie électronique à balayage à émission de champ.

Les composés synthétisés à pH très basique (pH 9 et pH 13) présentent une limite d'absorption décalée vers le rouge, ce qui pourrait être dû à des réflexions multiples dans la structure hiérarchique du composé (Figure 15) [48,51].

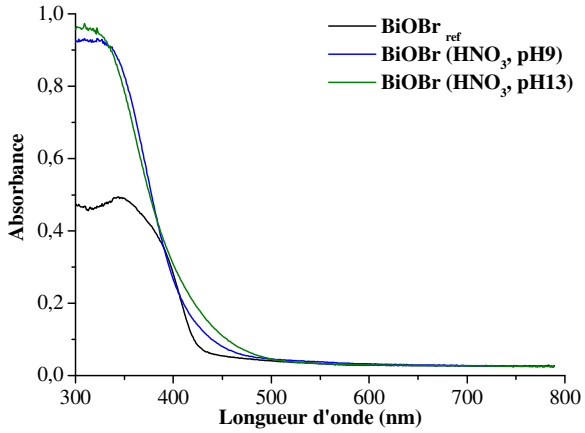


Figure 15 : Spectre d'absorbance de $BiOBr_{ref}$, BiOBr (HNO_3 pH 9) et BiOBr (HNO_3 pH 13)

2.1.2.3. Influence de la nature de l'acide utilisé

Si l'acidité a une influence sur la taille des particules de BiOBr, l'acide utilisé pourrait également influencer la précipitation de BiOBr. Nous avons donc synthétisé BiOBr en présence de deux autres acides : un acide carboxylique faible, l'acide acétique (HAc, pKa=4,2) et un acide fort source de brome, l'acide bromhydrique (HBr). Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions que $BiOBr_{ref}$, l'acide nitrique étant remplacé soit par l'acide acétique (96 % vol) soit par l'acide bromhydrique (46 % vol). Les composés seront notés respectivement BiOBr (HAc) et BiOBr (HBr).

L'utilisation de l'acide bromhydrique ne conduit pas à la formation d'un précipité. Les conditions de formation du précurseur de charge nulle ne semblent donc pas réunies pour initier la précipitation. Pourtant, la quantité de H^+ en solution est inférieure à celle présente dans la synthèse de $BiOBr_{ref}$, donc un mécanisme de dissolution de BiOBr lié au pH ne peut expliquer cette observation. En revanche, les ions Br^- sont en large excès par rapport à Bi^{3+}, et la complexation de Bi^{3+} par Br^- pourrait empêcher la formation du complexe de charge nulle par hydroxylation. La dilution de la solution permet en effet de former un précipité, très probablement par déplacement de l'équilibre de la complexation dans le sens de l'hydroxylation. La formation du précipité est alors instantanée et a lieu pour une dilution minimale de 3 fois le volume. Dans le reste de ce manuscrit, le composé BiOBr (HBr) fera référence au matériau formé par dilution.

Lors de la formation de BiOBr (HAc) et BiOBr (HBr), les pH initiaux sont de 2 et la formation rapide du précipité s'accompagne d'une diminution du pH jusqu'à un pH ≤ 0 après 5 min d'agitation. Cette acidification peut être liée à la formation de H^+ pendant la réaction de précipitation de BiOBr (équation (1)).

$$Bi^{3+}_{(aq)} + Br^-_{(aq)} + H_2O = BiOBr_{(s)} + 2\ H^+_{(aq)} \qquad (1)$$

Le pH de la solution lors de la précipitation instantanée de BiOBr est plus élevée que pour $BiOBr_{ref}$ et l'effet de pH peut également expliquer d'éventuelles différences de taille ou de morphologie entre les échantillons.

Les propriétés des différents composés sont résumées dans le Tableau 3.

	$BiOBr_{ref}$	BiOBr (HAc)	BiOBr (HBr)
$[H^+]$ (mol.L^{-1})	1,45	-	0,55
$[Br^-]$ (mol.L^{-1})	6.10^{-2}	6.10^{-2}	0,55
$[Bi^{3+}]$ (mol.L^{-1})	6.10^{-2}	6.10^{-2}	2.10^{-2}
d [002] (nm) [a]	56	39	27
d [110] (nm) [a]	55	55	36
d [200] (nm) [a]	43	41	29
Taille des plaquettes (µm)	3,2 ± 1,8	0,50 ± 0,10	3,3 ± 0,70
Epaisseur des plaquettes (nm)	60 ± 20	50 ± 10	25 ± 7
Surface spécifique (m².g^{-1}) [b]	1,5	6,3	1,8
Largeur de bande interdite (eV) [c]	2,65	2,55	2,65

Tableau 3 : Caractéristiques de $BiOBr_{ref}$, BiOBr (HAc), BiOBr (HBr). Les valeurs sont données à [a] 1 nm ; [b] 0,5 m².g^{-1} et [c] 0,01 eV près.

BiOBr (HAc) et BiOBr (HBr) présentent la structure cristalline quadratique de BiOBr (Figure 16) et des profils de diffraction similaires à celui de $BiOBr_{ref}$. L'orientation anisotropique de $BiOBr_{ref}$ est donc conservée et les plaquettes obtenues présentent une face basale de type {001}, majoritairement exposée à ce pH de synthèse.

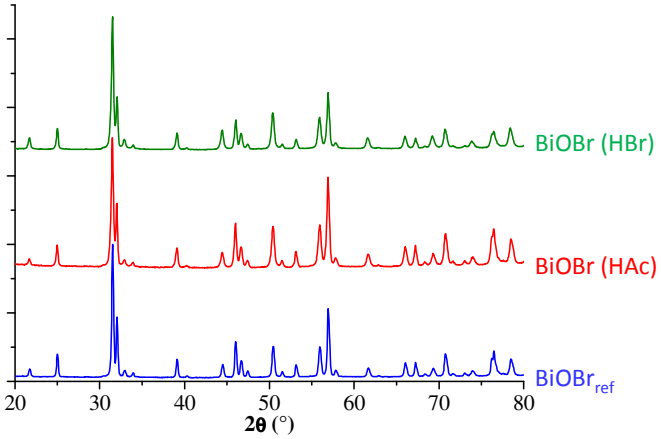


Figure 16 : Diffractogramme de rayons X de $BiOBr_{ref}$, BiOBr (HAc), BiOBr (HBr)

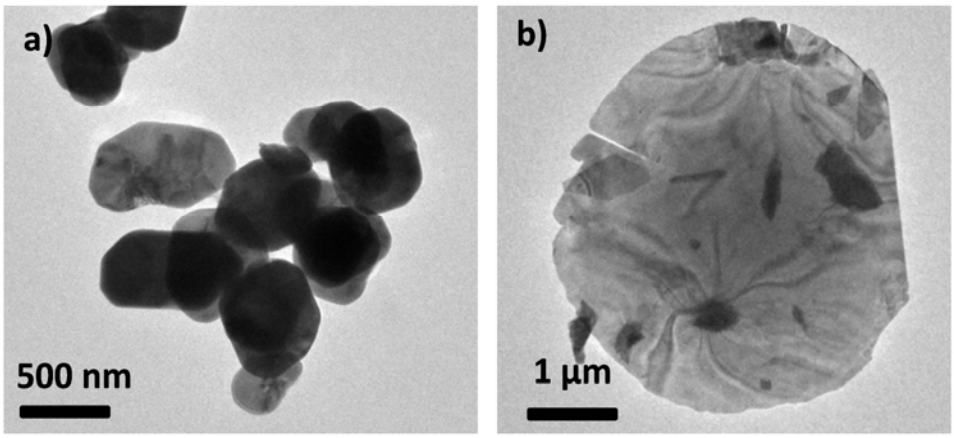


Figure 17 : Clichés de microscopie électronique à transmission de a) BiOBr (HAc) et b) BiOBr (HBr)

BiOBr (HAc) se présente sous la forme de plaquettes aux bords arrondis (Figure 17), de face basale plus petite que $BiOBr_{ref}$, et de rapport d'anisotropie (longueur / épaisseur des plaquettes) également plus faible. La taille des cristallites est similaire à celle de $BiOBr_{ref}$ sauf dans la direction perpendiculaire au plan (002), où elle est plus petite. Cela pourrait indiquer une stabilisation particulière de la face (001) par rapport aux autres faces cristallines. Lors de la synthèse de BiOBr (HAc), l'acide acétique est sous forme protonée et pourrait s'adsorber sur les groupements hydroxyles de surface par une réaction de type estérification comme cela a déjà été observée dans le cas des acides carboxyliques sur l'alumine ou sur le dioxyde de titane [60,61]. Cette adsorption permettrait alors d'abaisser l'énergie de surface de la face (001) et donc de favoriser sa croissance aux dépens des autres faces cristallines. Cette forte adsorption pourrait également diminuer la solubilité de BiOBr en milieu acide et, en bloquant le mécanisme de mûrissement, conduire à des cristallites de plus petite taille que $BiOBr_{ref}$.

Les spectres infrarouge de l'acide acétique en solution et de BiOBr (HAc) sont présentés Figure 18. Des pics supplémentaires correspondants aux vibrations de la liaison C=O symétrique (1571 cm^{-1}) et asymétrique (1418 cm^{-1}), ainsi qu'à la vibration des groupements méthyle (1373 cm^{-1}) de l'acide acétique sont identifiables sur le spectre infrarouge de BiOBr (HAc) [61]. Le spectre indique la présence d'acide acétique en surface du matériau, ce qui confirme l'adsorption de l'acide acétique sur BiOBr (HAc). De plus, la différence entre les vibrations symétriques et antisymétriques est de 153 cm^{-1}, correspondant à une adsorption monodentate sur la surface [62].

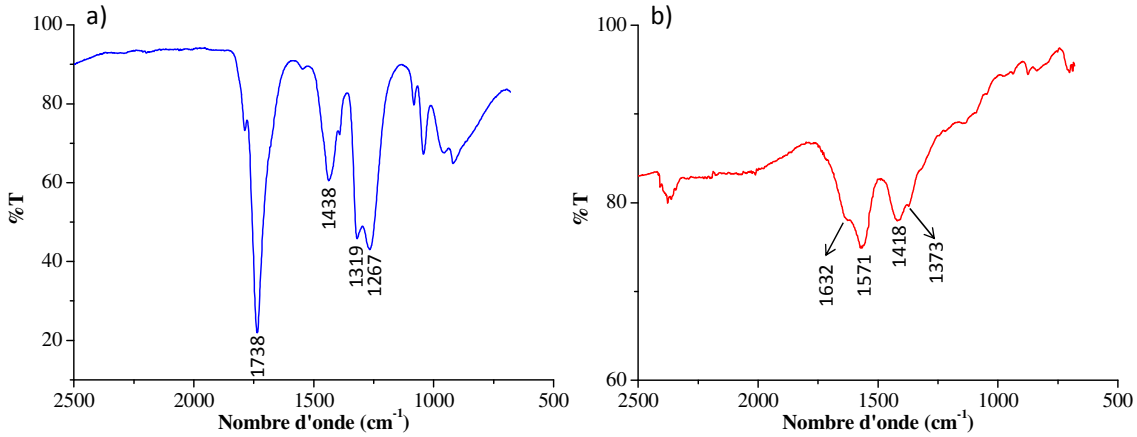


Figure 18 : Spectre infrarouge de a) l'acide acétique en solution et b) de BiOBr (HAc)

La largeur de bande interdite de BiOBr (HAc) est plus petite que $BiOBr_{ref}$, ce qui pourrait être lié à la présence des molécules d'acide acétique adsorbées en surface.

BiOBr (HBr) présente une morphologie en disque de faible épaisseur. La taille de la face basale est ainsi similaire à $BiOBr_{ref}$ mais son épaisseur est en revanche 8 fois plus petite. La disparition de l'aspect facetté présent pour $BiOBr_{ref}$ pourrait être liée à la stabilisation de toutes les faces latérales par l'adsorption des ions Br^- en excès sur les atomes de bismuth de surface. Cependant, les faces {001} restent les plus stables et constituent les faces basales. Le rôle des H^+ et des Br^- sur la morphologie et la taille des particules obtenues pourrait être mis en évidence en réalisant la synthèse dans un mélange d'acide nitrique et d'acide bromhydrique afin de faire varier la quantité de H^+ et de Br^- indépendamment.

Les cristallites de BiOBr (HBr) sont plus petites que celles de $BiOBr_{ref}$ et de BiOBr (HAc), ce qui pourrait être lié à une nucléation explosive induite par l'hydrolyse du milieu. Elles présentent également des faces perpendiculaires au plan (002) stabilisées par rapport à $BiOBr_{ref}$. La stabilisation des faces latérales des disques de BiOBr se retrouve donc également à l'échelle des cristallites et pourrait avoir la même origine.

Les propriétés optiques de BiOBr (HBr) sont similaires à celles de $BiOBr_{ref}$.

2.1.3. Conclusion

La synthèse de BiOBr à température ambiante permet de diminuer la taille des plaquettes par rapport à la synthèse hydrothermale à 90 °C. Celles-ci sont cependant moins cristallines.

Deux paramètres de synthèses sont apparus intéressants pour effectuer un contrôle de taille multi-échelle et permettent de réduire efficacement la taille des plaquettes de BiOBr en solution aqueuse: il s'agit de l'acidité du milieu et de la présence de molécules organiques complexantes dans le milieu. Une augmentation du pH de mûrissement jusqu'à des valeurs supérieures à 2 permet en effet de réduire significativement la taille des plaquettes de BiOBr, qui sont alors jusqu'à 16 fois plus petites par rapport à un pH de mûrissement inférieur à 0. Cette réduction s'accompagne par ailleurs de la stabilisation des faces {110} des cristallites. L'influence du pH sur la face majoritaire exposée par la plaquette n'a cependant pas pu être mise en évidence. La taille minimale des plaquettes est obtenue à des pH compris entre 5 et 9. L'utilisation d'un acide faible complexant, l'acide acétique à la place de l'acide nitrique dans la synthèse a également permis de réduire la taille des plaquettes grâce à ses propriétés de complexant de surface. La complexation ne modifie pas la morphologie plaquettaire obtenue dans l'acide nitrique.

L'excès d'ions Br^- en solution dans le cas de BiOBr (HBr) ne permet pas la formation d'un précipité et l'hydrolyse du système est nécessaire pour observer la précipitation. Cette hydrolyse laisse peu de contrôle sur la croissance et la taille des plaquettes. Ainsi la face basale des plaquettes n'est pas réduite, mais son épaisseur est en revanche diminuée de moitié.

La complexation apparaît ainsi comme un moyen intéressant pour contrôler la taille des particules de BiOBr. Nous avons donc réalisé la synthèse dans un solvant complexant de nature polyol, le diéthylène glycol, afin de mieux contrôler la nucléation et la croissance des particules de BiOBr.

2.2. Synthèse de BiOBr en milieu polyol

Grâce à leur permittivité relative assez élevée et leur polarité, les polyols peuvent dissoudre la plupart des sels inorganiques, y compris les sels des métaux de transition. Ils sont ainsi utilisés comme solvant pour la synthèse d'une grande variété de métaux ou d'oxydes métalliques. Les polyols permettent en effet de dissoudre les sels métalliques en formant des alcoxydes voire une structure polymérique avec les cations métalliques [63,64]. La solution résultante est ensuite chauffée à une température inférieure ou égale à celle d'ébullition du polyol. En l'absence d'eau dans le milieu, des particules métalliques sont obtenues car les polyols sont des réducteurs doux [50,65]. En présence d'eau, l'hydrolyse forcée des alcoxydes métalliques conduit à la formation d'hydroxydes ou d'oxydes métalliques [66].

Ces composés sont généralement cristallins à cause de la température de synthèse relativement élevée et sont de taille assez petite [67–69]. Des particules de Mn_3O_4 de 7,9 nm de diamètre ont ainsi été synthétisées dans le diéthylène glycol à partir d'acétate de manganèse [70]. L'obtention de ces très petites tailles est permise grâce aux propriétés complexantes des polyols résultant de la présence des fonctions alcools [43,71]. En effet, en s'adsorbant à la surface des particules, ceux-ci stabilisent leurs surfaces, limitent leur croissance et empêchent leur agrégation [72,73]. Il a été montré dans le cas de TiO_2 que cette adsorption se réalise sur les atomes de titane [64]. Elle est par ailleurs d'autant plus forte que le nombre de groupements alcools augmente dans le polyol [74]. La longueur de la chaîne carbonée permet également un contrôle de la taille des particules : plus celle-ci est courte, plus la taille des particules diminue [75]. La taille des particules obtenues dépend donc de la nature du polyol. La nature du polyol influence également la morphologie et la texture des particules en interagissant différemment avec la surface des particules [76].

La taille des particules dépend principalement de trois paramètres de synthèse [77,78]. Le taux d'hydrolyse (h), défini comme le rapport de la quantité d'eau sur la quantité de cation métallique présent dans le milieu, influence l'hydrolyse des complexes métalliques et donc la nucléation des particules. Plus le taux d'hydrolyse est faible, plus la taille des particules diminue car le taux de nucléation est faible. La température de synthèse permet de modifier la cinétique de nucléation. Une température élevée favorise donc une nucléation explosive et la croissance des particules est alors limitée ce qui conduit à des petites particules [79]. Par ailleurs, la rampe de température s'est avérée un paramètre important dans la synthèse de l'oxyde de zinc, une rampe de température plus longue permettant de réduire la taille des particules (200 nm pour une rampe de 14 °C .min^{-1} et 350 nm avec une rampe de 6 °C .min^{-1}) [80]. Le temps de chauffage quant à lui régit la croissance des particules et favorise l'obtention de particules de plus grande taille [70].

La synthèse de BiOBr en présence de polyols est exclusivement réalisée dans la littérature par voie glycothermale, assistée ou non par chauffage micro-ondes [10,42,43]. Le solvant majoritairement utilisé est l'éthylène glycol [2,41,49,50,53,81,82]. Très peu d'études sont consacrées à la synthèse dans d'autres polyols

comme le mannitol [42,43], le glycérol [52] ou le diéthylène glycol [10]. Aucune étude de l'influence de la nature du polyol sur les particules obtenues n'a également été réalisée. Les précurseurs de brome utilisés sont soit des liquides ioniques [47–49,82], soit le CTAB [41,50,52,53,81]. Seules deux publications emploient un autre précurseur, NaBr [2,44]. L'effet template induit par les liquides ioniques ou le CTAB n'a donc pas permis de mettre en évidence le rôle du polyol dans le mécanisme de formation de BiOBr.

Nous avons réalisé la synthèse de BiOBr par voie polyol à partir de différents précurseurs de brome dans le diéthylène glycol (DEG). L'influence de la nature du polyol a été analysée en effectuant la synthèse dans l'éthylène glycol (EG), le diéthylène glycol et le triéthylène glycol (TEG). Le mode de chauffage micro-ondes a également été employé. Les synthèses ont été réalisées à taux d'hydrolyse constant, fixé par la quantité d'eau contenue dans le nitrate de bismuth pentahydraté (h = 5). Ce taux d'hydrolyse a permis d'obtenir BiOBr mais n'a fait l'objet d'aucune optimisation. La température de synthèse choisie est la température minimale d'obtention d'un précipité, et est commune à toutes les synthèses (120 °C).

2.2.1. Influence de la nature des précurseurs

Différents précurseurs de brome ont été testés : des bromures alcalins LiBr et KBr, un précurseur acide HBr et un précurseur organique $PhCH_2Br$ (Ph = groupement phényl). Les composés obtenus sont respectivement notés BiOBr (DEG LiBr), BiOBr (DEG KBr), BiOBr (DEG HBr), et BiOBr (DEG $PhCH_2Br$).

Protocole de synthèse

4,41 g de nitrate de bismuth (10 mmol) et une quantité équimolaire de précurseur de brome est introduite dans un ballon tricol et dissoute dans 45 mL de diéthylène glycol à température ambiante pour obtenir une solution limpide. Celle-ci est ensuite chauffée dans un bain d'huile à 120 °C pendant 1 heure. Un montage à reflux permet de condenser d'éventuelles vapeurs formées pendant le chauffage. Un précipité jaune clair apparaît instantanément après 15 min de chauffage. La solution est ensuite centrifugée à 45000 g pour récupérer le solide. Celui-ci est ensuite lavé six fois à l'éthanol et six fois à l'eau avant d'être séché sous flux d'air.

Les caractéristiques des matériaux obtenus sont regroupées dans le Tableau 4.

	BiOBr (DEG LiBr)	BiOBr (DEG KBr)	BiOBr (DEG HBr)	BiOBr (DEG $PhCH_2Br$)
d [002] (nm) [a]	8	6	8	7
d [110] (nm) [a]	19	6	21	22
d [200] (nm) [a]	11	17	14	15
Taille des microfleurs (µm)	5 ± 1	-	2,3 ± 0,5	2,5 ± 0,4
Taille des feuillets (nm)	130 ± 30	58 ± 17	217 ± 57	200 ± 52
Epaisseur des feuillets (nm)	4,5 ± 1	5 ± 1,3	5 ± 1	4,6 ± 2,0
Taille des particules (nm)	26 ± 8	-	25 ± 9	13 ± 6
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [b]	20,0	51,9	10,7	13,4
Largeur de bande interdite (eV) [c]	2,53	2,51	2,52	2,55

Tableau 4 : Caractéristiques des composés obtenus dans le diéthylène glycol à partir de différents précurseurs de brome. Les valeurs sont données à [a] 1 nm ; [b] 0,5 $m^2.g^{-1}$, et [c] 0,01 eV près.

Les diffractogrammes de rayons X sont similaires pour tous les composés (Figure 19). Les pics de diffraction sont larges, et rendent compte de cristallites de petite taille. Les cristallites présentent en particulier une très petite taille dans la direction perpendiculaire au plan (002). De plus, comparé à $BiOBr_{ref}$ et à la fiche ICDD de référence, l'intensité du pic (110) est exacerbée dans le cas des synthèses dans le diéthylène glycol, ce qui rend compte d'une croissance préférentielle des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan (110).

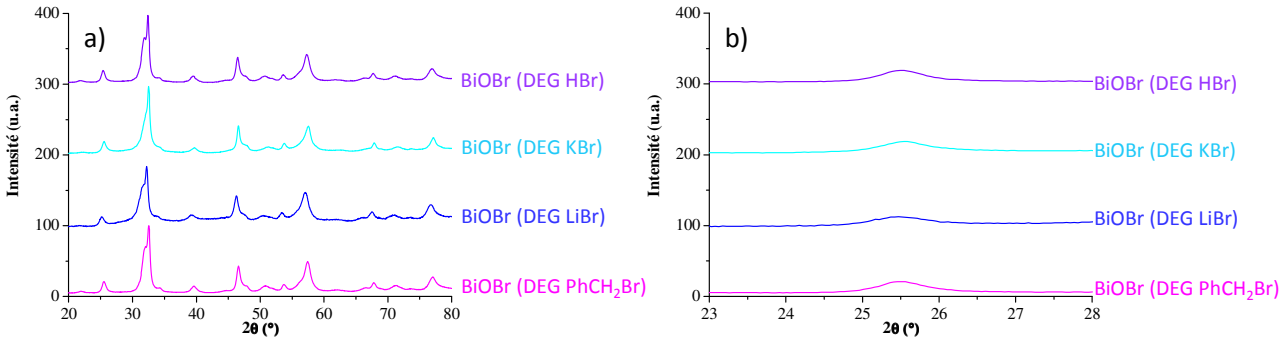


Figure 19 : a) Diffractogrammes de rayons X de BiOBr (DEG PhCH2Br), BiOBr (DEG LiBr), BiOBr (DEG KBr), et BiOBr (DEG HBr) et b) zoom dans la zone de θ =23 – 28°

Cette anisotropie plus marquée dans la direction [100] est observée pour tous les précurseurs et semble donc liée à la présence du diéthylène glycol qui stabiliserait la face {001}. L'adsorption des polyols en surface des oxydes a été mise en évidence dans le cas de TiO_2 [83–85] et il est alors très probable que l'adsorption spécifique du diéthylène glycol sur les faces {001} soit responsable de l'orientation observée.

Selon les précurseurs utilisés, les tailles apparentes des cristallites varient. Dans le cas de BiOBr (DEG LiBr) et BiOBr (DEG HBr), les cristallites sont plus grandes dans les directions perpendiculaires au plan (110), ce qui pourrait être lié à la présence des cations Li^+ et H^+ fortement adsorbants qui stabiliseraient d'autant plus les faces {001}. Dans le cas de BiOBr (DEG KBr), le cation K^+ est plus gros et semble moins adsorbant, ce qui conduit à une taille de cristallites plus petite les directions perpendiculaires au plan (110). Dans le cas de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$), la taille apparente des cristallites de ce composé est similaire à celle de BiOBr (DEG HBr). La

première étape de la formation de ce composé se fait en effet par hydrolyse du bromure de benzyle qui libère les anions Br^- (équation 2).

$$PhCH_2Br + H_2O = PhCH_2OH + Br^- + H^+ \qquad (2)$$

Cette réaction consomme donc de l'eau nécessaire pour l'hydroxylation des complexes de bismuth et ralentit ainsi la nucléation. La cinétique de libération de l'ion Br^- est plus lente. De plus, l'alcool benzylique formé pourrait également s'adsorber en surface [86] et conduire à la stabilisation des faces {001}.

Les spectres infrarouge du diéthylène glycol liquide et de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) (Figure 20) présentent des bandes de vibration correspondant aux liaisons O – H (3410 et 3390 cm^{-1}), C – H (2875 et 2872 cm^{-1}) et C – O (1053 et 1058 cm^{-1}) des polyols [87]. Ces spectres confirment l'adsorption des polyols sur BiOBr, et témoignent de leur présence à la surface de BiOBr après les lavages. BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) présente par ailleurs un pic supplémentaire à 1574 cm^{-1} attribuable aux liaisons C=C d'un cycle benzénique, qui pourrait correspondre à la présence de l'alcool benzylique adsorbé à sa surface [88].

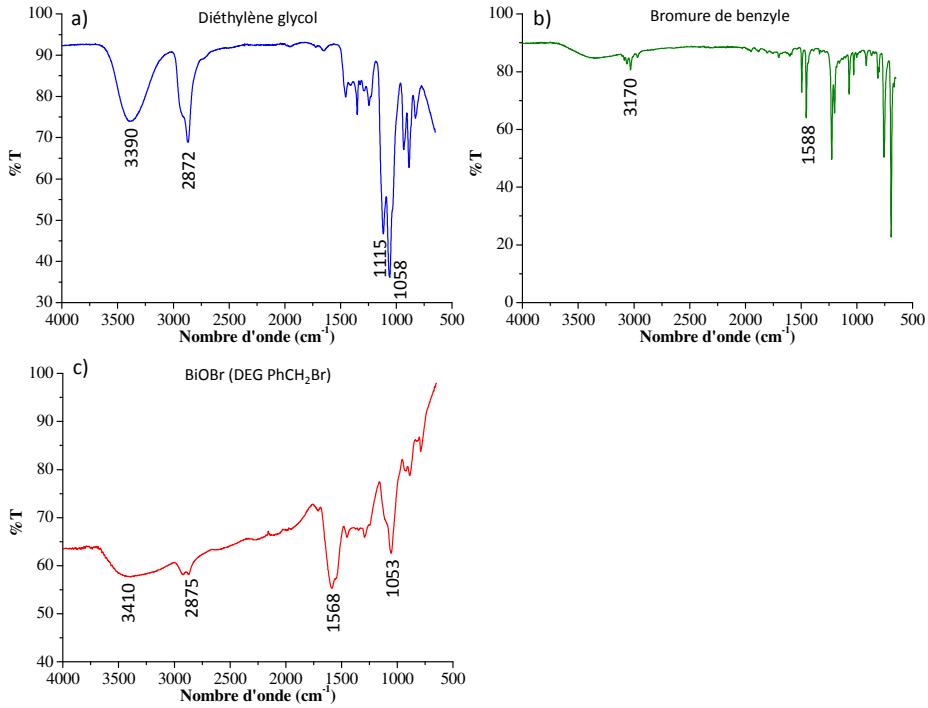


Figure 20 : Spectres infrarouge de a) diéthylène glycol en solution, b) bromure de benzyle liquide et c) BiOBr (DEG $PhCH_2Br$)

Tous les échantillons, à l'exception de BiOBr (DEG KBr), présentent une morphologie hiérarchique 3D composée de particules fusionnées en feuillets eux-mêmes regroupés en microfleurs (Figure 21).

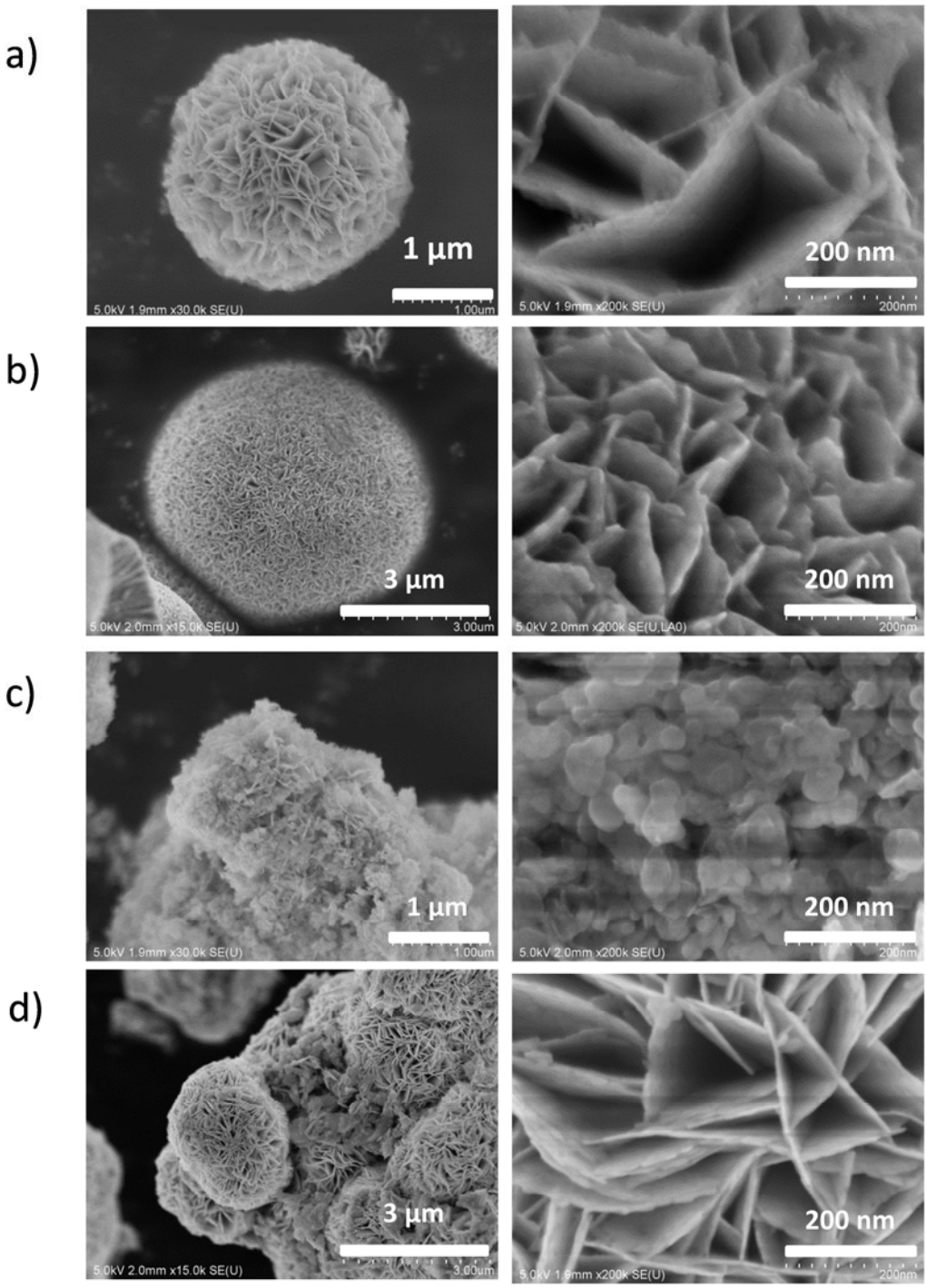


Figure 21 : Clichés de micrsocopie électronique à balayage haut champ de a) BiOBr (DEG $PhCH_2Br$), b) BiOBr (DEG LiBr), c) BiOBr (DEG KBr), d) BiOBr (DEG HBr)

BiOBr (DEG KBr) ne se présente pas sous forme de microfleurs, mais sous forme d'agrégats de petites plaquettes de 50 nm de côté. Il semblerait que ces plaquettes soient trop petites pour pouvoir former des microfleurs et elles s'assemblent donc sans former de structure hiérarchique bien définie. Lorsque la synthèse est réalisée à 160 °C, la croissance des plaquettes est favorisée et une morphologie en microfleurs est alors observée, ce qui confirme l'hypothèse précédente (Figure 22).

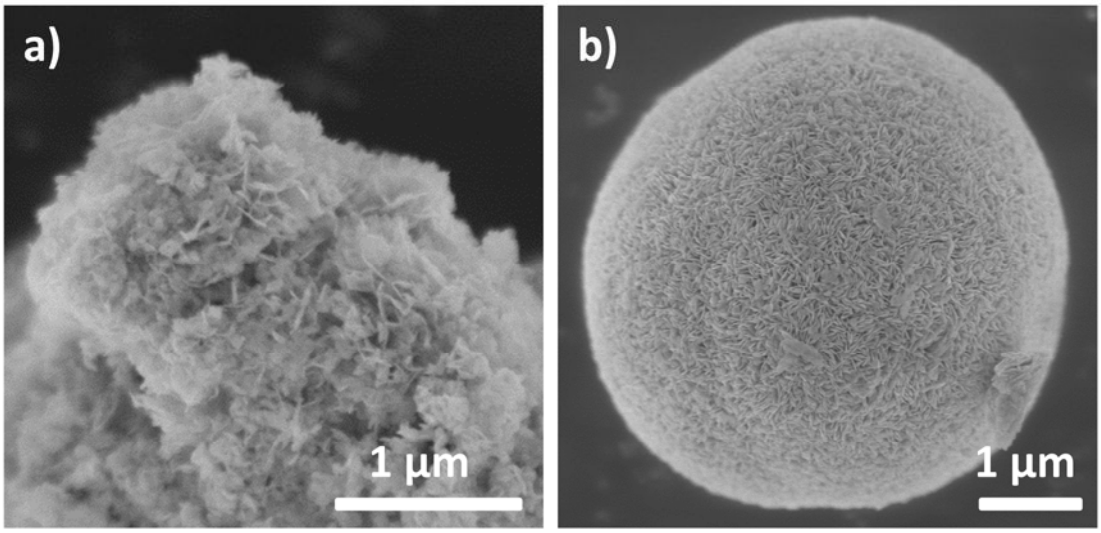


Figure 22 : BiOBr (DEG KBr) obtenu a) à 120 °C et b) à 160 °C

$PhCH_2Br$ conduit à la formation des plus petites particules et feuillets de BiOBr. La nucléation et la croissance peuvent en effet être limitées par une quantité d'eau disponible pour l'hydroxylation plus faible, à cause de l'hydrolyse préalable de la source de brome. De plus, l'adsorption de l'alcool benzylique pourrait également limiter la croissance des particules. BiOBr (DEG LiBr) et BiOBr (DEG HBr) ont des tailles de particules de BiOBr similaires, mais l'assemblage de ces particules conduit à des feuillets et des microfleurs de tailles différentes, qui pourraient résulter d'interactions différentes entre les cations et le polyol. Lorsque la taille des feuillets diminue, la taille des microfleurs augmente et elles sont moins compactes. C'est le cas pour BiOBr (DEG HBr) et BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) par rapport à BiOBr (DEG LiBr). La surface spécifique des matériaux augmente alors. Les précurseurs de brome ne semblent en revanche pas avoir d'influence prédominante sur l'épaisseur des feuillets.

Le polyol oriente donc l'assemblage des plaquettes en microfleurs. Afin de déterminer son rôle dans la formation de BiOBr, nous avons suivi l'évolution de la morphologie des composés formés en solution pendant la synthèse de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) par microscopie électronique à transmission (Figure 23).

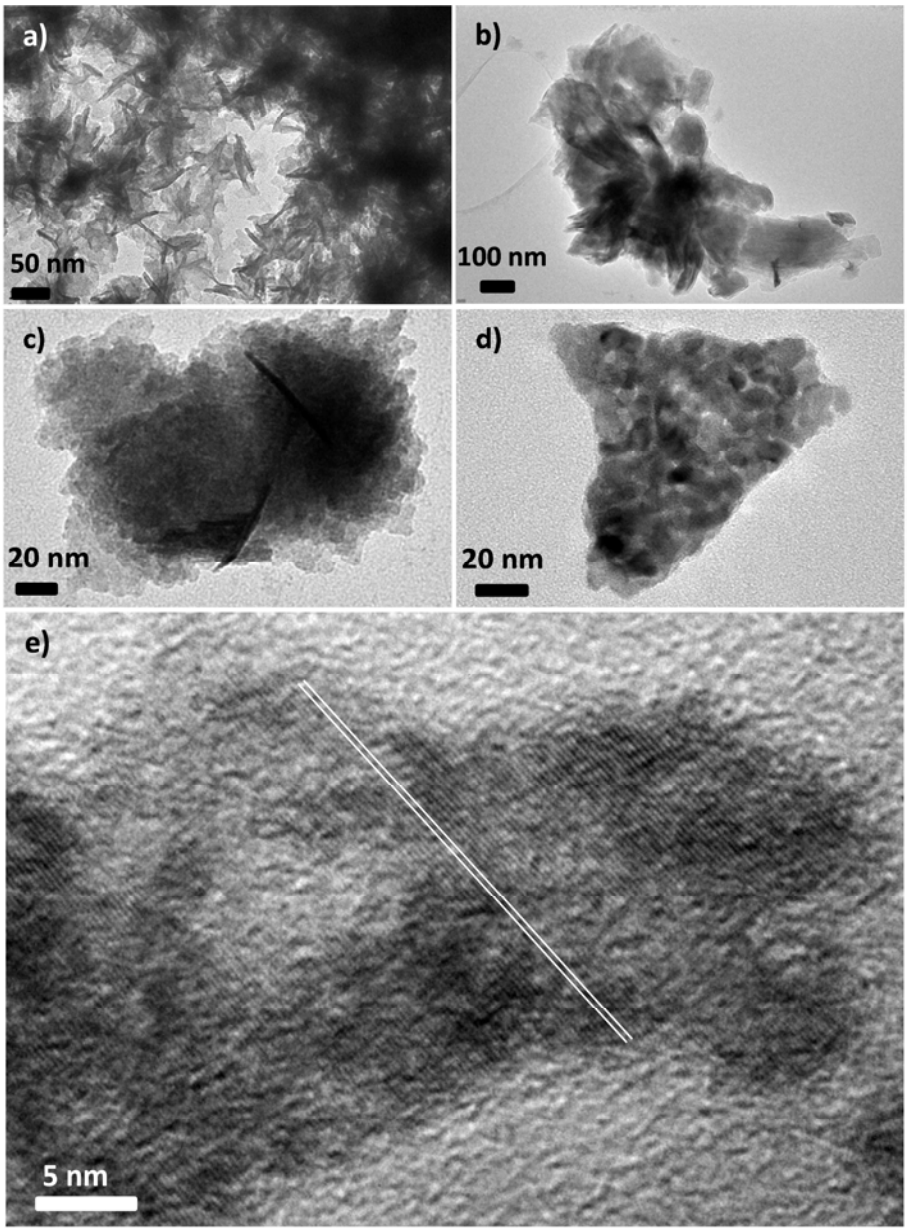


Figure 23 : Clichés de microscopie électronique représentant BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) après a) 15 minutes, b) 30 minutes, c) 45 minutes, d) 60 minutes de chauffage à 120°C et e) cliché de microscopie électronique haute résolution de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$)

Au début de la précipitation, des feuillets très fins sont formés (Figure 23a), ce qui témoigne d'une nucléation et d'une croissance rapides. Le diéthylène glycol semble favoriser la formation de feuillets [71] à la place des plaquettes obtenues dans les mêmes conditions en solution aqueuse. Ces feuillets s'agrègent rapidement et forment au bout de 30 minutes de chauffage des assemblages polydisperses en taille ressemblant à des fleurs (Figure 23b). Les domaines cristallins sont continus au sein des feuillets, ce qui témoigne d'un attachement orienté (Figure 23e). La poursuite du chauffage conduit à une augmentation de la taille des particules dans ces structures, probablement par un processus de dissolution – recristallisation (Figure 23c – d). Un schéma de mécanisme de formation de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) peut alors être proposé Figure 24.

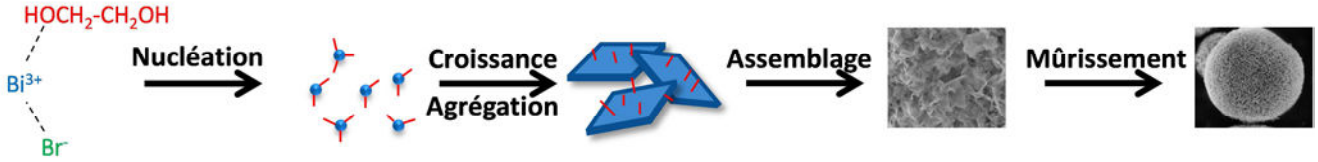


Figure 24 : Schéma de synthèse de BiOBr en milieu polyol.

Ce schéma est similaire à celui proposé pour la formation de BiOBr par voie glycolthermale sur des échelles de temps plus longues (entre 30 minutes et 12 h)[2]. Les interactions du polyol avec la surface de BiOBr pourraient être mises en évidence par spectroscopie infrarouge *in situ*.

Les largeurs de bande interdite des composés sont de plus de 0,1 eV plus petites que celles de $BiOBr_{ref}$, ce qui peut être attribué à l'adsorption des polyols en surface induisant des niveaux d'énergie dans la largeur de bande interdite de BiOBr [89]. De plus, les structures 3D permettent d'étendre la gamme d'absorption des photocatalyseurs synthétisés en milieu polyol grâce à des réflexions multiples de la lumière incidente au sein du matériau [90].

La synthèse de BiOBr dans le diéthylène glycol permet donc d'obtenir des microfleurs composées de particules de BiOBr de 10 – 30 nm. Cette réduction efficace de la taille des particules provient de l'adsorption du polyol mais aussi des précurseurs de brome à leur surface. $PhCH_2Br$ apparaît comme un précurseur intéressant. Il permet en effet de ralentir la libération de Br^- et l'alcool benzylique formé par hydrolyse est un adsorbat supplémentaire à la surface des particules de BiOBr. C'est ce précurseur qui a été choisi pour la suite de l'étude sur l'influence des paramètres de synthèse.

2.2.2. Influence du solvant

L'étude de l'influence du polyol sur la synthèse de BiOBr a été réalisé avec trois polyols présentant un nombre d'unités $HO(CH_2CH_2O)_nH$ différent : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol et le triéthylène glycol. Les principales caractéristiques de ces solvants sont résumées dans le Tableau 5. Ces trois solvants se différencient principalement par leur viscosité, qui augmente avec le nombre de carbone, et par leur permittivité relative, qui au contraire diminue. Malgré les différences de températures d'ébullition, la précipitation de BiOBr est observée à 120 °C au bout de 15 min de chauffage dans tous les solvants.

Nom	Ethylène glycol	Diéthylène glycol	Triéthylène glycol
Formule chimique	$HOCH_2$-CH_2OH	$HOCH_2$-CH_2-O-CH_2-CH_2OH	HO-(CH_2-CH_2-O)$_2$-CH_2-CH_2OH
Permittivité relative	38,99	30,03	19,35
Moment dipolaire (D)	2,28	2,69	2,99
Température d'ébullition (°C)	198	245	325
Viscosité à 25°C (mPa.s)	20,9	35,7	49

Tableau 5 : Tableau regroupant les principales caractéristiques de l'éthylène glycol, du diéthylène glycol et du triéthylène glycol.

Le composé obtenu dans l'éthylène glycol est noté BiOBr (EG $PhCH_2Br$), dans le diéthylène glycol BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) et dans le triéthylène glycol BiOBr (TEG $PhCH_2Br$). Les caractéristiques de ces composés sont présentées dans le Tableau 6.

	BiOBr (EG $PhCH_2Br$)	BiOBr (DEG $PhCH_2Br$)	BiOBr (TEG $PhCH_2Br$)
d [002] (nm) [a]	16	7	5
d [110] (nm) [a]	33	22	14
d [200] (nm) [a]	21	15	10
Taille des microfleurs (µm)	1,5 ± 0,6	2,5 ± 0,4	3 ± 0,5
Taille des feuillets (nm)	218 ± 86	200 ± 52	155 ± 66
Epaisseur des feuillets (nm)	23 ± 6	4,6 ± 2	5 ± 1,6
Taille des particules (nm)	20 ± 10	13 ± 6	11 ± 3
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [b]	7,5	13,4	22,0
Largeur de bande interdite (eV) [c]	2,50	2,55	2,54

Tableau 6 : Caractéristiques de BiOBr (EG $PhCH_2Br$), BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) et BiOBr (TEG $PhCH_2Br$). Les valeurs sont données à [a] 1 nm ; [b] 0,5 $m^2.g^{-1}$ et [c] 0,01 eV près.

La même orientation cristalline est observée pour tous les échantillons, et révèle une anisotropie des particules de BiOBr dans la direction {001}. L'analyse des diffractogrammes donnés Figure 25 révèle que la largeur des pics de diffraction augmente avec la longueur de la chaîne carbonée, ce qui témoigne de cristallites plus petites. Les tailles apparentes de cristallites est en effet minimale pour BiOBr synthétisé dans le triéthylène glycol.

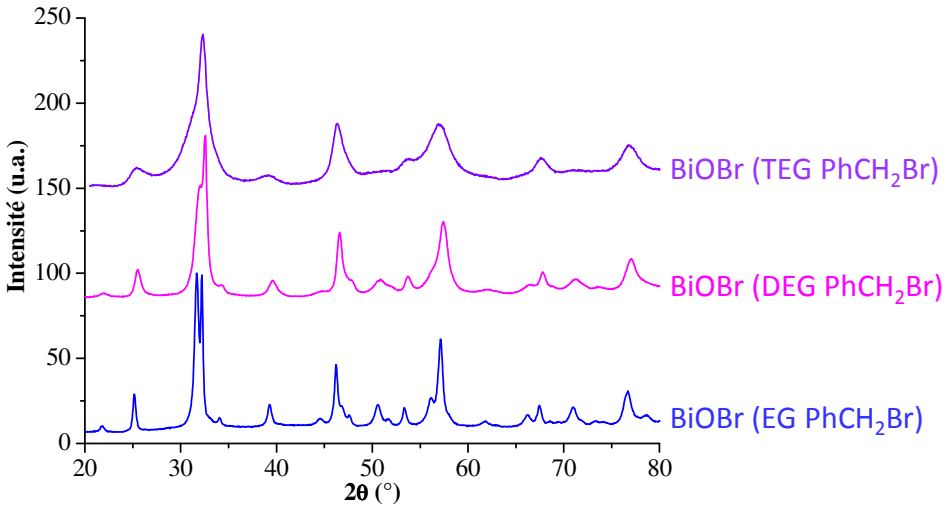


Figure 25 : Diffractogrammes de rayons X de BiOBr (EG $PhCH_2Br$), BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) et BiOBr (TEG $PhCH_2Br$).

Cette plus petite taille pourrait être attribuée à une plus grande viscosité du solvant, à une plus faible permittivité relative et à une plus forte adsorption des polyols en surface.

La viscosité du solvant limite en effet le transport de matière dans le milieu réactionnel, et par là même la croissance des particules. Cette viscosité est d'autant plus élevée par rapport aux autres polyols que la température de synthèse est plus éloignée de sa température d'ébullition. La plus faible permittivité du triéthylène glycol permet également de limiter la nucléation des particules en rendant la séparation des

charges plus difficiles. La formation de Br^- par hydrolyse de $PhCH_2Br$ pourrait alors être plus difficile. Enfin, il a été montré que les polyols s'adsorbent via les liaisons H entre les alcools et les groupements hydroxyles de surface [74]. Le nombre de groupements OH par unité de volume de solvant est identique pour le diéthylène glycol et le triéthylène glycol, et est trois fois plus grande dans l'éthylène glycol. Pour autant, la taille des particules de BiOBr (EG $PhCH_2Br$) est la plus grande. Ce paramètre ne semble donc pas primordial ici. Les polyols adsorbés en surface pourraient cependant induire une répulsion stérique entre les particules, répulsion d'autant plus importante que les chaines carbonées sont longues ce qui conduit à des cristallites plus petites dans le cas de BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) par rapport aux deux autres solvants.

Le même type de structure hiérarchique 3D est observée dans les trois solvants (Figure 26). La variation de la taille des cristallites en fonction du solvant se retrouve au niveau des particules et des feuillets de BiOBr qui sont donc minimales dans le triéthylène glycol. Les microfleurs sont plus grandes, mais elles sont cependant moins compactes. L'interaction des polyols de grande taille avec la surface pourrait alors influencer l'attachement orienté des particules.

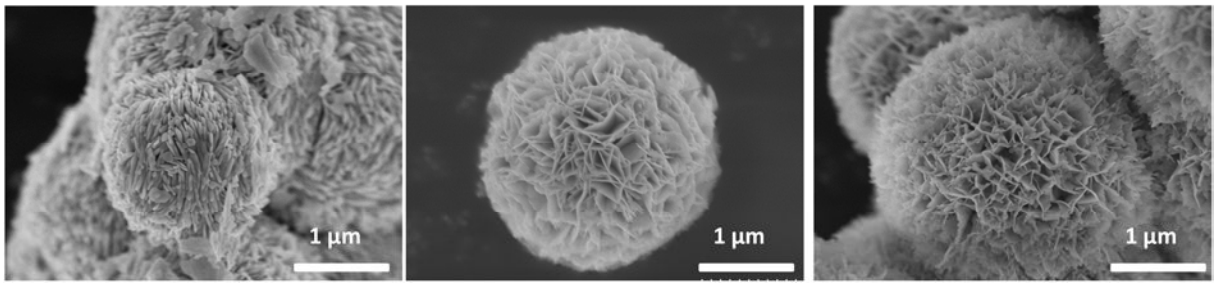


Figure 26 : Clichés de microscopie électronique à balayage haut champ de a) BiOBr (EG $PhCH_2Br$) ; b) BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) et c) BiOBr (TEG $PhCH_2Br$)

Comme cela avait déjà été observé dans le cas des composés obtenus avec les différents précurseurs de brome, la surface spécifique augmente lorsque la taille des feuillets diminue.

Les propriétés optiques des matériaux ne sont en revanche pas influencées par le solvant de synthèse.

2.2.3. Influence du mode de chauffage

Le chauffage micro-onde permet une activation électrostatique résultant des interactions dipôle – dipôle entre les molécules polaires et le champ électrique. Cette activation s'ajoute à l'activation thermique et conduit à un chauffage plus homogène de la solution. Les polyols se prêtent particulièrement bien à ce mode de chauffage par leur constante diélectrique élevée [91].

Alors que lors du chauffage conventionnel le précipité apparaît au bout de 15 minutes à 120°C, en chauffage micro-ondes il faut atteindre la température de 160 °C pour observer la formation du précipité. Celui-ci apparait alors instantanément. Afin de pouvoir comparer avec le chauffage conventionnel dans le bain d'huile, la synthèse de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) a été réalisée à 160 °C. Le composé est noté BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ 160 °C).

La synthèse par voie micro-onde a été réalisée selon le protocole décrit ci-après. Le composé obtenu est noté BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ MO).

Protocole de synthèse :

4,41 g de nitrate de bismuth (10 mmol) et 1,10 mL de bromure de benzyle sont dissouts dans 45 mL de diéthylène glycol à température ambiante. La solution obtenue est ensuite transférée dans un réacteur micro-ondes et chauffée à 160 °C avec une rampe de température de 2 minutes sous agitation (P = 850 W). Un précipité apparaît instantanément à 160 °C. Aucun palier de température n'est réalisé. Une fois refroidie, la solution est centrifugée à 45000 g pour récupérer le solide. Celui-ci est ensuite lavé six fois à l'éthanol et six fois à l'eau avant d'être séché sous flux d'air. La poudre obtenue est jaune claire.

Les caractéristiques des composés sont regroupées dans le Tableau 7.

	BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ 160 °C)	BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ MO)
d [002] (nm) [a]	3	6
d [110] (nm) [a]	10	23
d [200] (nm) [a]	10	16
Taille des microfleurs (µm)	5 ± 1	1,4 ± 0,4
Taille des feuillets (nm)	100 ± 32	61 ± 18
Epaisseur des feuillets (nm)	6 ± 1	6 ± 1,4
Taille des particules (nm)	25 ± 6	24 ± 9
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [b]	18,0	20,2
Largeur de bande interdite (eV) [c]	2,65	2,62

Tableau 7 : Caractéristiques de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ 160°C) et BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ MO). Les valeurs sont données à [a] 1 nm ; [b] 0,5 $m^2.g^{-1}$ et [c] 0,01 eV près.

Le profil de diffraction de rayons X des différents échantillons obtenus par micro-ondes et par chauffage traditionnel sont similaires (Figure 27). Les micro-ondes conduisent cependant à des tailles apparentes de cristallites plus importantes pour un temps de chauffage plus court. En effet, grâce à un chauffage plus homogène de la solution, les micro-ondes favorisent la nucléation et l'attachement orienté des cristallites [92].

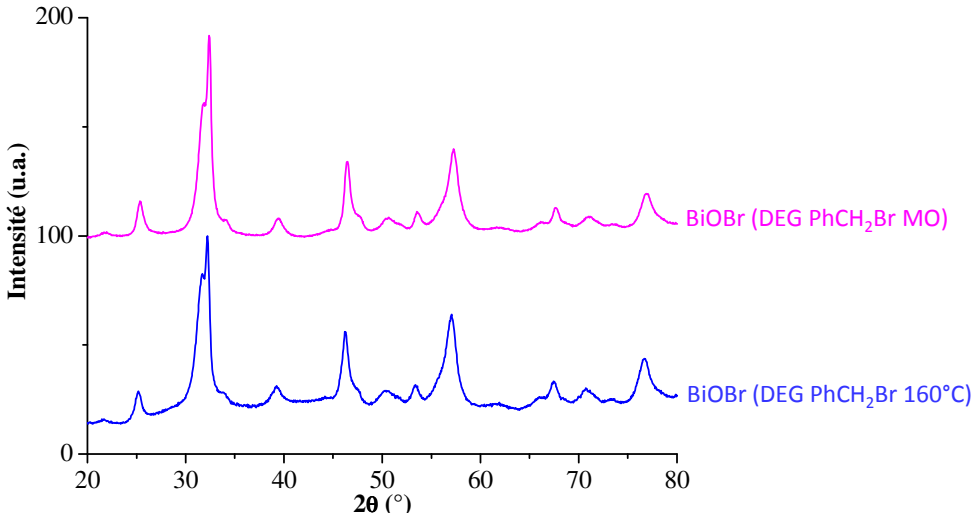


Figure 27 : Diffractogrammes de rayons X obtenus pour BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ 160°C) et BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ MO)

A cause de la nucléation explosive, des microfleurs et des feuillets plus petits sont obtenus [79]. La surface spécifique de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ MO) est ainsi plus importante.

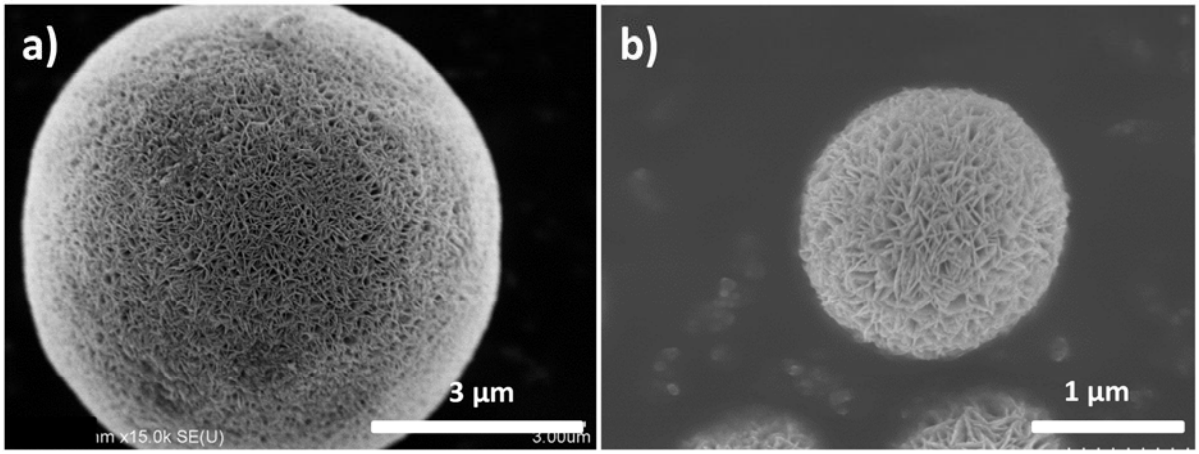


Figure 28 : Clichés de microscopie électronique à balayage haut champ de a) BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ 160 °C), b) BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ MO)

Les rampes de chauffage des micro-ondes dans la gamme de 1 à 4 minutes n'influent par sur la taille des stuctures hiérarchiques de BiOBr. L'utilisation d'une rampe plus longue pourrait cependant modifier le processus de nucléation – croissance comme cela a été mis en évidence dans le cas de l'oxyde de zinc par chauffage traditionnel [80].

Les propriétés optiques des deux matériaux sont similaires.

L'utilisation des micro-ondes permet donc d'obtenir une meilleure cristallinité et des microfleurs et des feuillets de BiOBr plus petits, et ce pour un temps de chauffage réduit au temps de la rampe de température.

2.2.4. Conclusion

La synthèse de BiOBr en milieu polyol conduit donc à des structures hiérarchiques 3D composées de plaquettes enchevêtrées elles-mêmes constituées de particules fusionnées entre elles. Ces particules ont des tailles comprises entre 10 et 40 nm, bien inférieures à celles obtenues en solution aqueuse. L'adsorption des polyols sur BiOBr permet ainsi de contrôler la taille mais également de favoriser leur agrégation orientée en microfleurs. Ils sont par ailleurs présents en surface des matériaux après lavage. L'utilisation d'un solvant complexant s'avère donc la voie de synthèse la plus efficace pour réduire la taille des particules de BiOBr.

Le contre-ion de la source de brome permet d'ajuster la taille des feuillets et des microfleurs par adsorption à la surface de BiOBr.

Les propriétés intrinsèques du solvant (viscosité, permittivité, nombre de groupements hydroxyles) sont par ailleurs déterminantes pour la taille des particules de BiOBr obtenues.

L'utilisation des micro-ondes comme voie de chauffage permet de réduire le temps de synthèse, et conduit à des assemblages hiérarchiques plus petits et plus cristallines.

L'adsorption en surface par des additifs organiques s'impose donc comme un paramètre clé dans la réduction de la taille de BiOBr. Nous allons à présent étudier l'influence de l'introduction d'un deuxième complexant de surface sur la taille de BiOBr. Deux voies de synthèse seront explorées : l'une en solution aqueuse, l'autre dans le diéthylène glycol.

2.3. Synthèse en présence d'acide citrique en milieu aqueux ou polyol.

Différents additifs organiques complexants, chacun représentant une classe de molécule susceptible d'interagir avec les faces cristallines de BiOBr, ont préalablement été testés : l'oleylamine, le SDS et l'acide citrique. Nous avons donc réalisé la synthèse de BiOBr (HAc) et BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) en présence de ces additifs en proportions équimolaires par rapport au bismuth. Parmi ces molécules, l'acide citrique (HCit) a donné les meilleurs résultats concernant la réduction de la taille des particules de BiOBr et nous ne décrirons que les résultats concernant cet additif. Les résultats obtenus pour la synthèse de BiOBr (HAc) et de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) en présence d'acide citrique seront présentés. Les composés seront noté BiOBr (X HCit) avec X indiquant leur type de synthèse.

Protocole de synthèse

- Synthèse de BiOBr (HAc HCit)

0,97 g de $Bi(NO_3)_3.5\ H_2O$ (2 mmol) est dissous dans 3 mL d'acide acétique à 96%vol. 30 mL d'une solution aqueuse de bromure de potassium de $6{,}7.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ contenant une quantité équimolaire d'acide citrique est ensuite ajoutée sous agitation. Un précipité jaune pâle apparaît immédiatement. La solution résultante est laissée sous agitation à température ambiante pendant 6h, puis est centrifugée à 45000 g pour récupérer le solide. Celui-ci est ensuite lavé trois fois à l'éthanol et trois fois à l'eau avant d'être séché sous flux d'air.

- Synthèse de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ HCit)

4,41 g de nitrate de bismuth (10 mmol), 1,10 mL de bromure de benzyle (10 mmol) et 1,92 g d'acide citrique (10 mmol) sont introduits dans un ballon tricol et dissous dans 45 mL de diéthylène glycol à température ambiante. La solution limpide obtenue est ensuite chauffée dans un bain d'huile à 120 °C pendant 30 minutes. Un montage à reflux permet de condenser d'éventuelles vapeurs formées pendant le chauffage. Un précipité apparaît instantanément après 15 min de chauffage. La solution est ensuite centrifugée à 45000 g pour récupérer le solide. Celui-ci est ensuite lavé six fois à l'éthanol et six fois à l'eau avant d'être séché sous flux d'air.

Les caractéristiques des composés sont exposées dans le Tableau 8.

	BiOBr (HAc)	BiOBr (HAc HCit)	BiOBr (DEG $PhCH_2Br$)	BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ HCit)
d [002] (nm) [a]	39	8	7	-
d [110] (nm) [a]	55	22	22	7
d [200] (nm) [a]	41	16	15	5
Taille des microfleurs (µm)	-	-	2,5 ± 0,4	-
Taille des feuillets (nm)	0,50 ± 0,10	19 ± 8	200 ± 52	-
Epaisseur des feuillets (nm)	-	-	4,6 ± 2	-
Taille des particules (nm)	-	-	13 ± 6	50 ± 16
Epaisseur des particules (nm)	50 ± 10	-	89 ± 6	7 ± 2
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [b]	6,3	17,1	13,4	25,0
Largeur de bande interdite (eV) [c]	2,55	2,53	2,55	2,55

Tableau 8 : Caractéristiques des composés obtenus en présence d'acide citrique. La valeur de d[002] de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ HCit) n'a pu être déterminée car le pic de diffraction est trop large. L'épaisseur des particules de BiOBr (HAc HCit) n'a pu être déterminée par microscopie électronique à balayage à émission de champ. Les valeurs sont données à [a] 1 nm ; [b] 0,5 $m^2.g^{-1}$ et [c] 0,01 eV près.

Les diffractogrammes de rayons X des composés synthétisés en présence ou non d'acide citrique sont présentés Figure 29. L'acide citrique conduit à des pics de diffraction plus larges associés à des tailles apparentes de cristallites plus petites. Cette réduction de taille des cristallites concerne toutes les directions mais est particulièrement marquée dans la direction perpendiculaire au plan (200). La face {001} est donc stabilisée en présence d'acide citrique, probablement par adsorption de l'acide citrique en surface. Ce phénomène a été mis en évidence dans le cas de la synthèse de BiOCl [93]. Des études sur l'adsorption de l'acide citrique sur TiO_2 ont également montré que l'acide citrique se trouve sous forme déprotonée même à pH très acide, ce qui confirme la possibilité de l'adsorption [94].

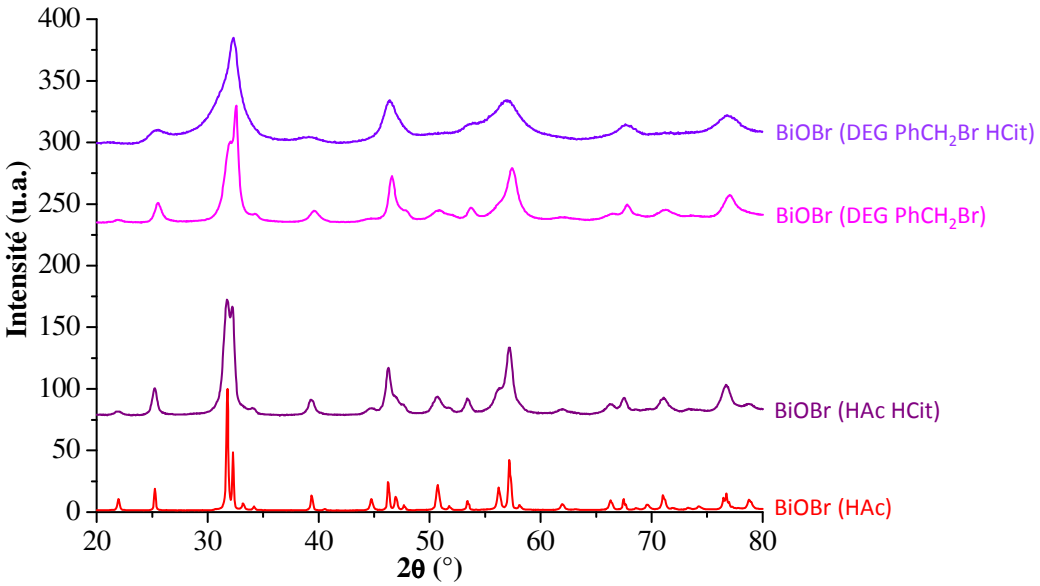


Figure 29 : Diffractogrammes obtenus avec et sans acide citrique dans le cas a) de BiOBr (HAc), b) de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$)

Les plaquettes de BiOBr obtenues avec l'acide citrique sont 3 à 4 fois plus petites (Figure 30), ce qui rend par ailleurs la structure 3D de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ HCit) beaucoup moins organisée que BiOBr (DEG $PhCH_2Br$). Elle

est en effet constituée d'un amas de plaquettes comme dans le cas de BiOBr (DEG KBr). La surface spécifique des matériaux est importante.

Cette réduction de la taille des plaquettes peut résulter d'une nucléation limitée par la complexation de l'acide citrique avec les ions Bi^{3+} et d'une croissance contrôlée grâce à l'adsorption de l'acide citrique sur les particules de BiOBr. Celui-ci, introduit en plus faible quantité par rapport aux autres complexants du milieu (DEG, HAc), semble avoir un rôle majeur dans la réduction de la taille des particules de BiOBr. Ceci pourrait être attribué à sa configuration particulière d'acide dicarboxylique. Des calculs de modélisation moléculaire pourraient permettre de déterminer les énergies d'adsorption des différentes molécules organiques du milieu et donc l'influence des différents adsorbants. La synthèse en présence d'autres polycarboxylates comme l'acide tartrique ou l'acide malique pourrait également permettre d'étudier l'influence du nombre de fonctions carboxyliques / alcool sur les propriétés structurales de BiOBr. de plus, les compétitions d'adsorption qui pourraient exister entre l'acide citrique et l'acide acétique ou le diéthylène glycol pourraient être étudiées en évaluant la quantité d'acide citrique et d'acide acétique ou de diéthylène glycol encore présent en solution après la synthèse, par exemple par une étude RMN ^{1}H.

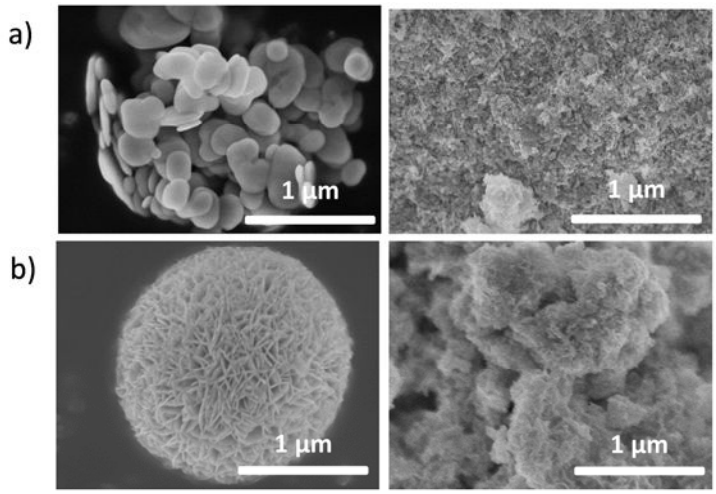


Figure 30 : Clichés de microscopie électronique à balayage haut champ sans (à gauche) et avec (à droite) l'acide citrique de a) BiOBr (HAc), b) BiOBr (DEG $PhCH_2Br$)

Les spectres infrarouges mettent en évidence des vibrations supplémentaires à 1537 cm^{-1} (respectivement 1544 cm^{-1}) et 1383 cm^{-1} (respectivement 1392 cm^{-1}) à la surface de BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ HCit) et BiOBr (HAc HCit), attribuables aux vibrations des liaisons C=O de l'acide citrique adsorbée [94] (Figure 31). Cela confirme la présence d'acide citrique à la surface de ces matériaux.

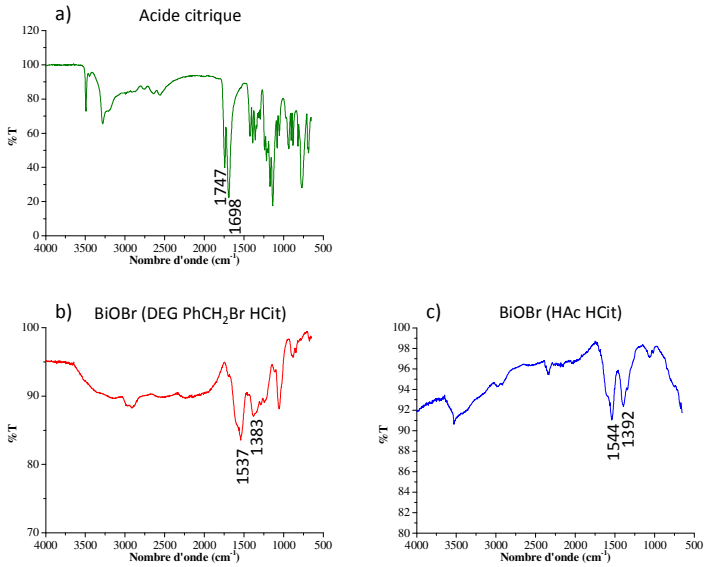


Figure 31 : Spectres infrarouge de a) l'acide citrique en solution, b) BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ HCit) et c) BiOBr (HAc HCit).

L'influence de la quantité d'acide citrique sur la taille de BiOBr a été évaluée dans le cas de BiOBr (HAc). Les composés obtenus sont notés BiOBr (HAc HCit x), x représentant la proportion molaire d'acide citrique par rapport à Bi^{3+}. Une plus grande quantité d'acide citrique permet de réduire plus significativement la taille des cristallites dans la direction perpendiculaire à (001) mais un large excès d'acide citrique conduit à la formation d'une phase amorphe que l'on pourrait attribuer à un complexe de $Bi(HCit)_3$ précipité (Figure 32). L'acide citrique est en effet un bon complexant du cation Bi^{3+} en solution [95] et l'analyse quantitative d'EDX sur ces particules révèle un très faible pourcentage atomique de Br dans cet échantillon. Le cliché de microscopie électronique à balayage à émission de champ montre des particules sous forme de cristaux dans le cas de BiOBr (HAc HCit 25), ce qui semble également aller dans ce sens. Comme dans le cas des ions Br^- pour BiOBr (HBr), il existe donc une quantité maximale d'acide citrique à introduire pour permettre la formation de BiOBr.

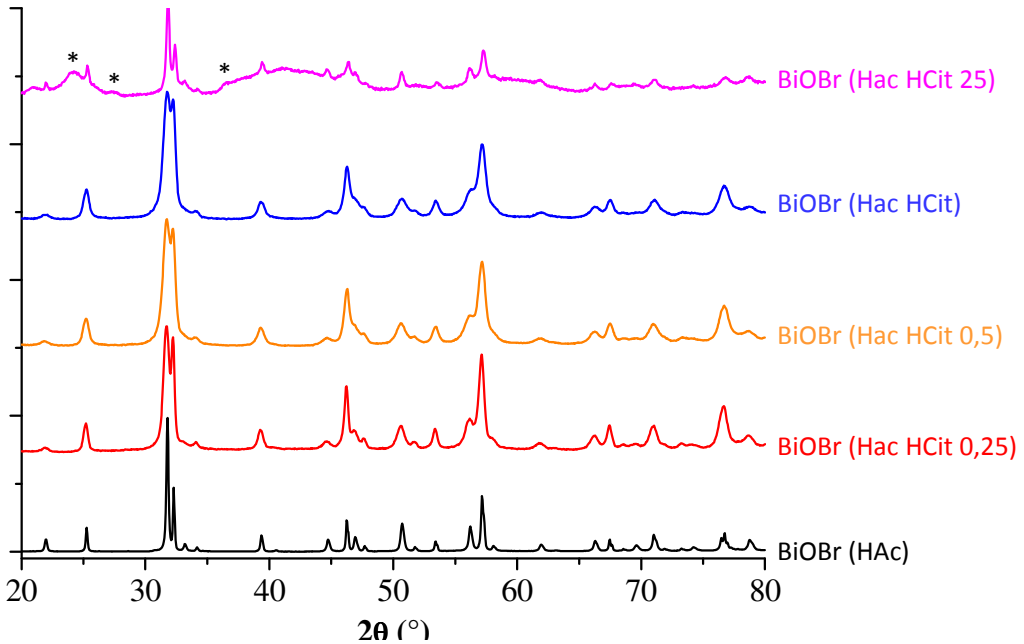


Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X obtenus pour différente quantité d'acide citrique. Les pics * marquent l'impureté présente dans BiOBr (HAc HCit 25).

La taille des plaquettes de BiOBr (HAc HCit) obtenues diminue avec une plus grande quantité d'acide citrique, ce qui pourrait être attribuable à une plus forte complexation de la surface de BiOBr qui limiterait sa croissance (Figure 33).

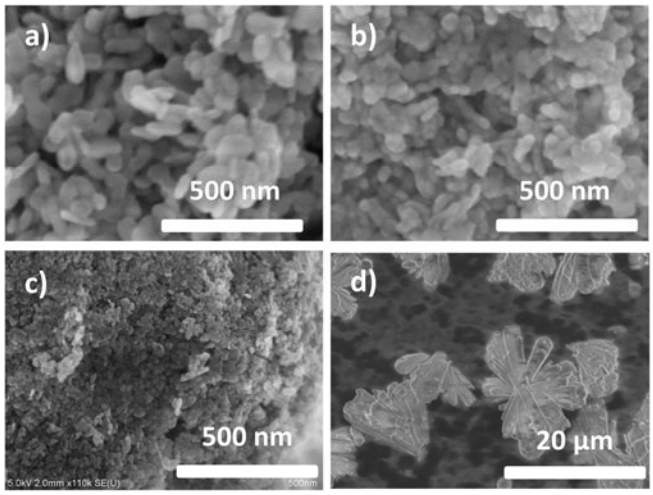


Figure 33 : Clichés de microscopie électronique à balayage à émission de champ de a) BiOBr (HAc HCit 0,25), b) BiOBr (HAc HCit 0,5), c) BiOBr (HAc HCit) et d) BiOBr (HAc HCit 25)

Les propriétés optiques des matériaux ne sont pas modifiées par l'utilisation de l'acide citrique pendant la synthèse.

L'acide citrique permet donc de réduire efficacement la taille des matériaux. Une quantité optimale d'acide citrique est à introduire afin d'atteindre la taille minimale possible.

2.4. Conclusion

Deux voies de synthèse ont donc été explorées : la coprécipitation en solution aqueuse à température ambiante et la coprécipitation en solvant polyol à 120 °C. L'ajustement des paramètres de ces synthèses a permis de réduire la taille des particules de BiOBr.

Dans le cas de la synthèse en solution aqueuse, la taille s'est révélée influencée par le pH de mûrissement, et un pH supérieur à 2 conduit à une réduction significative de la taille des plaquettes de BiOBr. Cette diminution de la taille s'accompagne également de l'assemblage des plaquettes en rose des sables. D'un point de vue structural, le pH pourrait également avoir un effet sur les faces cristallines exposées par les plaquettes mais cela n'a pas pu être mis en évidence expérimentalement. Une étude semi – quantitative de la variation de l'énergie de surface en fonction du pH pourrait le confirmer. L'autre paramètre de synthèse influençant notablement la taille des plaquettes est l'ajout d'un complexant : la synthèse en présence d'acide acétique permet en effet, par complexation avec Bi^{3+} et par adsorption sur BiOBr, de ralentir la nucléation et de contrôler la croissance. Les plaquettes obtenues sont ainsi plus petites. Lorsque la température de synthèse est plus élevée, les plaquettes obtenues sont de plus grande taille et sont plus cristallines.

La synthèse réalisée dans un solvant polyol conduit à une réduction encore plus importante des particules de BiOBr grâce au pouvoir complexant et adsorbant du solvant. Celui-ci favorise par ailleurs l'agrégation des particules en feuillets et en microfleurs. La nature du précurseur de brome et la nature du polyol permettent par ailleurs d'ajuster la taille des assemblages polycristallins (particules, feuillets, microfleurs). Les plus petites particules sont obtenues dans le triéthylène glycol à partir du bromure de phényl. Le pouvoir adsorbant du polyol semble liée à ses groupements hydroxyles. La réalisation de la synthèse dans des polyols plus complexes, présentant un plus grand nombre de fonction hydroxyle et / ou de stéréochimie différente, pourrait alors permettre un contrôle plus précis de la taille voire de la morphologie des particules obtenues. La synthèse assistée par micro-ondes conduit à des particules plus petites et plus cristallines.

L'ajout d'acide citrique dans les synthèses en milieu aqueux ou polyol a permis une réduction supplémentaire de la taille de BiOBr, ce qui rend donc compte du fort potentiel des acides carboxyliques dans le contrôle de la taille. Des travaux préliminaires ont été réalisés pour la synthèse de BiOBr en solution aqueuse en présence d'acide tartrique et ont conduit à des particules carrées. Les différents polyacides semblent donc avoir une action différente. La modélisation des interactions de l'acide carboxylique avec la surface de l'oxybromure de bismuth et l'utilisation d'acides polycarboxyliques de sétréochimie particulière pourraient ainsi participer à une meilleure compréhension du phénomène.

Il apparaît ainsi que l'ajout d'un ou plusieurs additifs organiques complexants en solution permet de contrôler efficacement la taille de BiOBr. Ces molécules organiques sont cependant présentes en surface des matériaux après la synthèse.

Notre étude a ainsi mis en évidence l'influence des paramètres de synthèse sur la taille et la morphologie des échantillons de BiOBr. Une modélisation des phénomènes d'adsorption de surface ainsi que de la stabilisation des faces par cette adsorption pourrait permettre de comprendre les mécanismes complexes en jeu dans ces modifications structurales.

Nous allons à présent évaluer les propriétés photocatalytiques de ces matériaux pour la dégradation de la rhodamine B sous irradiation bleue.

3. Evaluation de l'activité photocatalytique de BiOBr

Les matériaux obtenus ont été testés en solution pour la dégradation de la rhodamine B sous lumière bleue selon le test décrit au chapitre précédent. Afin de mettre en évidence l'influence de la surface spécifique sur l'activité photocatalytique, les tests sont également réalisés à iso-masse. La superposition du spectre d'émission de la lampe bleue utilisée et des spectres d'absorption des matériaux synthétisés de largeur de bande interdite minimale et maximale montre que tous les composés absorbent aux longueurs d'onde considérées (Figure 34). Les propriétés d'absorption des composés n'influencent donc a priori pas leur activité photocatalytique.

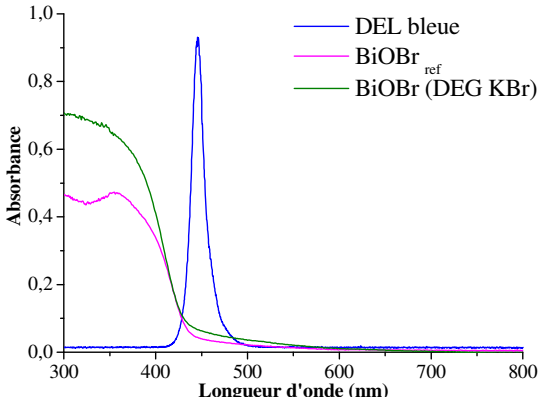


Figure 34 : Spectre d'émission de la DEL bleue et spectre d'absorption de BiOBr $_{ref}$ et BiOBr (DEG KBr)

Le test est tout d'abord réalisé dans le noir en présence des photocatalyseurs. Une très faible variation d'absorbance de la solution est observée au cours du temps. Les photocatalyseurs ne présentent donc pas d'activité catalytique vis à vis de la rhodamine B et c'est bien l'effet photocatalytique qui permet d'expliquer les variations d'absorbance de la solution sous irradiation.

3.1. Dégradation de la rhodamine B par BiOBr sous lumière bleue

3.1.1. Dégradation de la rhodamine B par BiOBr synthétisé en milieu aqueux

Comme nous l'avons mis en évidence lors des synthèses, les composés obtenus par coprécipitation en milieu aqueux se distinguent principalement par leur taille et donc leur surface spécifique. Deux cas sont cependant particuliers : il s'agit de BiOBr (HBr) qui se différencie de BiOBr$_{ref}$ par l'épaisseur de ses plaquettes pour une surface spécifique similaire, et BiOBr (90 °C) qui présente une meilleure cristallinité mais une plus petite surface spécifique. Ces 3 paramètres seront donc étudiés indépendamment dans cette partie.

3.1.1.1. Influence de la surface spécifique sur l'activité photocatalytique

L'évolution de l'absorbance de la solution de rhodamine B en fonction du temps est donnée pour BiOBr$_{ref}$ dans la Figure 35. Tous les photocatalyseurs synthétisés en milieu aqueux présentent un profil de dégradation similaire.

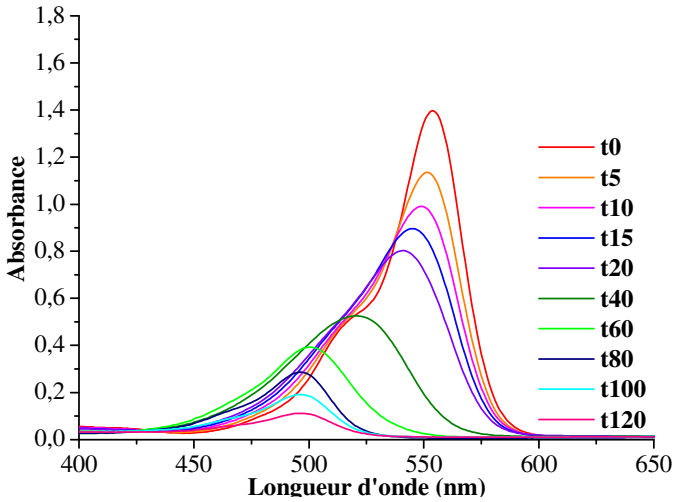


Figure 35 : Evolution de l'absorbance de la rhodamine B en fonction du temps d'irradiation dans le cas de $BiOBr_{ref}$.

Les résultats obtenus pour les matériaux dans l'ordre croissant de surface spécifique sont regroupés dans le Tableau 9.

	$BiOBr_{ref}$	BiOBr (HAc)	BiOBr (HNO_3 pH1)	BiOBr (HNO_3 pH2)	BiOBr (HNO_3 pH5)	BiOBr (HNO_3 pH7)	BiOBr (HNO_3 pH9)	BiOBr (HNO_3 pH13)
% de rhodamine B adsorbée à t_0 [a]	13	29	35	54	59	64	65	56
k (min^{-1}) [b]	0,039	0,054	0,066	0,127	0,157	0,153	0,154	0,062
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [c]	1,5	6,3	7,0	13,1	14 ,2	16,0	16,1	17,4

Tableau 9 : Tableau regroupant la quantité de rhodamine B adsorbée en surface des photocatalyseurs et la constante apparente de dégradation de la rhodamine B ainsi que la surface spécifique des photocatalyseurs. Les valeurs sont données à [a] à 2 % près, [b] à 0,005 près, [c] à 0,5 $m^2.g^{-1}$ près.

Dans tous les cas, l'absorbance de la solution diminue au cours du temps d'irradiation et cette diminution s'accompagne d'un décalage vers le bleu du maximum d'absorbance. Un processus de N-dééthylation a donc lieu et conduit, après 120 minutes d'irradiation maximum, à la disparition totale de l'espèce dééthylée rhodamine (λ_{max}= 397 nm). Seul $BiOBr_{ref}$ présente une concentration en rhodamine non nulle à t_{120}. Elle est de $1,4.10^{-6}$ $mol.L^{-1}$, ce qui est bien inférieur à la concentration initiale de rhodamine B introduite ($1,6.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$). La dégradation de la rhodamine B a donc lieu par N-dééthylation et pas destruction de la structure conjuguée.

Ce processus de N-dééthylation est d'autant plus marqué que l'adsorption de la rhodamine B est forte. En effet, quel que soit le photocatalyseur, le pH de la solution de rhodamine B et de photocatalyseur est de 5,5, ce qui favorise l'interaction de la rhodamine B, sous forme zwitterionique, et du photocatalyseur, chargé négativement à ce pH. Cette interaction s'effectue via le groupement amine quaternaire ce qui pourrait favoriser la N-dééthylation [96,97].

La Figure 36 présente l'évolution de la quantité de rhodamine B adsorbée à la surface du photocatalyseur après la phase d'adsorption et de la constante cinétique apparente de dégradation en fonction de la surface spécifique des photocatalyseurs.

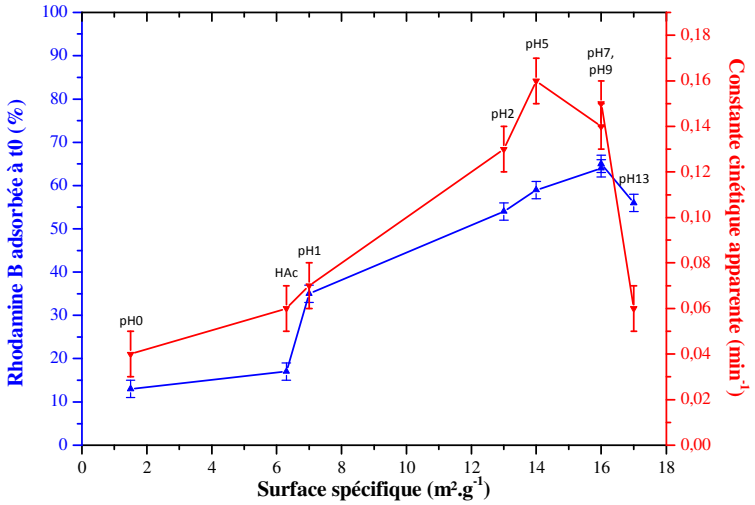


Figure 36 : Evolution de la quantité de rhodamine adsorbée et de la constante cinétique de dégradation en fonction de la surface spécifique. Les pH de synthèse sont rappelés au-dessus du couple des points.

L'adsorption étant un phénomène de surface, plus la surface spécifique augmente, plus la quantité de rhodamine B adsorbée augmente. La constante cinétique de dégradation suit également cette tendance et l'évolution de la constance cinétique en fonction de la quantité de rhodamine B est presque linéaire (Figure 38). La réalisation des tests photocatalytiques en présence de 100 µL (1,05 mmol) de tert-butanol ne modifie pas la constante cinétique de dégradation (Figure 37). Le tert-butanol étant un piège à radicaux hydroxyles, ceux-ci ne semblent donc pas intervenir pas dans la dégradation de la rhodamine B et, comme dans le cas de Bi_2WO_6, un transfert direct de trous serait la voie de dégradation majoritaire. L'adsorption de la rhodamine B est donc nécessaire pour sa dégradation et la constante cinétique augmente avec l'adsorption de la rhodamine B.

a)

	$BiOBr_{ref}$
Quantité de rhodamine B adsorbée à t_0 (%) [a]	13
k (min^{-1}) [b]	0,039

b)

	$BiOBr_{ref}$ + tBuOH
Quantité de rhodamine B adsorbée à t_0 (%) [a]	15
k (min^{-1}) [b]	0,039

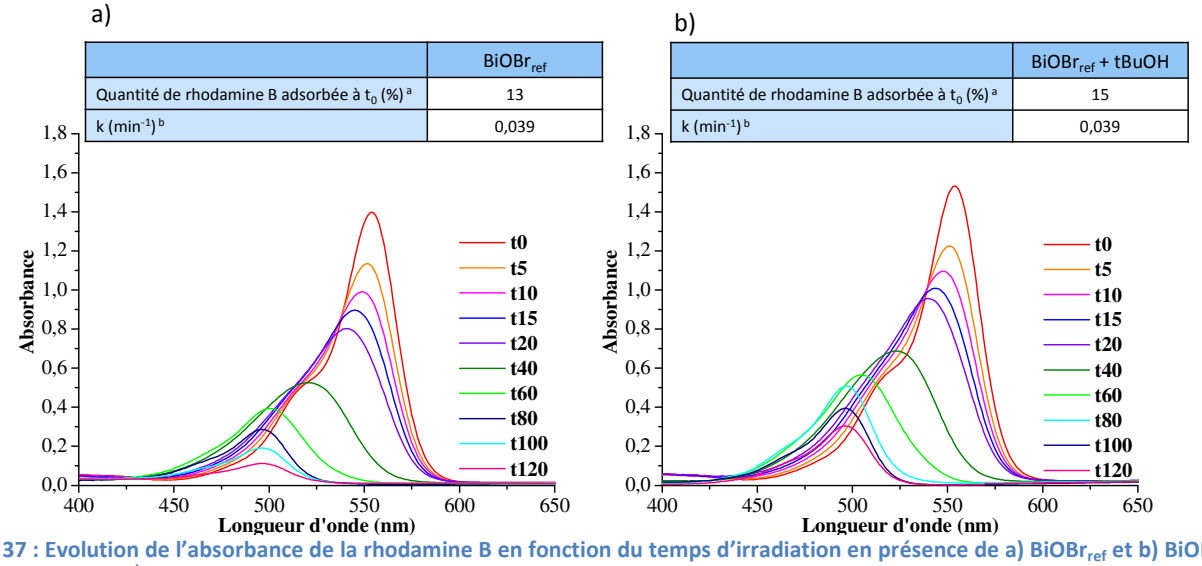


Figure 37 : Evolution de l'absorbance de la rhodamine B en fonction du temps d'irradiation en présence de a) $BiOBr_{ref}$ et b) $BiOBr_{ref}$ + tBuOH. [a] à 2 % près, [b] à 0,005 près.

Les photocatalyseurs les plus actifs pour ce test photocatalytique sont les photocatalyseurs obtenus à pH ≥ 2 et en particulier BiOBr (HNO_3 pH5), BiOBr (HNO_3 pH7) et BiOBr (HNO_3 pH9). Ils ont la plus grande surface spécifique et adsorbent le plus de rhodamine B. Leur structure ouverte en fleurs peut également favoriser la diffusion des espèces jusqu'à la surface des photocatalyseurs.

BiOBr (HNO_3 pH 13) est cependant une exception : il présente en effet la plus grande surface spécifique mais la quantité de rhodamine B et la constante cinétique de dégradation sont plus faibles que des matériaux à plus petite surface spécifique comme BiOBr (HNO_3 pH 7). La présence de Bi_2O_3 semble donc porter préjudice d'une part à l'adsorption de la rhodamine B, probablement en modifiant l'état de surface de BiOBr, et d'autre part aux performances photocatalytiques de BiOBr (HNO_3 pH13) car, en tant qu'impureté, il agit probablement comme centre de recombinaison des charges photoinduites. Cette plus grande recombinaison des charges pourrait être mise en évidence par des expériences de photoluminescence.

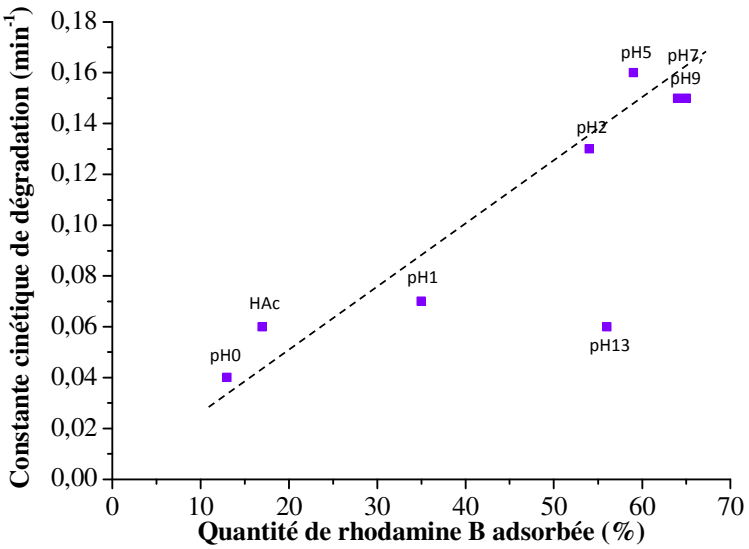


Figure 38 : Evolution de la constante cinétique de dégradation en fonction de la quantité de rhodamine B adsorbée. La droite moyenne est représentée en pointillés.

La présence d'acide acétique à la surface de BiOBr (HAc) ne semble pas nuire à son activité photocatalytique, mais pourrait expliquer la plus faible adsorption de la rhodamine B à t_0. L'acide acétique occuperait alors les sites d'adsorption de la rhodamine B. Sa constante cinétique de dégradation pourrait être sous-estimée car l'acide acétique présent en surface serait également dégradé sous irradiation et les trous consommés ne seraient donc pas uniquement dédiés à la dégradation de la rhodamine B. Le suivi de la quantité d'acide acétique en surface pourrait être effectué par spectroscopie infrarouge au cours de la réaction de dégradation pourrait confirmer la dégradation de l'acide acétique.

Une plus grande surface spécifique conduit donc à une meilleure activité photocatalytique à l'exception de BiOBr (HNO_3 pH13).

3.1.1.2. *Influence des faces exposées sur l'activité photocatalytique*

$BiOBr_{ref}$ et BiOBr (HBr) se distinguent par l'épaisseur de leurs plaquettes constitué des plans [001]. Leurs surfaces spécifiques sont similaires et les différences photocatalytiques pourront donc être attribuées à leur différence d'épaisseur. Les résultats des tests photocatalytiques sont présentés Figure 39.

a)

	$BiOBr_{ref}$
Quantité de rhodamine B adsorbée à t_0 (%) [a]	13
k (min^{-1}) [b]	0,039
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [c]	1,5

b)

	BiOBr (HBr)
Quantité de rhodamine B adsorbée à t_0 (%) [a]	17
k (min^{-1}) [b]	0,075
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [c]	1,8

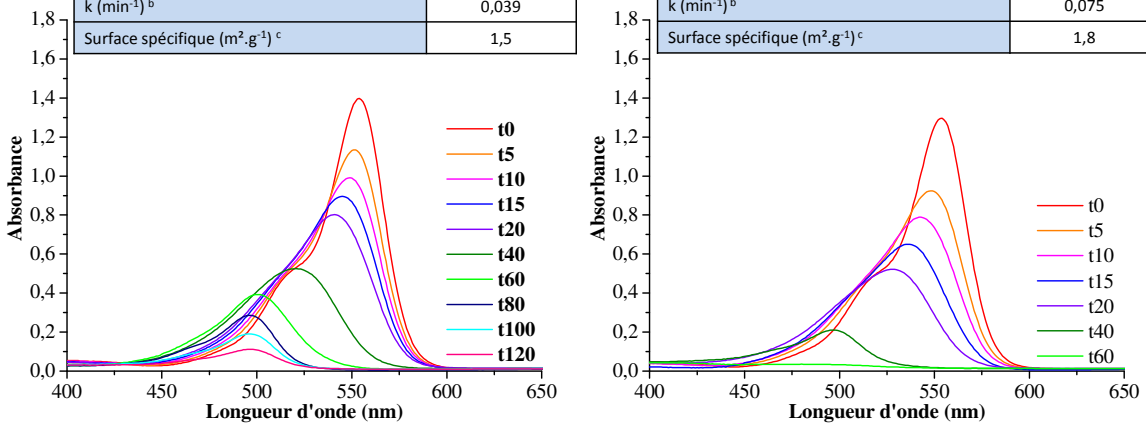


Figure 39 : Evolution de l'absorbance de la solution de rhodamine B pour $BiOBr_{ref}$ et BiOBr (HBr). Les tableaux regroupent la quantité de rhodamine B adsorbée, la constante cinétique de dégradation et la surface spécifique de chaque photocatalyseur. [a] à 2 % près, [b] à 0,005 et [c] à 0,5 $m^2.g^{-1}$ près.

L'adsorption de la rhodamine B est comparable dans les deux cas, mais BiOBr (HBr) présente une dégradation plus rapide de la rhodamine B qui conduit à la disparition totale de la rhodamine après 60 minutes d'irradiation.

Une épaisseur plus fine des plaquettes permet donc d'atteindre de meilleures performances photocatalytiques et les faces latérales des plaquettes de $BiOBr_{ref}$ et BiOBr (HBr) ne seraient donc pas les plus actives photocatalytiquement. La quantité de rhodamine B adsorbée est similaire sur les deux photocatalyseurs ce qui laisse supposer que la rhodamine B s'adsorbe sur les faces {001}. Les performances photocatalytiques ne peuvent donc pas être reliées à la différence d'adsorption de la rhodamine B mais pourraient être attribuées à une meilleure séparation des charges. En effet, la structure cristalline de BiOBr induit un champ électrique interne perpendiculaire au plan (001) qui influence la séparation des charges. Etant donné la plus faible épaisseur de BiOBr (HBr), les charges doivent parcourir une distance plus courte pour atteindre la surface, ce qui pourrait diminuer leur taux de recombinaison (Figure 40). Ce phénomène a été mis en évidence dans le cas de BiOCl pour la dégradation du 2,4 dichlorophénol [57]. Des expériences de photoluminescence pourraient une fois encore confirmer cette hypothèse.

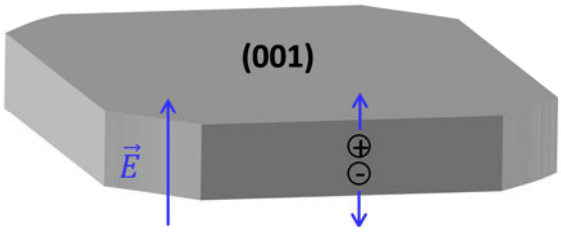


Figure 40 : Schéma de migration des charges photoinduites dans une plaquette de face basale (001).

Ainsi, si la réduction de la taille des particules peut conduire à une meilleure activité photocatalytique grâce à une plus grande surface spécifique, le rapport d'anisotropie est également un paramètre important et peut influencer le taux de recombinaison des charges.

3.1.1.3. *Influence de la cristallinité sur l'activité photocatalytique*

Le composé BiOBr (90 °C) synthétisé par voie hydrothermale présente des plaquettes de plus grande taille mais de plus grande cristallinité que $BiOBr_{ref}$. Les résultats des tests photocatalytiques réalisés avec ce composé sont présentés Figure 41.

a)

	$BiOBr_{ref}$
Quantité de rhodamine B adsorbée à t_0 (%) [a]	13
k (min^{-1}) [b]	0,039
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [c]	1,5

b)

	BiOBr (90°C)
Quantité de rhodamine B adsorbée à t_0 (%) [a]	20
k (min^{-1}) [b]	0,047
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [c]	0,8

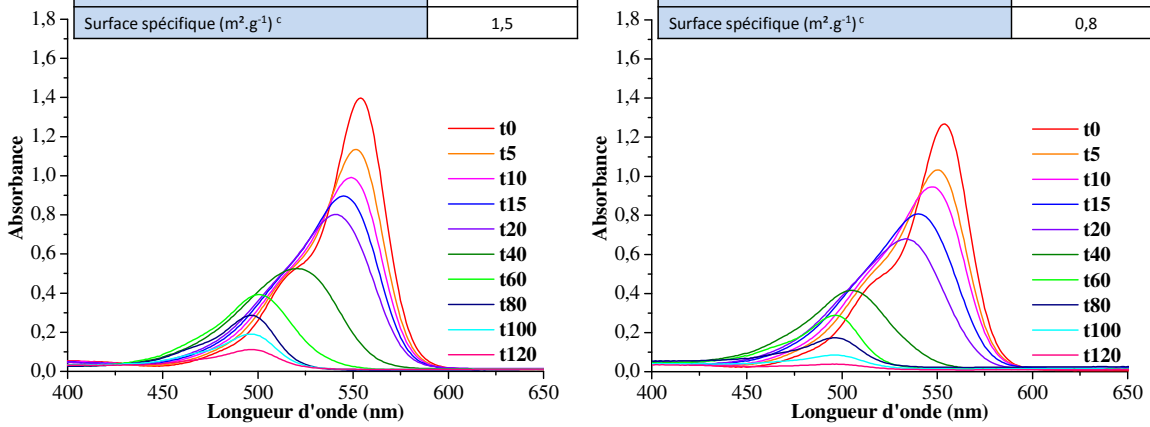


Figure 41 : Evolution de l'absorbance de la solution de rhodamine B sous irradiation pour a) $BiOBr_{ref}$ et b) BiOBr (90°C). [a] à 2 % près, [b] à 0,005 et [c] à 0,5 $m^2.g^{-1}$ près.

Malgré sa plus petite surface spécifique, BiOBr (90 °C) présente une adsorption de la rhodamine B et une activité photocatalytique légèrement supérieure à $BiOBr_{ref}$. Cela pourrait être attribué à sa meilleure cristallinité qui réduirait le nombre de défauts à la fois en surface et dans le volume et qui limiterait le taux de recombinaison des charges [98]. De plus des études sur TiO_2 ont montré qu'une plus grande cristallinité influence le point de charge nulle des particules [99]. Le même phénomène pourrait être observé pour BiOBr et pourrait alors impliquer une plus grande adsorption de la rhodamine B sur BiOBr (90 °C). Les effets positifs de la cristallinité semblent donc prédominer dans ce cas sur la diminution de surface spécifique. BiOBr (90 °C) n'atteint cependant pas les performances réalisées par des matériaux de surface spécifique beaucoup plus grande comme BiOBr (HNO_3 pH7).

La réduction de la taille des plaquettes de BiOBr conduit donc à une amélioration de l'activité photocatalytique des matériaux grâce à une quantité de rhodamine B adsorbée plus importante. Pour BiOBr (HAc), cette amélioration de l'activité photocatalytique est moins marquée car la dégradation de l'acide acétique présent en surface est également possible pendant le test photocatalytique. La taille des particules n'est par ailleurs pas le seul paramètre à prendre en compte. La mobilité des charges dans le photocatalyseur, dépendante de l'épaisseur des plaquettes ou de leur cristallinité, peut également influencer l'activité photocatalytique. Cette influence semble cependant moins importante que celle de la surface spécifique.

3.1.2. Dégradation de la rhodamine B par BiOBr synthétisé en milieu polyol

Les composés BiOBr synthétisés en milieu polyol présentent d'excellentes propriétés d'adsorption de la rhodamine B, qui conduisent à une quantité presque nulle de rhodamine B en solution après la phase d'adsorption dans le noir. Cette adsorption n'est pas liée à une plus grande surface spécifique des matériaux, qui est comparable à la surface spécifique des photocatalyseurs synthétisés en milieu aqueux. Elle pourrait en revanche être attribuée à une réaction de surface avec les polyols par exemple par estérification [100]. Cette accroissement de l'adsorption en présence de molécule organique a déjà été observé pour TiO_2 qui, en présence de dodécyl sulfate de sodium (SDS), présente une adsorption plus importante de la rhodamine B [101].

Les tests photocatalytiques ont donc été réalisés avec une concentration de rhodamine B plus élevée: l'absorbance initiale de la solution est alors fixée à 3,6 au lieu de 1,8. A cette absorbance, les conditions de dilution sont respectées pour conserver une dégradation photocatalytique de la rhodamine B du premier ordre [102]. Aucune évolution de l'absorbance de la solution de rhodamine B n'est observée en présence des photocatalyseurs pendant 1 h dans le noir, ce qui permet d'affirmer que les composés obtenus en milieu polyol ne présentent pas d'activité catalytique dans la dégradation de la rhodamine B.

Les différents matériaux synthétisés par voie polyol se distinguent par leur surface spécifique et leur cristallinité, et l'influence de ces deux paramètres sur l'activité photocatalytique font l'objet de cette partie.

3.1.2.1. *Influence de la surface spécifique*

Les résultats obtenus avec tous les photocatalyseurs, dans l'ordre de surface spécifique croissant, sont donnés dans le Tableau 10.

	BiOBr (EG $PhCH_2Br$)	BiOBr (DEG HBr)	BiOBr (DEG $PhCH_2Br$)	BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ 160 °C)	BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ MO)	BiOBr (DEG LiBr)	BiOBr (TEG $PhCH_2Br$)	BiOBr (DEG KBr)
% de rhodamine B adsorbée à t_0 [a]	9	12	15	13	22	15	70	66
k (min^{-1}) [b]	0,025	0,058	0,032	0,039	0,106	0,028	0,035	0,123
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [c]	7,5	10,7	13,4	18,0	20,2	20 ,0	22,0	51,9

Tableau 10 : Tableau regroupant la quantité de rhodamine B adsorbée en surface des photocatalyseurs et la constante apparente de dégradation de la rhodamine B ainsi que la surface spécifique des photocatalyseurs. Les valeurs sont données à [a] à 2 % près, [b] à 0,005 près, [c] à 0,5 $m^2.g^{-1}$ près.

L'adsorption de la rhodamine B sur les photocatalyseurs synthétisés dans l'éthylène glycol, le diéthylène glycol et le triéthylène glycol est présentée Figure 42.

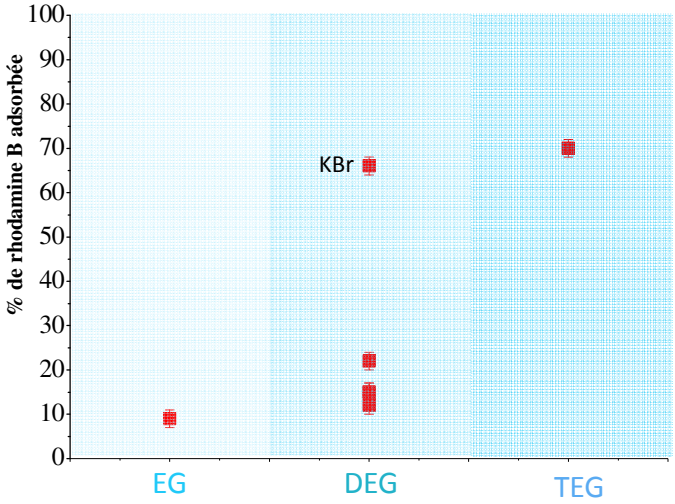


Figure 42 : Quantité de rhodamine B adsorbée à t_0 sur les photocatalyseurs synthétisés dans l'éthylène glycol, le diéthylène glycol et le triéthylène glycol.

L'adsorption de la rhodamine B dépend du solvant utilisé dans la synthèse. L'adsorption est en effet plus importante dans le cas de BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) par rapport à BiOBr (DEG $PhCH_2Br$) et BiOBr (EG $PhCH_2Br$). Cette différence ne peut être attribuée à la différence de surface spécifique entre les matériaux. En effet, BiOBr (DEG HBr) présente une plus forte adsorption de la rhodamine B que BiOBr (EG $PhCH_2Br$) pour une surface spécifique plus faible. De même, BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) a une adsorption plus grande que BiOBr (DEG LiBr) pour une surface spécifique similaire (Figure 43). La nature du polyol semble donc influencer l'adsorption de la rhodamine B et modifier l'interaction avec la rhodamine B. Cette hypothèse pourrait être confirmée par l'étude des vibrations des liaisons C – O par spectroscopie infrarouge *in situ*.

En ce qui concerne les matériaux synthétisés dans le diéthylène glycol, la quantité de rhodamine B adsorbée à leur surface est similaire quel que soit leur surface spécifique, à l'exception de BiOBr (DEG KBr). Il présente en effet une surface spécifique nettement supérieure aux autres matériaux, ce qui pourrait expliquer la plus grande adsorption de la rhodamine B à sa surface.

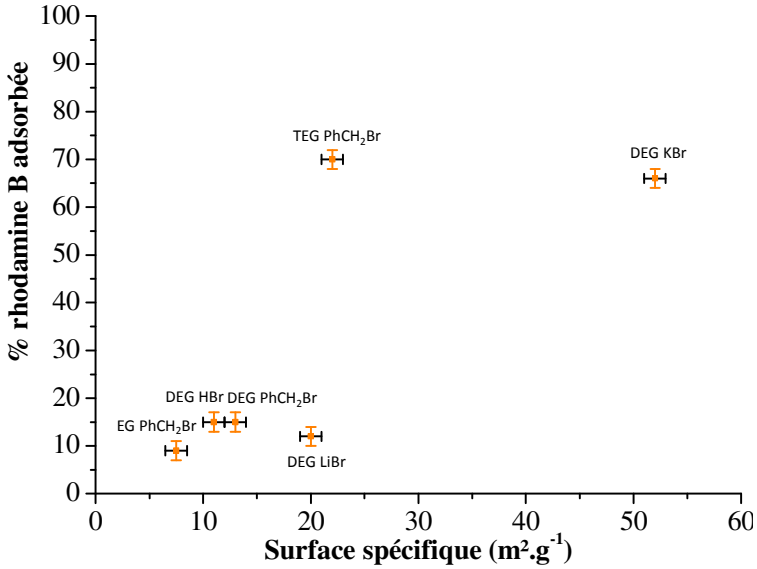


Figure 43 : Evolution de la quantité de rhodamine B adsorbée en fonction de la surface spécifique.

Comme précédemment, un mécanisme de N-dééthylation est observé pour tous les photocatalyseurs. L'évolution de l'absorbance de la solution de rhodamine B en fonction du temps d'irradiation en présence de BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) est présenté à titre d'exemple Figure 44.

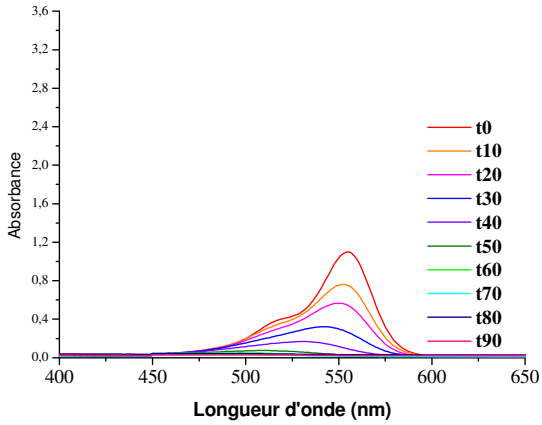


Figure 44 : Evolution de la longueur d'onde en fonction du temps d'irradiation en présence de BiOBr (TEG $PhCH_2Br$)

L'évolution de la constante cinétique apparente de dégradation de la rhodamine B en fonction de l'adsorption de la rhodamine B en surface des photocatalyseurs est présentée Figure 45. Les constantes cinétiques de dégradation ne semblent pas dépendre de la quantité de rhodamine B adsorbée en surface, contrairement à ce qui a pu être observé pour les photocatalyseurs synthétisés en milieu aqueux. Cela pourrait valider l'hypothèse d'une interaction de la rhodamine B *via* le polyol et non directement à la surface du photocatalyseur : le transfert direct des trous du photocatalyseur vers la rhodamine B n'est alors pas possible.

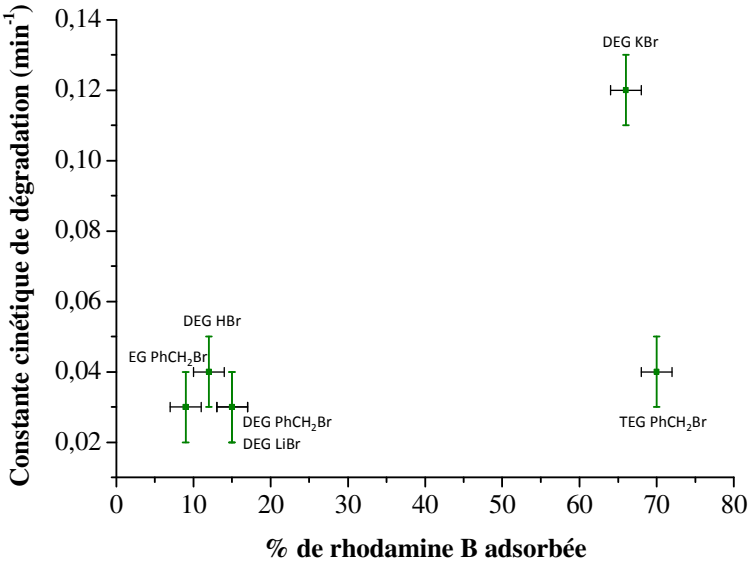


Figure 45 : Variation de la constante cinétique de dégradation en fonction de la quantité de rhodamine B adsorbée à la surface des photocatalyseurs.

De plus, la constante cinétique ne semble également pas dépendre de la surface spécifique des photocatalyseurs (Figure 46). BiOBr (EG $PhCH_2Br$) et BiOBr (DEG LiBr) ont ainsi la même constante cinétique de dégradation, pour des surfaces spécifiques variant du simple au double. De même, aucune variation significative de la constante cinétique n'est observée selon la compacité des microfleurs ou l'épaisseur des feuillets.

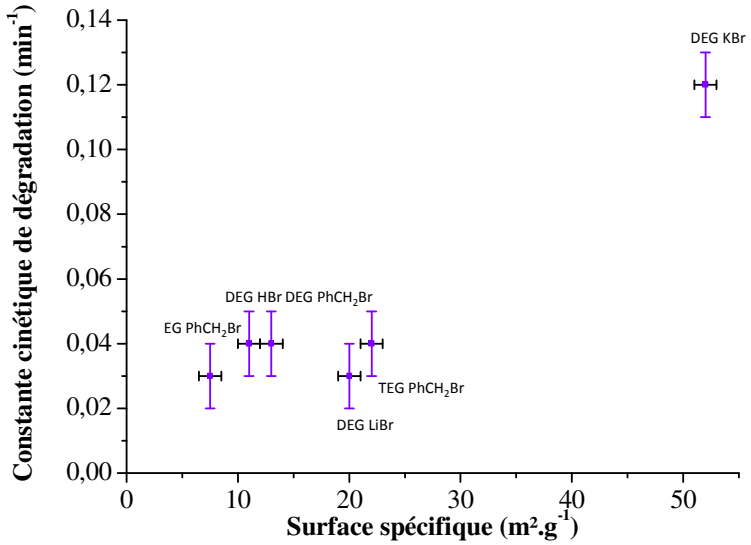


Figure 46 : Evolution de la constante cinétique de dégradation de la rhodamine B en fonction de la surface spécifique des photocatalyseurs synthétisés en milieu polyol.

Les propriétés photocatalytiques des matériaux issus de la synthèse polyol semblent en effet moins sensibles aux caractéristiques de taille et de morphologie des photocatalyseurs. Des études sur des nanoparticules de TiO_2 présentant des polyols adsorbés à sa surface ont en effet montré que ces polyols sont également dégradés sous irradiation et agissent comme accepteurs de trous [64]. Ce phénomène pourrait également avoir lieu avec BiOBr synthétisé en milieu polyol ce qui limiterait son activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de la rhodamine B. La détection des produits de dégradation des polyols à la surface de BiOBr par

RMN du solide pourrait permettre de valider cette hypothèse [103]. Comme nous l'avons montré en spectroscopie infrarouge, les polyols sont adsorbés en surface, mais, étant utilisés comme solvant de synthèse, il est également possible qu'ils le soient en grande quantité. Leur dégradation à la place de la rhodamine B pourrait alors expliquer l'indépendance de l'activité photocatalytique vis-à-vis de la surface spécifique. BiOBr (DEG KBr) apparaît cependant comme une exception qui pourrait être attribuée à la grande valeur de sa surface spécifique. L'influence de cette dernière sur l'activité photocatalytique serait alors prédominante sur celle de son état de surface.

3.1.2.2. Influence de la cristallinité

Les résultats des tests photocatalytiques réalisés avec BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ 160 °C) et BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ MO) sont présentés dans le Tableau 11.

	BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ MO)	BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ 160 °C)
% de rhodamine B adsorbée à t_0 [a]	22	13
k (min^{-1}) [b]	0,106	0,039
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [c]	20,2	18,0

Tableau 11 : Tableau regroupant la quantité de rhodamine B adsorbée en surface des photocatalyseurs et la constante apparente de dégradation de la rhodamine B ainsi que la surface spécifique des photocatalyseurs. Les valeurs sont données à [a] à 2 % près, [b] à 0,005 près, [c] à 0,5 $m^2.g^{-1}$ près.

BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ MO) présente une activité photocatalytique trois fois plus importante que le matériau BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ 160 °C) synthétisé par voie conventionnelle. La surface spécifique de ces deux photocatalyseurs est peu différente et ne peut expliquer ces différences d'activité et c'est la plus grande cristallinité liée au chauffage micro-ondes qui permet d'exacerber les propriétés photocatalytiques de BiOBr.

L'augmentation de la surface spécifique de BiOBr en milieu polyol ne conduit pas à des différences notables sur l'activité photocatalytique, ce qui pourrait être attribué à la présence des polyols à la surface des photocatalyseurs. Ceux-ci piègent alors les charges photoinduites et sont dégradés à la place de la rhodamine B. L'état de surface du photocatalyseur apparaît donc ici comme un paramètre clé. La présence préjudiciable des polyols en surface peut cependant être compensée par les avantages d'une très grande surface spécifique comme cela a pu être mis en évidence dans le cas de BiOBr (DEG KBr). De plus, la cristallinité est un paramètre significatif pour l'activité photocatalytique de BiOBr synthétisé par voie polyol. Son influence sur le taux de recombinaison des charges permettrait ainsi d'améliorer les performances de BiOBr, indépendamment de la surface spécifique et de son état de surface.

3.1.3. Dégradation de la rhodamine B par BiOBr synthétisé en présence d'acide citrique

Les tests en présence d'acide citrique ont été réalisés avec une absorbance initiale de rhodamine B de 3,6 afin de permettre la comparaison avec BiOBr (DEG $PhCH_2Br$). Les résultats sont présentés dans le Tableau 12.

	BiOBr (HAc)	BiOBr (HAc HCit)	BiOBr (DEG $PhCH_2Br$)	BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ HCit)
% de rhodamine B adsorbée à t_0 [a]	27	56	15	48
k (min^{-1}) [b]	0,054	0,152	0,032	0,105
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) [c]	6,3	17,1	13,4	25,0

Tableau 12 : Tableau regroupant la quantité de rhodamine B adsorbée et les constantes cinétiques apparentes des tests photocatalytiques des composés obtenus en présence d'acide citrique. Les valeurs sont données à [a] à 2 % près, [b] à 0,005 près, [c] à 0,5 $m^2.g^{-1}$ près.

Aucun changement dans le processus de dégradation de la rhodamine par BiOBr synthétisé avec et sans acide citrique n'est observé et un processus de N-dééthylation a lieu. La très grande surface spécifique des composés obtenus en présence d'acide citrique conduit à une quantité de rhodamine B adsorbée plus importante et induit également des constantes cinétiques apparentes de dégradation élevées.

La surface spécifique, la dynamique des charges et l'état de surface des photocatalyseurs semblent donc être les paramètres affectés par la réduction de taille de BiOBr qui ont une influence notable sur les performances photocatalytiques pour la dégradation de la rhodamine B sous irradiation bleue.

3.1.4. Réalisation des tests à iso-surface spécifique.

Afin de s'affranchir du paramètre de surface spécifique et d'évaluer la réactivité de surface des matériaux, les tests de dégradation de la rhodamine B sont réalisés à iso-surface spécifique. Celle-ci est fixée à 1,2 m^2. Les résultats des tests sont regroupés dans le Tableau 13.

	$BiOBr_{ref}$	BiOBr (HNO_3 pH5)	BiOBr (HAc)	BiOBr (TEG $PhCH_2Br$)
% de rhodamine B adsorbée à t_0 [a]	90	77	68	88
k (min^{-1}) [b]	0,198	0,097	0,187	0,131

Tableau 13 : Tableau regroupant la quantité de rhodamine B adsorbée et les constantes cinétiques apparentes des tests photocatalytiques à iso-surface spécifique. Les valeurs sont données à [a] à 2 % près, [b] à 0,005 près.

Des différences d'activité photocatalytique sont mises en évidence à travers ce test. $BiOBr_{ref}$ présente en particulier la plus grande constante cinétique de dégradation. Les différences observées entre les photocatalyseurs pourraient être attribuées à d'autres paramètres comme la dynamique des porteurs de charge et la chimie de surface des photocatalyseurs, notamment par la présence d'additifs organiques en surface.

Des expériences de conductivité micro-ondes résolue en temps (TRMC) ont donc été réalisées pour comparer la dynamique des porteurs de charge dans ces matériaux. Les expériences sont réalisées à 350 nm. Les résultats sont présentés Figure 47.

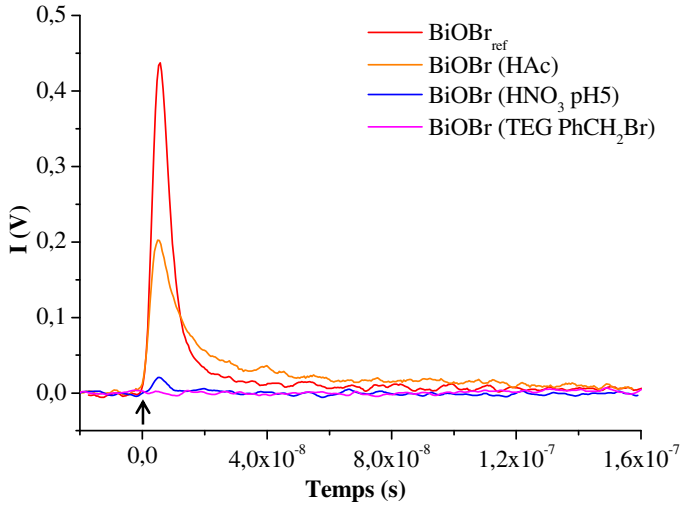


Figure 47 : Signaux TRMC des différents photocatalyseurs sous irradiation UV. La flèche matérialise le temps d'allumage de la lampe.

$BiOBr_{ref}$ et BiOBr (HAc) présentent tous deux des intensités maximales relativement élevées ce qui signifie qu'ils génèrent un plus grand nombre de porteurs de charge et/ou de mobilité plus élevée. Cependant la décroissance du signal est plus rapide dans le cas de $BiOBr_{ref}$ ce qui traduit une plus courte durée de vie des porteurs de charge par rapport à BiOBr (HAc). Le temps de vie plus grand des porteurs de charge semble cependant compenser le plus petit nombre et/ou la plus faible mobilité des porteurs de charge de BiOBr (HAc) car son activité photocatalytique à iso-surface spécifique pour la dégradation de la rhodamine B est légèrement inférieure à $BiOBr_{ref}$.

Les faibles valeurs d'intensité des signaux de BiOBr (HNO_3 pH5) et BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) peuvent avoir plusieurs origines :

- La génération d'un faible nombre de porteur de charges
- Une faible mobilité des porteurs de charge
- Une recombinaison des porteurs de charge très rapide, qui peut avoir lieu pendant le pulse d'excitation.

A partir de ces résultats, nous pouvons classer les matériaux par ordre décroissant reflétant le nombre et/ou la mobilité et le temps de vie des porteurs de charge photogénérés sous irradiation UV:

$$BiOBr_{ref}\text{ , BiOBr (HAc)} > \text{BiOBr } (HNO_3\text{ pH5}) > \text{BiOBr (TEG } PhCH_2Br)$$

Ces résultats sont cohérents avec les tests photocatalytiques réalisés à iso-surface spécifique excepté pour BiOBr (TEG $PhCH_2Br$). Les différences photocatalytiques observées pour les autres photocatalyseurs sont donc attribuables à des différences de dynamique de porteurs de charge. BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) présente en effet une dynamique des porteurs de charges moins favorable que BiOBr (HNO_3 pH5) mais offre de meilleures performances photocatalytiques. Il est alors probable que son état de surface soit la cause de cette différence mais cela est à confirmer. Par ailleurs, la réalisation de deux mesures successives avec BiOBr (TEG $PhCH_2Br$)

conduit à un signal plus intense lors de la deuxième mesure (Figure 48). Le nombre et /ou la mobilité des charges sont alors plus élevés lors de la deuxième mesure. Cela pourrait être dû au piégeage des charges par les polyols qui sont alors dégradés lors du premier pulse d'excitation, ce qui expliquerait le signal presque nul observé pendant la première mesure. Lors la deuxième mesure, les polyols ayant été dégradés, les charges photogénérées ne seraient donc plus piégées et un signal est détecté. Celui-ci a une intensité maximale comparable à celle de BiOBr (HNO_3 pH5). Cela confirme le rôle préjudiciable des polyols la surface des photocatalyseurs.

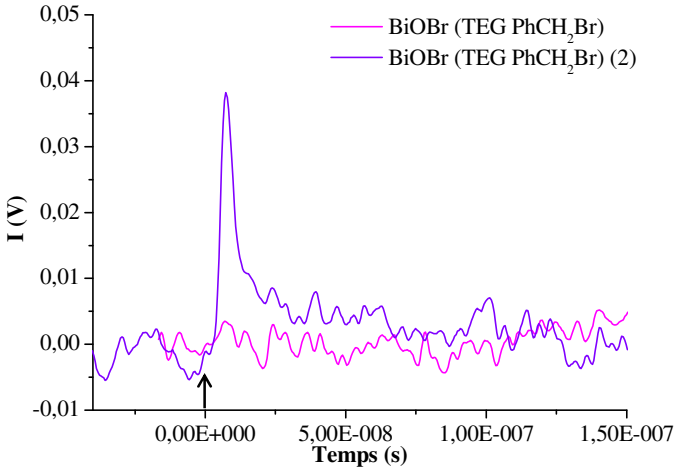


Figure 48 : Signal de TRMC réalisé successivement avec BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) sous irradiation UV.

La réalisation des tests photocatalytiques à iso-surface spécifique peuvent donc s'expliquer par des différences dans la dynamique des porteurs de charge des matériaux. Des différences dans le nombre et/ou la mobilité des porteurs de charge ainsi que dans leur temps de vie ont en effet été mis en évidence par TRMC, mais l'étude doit être poursuivie afin de déterminer l'origine de ces différences, par exemple l'influence des molécules adsorbées ou d'un effet de taille.

3.1.5. Recyclabilité des photocatalyseurs

Afin d'évaluer la possibilité de réutiliser les photocatalyseurs pour plusieurs tests photocatalytiques successifs, les photocatalyseurs sont utilisés pour un nouveau test photocatalytique après régénération de leur surface. Celle-ci est effectuée par des lavages à l'eau et à l'éthanol puis par irradiation du photocatalyseur dispersé dans l'eau sous UV – C (2,95 $mW.cm^{-2}$ à 365 nm) suivi à nouveau de lavages à l'eau et à l'éthanol. Aucun changement de phase n'est observé par diffraction de rayons X après ce traitement. Les constantes cinétiques apparentes de dégradation des tests successifs (1) et (2) sont présentées Figure 49 pour $BiOBr_{ref}$, BiOBr (HNO_3 pH5), BiOBr (HAc) et BiOBr (TEG $PhCH_2Br$).

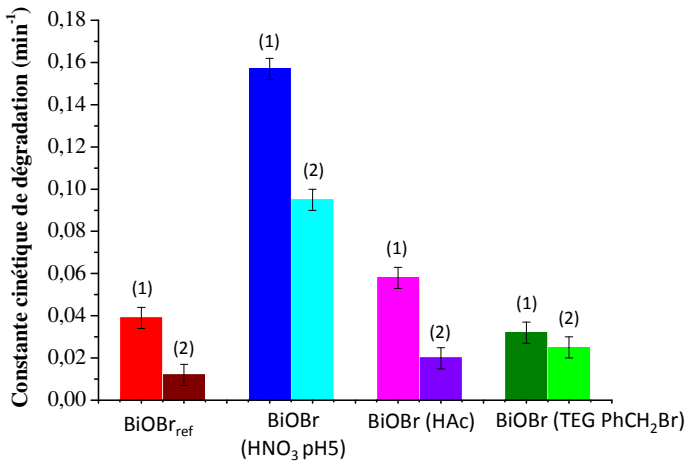


Figure 49 : Constantes cinétiques de dégradation lors des tests photocatalytiques (1) et après recyclage (2).

Ces résultats montrent une perte d'activité photocatalytique importante, la constante cinétique étant même divisée par trois pour BiOBr (HAc) lors de sa réutilisation.

Les spectres infrarouges de $BiOBr_{ref}$ entre les deux tests photocatalytiques successifs sont présentés Figure 50. Deux bandes apparaissent à 1148 et 1204 cm^{-1} sur le spectre du photocatalyseur régénéré. Ces bandes sont difficilement attribuables mais témoignent de la présence d'une impureté organique en surface.

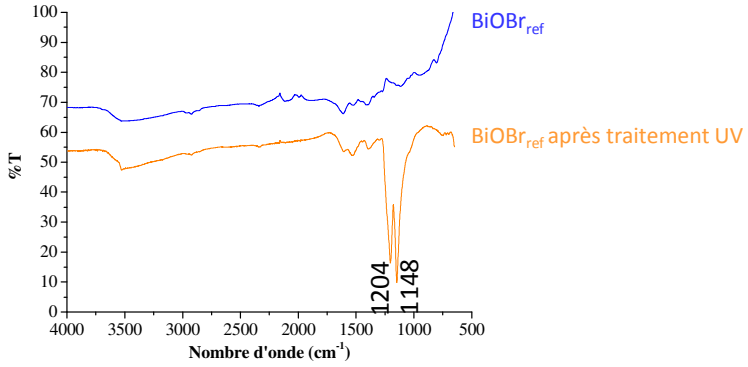


Figure 50 : Spectres infrarouges de a) la rhodamine B et b) $BiOBr_{ref}$, après lavages et traitement UV.

Le traitement de surface est donc insuffisant et la surface du photocatalyseur est durablement désactivée par le premier test photocatalytique. Une régénération de la surface par un traitement à l'ozone pourrait s'avérer plus efficace.

Les photocatalyseurs sont donc sensibles à la désactivation de leur surface pendant le test photocatalytique. Leur régénération par traitement UV ne permet pas d'éliminer les résidus organiques en surface, et leur activité photocatalytique est fortement réduite lors de leur réutilisation.

3.2.Dégradation du phénol sous irradiation bleue.

Dans le but de s'affranchir de tout phénomène de photosensibilisation, et de confirmer les performances photocatalytiques de BiOBr, la dégradation du phénol a été réalisée sous irradiation bleue. Le phénol a été

choisi car il n'absorbe pas dans le visible mais sa cinétique de dégradation est plus lente que celle de la rhodamine B.

Seuls les résultats obtenus avec BiOBr (HAc), BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) et BiOBr (HNO_3 pH5), qui sont parmi les photocatalyseurs les plus performants pour la dégradation de la rhodamine B, seront exposés ici.
Le même protocole que celui décrit au chapitre 1 est utilisé.

L'évolution de la concentration en phénol au cours du temps d'irradiation en présence des photocatalyseurs ainsi que l'évolution de la concentration du phénol sous irradiation en l'absence de photocatalyseur sont présentées Figure 51.

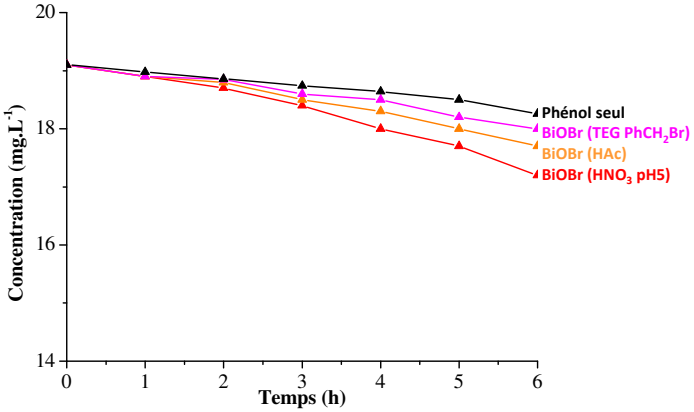


Figure 51 : Evolution au cours de l'irradiation de la concentration de phénol seul ou en présence de BiOBr (HAc) BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) et BiOBr (HNO_3 pH5) sous irradiation. L'échelle de concentration est comprise entre 14 et 20 $mg.L^{-1}$.

Le phénol ne s'adsorbe pas à la surface des photocatalyseurs. Une très faible quantité de phénol (0,84 $mg.L^{-1}$) est dégradée par photolyse pendant les 6 h d'irradiation en l'absence de photocatalyseur. L'évolution de la concentration en phénol en présence des photocatalyseurs pendant les 6 h d'irradiation est également faible mais est plus importante que celle obtenue par photolyse, ce qui confirme la dégradation photocatalytique du phénol. Cette dégradation est cependant très faible.
Des études sur la dégradation du phénol par TiO_2 ont montré que cette dernière s'effectue principalement par l'action des radicaux $HO^{\bullet}$ [104]. Ce mécanisme pourrait être similaire dans le cas de BiOBr sur lequel le phénol ne s'adsorbe pas. Les faibles performances des photocatalyseurs pourraient donc être liées à une faible production de radicaux $HO^{\bullet}$ en solution et la quantification des radicaux hydroxyles générés sous irradiation pourrait être étudiée par résonance paramagnétique électronique ou par quantification par la coumarine. De plus, dans le cas de BiOBr (HAc) et de BiOBr (TEG $PhCH_2Br$), la présence de résidus organiques de synthèse adsorbés en surface des photocatalyseurs pourrait limiter la dégradation du phénol en étant dégradés en premier. Les trous sont donc utilisés dans la dégradation de ces résidus et non dans la production de radicaux $HO^{\bullet}$. Cette hypothèse pourrait être confirmée par la détection des intermédiaires de dégradation de l'acide acétique ou du triéthylène glycol dans la solution du test photocatalytique et par spectroscopie infrarouge des surfaces en fin de test photocatalytique.

Ce test au phénol confirme l'activité photocatalytique des matériaux. Il souligne à nouveau l'importance de l'état de surface des photocatalyseurs. La réalisation du test sur un intervalle de temps plus important et la dégradation photocatalytique d'autres molécules non photosensibles sont nécessaires pour déterminer si l'adsorption des polluants est une condition indispensable à une bonne activité photocatalytique de BiOBr ou si les performances importantes observées pour la dégradation de la rhodamine B sont spécifiques à cette molécule.

3.3.Conclusion

La réduction de la taille de BiOBr conduit à l'amélioration de son activité photocatalytique pour la dégradation de la rhodamine B sous irradiation bleue. En effet, la surface spécifique des matériaux augmente, ce qui favorise l'adsorption de la rhodamine B et donc sa dégradation par transfert direct de trous. Les meilleures performances photocatalytiques pour la dégradation de la rhodamine B ont été obtenues pour BiOBr (DEG KBr), BiOBr (HAc HCit) et BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ HCit).

Deux paramètres de synthèse semblent favorables à l'amélioration des performances photocatalytiques : la réduction de la taille et l'augmentation de la cristallinité du photocatalyseur. Cependant ces deux propriétés peuvent être difficiles à concilier dans un même matériau : la cristallinité est en effet obtenue par élévation de température, mais la température favorise également la croissance des particules et donc l'augmentation de leur taille. Un procédé de synthèse conciliant ces deux contraintes serait donc à développer, et l'utilisation de moules pourrait s'avérer intéressante pour contrôler la croissance des particules. Nous avons cependant mis en évidence à travers la dégradation de la rhodamine B que la présence de molécules organiques, qui permet de diminuer efficacement la taille de BiOBr synthétisées en milieu aqueux ou polyol, peut être préjudiciable à l'activité photocatalytique car elles sont également dégradées pendant le test photocatalytique. Les voies de synthèses à explorer devraient donc limiter l'utilisation d'additifs organiques, et le développement d'une méthode de traitement de surface non destructif pour éliminer les molécules organiques adsorbées semble donc indispensable. Ces traitements pourraient par ailleurs permettre de régénérer les photocatalyseurs qui sont sensibles à la désactivation de leur surface pendant le test de dégradation de la rhodamine B. Un traitement par irradiation sous UV- C s'est en effet avéré insuffisant.

Afin de s'affranchir de l'influence de la surface spécifique, des tests à iso-surface spécifique ont été réalisés et mettent en évidence des différences intrinsèques entre les photocatalyseurs. Des expériences de TRMC ont permis de relier ces différences à des différences de dynamique de porteurs de charge. Le nombre et/ou la mobilité des porteurs de charges photogénérés sous irradiation UV ainsi que leur temps de vie varient selon le photocatalyseur. L'origine de ces différences n'a cependant pas été mise en évidence et nécessite des études supplémentaires.

5. Conclusion

La réduction de la taille des particules de BiOBr a été réalisée avec succès en milieu aqueux par alcalinisation du milieu et par ajout des additifs organiques. La synthèse dans un solvant polyol a permis d'obtenir des structures hiérarchiques 3D composées de particules de BiOBr nanométriques (10 – 40 nm). La combinaison de plusieurs additifs organiques, l'acide acétique ou le diéthylène glycol avec l'acide citrique, permet de diminuer encore plus efficacement la taille des particules. Les additifs organiques, par leur adsorption sur les particules, assurent ainsi le contrôle de la taille de BiOBr. Les groupements acide carboxylique et hydroxyles semblent être deux fonctions chimiques primordiales pour ce contrôle. Il serait alors intéressant de poursuivre cette étude en utilisant des acides polycarboxyliques ou des polyols contenant un nombre de groupements caractéristiques et une stéréochimie différents. Nous avons cependant mis en évidence que les additifs organiques utilisés restent fortement adsorbés en surface des matériaux.

Tous les composés dégradent la rhodamine B sous irradiation bleue. Deux paramètres sont apparus importants pour l'activité des photocatalyseurs. Il s'agit de la surface spécifique, et de la cristallinité. L'état de surface des photocatalyseurs, et en particulier la présence d'acide acétique ou de polyol en surface, s'est avéré déterminante pour l'activité photocatalytique. En effet, les résidus organiques en surface peuvent également être dégradés à la place du polluant pendant le test photocatalytique. Un nettoyage efficace de la surface des photocatalyseurs apparaît nécessaire pour exacerber leurs propriétés photocatalytiques et permettre leur réutilisation. Les photocatalyseurs se sont avérés en effet sensibles à une désactivation par les intermédiaires de dégradation de la rhodamine B. Les meilleures performances photocatalytiques pour la dégradation de la rhodamine B sous irradiation bleue ont été obtenues pour BiOBr (DEG KBr), BiOBr (HAc HCit) et BiOBr (DEG $PhCH_2Br$ HCit). L'activité photocatalytique des matériaux est confirmée par la dégradation du phénol sous irradiation bleue. Cependant ce test est beaucoup plus lent, et révèle que l'optimisation des matériaux réalisée sur le test de dégradation de la rhodamine B semble spécifique à chaque test photocatalytique. L'étude des propriétés photocatalytiques des matériaux pour la dégradation de molécules non photosensibles serait donc à poursuivre.

BiOBr présente de meilleures performances que Bi_2WO_6 et Pt (N_2H_4 1%) – Bi_2WO_6 pour la dégradation de la rhodamine B sous irradiation bleue. Cela pourrait être attribué à la plus grande quantité de rhodamine B adsorbée sur BiOBr. Les propriétés de surface de BiOBr semblent donc plus favorables à son adsorption. Une modélisation de l'acidité de surface d'un oxyhalogénure nécessite un ajustement des paramètres empiriques de la méthode MUSIC mais pourrait apporter un premier élément de réponse à ce sujet. La comparaison des propriétés électroniques et de la dynamique des porteurs de charge dans BiOBr et Bi_2WO_6 pourrait également expliquer ces différences.

Nous allons à présent tester Bi_2WO_6 et BiOBr et les matériaux élaborés pour l'application particulière des photocatalyseurs actifs dans le visible dans la purification de l'air intérieur.

6. Bibliographie

[1] W. Wang, F. Huang, X. Lin, J. Yang, Visible-light-responsive photocatalysts xBiOBr–(1−x)BiOI, Catal. Commun. 9 (2008) 8–12.

[2] X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 747–753.

[3] L. Chen, R. Huang, M. Xiong, Q. Yuan, J. He, J. Jia, et al., Room-temperature synthesis of flower-like BiOX (X=Cl, Br, I) hierarchical structures and their visible-light photocatalytic activity., Inorg. Chem. 52 (2013) 11118–25.

[4] Y. Yu, C. Cao, H. Liu, P. Li, F. Wei, Y. Jiang, et al., A Bi/BiOCl heterojunction photocatalyst with enhanced electron–hole separation and excellent visible light photodegrading activity, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 1677.

[5] Y. Cui, J. Briscoe, S. Dunn, Effect of Ferroelectricity on Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity of $BaTiO_3$: Influence on the Carrier Separation and Stern Layer Formation, Chem. Mater. 25 (2013).

[6] H. Zhang, L. Liu, Z. Zhou, First-principles studies on facet-dependent photocatalytic properties of bismuth oxyhalides (BiOXs), RSC Adv. 2 (2012) 9224.

[7] D. Zhang, J. Li, Q. Wang, Q. Wu, High {001} facets dominated BiOBr lamellas: facile hydrolysis preparation and selective visible-light photocatalytic activity, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 8622.

[8] D. Mao, X. Lü, Z. Jiang, J. Xie, X. Lu, W. Wei, et al., Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of square BiOBr nanoplates with highly efficient photocatalytic activity, Mater. Lett. 118 (2014) 154–157.

[9] Y. Chen, M. Wen, Q. Wu, Stepwise blossoming of BiOBr nanoplate-assembled microflowers and their visible-light photocatalytic activities, CrystEngComm. 13 (2011) 3035.

[10] L. Zhang, X.-F. Cao, X.-T. Chen, Z.-L. Xue, BiOBr hierarchical microspheres: Microwave-assisted solvothermal synthesis, strong adsorption and excellent photocatalytic properties., J. Colloid Interface Sci. 354 (2011) 630–6.

[11] W.L. Huang, Q. Zhu, Structural and electronic properties of BiOX (X=F, Cl, Br, I) considering Bi 5f states, Comput. Mater. Sci. 46 (2009) 1076–1084.

[12] L. Ye, Y. Su, X. Jin, H. Xie, C. Zhang, Recent advances in BiOX (X = Cl, Br and I) photocatalysts: synthesis, modification, facet effects and mechanisms, Environ. Sci. Nano. 1 (2014) 90.

[13] L. Zhao, X. Zhang, C. Fan, Z. Liang, P. Han, First-principles study on the structural, electronic and optical properties of BiOX (X=Cl, Br, I) crystals, Phys. B Condens. Matter. 407 (2012) 3364–3370.

[14] K. Zhang, C. Liu, F. Huang, C. Zheng, W. Wang, Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst, Appl. Catal. B Environ. 68 (2006) 125–129.

[15] H. Zhang, L. Liu, Z. Zhou, Towards better photocatalysts: first-principles studies of the alloying effects on the photocatalytic activities of bismuth oxyhalides under visible light., Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 1286–92.

[16] H. Frohlich, N.F. Mott, The Mean Free Path of Electrons in Polar Crystals, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 171 (1939) 496–504.

[17] G. Liu, C. Sun, H.G. Yang, S.C. Smith, L. Wang, G.Q.M. Lu, et al., Nanosized anatase TiO_2 single crystals for enhanced photocatalytic activity., Chem. Commun. 46 (2010) 755–7.

[18] M.C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J.A. Navío, G. Colón, Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO_2 nanoparticles, Catal. Today. 129 (2007) 50–58.

[19] A. Datta, A. Priyam, S.N. Bhattacharyya, K.K. Mukherjea, A. Saha, Temperature tunability of size in CdS nanoparticles and size dependent photocatalytic degradation of nitroaromatics., J. Colloid Interface Sci. 322 (2008) 128–35.

[20] A. Testino, I.R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Canevali, M. D'Arienzo, S. Polizzi, et al., Optimizing the photocatalytic properties of hydrothermal TiO_2 by the control of phase composition and particle morphology. a systematic approach., J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 3564–75.

[21] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, E. Pelizzetti, Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO_2 Colloidal Sols (Particle Sizes, J. Phys. Chem. 99 (1995) 16655–16661.

[22] C.-C. Wang, Z. Zhang, J.Y. Ying, Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania, Nanostructured Mater. 9 (1997) 583–586.

[23] H. Dinegar, V. Lamer, Theory, Production and Mechanism of Monodispersed Hydrosols, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4847–4854.

[24] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres electrochimiques, Villars Ed, Paris, 1963.

[25] J. Xiong, Q. Dong, T. Wang, Z. Jiao, G. Lu, Y. Bi, Direct conversion of Bi nanospheres into 3D flower-like BiOBr nanoarchitectures with enhanced photocatalytic properties, RSC Adv. 4 (2014) 583.

[26] Z. Deng, D. Chen, B. Peng, F. Tang, From Bulk Metal Bi to Two-Dimensional Well-Crystallized BiOX (X = Cl, Br) Micro- and Nanostructures: Synthesis and Characterization, Cryst. Growth Des. 8 (2008) 2995–3003.

[27] X. Chang, J. Huang, C. Cheng, Q. Sui, W. Sha, G. Ji, et al., BiOX (X=Cl, Br, I) photocatalysts prepared using NaBiO3 as the Bi source: Characterization and catalytic performance, Catal. Commun. 11 (2010) 460–464.

[28] H. Tian, Y. Fan, Y. Zhao, L. Liu, Elimination of ibuprofen and its relative photo-induced toxicity by mesoporous BiOBr under simulated solar light irradiation, RSC Adv. 4 (2014) 13061.

[29] H. Tian, J. Li, M. Ge, Y. Zhao, L. Liu, Removal of bisphenol A by mesoporous BiOBr under simulated solar light irradiation, Catal. Sci. Technol. 2 (2012) 2351.

[30] W. Ling-Li, M. Wan-Hong, W. Shu-Lian, Z. Yu, J. Man-Ke, L. Rui-Ping, et al., The Contrastive Research in the Photocatalytic Activity of BiOBr Synthesized by Different Reactants, J. Nanomater. 2012 (2012) 1–9.

[31] S. Wang, W. Ma, Y. Fang, M. Jia, Y. Huang, Bismuth oxybromide promoted detoxification of cylindrospermopsin under UV and visible light illumination, Appl. Catal. B Environ. 150-151 (2014) 380–388.

[32] X. Xiao, C. Liu, R. Hu, X. Zuo, J. Nan, L. Li, et al., Oxygen-rich bismuth oxyhalides: generalized one-pot synthesis, band structures and visible-light photocatalytic properties, J. Mater. Chem. 22 (2012) 22840.

[33] Y. Zhiyong, D. Bahnemann, R. Dillert, S. Lin, L. Liqin, Photocatalytic degradation of azo dyes by BiOX (X=Cl, Br), J. Mol. Catal. A Chem. 365 (2012) 1–7.

[34] Y. Wang, Z. Shi, C. Fan, X. Wang, X. Hao, Y. Chi, Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of BiOBr catalyst, J. Solid State Chem. 199 (2013) 224–229.

[35] C. Baes, The Hydrolysis of Cations, Wiley Ed, New-York, 1924.

[36] S. Ahrland, I. Grenthe, The Stability of Metal Halide Complexes in Aqueous Solution III. The Chloride, Bromide and Iodide Complexes of Bismuth, Acta Chem. Scand. 11 (1957) 1111–1130.

[37] J.-P. Jolivet, De la solution à l'oxyde, CNRS Ed., Paris, 1994.

[38] W. Lin, X. Wang, Y. Wang, J. Zhang, Z. Lin, B. Zhang, et al., Synthesis and Facet-Dependent Photocatalytic Activity of BiOBr Single-Crystalline Nanosheets (Accepted Manuscript), Chem. Commun. (2014) DOI: 10.1039/C3CC41498A.

[39] W. Zhang, Q. Zhang, F. Dong, Visible-Light Photocatalytic Removal of NO in Air over BiOX (X = Cl, Br, I) Single-Crystal Nanoplates Prepared at Room Temperature, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 6740–6746.

[40] X. Wang, J. Yang, Y. Chen, Y. Zhang, Y. Tang, EDTA-modified hydrothermal synthesis of a novel four-leaf clover-shape BiOBr microstructure, Mater. Lett. 116 (2014) 171–174.

[41] X. Shi, X. Chen, X. Chen, S. Zhou, S. Lou, Y. Wang, et al., PVP assisted hydrothermal synthesis of BiOBr hierarchical nanostructures and high photocatalytic capacity, Chem. Eng. J. 222 (2013) 120–127.

[42] G. Li, F. Qin, R. Wang, S. Xiao, H. Sun, R. Chen, BiOX (X=Cl, Br, I) nanostructures: mannitol-mediated microwave synthesis, visible light photocatalytic performance, and Cr(VI) removal capacity., J. Colloid Interface Sci. 409 (2013) 43–51.

[43] G. Li, F. Qin, H. Yang, Z. Lu, H. Sun, R. Chen, Facile Microwave Synthesis of 3D Flowerlike BiOBr Nanostructures and Their Excellent CrVI Removal Capacity, Eur. J. Inorg. Chem. 2012 (2012) 2508–2513.

[44] J. Zhang, F. Shi, J. Lin, D. Chen, J. Gao, Z. Huang, et al., Self-Assembled 3-D Architectures of BiOBr as a Visible Light-Driven Photocatalyst, Chem. Mater. 20 (2008) 2937–2941.

[45] Y. Feng, L. Li, J. Li, J. Wang, L. Liu, Synthesis of mesoporous BiOBr 3D microspheres and their photodecomposition for toluene., J. Hazard. Mater. 192 (2011) 538–44.

[46] P. Xiao, L. Zhu, Y. Zhu, Y. Qian, Selective hydrothermal synthesis of BiOBr microflowers and Bi2O3 shuttles with concave surfaces, J. Solid State Chem. 184 (2011) 1459–1464.

[47] H. Cheng, B. Huang, Z. Wang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, One-pot miniemulsion-mediated route to BiOBr hollow microspheres with highly efficient photocatalytic activity., Chem. A Eur. J. 17 (2011) 8039–43.

[48] D. Zhang, M. Wen, B. Jiang, G. Li, J.C. Yu, Ionothermal synthesis of hierarchical BiOBr microspheres for water treatment., J. Hazard. Mater. 211-212 (2012) 104–11.

[49] L. Li, L. Ai, C. Zhang, J. Jiang, Hierarchical {001}-faceted BiOBr microspheres as a novel biomimetic catalyst: dark catalysis towards colorimetric biosensing and pollutant degradation., Nanoscale. 6 (2014) 4627–34.

[50] J. Xu, W. Meng, Y. Zhang, L. Li, C. Guo, Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by mesoporous BiOBr: Efficacy, products and pathway, Appl. Catal. B Environ. 107 (2011) 355–362.

[51] Y. Huo, J. Zhang, M. Miao, Y. Jin, Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances, Appl. Catal. B Environ. 111-112 (2012) 334–341.

[52] Z. Liu, B. Wu, D. Xiang, Y. Zhu, Effect of solvents on morphology and photocatalytic activity of BiOBr synthesized by solvothermal method, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 3753–3757.

[53] X. Wang, W. Liu, J. Tian, Z. Zhao, P. Hao, X. Kang, et al., Cr(VI), Pb(II), Cd(II) adsorption properties of nanostructured BiOBr microspheres and their application in a continuous filtering removal device for heavy metal ions, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 2599.

[54] J. Henle, P. Simon, A. Frenzel, S. Scholz, S. Kaskel, Nanosized BiOX (X = Cl, Br, I) Particles Synthesized in Reverse Microemulsions, Chem. Mater. 19 (2007) 366–373.

[55] Y.-C. Wu, Y.-C. Chaing, C.-Y. Huang, S.-F. Wang, H.-Y. Yang, Morphology-controllable Bi_2O_3 crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance, Dye. Pigment. 98 (2013) 25–30.

[56] J. Jolivet, C. Froidefond , A. Pottier , C. Chanéac , S. Cassaignon, E. Tronc , P. Euzen, Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium . A semi-quantitative modelling, J. Mater. Chem. 14 (2004) 3281–3288.

[57] J. Jiang, K. Zhao, X. Xiao, L. Zhang, Synthesis and facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets., J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 4473–6.

[58] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam, Phase-pure TiO2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile., Nanotechnology. 19 (2008) 145605.

[59] R. Kummert, W. Stumm, the surface complexation of Organic Acids in Hydrous g-Al_2O_3, J. Colloid Interface Sci. 75 (1980) 373 – 385.

[60] R. Kummert, W. Stumm, The Surface Complexation of Organic Acids on Hydrous Al_2O_3, 75 (1980) 373–385.

[61] L. Ojamäe, C. Aulin, H. Pedersen, P.-O. Käll, IR and quantum-chemical studies of carboxylic acid and glycine adsorption on rutile TiO_2 nanoparticles., J. Colloid Interface Sci. 296 (2006) 71–8.

[62] G.B. Deacon, F. Huber, L. Ii, Diagnosis of the Nature of Carboxylate Coordination from the Direction of Shifts of Carbon-Oxygen Stretching Frequencies, Inorganica Chim. Acta. 104 (1985) 41–45.

[63] Y. Wang, X. Jiang, Y. Xia, A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO_2 nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions., J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 16176–7.

[64] I.A. Shkrob, M.C. Sauer, D. Gosztola, Efficient , Rapid Photooxidation of Chemisorbed Polyhydroxyl Alcohols and Carbohydrates by TiO_2 Nanoparticles in an Aqueous Solution, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 12512–12517.

[65] C. Goia, E. Matijević, D. V. Goia, Preparation of Colloidal Bismuth Particles in Polyols, J. Mater. Res. 20 (2005) 1507–1514.

[66] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet, Synthesis of Inorganic Compounds (Metal , Oxide and Hydroxide) in Polyol Medium : A Versatile Route Related to the Sol-Gel Process, J. Sol-Gel Sci. Technol. 26 (2003) 261–265.

[67] C. Feldmann, Polyol mediated synthesis of oxide particle suspensions and their application, Scr. Mater. 44 (2001) 2193–2196.

[68] I.R. Collins, S.E. Taylor, Non-aqueous thermal decomposition route to colloidal inorganic oxides, J. Mater. Chem. 2 (1992) 1277.

[69] C. Feldmann, Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials, Adv. Funct. Mater. (2003) 101–107.

[70] T. Rhadfi, J.-Y. Piquemal, L. Sicard, F. Herbst, E. Briot, M. Benedetti, et al., Polyol-made Mn3O4 nanocrystals as efficient Fenton-like catalysts, Appl. Catal. A, Gen. 386 (2010) 132–139.

[71] D. Knetsch, W.L. Groeneveld, Alcohols as Ligands . III . Complexes of Ethylene Glycol with some Divalent Metal Halides, Inorg. Chim. Acta. 247 (1972) 81–87.

[72] C. Feldmann, Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials, Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 101–107.

[73] C. Feldmann, H.-O. Jungk, Polyol-Mediated Preparation of Nanoscale Oxide Particles, Angew. Chemie Int. Ed. 40 (2001) 359–362.

[74] N. Uekawa, M. Suzuki, T. Ohmiya, F. Mori, Y.J. Wu, K. Kakegawa, Synthesis of rutile and anatase TiO 2 nanoparticles from Ti-peroxy compound aqueous solution with polyols, J. Mater. Res. 18 (2003) 797–803.

[75] T. Yamamoto, Y. Wada, H. Yin, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida, Microwave-Driven Polyol Method for Preparation of TiO_2 Nanocrystallites, Nano Lett. 31 (2002) 964–965.

[76] G. Diao, F. Chau, J.-Y. Piquemal, E. Briot, S. Ammar, M. Sicard, et al., Polyol-mediated syntheses of crystalline nanosized manganese oxides, J. Nanoparticle Res. 16 (2014) 2428.

[77] T. Yamamoto, Y. Wada, H. Yin, T. Sakata, H. Mori, Microwave-Driven Polyol Method for Preparation of TiO 2 Nanocrystallites, Chem. Lett. (2002) 964–965.

[78] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet, Synthesis of Inorganic Compounds (Metal , Oxide and Hydroxide) in Polyol Medium : A Versatile Route Related to the Sol-Gel Process, J. Sol-Gel Sci. Technol. 26 (2003) 261–265.

[79] F. Fievet, J.P. Lagier, B. Blin, Homogeneous an heterogeneous nucleations in the polyol process for preparation of micron and submicron size metal particles, Solid State Ionics. 33 (1989) 198–205.

[80] D. Jezequel, J. Guenot, N. Jouini, F. Fievet, Submicrometer zinc oxide particles : Elaboration in polyol medium and morphological characteristics, J. Mater. Res. 10 (1995) 77–83.

[81] Z. Ai, W. Ho, S. Lee, L. Zhang, Efficient photocatalytic removal of NO in indoor air with hierarchical bismuth oxybromide nanoplate microspheres under visible light., Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 4143–50.

[82] X. Qin, H. Cheng, W. Wang, B. Huang, X. Zhang, Y. Dai, Three dimensional BiOX (X=Cl, Br and I) hierarchical architectures: facile ionic liquid-assisted solvothermal synthesis and photocatalysis towards organic dye degradation, Mater. Lett. 100 (2013) 285–288.

[83] I.A. Shkrob, M.C. Sauer, D. Gosztola, Efficient , Rapid Photooxidation of Chemisorbed Polyhydroxyl Alcohols and Carbohydrates by TiO_2 Nanoparticles in an Aqueous Solution, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 12512–12517.

[84] T. Tachikawa, Y. Takai, S. Tojo, M. Fujitsuka, H. Irie, K. Hashimoto, et al., Visible Light-Induced Degradation of Ethylene Glycol on Nitrogen-Doped TiO_2 Powders, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 13158–13165.

[85] N. Uekawa, M. Suzuki, T. Ohmiya, F. Mori, Y.J. Wu, K. Kakegawa, Synthesis of rutile and anatase TiO_2 nanoparticles from Ti-peroxy compound aqueous solution with polyols, J. Mater. Res. 18 (2003) 797–803.

[86] D.J. Cooke, D. Eder, J.A. Elliott, Role of Benzyl Alcohol in Controlling the Growth of TiO_2 on Carbon Nanotubes, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 2462–2470.

[87] W. Cai, J. Wan, Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols., J. Colloid Interface Sci. 305 (2007) 366–70.

[88] S. Higashimoto, N. Kitao, N. Yoshida, T. Sakura, M. Azuma, H. Ohue, et al., Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives into corresponding aldehydes by molecular oxygen on titanium dioxide under visible light irradiation, J. Catal. 266 (2009) 279–285.

[89] J.M. Szarko, A. Neubauer, A. Bartelt, L. Socaciu-siebert, F. Birkner, K. Schwarzburg, et al., The Ultrafast Temporal and Spectral Characterization of Electron Injection from Perylene Derivatives into ZnO and TiO_2 Colloidal Films, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 10542–10552.

[90] H. Li, Z. Bian, J. Zhu, D. Zhang, G. Li, Y. Huo, et al., Mesoporous titania spheres with tunable chamber stucture and enhanced photocatalytic activity., J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 8406–7.

[91] C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, S.J. Halstead, D.P. Michael, B.S.J. Halstead, Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating, Chem. Soc. Rev. 27 (1998) 213–223.

[92] I. Bilecka, M. Niederberger, Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis, Nanoscale. 2 (2010) 1358.

[93] K. Zhang, J. Liang, S. Wang, J. Liu, K. Ren, X. Zheng, et al., BiOCl Sub-Microcrystals Induced by Citric Acid and Their High Photocatalytic Activities, Cryst. Growth Des. 12 (2012) 793–803.

[94] I.A. Mudunkotuwa, V.H. Grassian, Citric acid adsorption on TiO_2 nanoparticles in aqueous suspensions at acidic and circumneutral pH: surface coverage, surface speciation, and its impact on nanoparticle-nanoparticle interactions., J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 14986–94.

[95] J.A. Parkinson, H. Sun, P.J. Sadler, New approach to the solution chemistry of bismuth citrate antiulcer complexes, Chem. Commun. (1998) 881–882.

[96] F. Chen, J. Zhao, H. Hidaka, Highly selective deethylation of rhodamine B : Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO_2 / SiO_2 composite photocatalyst, Int. J. Photoenergy. 05 (2003) 209–217.

[97] Q. Wang, C. Chen, D. Zhao, W. Ma, J. Zhao, Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO_2 and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation., Langmuir. 24 (2008) 7338–45.

[98] M. Kunst, Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO_2 powders studied by microwave absorption, J. Mater. Sci. 38 (2003) 2429–2437.

[99] M.A. Ahmad, B. Prelot, F. Dufour, O. Durupthy, A. Raza, J.M. Douillard, et al., Influence of Morphology and Crystallinity on Surface Reactivity of Nanosized Anatase TiO_2 Studied by Adsorption Techniques . 2 . Solid − Liquid Interface, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 4459–4469.

[100] E. Malmstriim, A. Hult, Kinetics of Formation of Hyperbranched Plyesters Based on 2,2-Bis(ethylol)propionic Acid, Macromolecules. 29 (1996) 1222–1228.

[101] E.G.L. Oliveira, J.J. Rodrigues, H.P. de Oliveira, Influence of surfactant on the fast photodegradation of rhodamine B induced by TiO_2 dispersions in aqueous solution, Chem. Eng. J. 172 (2011) 96–101.

[102] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications., Top. Catal. 34 (2005) 49–65.

[103] T. Tachikawa, Y. Takai, S. Tojo, M. Fujitsuka, H. Irie, K. Hashimoto, et al., Visible light-induced degradation of ethylene glycol on nitrogen-doped TiO_2 powders., J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 13158–65.

[104] A. Sobczyński, Ł. Duczmal, W. Zmudziński, Phenol destruction by photocatalysis on TiO_2: an attempt to solve the reaction mechanism, J. Mol. Catal. A Chem. 213 (2004) 225–230.

CHAPITRE 3

Dégradation de composés organiques volatils par Bi_2WO_6 et BiOBr

Table des matières

1. Introduction 142
2. Dispositif expérimental 144
3. Dégradation d'un mélange commercial de COV 147
3.1. Introduction 147
3.2. Résultats de la dégradation du mélange de COV 148
3.2.1. Adsorption des COV à la surface des photocatalyseurs 148
3.2.2. Dégradation des COV sous irradiation UV 149
3.3.3. Conclusion 152
4. Dégradation de l'isopropanol 153
4.1. Introduction 153
4.2. Dégradation de l'isopropanol sous lumière UV 153
4.2.1. Dégradation de l'isopropanol sous irradiation UV 153
4.2.2. Dégradation de l'isopropanol par Pt (1% N_2H_4) – Bi_2WO_6 et BiOBr (HAc HCit) sous UV. 156
4.2.3. Conclusion 157
4.3. Dégradation de l'isopropanol sous lumière bleue 158
4.4. Conclusion 159
5. Conclusion 160
6. Bibliographie 161

1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, Bi_2WO_6 et BiOBr présentent une activité photocatalytique significative en phase aqueuse pour la dégradation de la rhodamine B sous irradiation bleue. Cette activité photocatalytique dans une partie du spectre visible en fait donc des candidats prometteurs pour la photocatalyse en intérieur. Les applications de la photocatalyse sont alors centrés sur les revêtements autonettoyants (vitrage, peintures) et la purification de l'air. Les revêtements autonettoyants nécessitent des photocatalyseurs actifs dans le visible car très peu d'UV sont présents en intérieur. En ce qui concerne la purification de l'air, deux modes de fonctionnement existent : le premier mode peut être qualifié de « passif » et son action est semblable aux revêtements autonettoyants. Il permet de dégrader les polluants à proximité du photocatalyseur et a par exemple été utilisé dans une entreprise agroalimentaire pour détruire des composés malodorants [1]. Là encore, des photocatalyseurs actifs sous lumière visible sont nécessaires. Le deuxième mode, dit « dynamique », fait appel à des systèmes constitués d'un réacteur dans lequel un flux de gaz chargé en polluants vient lécher le photocatalyseur. Une lampe UV intégrée au système assure l'activation de ce dernier [2]. Pour ce type de purificateurs, l'utilisation de photocatalyseurs actifs sous irradiation visible permettrait de remplacer les lampes UV par des DELs émettant dans le visible, qui ont un coût de fabrication inférieur. C'est la potentialité de Bi_2WO_6 et de BiOBr pour la purification de l'air, tant en mode passif que dynamique, que nous avons étudiée en réalisant des tests de dégradation photocatalytique de composés organiques volatiles (COV) responsables de la pollution de l'air intérieur.

Très peu de tests photocatalytiques en phase gazeuse ont été réalisés avec Bi_2WO_6 et BiOBr. Ainsi, seuls l'acétaldéhyde [3–6] et le monoxyde d'azote [7,8] ont été pris comme molécules cibles pour tester l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6. Le monoxyde d'azote [9,10] ainsi que le toluène [11] ont été dégradés par BiOBr. Les sous-produits issus de la dégradation du monoxyde d'azote et du toluène ont également été étudiés. Tous ces tests ont été réalisés sous irradiation visible ou solaire. Ils sont de deux types, selon que le système est ouvert (réacteur dynamique) ou fermé (réacteur statique). En réacteur dynamique, le suivi de la dégradation se fait par l'analyse de l'air sortant du réacteur. En réacteur statique, la dégradation est suivie par analyse à intervalles de temps régulier d'une petite quantité d'air prélevée dans le réacteur. Les tests réalisés avec le monoxyde d'azote l'ont été dans des conditions proches des conditions réelles [12], avec des concentrations en polluant de 400 ou 600 ppb et en présence d'une humidité relative déterminée par l'air ambiant ou par le passage dans une chambre d'humidification qui charge le gaz en eau à 70 – 80 %. Les autres tests pour la dégradation de l'acétaldéhyde et le toluène ont été effectués à des concentrations beaucoup plus élevées, supérieures à la centaine de ppm.

Malgré les résultats encourageants obtenus avec les oxydes de bismuth pour la dégradation de COV présents dans l'air intérieur, aucune étude n'a été réalisée sur un ensemble de COV caractéristiques de la pollution intérieure.

Notre étude s'est donc d'abord attachée à déterminer les performances photocatalytiques de Bi_2WO_6 et de BiOBr dans la dégradation d'un mélange commercial de COV modèles. Leurs performances ont été comparées à TiO_2 – P25 qui a déjà fait l'objet de nombreuses études. Nous avons donc travaillé dans le domaine d'activité de ce dernier, sous irradiation UV. Puis nous nous sommes penchés sur la dégradation d'un seul COV, l'isopropanol, et les performances des différents matériaux ont été comparées sous irradiation UV puis sous irradiation bleue (λ_{max} = 445 nm) pour confirmer le potentiel de ces matériaux pour la purification de l'air intérieur. Nous nous sommes en particulier intéressés à l'avancement de cette réaction de dégradation.

Cette étude a été réalisée au département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai en collaboration avec Dr. F. Thévenet.

Nous présenterons dans un premier temps le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour réaliser ces tests photocatalytiques avant de donner les résultats obtenus pour les dégradations du mélange de COV puis de l'isopropanol.

2. Dispositif expérimental

Les tests photocatalytiques ont été réalisés en réacteur dynamique. Le schéma du dispositif expérimental est présenté Figure 1.

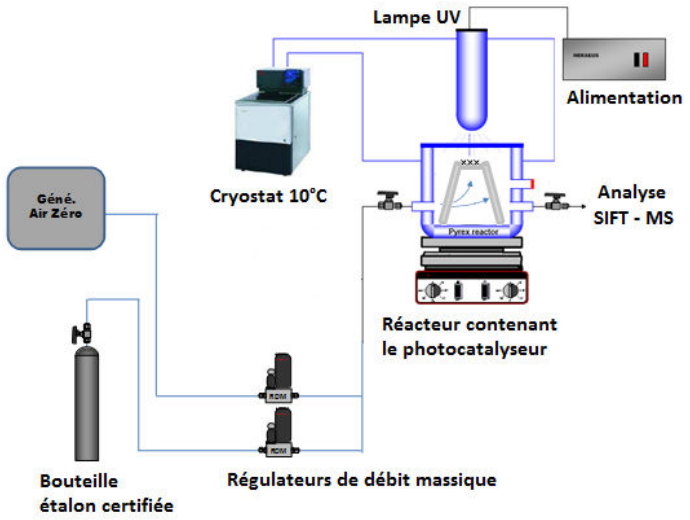


Figure 1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les tests photocatalytiques en phase gazeuse.

Il comporte trois éléments principaux : le système de génération de l'effluent chargé en COV modèles, le réacteur photocatalytique et le dispositif analytique.

L'effluent gazeux est obtenu par dilution du gaz initial issu de bouteilles étalons certifiées PraxAir. Cette dilution est effectuée par de l'air zéro, un air séché, filtré, déshuilé et purifié des COV présents dans l'air ambiant par catalyse thermique. Les concentrations avant et après dilution pour chaque effluent gazeux considéré sont résumées dans le Tableau 1.

Effluent gazeux	Concentration avant dilution	Concentration après dilution
Mélange de 6 COV	100 ± 0,2 ppm	4,5 ± 0,5 ppm
Isopropanol	500 ± 0,2 ppm	9,5 ± 0,5 ppm

Tableau 1 : Concentrations des effluents gazeux avant et après dilution par de l'air zéro.

Le paramètre humidité n'a pas été considéré dans notre étude et l'effluent est sec. L'humidité peut en effet modifier les cinétiques de dégradation en accélérant la dégradation des COV par la génération accrue de radicaux hydroxyles $HO^{\bullet}$ et en introduisant une compétition d'adsorption entre l'eau et le COV à la surface du photocatalyseur [13,14].

Le débit est maintenu constant dans le réacteur pour toutes les expériences, à 200 $mL.min^{-1}$, ce qui assure un temps de séjour des gaz dans le réacteur de 3 min. Le réacteur est thermostaté à 10 °C à l'aide d'un cryostat Huber. Cette température a été choisie en dessous de la température ambiante afin de s'affranchir des variations de températures liées à la lampe et au milieu extérieur sans présenter d'influence sur l'activité photocatalytique [15]. Une agitation magnétique assure la diffusion du flux de gaz dans le réacteur. Le

photocatalyseur est dispersé sur de la laine de quartz supportée par un trépied et placée en-dessous de la sortie du réacteur. L'irradiation UV est assurée par une lampe UV présentant un maximum d'émission à 360 nm. L'irradiance UV est de 2,672 $mW.cm^{-2}$ au niveau du photocatalyseur. L'irradiation bleue (λ = 445 nm) est fournie par les DEL bleues utilisées pour les tests photocatalytiques en phase aqueuse.

Le suivi des concentrations en COV est assuré par SIFT- MS (« *Selected Ion Flow Tube – Mass Spectrometer* »). Cette technique se fonde sur l'ionisation des COV par des précurseurs ioniques (H_3O^+, NO^+ ou O_2^+) et leur détection par spectrométrie de masse. Les ions détectés pour chaque COV sont décrits dans l'annexe 8. Les temps de détection sont de l'ordre de la milliseconde ce qui permet un suivi en temps réel de la concentration des molécules à des intervalles de temps de 0,04 min. La limite de détection du SIFT-MS est de 20 ppb pour les COV considérés dans cette étude.

Le traitement des données permet d'obtenir l'évolution de la concentration en COV en sortie du réacteur en fonction du temps. Le profil type est donné Figure 2. Il a été obtenu pour la dégradation de l'isopropanol par TiO_2 sous irradiation UV.

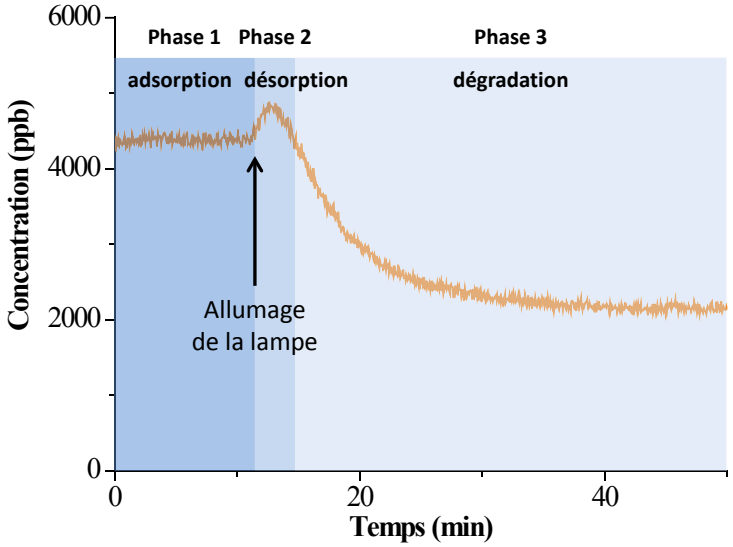


Figure 2 : Evolution de la concentration de l'isopropanol en fonction du temps lors de son traitement par TiO_2-P25 sous irradiation UV

Trois phases sont identifiées sur la courbe. La première aux temps courts (0 – 12 min) correspond à l'équilibre d'adsorption de l'isopropanol dans le noir (phase 1). A la fin de cette phase, la concentration en sortie du réacteur est alors égale à la concentration d'entrée. Le système est considéré en équilibre d'adsorption. Lors de l'allumage de la lampe, une désorption du polluant de la surface du photocatalyseur a lieu, qui se traduit par une augmentation de concentration du polluant dans le réacteur (phase 2). Cette désorption est liée à une hausse de température de + 3°C au moment de l'allumage de la lampe, juste avant que la température ne se stabilise. La concentration en polluant atteint ensuite une valeur stable associée au régime permanent de dégradation (phase 3). La différence entre la concentration initiale et la concentration finale permet de

déterminer le taux de conversion du COV ($\text{taux de conversion} = \frac{C_i - C_f}{C_i}$). Les détails des calculs sont donnés en annexe 9.

Les tests photocatalytiques ont été réalisés selon le protocole expérimental suivant :

Le réacteur contenant le photocatalyseur est balayé par l'air zéro puis par le gaz d'étude dans l'obscurité pendant 12 h. Les gaz en sortie du réacteur sont analysés par le SIFT – MS pendant 2 heures au moment de l'introduction du gaz d'étude. La lampe est ensuite allumée et les gaz de sortie sont analysés pendant 4 heures.

La phase dans le noir permet d'atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption sur les parois du réacteur et à la surface du photocatalyseur. Elle permet également de détecter la présence d'une activité catalytique des photocatalyseurs. Les tests sont réalisés à iso-surface spécifique à 2,25 m² afin de s'affranchir du paramètre de surface spécifique dans ces travaux exploratoires, paramètre qui s'est montré primordial pour les tests en solution aqueuse en présence de BiOBr (chapitre 2). Nous nous sommes ainsi attachés à la réactivité de surface des matériaux et donc à leurs propriétés photocatalytiques intrinsèques. TiO_2 – P25 commercial, dont l'activité photocatalytique vis-à-vis des COV a déjà été mise en évidence dans de nombreuses études, est utilisé comme référence.

Les photocatalyseurs étudiés sont représentatifs de chaque famille de matériaux. Il s'agit de Bi_2WO_6 synthétisé au chapitre 1, et BiOBr (HAc) et BiOBr ($PhCH_2Br$ TEG), obtenus selon les deux voies de synthèse explorées au chapitre 2. De plus, Pt (1% N_2H_4) – Bi_2WO_6 et BiOBr (HAc HCit), qui présentent les meilleures performances en solution aqueuse pour la dégradation de la rhodamine B (chapitres 1 et 2), ont également été testés pour la dégradation de l'isopropanol.

3. Dégradation d'un mélange commercial de COV

3.1. Introduction

Différentes classes chimiques de COV ont été étudiées grâce à un mélange commercial de 6 COV répertoriés comme étant des polluants de l'air intérieur [16,17]: l'acétaldéhyde, la butanone, l'isopropanol, l'hexanal, l'heptane, et le toluène. Les sources d'émission de ces polluants ainsi que leurs produits de dégradation par photocatalyse sont présentés dans le Tableau 2.

COV	Sources de pollution	Principaux produits de dégradation	Réf.
Acétaldéhyde	Parfums, fumée de cigarette, matières plastiques, colorants, photocopieurs	Formaldéhyde, acide acétique, acide formique	[18]
Isopropanol	Encres, peintures, vernis	Formaldéhyde**, acétaldéhyde**, acide formique, acide acétique, acétone	[19]
Butanone	solvant	Formaldéhyde, **acétaldéhyde, hexanal**, méthanol, formiate de méthyle, acétone	[20]
Hexanal	Livres et magazines neufs, peintures, produits de traitement du bois, adhésifs	Formaldéhyde, acide hexanoïque	[21]
Heptane	Colles, caoutchouc, matières plastiques	Formaldéhyde, propanal, 3-heptanone, 4-heptanone, 3-heptène	[22]
Toluène	Produits de nettoyage et d'entretien, encres, tapis, carburants automobiles	Formaldéhyde, benzaldéhyde, méthanol, éthanol, acide formique, acide acétique, acétone, propylène, butadiène	[14]

Tableau 2 : Tableau présentant les principales sources d'émission et les principaux produits de dégradation photocatalytique des COV composant le mélange étudié.

L'heptane ne sera cependant pas considéré dans la suite de l'étude car son signal est trop faible pour être détecté par SIFT – MS. Les valeurs des concentrations en acétaldéhyde et en hexanal mesurées en sortie du réacteur – et donc les taux de conversion déterminés – doivent par ailleurs être discutées avec précaution car ces molécules sont également les produits de dégradation de l'isopropanol et de la butanone (Tableau 2).

3.2.Résultats de la dégradation du mélange de COV

3.2.1. Adsorption des COV à la surface des photocatalyseurs

Le suivi des concentrations en COV au début de la phase d'adsorption montre que la concentration en COV se stabilise à sa valeur d'entrée très rapidement pour TiO_2 – P25 et plus lentement pour Bi_2WO_6 ou BiOBr (Figure 3).

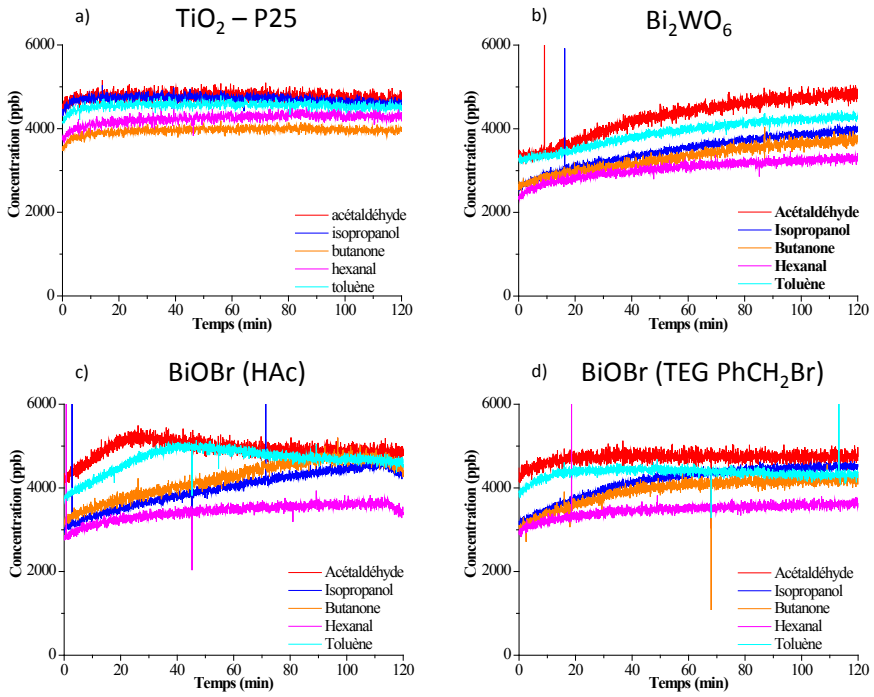


Figure 3 : Phase d'adsorption de a) TiO_2 – P25 ; b) Bi_2WO_6, c) BiOBr (HAc) et d) BiOBr (TEG $PhCH_2Br$)

Dans le cas de TiO_2 – P25, les COV s'accumulent donc peu en surface ce qui peut être relié à une faible adsorption. Les COV s'adsorbent en revanche beaucoup plus sur Bi_2WO_6 et BiOBr. Une différence de chimie de surface entre les photocatalyseurs pourrait expliquer ces différences.

Pour Bi_2WO_6 et BiOBr, de fortes différences d'adsorption sont également observées parmi les COV. L'hexanal est ainsi le COV le plus long à atteindre la concentration d'entrée, ce qui traduit une plus forte adsorption de ce COV à la surface de Bi_2WO_6 et BiOBr. L'isopropanol et la butanone présentent une bonne affinité pour la surface, mais inférieure à l'hexanal. L'affinité de l'acétaldéhyde et du toluène est en revanche faible et ces COV atteignent rapidement leur concentration d'entrée. La faible adsorption de l'acétaldéhyde pourrait résulter d'une compétition d'adsorption avec l'hexanal qui présente la même fonction chimique. La détermination des énergies d'adsorption des COV sur les photocatalyseurs par spectroscopie d'adsorption thermique par exemple pourrait permettre d'expliquer ces différences observées entre les COV.

3.2.2. Dégradation des COV sous irradiation UV

Les taux de conversion des différents COV par TiO_2 – P25, Bi_2WO_6, BiOBr (HAc) et BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) sont présentés Figure 4.

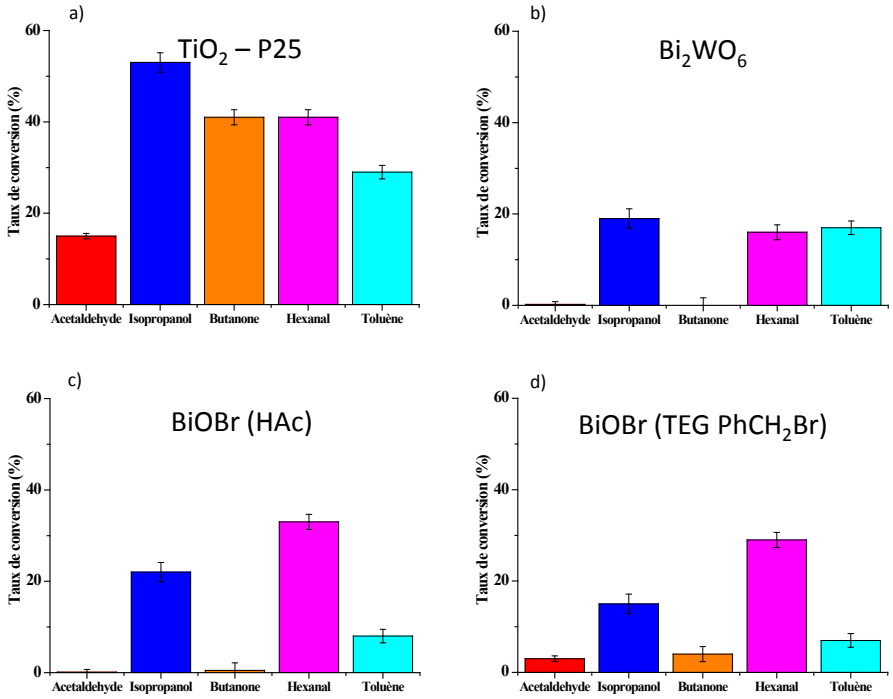


Figure 4 : Taux de conversion des 5 COV étudiés par a) TiO_2-P25 ; b) Bi_2WO_6 ; c) BiOBr (HAc) et d) BiOBr (TEG $PhCH_2Br$).

Comme en phase aqueuse, tous les photocatalyseurs sont actifs et dégradent les COV sous irradiation UV. Cette dégradation n'est pas observée dans le noir, ce qui indique qu'elle a bien une origine photocatalytique. TiO_2 – P25 présente le plus fort taux de dégradation des 5 COV considérés. Les taux de dégradation des oxydes mixtes de bismuth sont en effet beaucoup plus faibles et nettement variables d'un COV à l'autre. BiOBr (HAc) et BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) présentent des performances semblables, ce qui laisse supposer que la morphologie des particules – en plaquettes ou en microfleurs – a peu d'influence sur leur activité photocatalytique. Bi_2WO_6 présente un taux de dégradation légèrement inférieur à BiOBr pour l'ensemble des COV considérés.

De fortes disparités de dégradation sont observées au sein des COV. L'acétaldéhyde est le COV le moins dégradé par tous les photocatalyseurs, mais, comme nous l'avons remarqué avant, son taux de dégradation est probablement sous-estimé. En effet l'acétaldéhyde est potentiellement produit lors de la dégradation de la butanone mais surtout de l'isopropanol. L'isopropanol et l'hexanal présentent pour tous les photocatalyseurs les taux de conversion les plus importants. L'isopropanol est en particulier le composé présentant le taux de conversion le plus élevé sur TiO_2 – P25 et Bi_2WO_6. Dans le cas des oxybromures de bismuth, c'est l'hexanal qui présente le taux de conversion le plus important. La butanone quant à elle n'est quasiment pas dégradée par Bi_2WO_6 et BiOBr (HAc) et présente un très faible taux de conversion par BiOBr (TEG $PhCH_2Br$).

Le toluène est également peu dégradé par les oxybromures de bismuth, mais présente un taux de conversion proche de celui de l'hexanal dans le cas de Bi_2WO_6.

BiOBr et Bi_2WO_6 présentent une plus grande variabilité de leur activité en fonction des COV considérés. Ces différences de conversion des COV peuvent être attribuées à leurs différences d'adsorption sur les photocatalyseurs observées dans le paragraphe précédent. Comme en phase aqueuse, l'adsorption est, en effet, cruciale pour la dégradation des polluants en phase gazeuse et favorise notamment le transfert direct des trous du photocatalyseur au COV. La bonne adsorption de l'hexanal et de l'isopropanol peut expliquer la sélectivité de leur dégradation par les oxydes mixtes de bismuth. La faible conversion de l'acétaldéhyde et du toluène par les oxybromures de bismuth, résulte probablement de leur plus faible adsorption sur leurs surfaces.

Cependant le faible taux de dégradation de la butanone par Bi_2WO_6 et BiOBr ainsi que le fort taux de dégradation du toluène par Bi_2WO_6 ne peuvent être expliqués par ces différences d'adsorption car la butanone a une adsorption comparable à l'isopropanol et le toluène a une faible adsorption sur les photocatalyseurs. De plus, dans le cas de TiO_2 – P25, les COV s'adsorbent peu en surface mais leurs taux de conversion sont plus importants.

Il serait alors possible que la dégradation ait lieu *via* les radicaux libres hydroxyles $HO^{\bullet}$ et superoxydes $O_2^{\bullet-}$. Du fait des conditions expérimentales en air sec, les radicaux $HO^{\bullet}$ issus de l'oxydation de l'eau sont probablement peu nombreux. En revanche, le radical $O_2^{\bullet-}$ peut être présent et il serait alors possible qu'il puisse intervenir dans la dégradation des COV par TiO_2 mais également par Bi_2WO_6 et BiOBr. Ce rôle du dioxygène pourrait être évalué en réalisant l'expérience sous atmosphère de diazote par exemple. Etant donné les positions relatives des bandes de conduction des photocatalyseurs (obtenues par la formule de Mulliken décrite en annexe 10) et du potentiel d'oxydoréduction du couple O_2 / $O_2^{\bullet-}$ (Figure 5), seul TiO_2 peut produire des radicaux $O_2^{\bullet-}$, ce qui pourrait expliquer ses meilleures performances photocatalytiques dans la dégradation des COV. Cette hypothèse resterait cependant à confirmer par résonance paramagnétique électronique. $O_2^{\bullet-}$ est en effet une espèce paramagnétique et sa détection indirecte par piégeage de spin est possible. Pour autant, une dégradation des COV est observée avec Bi_2WO_6 et BiOBr, ce qui laisse supposer que la dégradation par les radicaux $O_2^{\bullet-}$ n'est pas la seule voie de dégradation des COV.

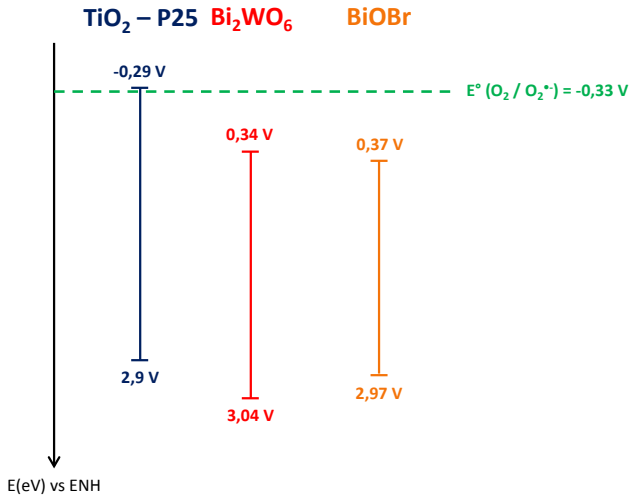


Figure 5 : Position des bandes de valence et de conduction de TiO_2 – P25, Bi_2WO_6 et BiOBr ainsi que le potentiel de réduction du dioxygène O_2 / $O_2^{\bullet-}$.

L'évolution de la concentration en acétaldéhyde, butanone et toluène au cours de l'irradiation dans le cas de TiO_2 – P25 montre que la concentration augmente au cours du temps à partir d'une heure d'irradiation (Figure 6). Cette augmentation témoigne d'une désactivation du photocatalyseur pour ces COV qui pourrait être liée à la formation d'intermédiaires de dégradation au poids moléculaire élevé, fortement adsorbés en surface et moins sensibles à l'oxydation photocatalytique [23,24]. Ils bloqueraient ainsi les sites d'adsorption des COV et empêcheraient leur dégradation. Dans le cas de TiO_2 – P25, la désactivation observée est faible, et ces intermédiaires de dégradation sont donc tout de même oxydés, mais plus lentement. Dans le cas des oxydes mixtes de bismuth, l'acétaldéhyde, la butanone et le toluène sont très peu dégradés. Il serait alors possible qu'ils soient désactivés rapidement par les intermédiaires de dégradation. BiOBr, moins efficace que Bi_2WO_6 dans la dégradation du toluène, pourrait être plus affecté par cette désactivation. Une première approche pour confirmer cette hypothèse serait de réaliser la dégradation de chacun de ces COV séparément afin de déterminer s'ils désactivent la surface. Ces expériences ne rendraient cependant pas compte de l'effet de mélange des COV. L'analyse des espèces adsorbées en surface pourrait également être réalisée, après extraction par le méthanol, par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

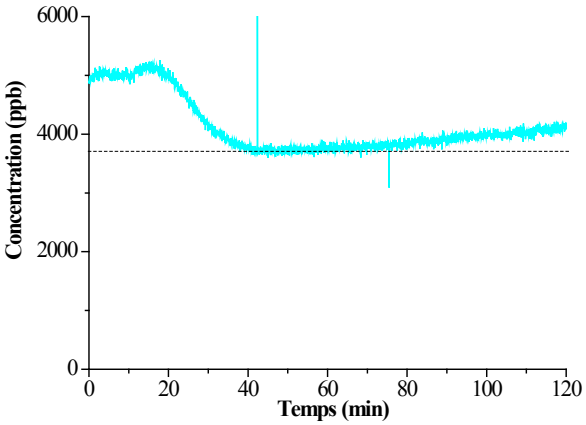


Figure 6 : Dégradation du toluène par TiO_2 – P25 sous irradiation UV dans le cas du mélange de COV

3.3.3. Conclusion

Les oxydes mixtes de bismuth présentent la plus forte adsorption des COV à leur surface. Pour autant ils ne conduisent pas à une plus forte conversion des COV et ils présentent une grande variabilité de leur activité pour la dégradation des COV. Cette variabilité est plus marquée pour BiOBr par rapport à Bi_2WO_6. Les taux de conversion de l'hexanal et de l'isopropanol sont les plus importants parmi tous les COV. TiO_2 – P25 offre les meilleures performances photocatalytiques pour l'ensemble des COV considérés.

Ces différences d'activité photocatalytique pourraient être liées à des différences d'adsorption des COV à la surface des photocatalyseurs, à l'absence de radicaux $O_2^{\bullet-}$ produits sous irradiation dans le cas des oxydes mixtes de bismuth, mais également à la formation quasi immédiate d'intermédiaires de dégradation qui désactiveraient les photocatalyseurs.

Ces hypothèses pourraient être validées par une étude de l'état de surface des photocatalyseurs avant et pendant la réaction photocatalytique afin d'élucider les mécanismes de dégradation et de déterminer les intermédiaires mis en jeu voire adsorbés en surface. Ces intermédiaires de dégradation semblent jouer un rôle majeur car ils peuvent bloquer les sites de surface et donc les réactions de dégradation. De plus, l'identification et la quantification des intermédiaires de dégradation pourraient donner des informations intéressantes sur les propriétés photocatalytiques des matériaux et notamment sur le mécanisme de dégradation.

Dans le but de déterminer l'origine des différences de dégradation par les photocatalyseurs, nous avons réalisé une étude plus approfondie d'un COV, l'isopropanol, qui présente avec l'hexanal le meilleur taux de conversion pour tous les photocatalyseurs. L'isopropanol a été choisi comme COV modèle car son mécanisme de dégradation par TiO_2 – P25 est bien connu [25–27], et ses intermédiaires de dégradation sont peu nombreux et peuvent tous être détectés par SIFT – MS.

4. Dégradation de l'isopropanol

4.1. Introduction

La dégradation de l'isopropanol a fait l'objet de nombreuses études. Au cours de l'oxydation photocatalytique de l'isopropanol par TiO_2, le premier intermédiaire réactionnel formé est l'acétone [25–28]. L'acétone peut ensuite être dégradée sous forme d'acétaldéhyde et de formaldéhyde [29]. Larson *et al* ont également montré la présence d'acide formique et d'acide acétique après la dégradation de l'isopropanol par TiO_2 [25]. Un modèle de dégradation de l'isopropanol regroupant tous les intermédiaires identifiés est proposé Figure 7.

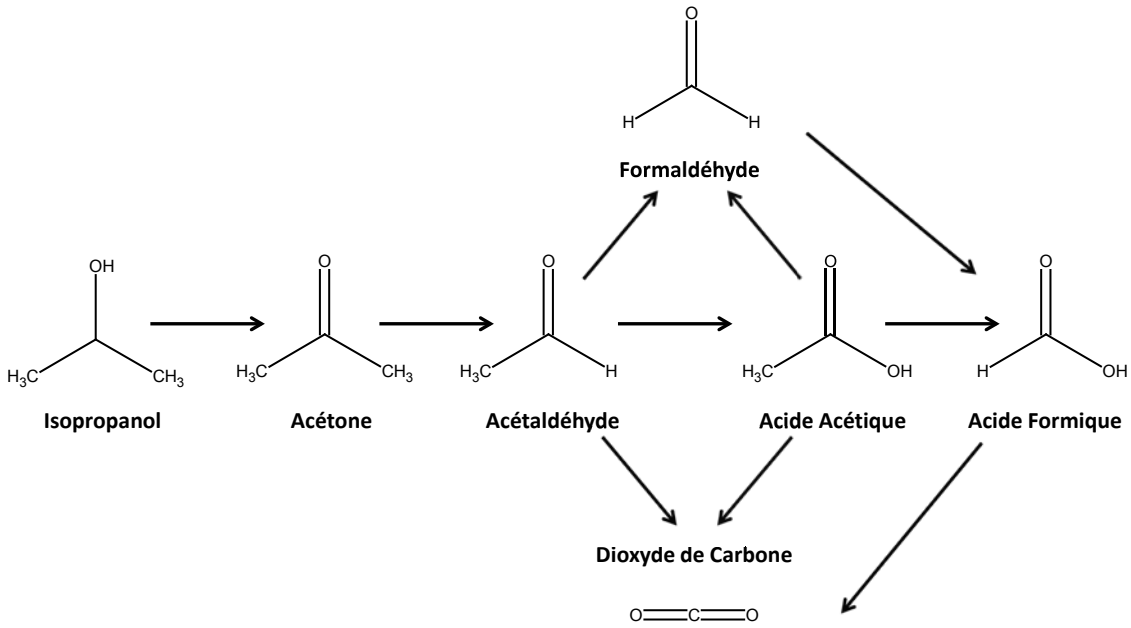


Figure 7 : Schéma du mécanisme réactionnel de l'oxydation photocatalytique de l'isopropanol sur TiO_2 (d'après [29])

L'ensemble des expériences a été réalisé à une concentration en isopropanol de 10 ppm.

TiO_2 – P25 est à nouveau utilisé comme photocatalyseur de référence, et les tests sont réalisés sous irradiation UV. Une irradiation bleue a ensuite été utilisée pour évaluer l'activité photocatalytique envisageable en intérieur.

4.2. Dégradation de l'isopropanol sous lumière UV

4.2.1. Dégradation de l'isopropanol sous irradiation UV

L'expérience est tout d'abord réalisée avec les mêmes photocatalyseurs que ceux employés pour la dégradation du mélange de COV : TiO_2 – P25, Bi_2WO_6, BiOBr (HAc) et BiOBr (TEG $PhCH_2Br$). Les taux de conversion obtenus avec ces photocatalyseurs sont présentés dans le Tableau 3. Afin d'étudier la recyclabilité des photocatalyseurs, le test est réalisé deux fois de suite, après avoir été régénérés par irradiation UV sous flux d'air zéro pendant 6 h.

	TiO_2 – P25	Bi_2WO_6	BiOBr (HAc)	BiOBr (TEG $PhCH_2Br$)
Taux de conversion de l'isopropanol (%) (±2%)	46	47	50	35
Taux de conversion de l'isopropanol après régénération (%) (±2%)	46	43	46	32

Tableau 3 : Tableau présentant les taux de dégradation de l'isopropanol pour TiO_2 – P25, Bi_2WO_6, BiOBr (HAc) et BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) avant et après traitement UV.

Aucune dégradation catalytique de l'isopropanol n'est observée dans le noir par les quatre photocatalyseurs considérés. La variation de concentration sous irradiation peut donc bien être attribuée à leur activité photocatalytique.

BiOBr (HAc) présente le plus fort taux de conversion photocatalytique de l'isopropanol et Bi_2WO_6 et TiO_2 – P25 conduisent à un taux de conversion similaire. Cette tendance n'a pas été observée dans l'expérience précédente, ce qui souligne la sensibilité des oxydes mixtes de bismuth à l'effet de mélange et à la compétition d'adsorption entre les COV qui en résulte. Cet effet est beaucoup moins marqué dans le cas de TiO_2 – P25. BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) dégrade moins bien l'isopropanol, ce qui avait déjà été observé dans le cas du mélange de COV. Un brunissement du photocatalyseur est également observé au cours de l'expérience, et témoigne d'une modification de l'état de surface du photocatalyseur. L'irradiation du photocatalyseur, en l'absence d'isopropanol pendant 4 heures conduit également à ce changement de couleur et des composés de dégradation du polyol (formaldéhyde, acétaldéhyde, acide acétique, éthanedial, acide lactique [30]) sont détectés en sortie du réacteur. Tout comme en solution aqueuse pour la dégradation de la rhodamine B (Chapitre 2), la présence du triéthylène glycol en surface du photocatalyseur semble donc critique dans la dégradation de l'isopropanol en phase gazeuse et pourrait expliquer les moins bonnes performances de BiOBr (TEG $PhCH_2Br$), les charges photoinduites étant utilisées pour la dégradation du polyol et celle de l'isopropanol. Aucune désactivation de BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) n'est cependant observée au cours de l'expérience.

Après le test photocatalytique, les photocatalyseurs sont exposés à l'irradiation UV sous air zéro pendant 6 h afin de régénérer leurs surfaces. Un deuxième test est ensuite effectué. Les photocatalyseurs présentent lors de ce test des taux de conversion de l'isopropanol similaires au premier, ce qui confirme la possibilité de leur réutilisation. Dans le cas de BiOBr (TEG $PhCH_2Br$), cette recyclabilité peut indiquer que la surface est saturée en polyol et ne peut être nettoyée efficacement sous traitement UV pendant 4h.

La détection des intermédiaires de dégradation de l'isopropanol (acétone, acide acétique, acétaldéhyde, acide formique, formaldéhyde) ont permis de les quantifier et d'évaluer l'avancement de la réaction de dégradation. La quantité de matière de ces intermédiaires produite en 10 minutes ainsi que le bilan carbone de l'expérience sont présentés dans le Tableau 4.

	TiO_2		Bi_2WO_6		BiOBr (HAc)		BiOBr (TEG $PhCH_2Br$)	
	Quantité de matière consommée ou produite en 10 min ($.10^{-3}$ µmol)	% de carbone généré	Quantité de matière consommée ou produite en 10 min ($.10^{-3}$ µmol)	% de carbone généré	Quantité de matière consommée ou produite en 10 min ($.10^{-3}$ µmol)	% de carbone généré	Quantité de matière consommée ou produite en 10 min ($.10^{-3}$ µmol)	% de carbone généré
Isopropanol consommé	388 ± 8	100	402 ± 8	100	410 ± 8	100	287 ± 6	100
Acétone formée	69 ± 5	17,8	376 ± 26	93,5	490 ± 34	**120**	269 ± 19	94
Acétaldéhyde formé	24 ± 6	4,1	27 ± 7	4,5	24 ± 6	3,9	28 ± 7	6,5
Acide acétique formé	1,2 ± 0,3	0,2	2,8 ± 0,6	0,5	3,5 ± 0,9	0,6	6 ± 1,6	1,4
Acide formique formé	1,8 ± 0,3	0,2	2,1 ± 0,3	0,2	1,7 ± 0,3	0,1	2,9 ± 0,4	0,3
Formaldéhyde formé	5,9 ± 0,1	0,5	4,4 ± 0,1	0,4	2,7 ± 0,1	0,2	4 ± 0,1	0,5
Taux de minéralisation (%)	77,0		0,9		-		-	

Tableau 4 : Tableau présentant la quantité de matière d'isopropanol consommée et celle d'intermédiaires réactionnels produite en 10 minutes d'irradiation, ainsi que la proportion de carbone généré (%) et le taux de minéralisation (%) pendant cet intervalle de temps.

Dans le cas de BiOBr (HAc), la quantité d'acétone formée pendant la réaction est supérieure à celui de l'isopropanol dégradé. Cela peut résulter de la présence d'une source d'acétone supplémentaire dans le milieu. La source d'acétone pourrait alors avoir une origine externe ou interne au matériau. L'analyse du gaz en entrée de réacteur ne contient pas d'acétone, ce qui laisse supposer que la source d'acétone n'est pas contenue initialement dans la bouteille commerciale certifiée. Etant donné la méthode de synthèse de BiOBr (HAc), les seules molécules susceptibles d'être présentes en surface sont les ions nitrate, l'acide acétique et l'éthanol (issu du lavage du matériau après synthèse). Les dégradations de ces composés ne peuvent conduire à la production d'acétone. De plus, la production d'acétone au cours de l'expérience a également été observée avec TiO_2 – P25 commercial. La manipulation des poudres au moment de la préparation des tests photocatalytiques pourrait alors être en cause. Une analyse de la surface des photocatalyseurs pourrait être réalisée par spectroscopie infrarouge FTIR à haute résolution pour détecter la présence éventuelle d'acétone en surface.

Aucune variation de la concentration en acétone n'est observée après 3 h d'irradiation, ce qui laisse supposer que la source d'acétone est abondante ou continue. Il existe donc un biais dans la valeur de la concentration des intermédiaires de dégradation de l'isopropanol qui ne permet pas une analyse quantitative du bilan carbone. Cependant les ordres de grandeur relatifs de l'acétone produite met en évidence que la quantité

produite dans le cas des oxydes mixtes de bismuth est très supérieure à celle produite dans le cas de TiO_2 – P25 sans pour autant que la quantité des autres intermédiaires soit plus importante. Ainsi, la dégradation de l'isopropanol par les oxydes mixtes de bismuth est peu avancée et l'oxydation de l'acétone semble l'étape limitante de la minéralisation. Pour TiO_2 – P25 en revanche, la dégradation est plus avancée mais le taux de conversion de l'isopropanol est légèrement plus faible, ce qui pourrait indiquer que les trous photoinduits sont impliqués à la fois dans la dégradation des intermédiaires de dégradation et dans celle de l'isopropanol.

La détection du CO_2 gazeux produit pendant l'irradiation par chromatographie gazeuse pourrait permettre d'évaluer directement le taux de minéralisation réel des matériaux.

4.2.2. Dégradation de l'isopropanol par Pt (1% N_2H_4) – Bi_2WO_6 et BiOBr (HAc HCit) sous UV.

Les tests photocatalytiques de dégradation de l'isopropanol ont également été réalisés avec les photocatalyseurs présentant les meilleures performances pour la dégradation de la rhodamine B en phase aqueuse. Pt (1% N_2H_4) – Bi_2WO_6 (chapitre 1) et BiOBr (HAc HCit) (chapitre 2) ont ainsi été testés. Les résultats de ces tests sont reportés dans le Tableau 5.

	Pt (1% N_2H_4)-Bi_2WO_6	BiOBr (HAc HCit)
Taux de conversion de l'isopropanol (%) (± 2 %)	45	34
Taux de conversion de l'isopropanol après régénération (%) (± 2 %)	-	34
Taux de conversion catalytique de l'isopropanol dans le noir (%) (± 2 %)	13	0

Tableau 5 : Tableau des taux de conversion de Pt (1% N_2H_4) – Bi_2WO_6 et BiOBr (HAc HCit) (%). Pour Pt (1% N_2H_4) – Bi_2WO_6, le taux de conversion prend en compte l'activité catalytique liée au platine. Le recyclage de Pt (1% N_2H_4) – Bi_2WO_6 n'a pas été réalisée.

Contrairement à ce qui avait été mis en évidence pour la dégradation de la rhodamine B en solution aqueuse, ces deux photocatalyseurs ne présentent pas de meilleures performances photocatalytiques que Bi_2WO_6 et BiOBr (HAc).

Dans le cas de Pt (1% N_2H_4) – Bi_2WO_6, la concentration en isopropanol en sortie du réacteur à la fin de la phase d'adsorption est inférieure à la concentration d'entrée, et ce, même après une phase d'adsorption de 24 h. De plus, l'acétone est détectée pendant cette phase, ce qui indique une conversion de l'isopropanol en acétone dans le noir. Une dégradation catalytique de l'isopropanol pendant la phase d'adsorption existe donc. Cet effet, non observé dans le cas de Bi_2WO_6, peut être attribué au platine et a été mis en évidence dans le cas de Pt-TiO_2 [31]. Pour autant, l'effet catalytique du platine combiné à l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6 sous irradiation ne conduit pas à une synergie et Pt (1% N_2H_4) – Bi_2WO_6 présente un taux de dégradation de l'isopropanol similaire à Bi_2WO_6 sous irradiation UV. Ce comportement a déjà été observé dans le cas de Pt – TiO_2 [32]. Ce résultat ne peut être expliqué par un écrantage de la lumière ou bien une augmentation du taux de recombinaison liés à la présence du platine car ces phénomènes n'ont pas été observés en solution aqueuse. En revanche, le platine pourrait occuper les sites actifs pour la dégradation de l'isopropanol. Les

centres de Lewis et de Bronsted présents en surface pourraient par exemple être recouverts, ce qui limiterait l'adsorption et la dégradation de l'isopropanol [33]. De plus, dans le cas où le radical $O_2^{\bullet-}$ jouerait effectivement un rôle dans la dégradation photocatalytique de l'isopropanol en phase gazeuse, ce radical ne peut être produit car le platine pourrait agir comme réservoir d'électrons, ce qui favoriserait la réduction multiélectronique de O_2 et non la formation de $O_2^{\bullet-}$.

BiOBr (HAc HCit) ne présente pas d'activité catalytique dans le noir vis-à-vis de l'isopropanol, et son activité photocatalytique est plus faible que celle de BiOBr (HAc). De plus, comme dans le cas de BiOBr (TEG $PhCH_2Br$), un brunissement de la poudre est observé pendant le test. Ce changement de couleur peut être attribué à la décomposition de l'acide citrique dont les intermédiaires de dégradation (formaldéhyde, acide acétique, acétone, acide formique [34]) sont détectés pendant le traitement du photocatalyseur sous UV en l'absence d'isopropanol. La réalisation du test photocatalytique après ce traitement ne conduit pas à une amélioration de l'activité photocatalytique de BiOBr (HAc HCit). Dans le cas de TiO_2, les acides carboxyliques sont fortement adsorbés en surface et sont difficiles à dégrader [35], et cela pourrait également être le cas pour BiOBr. La surface du photocatalyseur BiOBr (HAc HCit) pourrait alors être fortement encrassée, ou bien l'acide carboxylique fortement ancré à la surface de BiOBr (HAc HCit). La présence de l'acide citrique en surface pourrait alors bloquer les sites d'adsorption de l'isopropanol et conduire à de plus faibles performances photocatalytiques par rapport à BiOBr (HAc). L'acide acétique ne semble pas présenter cet inconvénient.

4.2.3. Conclusion

En conclusion, sous UV, Bi_2WO_6 présente un taux de conversion de l'isopropanol équivalent à celui de TiO_2 alors que BiOBr (HAc) a le taux de conversion le plus important. Cependant, la réaction de dégradation de l'isopropanol par les oxydes mixtes de bismuth semble moins avancée, ce qui rendrait compte d'une plus faible efficacité photocatalytique.

Par ailleurs, la présence de polyol et d'acide citrique en surface de BiOBr s'est avérée préjudiciable pour l'activité photocatalytique car ces molécules organiques sont également dégradées sous irradiation et piègent les trous disponibles. Il est donc indispensable de développer des traitements de surface afin d'ôter tout additif organique présent en surface des photocatalyseurs. De même, la présence du platine sur Bi_2WO_6 n'a pas contribué à l'amélioration de ses performances. Ces résultats soulignent la différence entre les dégradations à l'interface solide – gaz et solide – liquide. Les voies d'amélioration des photocatalyseurs pour des dégradations en phase aqueuse ne sont donc pas forcément bénéfiques pour les dégradations en phase gazeuse et il est alors nécessaire d'effectuer des tests spécifiques à une application pour juger de la potentialité d'un photocatalyseur.

Les meilleurs photocatalyseurs pour ce test, TiO_2 – P25, Bi_2WO_6 et BiOBr (HAc) ont ensuite été testés sous irradiation bleue.

4.3.Dégradation de l'isopropanol sous lumière bleue

Les résultats des tests effectués sous lumière bleue (λ_{max} = 445 nm) sont regroupés dans le Tableau 6.

	TiO_2 – P25		Bi_2WO_6		BiOBr (HAc)	
Taux de conversion de l'isopropanol (%) (± 2 %)	11		31		40	
	Quantité de matière consommée ou produite en 10 min (.10^{-3} µmol)	% de carbone généré	Quantité de matière consommée ou produite en 10 min (.10^{-3} µmol)	% de carbone généré	Quantité de matière consommée ou produite en 10 min (.10^{-3} µmol)	% de carbone généré
Isopropanol consommé	93 ± 2	100	261 ± 5	100	337 ± 7	100
Acétone formée	158 ± 11	**170**	311 ± 22	**119**	381 ± 27	**113**
Acétaldéhyde formé	28 ± 8	20	29 ± 8	7,4	24 ± 7	4,7
Acide acétique formé	1,2 ± 0,3	0,9	1,8 ± 0,5	0,5	2,1 ± 0,6	0,4
Acide formique formé	1,4 ± 0,2	0,5	1,5 ± 0,2	0,2	1,4 ± 0,2	0,1
Formaldéhyde formé	1,9 ± 0,1	0,7	1,7 ± 0,1	0,2	1,8 ± 0,1	0,2

Tableau 6 : Tableau la quantité de matière d'isopropanol consommée et celle d'intermédiaires réactionnels produite en 10 minutes d'irradiation en présence de TiO_2 – P25, Bi_2WO_6 et BiOBr (HAc), ainsi que la proportion de carbone généré (%) et le taux de minéralisation (%) pendant cet intervalle de temps.

Les taux de dégradation obtenus sous irradiation bleue sont plus faibles que sous UV car la puissance des DEL bleue est plus faible. La faible activité de TiO_2 – P25 est liée au faible recouvrement du spectre d'émission des DELS bleues avec son spectre d'absorption (Figure 8). Ce faible recouvrement est néanmoins suffisant pour l'activer. Cependant l'avancement de la dégradation de l'isopropanol est relativement faible et peut être attribué à une plus petite quantité de trous photoinduits. Les oxydes mixtes de bismuth présentent une fois encore les meilleures performances photocatalytiques qui peuvent être attribuées à une plus forte absorption de l'irradiation. BiOBr (HAc) présente en particulier la plus forte activité photocatalytique.

Cependant, comme sous irradiation UV, la dégradation de l'isopropanol par les oxydes mixtes de bismuth reste moins avancée et semble limitée par l'oxydation de l'acétone. Cela est aussi observé pour TiO_2 – P25, très probablement à cause du nombre limité de trous disponibles.

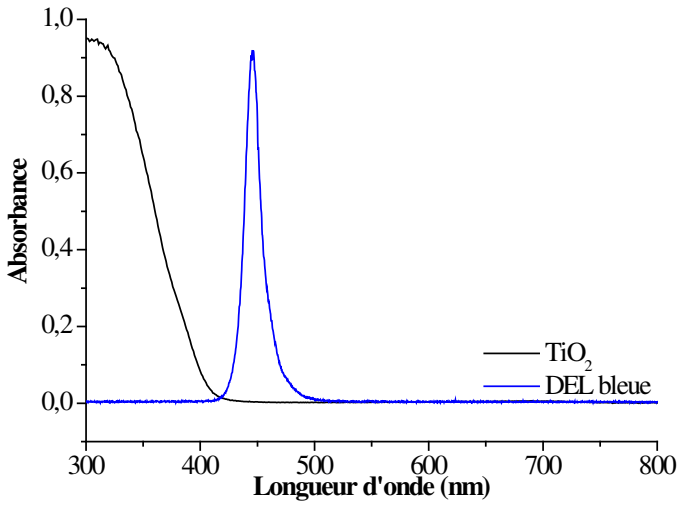


Figure 8 : Spectre d'émission des DEL bleue et spectre d'absorption de TiO_2 – P25

4.4.Conclusion

Ces tests confirment ainsi la potentialité des oxydes mixtes de bismuth Bi_2WO_6 et BiOBr (HAc) pour la dépollution de l'air intérieur.

Le test de dégradation de l'isopropanol a montré la performance des oxydes de bismuth supérieure à TiO_2 – P25 dans la conversion de l'isopropanol sous irradiation bleue ou UV. La détection des intermédiaires formés pendant le test photocatalytique a montré que l'acétone est produite en grande quantité et les bilans carbone des tests photocatalytiques n'ont pu être réalisés. Une analyse qualitative des résultats montrent que la production d'acétone pourrait être l'étape limitante dans la minéralisation de l'isopropanol par les oxydes mixtes de bismuth et leur taux de conversion élevé de l'isopropanol n'induirait donc pas un avancement plus important de la dégradation. Cette conclusion doit cependant être confirmée par la quantification des intermédiaires réactionnels produits par chromatographie en phase gazeuse par exemple.

5. Conclusion

Les oxydes mixtes de bismuth se sont montrés sensibles à la compétition d'adsorption entre les COV dans la dégradation en phase gazeuse d'un mélange de COV, ce qui a conduit à des performances photocatalytiques limitées. Dans le cas de la dégradation de l'isopropanol seul en revanche, ils ont présentés des taux de dégradation au moins aussi importants que TiO_2 – P25. Cependant la réaction de minéralisation de l'isopropanol semblerait moins avancée et l'oxydation de l'acétone serait l'étape limitante dans la minéralisation totale. Ainsi, les oxydes de bismuth seraient plus efficaces pour faire disparaître le COV, mais conduiraient majoritairement à la formation de l'acétone au lieu des autres intermédiaires réactionnels issus d'une oxydation plus avancée de l'isopropanol. Cela pourrait s'avérer problématique pour une utilisation ultérieure de ces oxydes dans la purification de l'air intérieur. En effet, certains intermédiaires de dégradation peuvent être plus toxiques que le polluant gazeux à dégrader.

Les expériences réalisées soulignent également l'importance de l'état de surface. La présence d'additifs organiques issus de la synthèse des photocatalyseurs BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) et BiOBr (HAc HCit) s'est ainsi avérée préjudiciable à leur activité photocatalytique. Ils peuvent en effet bloquer les sites d'adsorption et servir de piège à électrons en étant dégradés sous irradiation. Le développement d'un protocole de traitement de surface non destructif avant même de réaliser les tests photocatalytiques est donc primordial. L'irradiation sous air zéro pendant 6 heures ne s'est pas montrée suffisante dans nos expériences.

Enfin, les meilleurs photocatalyseurs en phase aqueuse (Pt (1% N_2H_4) – Bi_2WO_6 et BiOBr (HAc HCit)) n'ont pas montré de meilleures performances en phase gazeuse. Le platine, en particulier, semble jouer un rôle différent qu'il faut encore élucider. Cela met également en avant l'importance de l'état de surface car le platine peut alors bloquer les sites d'adsorption des COV.

Bi_2WO_6 et BiOBr (HAc) ont montré de très bonnes potentialités pour leur utilisation dans la purification de l'air intérieur. La réalisation de tests dans des conditions proches des conditions réelles, à des concentrations beaucoup plus faibles et en présence d'humidité, pourrait permettre de confirmer ces résultats.

Ces tests en phase gazeuse sans photosensibilisation possible confirment par ailleurs l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6, Pt (1% N_2H_4) – Bi_2WO_6, BiOBr (HAc), BiOBr (TEG $PhCH_2Br$) et BiOBr (HAc HCit) déjà observée en phase aqueuse pour la dégradation de la rhodamine B.

6. Bibliographie

[1] E. Nerrière, C. Duboudin, Impact sanitaire de la pollution atmosphérique urbaine., Note D'expertise l'Affse. (2005).

[2] A. Fujishima, X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, Comptes Rendus Chim. 9 (2006) 750–760.

[3] J. Tang, Z. Zou, J. Ye, Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi_2WO_6 under visible light irradiation, Catal. Letters. 92 (2004) 53–56.

[4] F. Amano, K. Nogami, R. Abe, B. Ohtani, Preparation and Characterization of Bismuth Tungstate Polycrystalline Flake-Ball Particles for Photocatalytic Reactions, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 9320–9326.

[5] M. Shang, W. Wang, J. Ren, S. Sun, L. Wang, L. Zhang, A practical visible-light-driven Bi_2WO_6 nanofibrous mat prepared by electrospinning, J. Mater. Chem. 19 (2009) 6213–6218.

[6] F. Amano, K. Nogami, M. Tanaka, B. Ohtani, Correlation between surface area and photocatalytic activity for acetaldehyde decomposition over bismuth tungstate particles with a hierarchical structure., Langmuir. 26 (2010) 7174–7180.

[7] G. Li, D. Zhang, J.C. Yu, M.K.H. Leung, An efficient bismuth tungstate visible-light-driven photocatalyst for breaking down nitric oxide., Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 4276–4281.

[8] Y. Huang, Z. Ai, W. Ho, M. Chen, S. Lee, Ultrasonic Spray Pyrolysis Synthesis of Porous Bi_2WO_6 Microspheres and Their Visible-Light-Induced Photocatalytic Removal of NO, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 6342–6349.

[9] W. Zhang, Q. Zhang, F. Dong, Visible-Light Photocatalytic Removal of NO in Air over BiOX (X = Cl, Br, I) Single-Crystal Nanoplates Prepared at Room Temperature, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 6740–6746.

[10] Z. Ai, W. Ho, S. Lee, L. Zhang, Efficient photocatalytic removal of NO in indoor air with hierarchical bismuth oxybromide nanoplate microspheres under visible light., Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 4143–50.

[11] Y. Feng, L. Li, J. Li, J. Wang, L. Liu, Synthesis of mesoporous BiOBr 3D microspheres and their photodecomposition for toluene., J. Hazard. Mater. 192 (2011) 538–44.

[12] J. Spengler, K. Sexton, Indoor air pollution: a public health perspective, Science (80-.). 221 (1983) 9–17.

[13] T. Guo, Z. Bai, C. Wu, T. Zhu, Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO_2 loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation, Appl. Catal. B Environ. 79 (2008) 171–178.

[14] M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization, Appl. Catal. B Environ. 86 (2009) 159–165.

[15] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications., Top. Catal. 34 (2005) 49–65.

[16] R. Alary, Valeurs guides de qualité d'air intérieur. Document cadre et éléments méthodologiques, Affset. (2007).

[17] V. Nedellec, L. Mosqueron, Qualité de l'air intérieur : Inventaire des données françaises sur la qualité de l"air à l'intérieur des bâtiments : actualisation des données sur la période, Rapp. Final OQAI. (2004).

[18] B. Hauchecorne, D. Terrens, S. Verbruggen, J. a. Martens, H. Van Langenhove, K. Demeestere, et al., Elucidating the photocatalytic degradation pathway of acetaldehyde: An FTIR in situ study under atmospheric conditions, Appl. Catal. B Environ. 106 (2011) 630–638.

[19] S.. Larson, J.A. Widegren, J.L. Falconer, Transient Studies of 2-Propanol Photocatalytic Oxidation on Titania, J. Catal. 157 (1995) 611–625.

[20] G. Vincent, A. Queffeulou, P.M. Marquaire, O. Zahraa, Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK), J. Photochem. Photobiol. A Chem. 191 (2007) 42–50.

[21] T. Ohno, T. Tsubota, K. Kakiuchi, S. Miyayama, K. Sayama, Selective oxidation of aldehydes on TiO_2 photocatalysts modified with functional groups, J. Mol. Catal. A Chem. 245 (2006) 47–54.

[22] J. Shang, Y. Du, Z. Xu, Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over TiO_2, Chemosphere. 46 (2002) 93–9.

[23] F. Thevenet, C. Guillard, A. Rousseau, Acetylene photocatalytic oxidation using continuous flow reactor: Gas phase and adsorbed phase investigation, assessment of the photocatalyst deactivation, Chem. Eng. J. 244 (2014) 50–58.

[24] N. Abbas, M. Hussain, N. Russo, G. Saracco, Studies on the activity and deactivation of novel optimized TiO_2 nanoparticles for the abatement of VOCs, Chem. Eng. J. 175 (2011) 330–340.

[25] S.A. Larson, J.A. Widegren, J.L. Falconer, Transient Studies of 2-Propanol Photocatalytic Oxidation on Titania, J. Catal. 157 (1995) 611–625.

[26] R.I. Bickley, G. Munuera, Photoadsorption and Photocatalysis at Rutile Surfaces. Photocatalytic Oxidation of Isopropanol, J. Catal. 31 (1973) 398–407.

[27] W. Xu, D. Raftery, J.S. Francisco, Effect of Irradiation Sources and Oxygen Concentration on the Photocatalytic Oxidation of 2-Propanol and Acetone Studied by in Situ FTIR, J. Phys. Chem. B. 107 (2003) 4537–4544.

[28] Y. Ohko, A. Fujishima, Kinetic Analysis of the Photocatalytic Degradation of Gas-Phase 2-Propanol under Mass Transport-Limited Conditions with a TiO2 Film Photocatalyst, J. Phys. Chem. B. 102 (1998) 1724–1729.

[29] C.L. Bianchi, S. Gatto, C. Pirola, A. Naldoni, A. Di Michele, G. Cerrato, et al., Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO_2, Appl. Catal. B Environ. 146 (2014) 123–130.

[30] I.A. Shkrob, M.C. Sauer, D. Gosztola, Efficient , Rapid Photooxidation of Chemisorbed Polyhydroxyl Alcohols and Carbohydrates by TiO_2 Nanoparticles in an Aqueous Solution, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 12512–12517.

[31] T. Mallat, A. Baiker, Catalyst potential : a key for controlling alcohol oxidation in multiphase reactors, Catal. Today. 24 (1995) 143–150.

[32] M.D. Driessen, V.H. Grassian, Photooxidation of Trichloroethylene on Pt/TiO_2, J. Phys. Chem. B. 5647 (1998) 1418–1423.

[33] J. Araña, a. P. Alonso, J.M.D. Rodríguez, G. Colón, J. a. Navío, J.P. Peña, FTIR study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different TiO_2 catalysts, Appl. Catal. B Environ. 89 (2009) 204–213.

[34] J.M. Meichtry, N. Quici, G. Mailhot, M.I. Litter, Heterogeneous photocatalytic degradation of citric acid over TiO_2. I: Mechanism of 3-oxoglutaric acid degradation, Appl. Catal. B Environ. 102 (2011) 454–463.

[35] J.M. Coronado, S. Kataoka, I. Tejedor-Tejedor, M. a. Anderson, Dynamic phenomena during the photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO_2: simultaneous FTIR analysis of gas and surface species, J. Catal. 219 (2003) 219–230.

CONCLUSION
ET
PERSPECTIVES

Les travaux de cette thèse ont consisté à améliorer les propriétés photocatalytiques de Bi_2WO_6 et BiOBr sous irradiation bleue (λ = 445 nm). Deux stratégies différentes ont été respectivement appliquées à chacun des oxydes mixtes de bismuth considérés. L'optimisation de l'activité photocatalytique de Bi_2WO_6 a ainsi été réalisée par formation d'une jonction avec un métal noble, le platine, et celle de BiOBr par le contrôle de la taille des nanoparticules du photocatalyseur.

L'activité photocatalytique d'une hétérostructure platine – Bi_2WO_6 dépend grandement des caractéristiques du dépôt de platine et donc du mode de préparation. La répartition des particules de platine ainsi que la quantité de platine déposée se sont avérées des paramètres prépondérants pour atteindre les meilleures performances photocatalytiques. En effet, une répartition homogène des particules de platine permet de créer une synergie entre les particules de platine et une quantité minimale de platine est donc nécessaire pour avoir une influence sur l'activité photocatalytique. Cependant une trop grande quantité de platine peut écranter la lumière incidente et agir comme centre de recombinaison des charges photogénérées, ce qui est préjudiciable à l'activité photocatalytique. La quantité optimale de platine déterminée pour Bi_2WO_6 dans le cas du dépôt par réduction par voie humide est de 1 % massique. Cette quantité est cependant à optimiser pour chaque couple photocatalyseur – métal noble considéré et pour chaque méthode de dépôt. L'influence de la taille des particules de platine et du positionnement des particules de platine sur des faces cristallines spécifiques pourrait faire l'objet d'une étude ultérieure, et nécessitera de développer des stratégies de synthèse adaptées, comme la nucléation hétérogène de particules de platine à la surface du photocatalyseur, ou encore l'utilisation de stabilisateurs organiques des particules de platine. Elle requiert également une bonne connaissance des propriétés de surface de Bi_2WO_6 afin de pouvoir contrôler la nucléation des particules de platine.

La réduction de la taille des particules de BiOBr a été réalisée grâce à l'ajustement des paramètres de synthèse en solution aqueuse ou en milieu polyol. Un pH ≥ 2 pour le mûrissement des particules lors de leur synthèse en milieu aqueux et l'introduction d'acide acétique comme complexant de surface ont permis de diminuer la taille de BiOBr. La synthèse en milieu polyol a par ailleurs conduit à des assemblages hiérarchiques de plaquettes en microfleurs grâce au pouvoir complexant du solvant. Ces plaquettes sont elles-mêmes composées de particules d'une dizaine de nanomètres. L'ajout d'un deuxième complexant de surface, l'acide citrique, s'est avéré la voie la plus efficace pour réduire la taille des particules de BiOBr. La compréhension de l'interaction entre le groupement de l'acide carboxylique avec la surface de BiOBr, par modélisation moléculaire, pourrait permettre d'optimiser cette réduction de taille. Il serait intéressant de réaliser la synthèse en présence d'autres acides polycarboxyliques de longueur de chaîne et de stéréochimie différentes. L'augmentation de la surface spécifique du photocatalyseur a amélioré les performances photocatalytiques de BiOBr. Cependant, les molécules organiques utilisées dans la synthèse de particules de petite taille ne se sont pas révélées aussi avantageuses pour les propriétés photocatalytiques. En effet, leur présence en surface

diminue l'efficacité des photocatalyseurs car les résidus organiques sont également dégradés et captent donc les charges photoinduites lors du test photocatalytique. Il est donc nécessaire de développer des stratégies de synthèse sans additif organique ou de développer un traitement efficace de la surface des photocatalyseurs sans pour autant modifier leurs propriétés morphologiques ou structurales.

La cristallinité des particules s'est également avéré un paramètre important pour l'activité photocatalytique. La synthèse d'un matériau nanométrique de grande cristallinité est donc un enjeu important pour élaborer un photocatalyseur performant. L'utilisation des micro-ondes comme source de chauffage a permis dans le cas de BiOBr synthétisé en milieu polyol, de conserver la petite taille des particules tout en augmentant la cristallinité. Cependant cette méthode n'est pas applicable aux synthèses en solution aqueuse car elle conduit à des particules plus grandes. La combinaison d'une réduction de taille associée à une forte cristallinité pourrait être obtenue par l'incorporation des particules de photocatalyseur dans une matrice de silice poreuse qui permettrait d'effectuer un traitement thermique de ces particules tout en évitant leur agrégation et leur croissance. Ce traitement thermique pourrait également être utilisé pour le traitement de surface du matériau notamment pour sa régénération après les tests photocatalytiques. Il pourrait également faciliter la mise en forme en filtre photocatalytique. L'efficacité de ce traitement ainsi que la rentabilité énergétique de ce procédé seraient cependant à déterminer.

L'avantage de Bi_2WO_6 et BiOBr par rapport à TiO_2 réside dans leur propriété intrinsèque d'absorption dans le visible, qui permet une utilisation plus efficace de la lumière solaire et la transposition des applications photocatalytiques à l'intérieur des bâtiments. L'optimisation des propriétés photocatalytiques de ces matériaux a été réalisée au regard de leur réponse pour la dégradation de la rhodamine B sous irradiation bleue. Ce test a en effet été choisi comme test de référence, à cause de la rapidité et de la simplicité de sa mise en œuvre. Cependant la rhodamine B est sujette à un processus de photosensibilisation sous irradiation visible. D'autres tests ont donc été effectués concernant la dégradation de molécules non photosensibles et ne présentant pas d'interaction forte avec la surface. De même, des tests en phase gazeuse ont été effectués pour tester la potentialité des matériaux pour la dépollution de l'air intérieur. Cependant l'optimisation réalisée sur le test de dégradation de la rhodamine B ne peut pas être étendue à tous les tests photocatalytiques. En particulier, la formation d'une hétérostructure platine – Bi_2WO_6 n'apporte pas les bénéfices observés en phase aqueuse lors la dégradation de l'isopropanol en phase gazeuse. L'étude des tests photocatalytiques complémentaires est donc à poursuivre afin de déterminer l'origine de la limitation de l'activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de certains polluants et le rôle du platine. L'adsorption des polluants et l'intervention des radicaux hydroxyles ou superoxydes dans leur dégradation sont en particulier deux facteurs qui pourraient être déterminants. Si l'optimisation structure – propriété photocatalytique dépend des voies de synthèse et des propriétés intrinsèques des matériaux, il s'avère également que la compréhension des mécanismes photocatalytiques en jeu dans chaque test (modes

d'adsorption, mécanisme de dégradation) est nécessaire afin d'élaborer le photocatalyseur idéal et efficace pour tout type d'applications.

Considérer de manière systématique les intermédiaires réactionnels produits pendant la dégradation est aussi d'importance. L'étude des intermédiaires de dégradation de l'isopropanol gazeux par exemple a mis en évidence les différences notables pouvant exister entre la disparition d'un polluant par dégradation et sa minéralisation, c'est-à-dire sa dégradation totale en CO_2 et H_2O. Les performances de Bi_2WO_6 et BiOBr sont en particulier apparues limitées pour l'oxydation avancée de l'isopropanol gazeux, conduisant principalement au premier intermédiaire réactionnel produit, sans avancer plus dans la dégradation. Cela peut s'avérer problématique dans le cas de la production d'intermédiaires réactionnels toxiques.

L'étude des propriétés photocatalytiques de nos matériaux synthétisés doit également être poursuivie dans les conditions réelles d'utilisation, avec des mélanges de polluants à des concentrations faibles, ainsi que sous irradiation solaire ou visible. Leur mise en forme dans des vitrages autonettoyants, des mortiers ou encore des filtres pourrait également faire l'objet d'une étude prospective en vue de leur utilisation possible dans des applications industrielles.

ANNEXES

Annexes

Annexe 1 : Instruments et paramètres d'analyse 174
1. Synthèse de Bi_2WO_6 et de BiOBr par voie micro-ondes 174
2. Caractérisations des matériaux 174
Microscopie électronique à transmission 174
3. Tests photocatalytiques 176
Annexe 2 : Synthèse de Bi_2WO_6.....177
Annexe 3 : Calcul de la largeur de bande interdite 178
Annexe 4 : Calcul du taux de recouvrement de Bi_2WO_6 par les particules de platine 179
Annexe 5 : Calcul des constantes d'équilibre des réactions de réduction du sel de platine 180
Annexe 6 : Détection des radicaux hydroxyles par résonance paramagnétique nucléaire (RPE).....181
Annexe 7 : Détermination de taille apparente des cristallites par la formule de Sherrer 183
Annexe 8 : Ions détectés en SIFT-MS selon les expériences 184
Expérience 1 : Dégradation d'un mélange de COV 184
Expérience 2 : Dégradation de l'isopropanol 184
Annexe 9 : Détail des calculs de concentration.....185
Annexe 10 : Calcul de la position des bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur par la méthode de Mulliken 187

Annexe 1 : Instruments et paramètres d'analyse

1. Synthèse de Bi_2WO_6 et de BiOBr par voie micro-ondes

Synthèse de Bi_2WO_6 en four micro-ondes

Le four à micro-ondes est le modèle Synthos 3000 monomode du constructeur Anton Paar. Il est muni d'un rotor 8SXF100 comportant 8 réacteurs en téflon de 100 mL tournant à 3 tours par minute. La thermosonde est introduite dans le réacteur numéro 1. Le suivi de la température de chaque échantillon s'effectue au tour par tour lors du passage du réacteur au niveau du capteur de température infrarouge. La rampe de température est de 5 minutes pour atteindre 200 °C, la puissance utilisée est de 1200 W et l'aspiration est de 25 % lors de la réaction et 100 % lors du refroidissement.

Synthèse de BiOBr en four micro-ondes

Le four à micro-ondes est le modèle Monowave 300 monomode du constructeur Anton Paar. La solution est introduite dans un unique réacteur de 30 mL en verre. La température est contrôlée par une sonde plongeant dans le réacteur. La rampe de température est de 2 minutes pour atteindre 160 °C, la puissance utilisée est de 850 W. Les solutions sont agitées pendant la synthèse à une vitesse de 600 $tr.min^{-1}$.

2. Caractérisations des matériaux

Diffraction des rayons X sur poudre

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D8 Advance en mode diffraction θ-2θ et en géométrie de réflexion avec un détecteur LynxEye. L'acquisition est réalisée entre 20 et 80° par pas de 0,02° avec un temps d'acquisition de 5 secondes par pas. Cet appareil utilise les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre ($\lambda(CuK_{\alpha1}) = 1,5406$ Å et $\lambda(CuK_{\alpha2}) = 1,5444$ Å) comme source de rayons X.

Microscopie électronique à transmission

Les clichés de microscopie électronique en transmission ont été réalisés sur un appareil Techani Spirit G2 opérant à 120 kV. Certains clichés de haute résolution ont été réalisés par Patricia Beaunier (plateforme de l'Institut des Matériaux de Paris Centre à l'Université Pierre et Marie Curie) sur un appareil JEOL HEM 2011 opérant à 100 kV. Les poudres ont été dispersées dans l'éthanol par ultrasonication puis une goutte de la suspension est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone.

Microscopie électronique à balayage à émission de champ

Les clichés de microscopie électronique à balayage à émission de champ ont été réalisés par David Montero (plateforme de l'Institut des Matériaux de Paris Centre à l'Université Pierre et Marie Curie) sur un appareil Hitachi SU-70 opérant à 5 kV et équipé de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Les poudres sont déposées sur un scotch de carbone conducteur puis analysés. Les échantillons ont été observés avec le détecteur d'électrons secondaires.

Analyse dispersive en énergie des rayons X

Les analyses élémentaires par EDX ont été réalisées sur un appareil Hitachi S-3400N (microscoe électronique à balayage) équipé d'un détecteur en sélection d'énergie des rayons X (Oxford Instruments – X- max). La poudre est déposée sur un scotch de carbone. Les valeurs annoncées sont moyennées sur cinq pointés (acquisitions) sur des zones différentes de l'échantillon.

Adsorption d'azote : mesure de la surface spécifique

Les mesures de surface spécifiques ont été réalisées sur un appareil BEL Belsorp Max par sorption d'azote d'après la méthode de Brunauer, Emmet et Teller. Les poudres sont préalablement séchées sous vide à 120°C pendant 12 h à l'aide d'un poste de préparation BEL belprep II. Les données sont traitées avec le logiciel associé à l'appareil (Belsorp Adsorption/Desorption Data Analysis Software v6.1.0.1). L'incertitude des mesures est de 0,5 $m^2.g^{-1}$.

Spectroscopie UV-visible-proche IR en réflexion diffuse sur poudre : détermination des largeurs de bande interdite

Les spectres UV – visible – proche IR des poudres obtenues ont été enregistrés sur un appareil CaryWinUV 5000 – Agilent Technologies équipé d'une sphère d'intégration, en mode réflexion totale. Les mesures d'absorbance sont réalisées entre 300 et 800 nm avec un pas de 1 nm.

Spectroscopie infrarouge pour la détermination de l'état des surfaces des matériaux

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer FTIR – FNIR 400 muni d'un détecteur MCT (mercure – cadmium – tellure). L'acquisition est effectuée de 4000 à 400 cm-1 à température ambiante avec une résolution de 4 cm^{-1} et 256 balayages.

Spectrométrie de photoélectrons X

Les mesures de spectrométrie de photoélectrons X (XPS) ont été réalisées par Jérôme Durand à Saint-Gobain Recherche sur un appareil XSAM 800 Kratos avec comme source de radiation X la raie Kα du magnésium (hv= 1253,6 eV). Une énergie primaire des électrons incidents de 20 eV a été utilisée. Les énergies de liaison ont été déterminées en prenant comme référence pour la correction de charge le pic correspondant aux liaisons C-H dans le massif du carbone à 284,6 eV.

Détection des radicaux hydroxyles par résonance paramagnétique électronique

Les mesures RPE ont été réalisées par le professeur V. Brezová de l'« Institute of Physical Chemistry and Chemical Physics of Slovak University of Technology » selon le protocole décrit par Tamar Saison[1].

Conductivité micro-ondes résolue en temps

Le laser Nd :YAG donne une irradiation infra-rouge à 1064 nm. Le triplement de la fréquence du laser permet d'obtenir une lumière UV à 350 nm. La durée du pulse laser est de 10 ns et la fréquence du pulse est de 10 Hz. La densité d'énergie de lumière reçue par l'échantillon est d'environ 1,5 $mJ.cm^{-3}$. Les radiations micro-ondes

[1] Saison et al, « New insights into Bi2WO6 Properties as a VisibleLight Photocatalyst », *Journal of Physical Chemistry C*, **2013** (117) 22656 – 22666.

sont générées par une diode Gunn dans la bande Ka (28-38 GHz). Les micro-ondes réfléchies sont détectées par une diode Schottky, et le signal est ensuite amplifié et affiché sur le numériseur.

3. Tests photocatalytiques

Spectroscopie visible pour l'analyse de la rhodamine B et du phénol en solution

Les spectres UV visible des solutions de rhodamine B ont été enregistrés sur un appareil CaryWinUV 5000 – Agilent Technologies dans des cuvettes Ratiolab pour la rhodamine B et en quartz pour le phénol de 1 cm d'épaisseur. Les acquisitions sont réalisées entre 400 et 800 nm avec un pas de 2 nm.

Dépôt par tournette de l'acide stéarique

Les dépôts sont réalisés grâce à un spin-coater RC8 SUSS Microtec avec une vitesse de 2000 tours.min^{-1} et une accélération de 1000 tours.min^{-1}.s^{-1} pendant 30 secondes.

Spectroscopie infrarouge pour la quantification de l'acide stéarique

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre ThermoNicolet muni d'un détecteur DTGS (sulfate de triglycine deutéré). L'acquisition a eu lieu de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 balayages. L'intégration des bandes C-H de 2800 à 3000 cm^{-1} après correction de la ligne de base a permis de quantifier l'acide stéarique au cours du test photocatalytique.

Annexe 2 : Synthèse de Bi_2WO_6

La synthèse des plaquettes de Bi_2WO_6 a été réalisée par voie hydrothermale assistée par micro-ondes selon le protocole de Tamar Saison [2].

Protocole expérimental

Une solution de bismuth à 0,2 mol.L-1 est obtenue par dissolution de $Bi(NO_3)_3$. $5H_2O$ (4,95 g) dans 50 mL d'acide nitrique à 1,5 mol.L-1. Une solution de tungstate de sodium à 0,1 mol.L-1 est obtenue par dissolution de $Na_2WO_4.2H_2O$ (1,67 g) dans 50 mL d'eau distillée.

15 mL de chaque solution est ensuite introduit dans un corps en téflon de 50 mL et placé dans un four micro-ondes. Les réacteurs sont chauffés à 200 °C pendant 4 h. Le solide est centrifugé, lavé trois fois à l'eau distillée et séché sous flux d'air. Il est jaune pâle.

Le diffractogramme de rayons X du composé obtenu est présenté Figure 1.

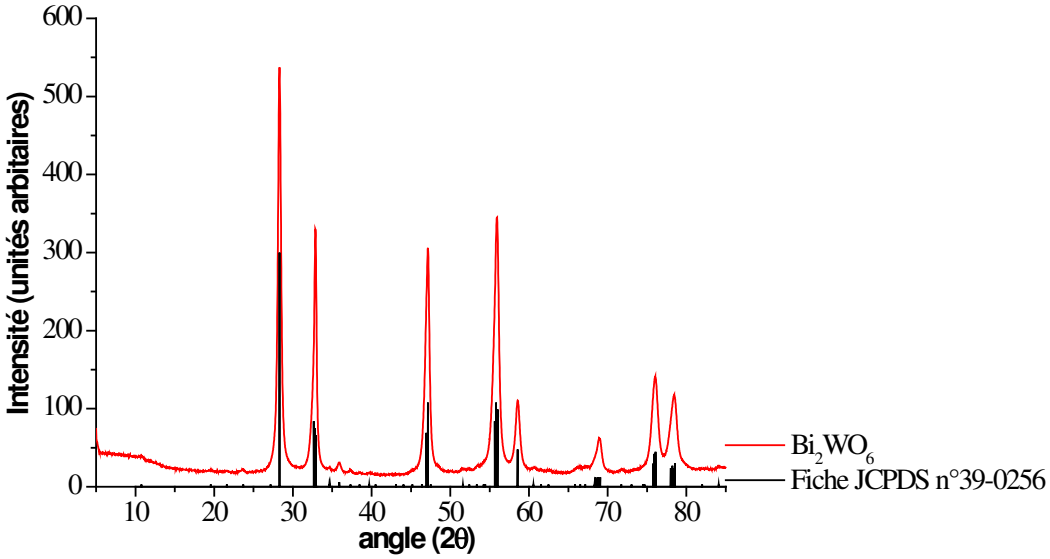


Figure 1 : Diffractogramme de rayons X de Bi2WO6 synthétisé par voie micro-ondes.

[2] Saison et al, « New insights into Bi2WO6 Properties as a VisibleLight Photocatalyst », *Journal of Physical Chemistry C*, **2013** (117) 22656 – 22666.

Annexe 3 : Calcul de la largeur de bande interdite

Les spectres d'absorption des poudres par UV-visible permettent de détermine la largeur de bande interdite. En effet, l'absorption optique d'un semi-conducteur cristallin suit la loi [3]:

$$\alpha h\nu = B\left(h\nu - E_g\right)^{\frac{n}{2}}$$

où α est le coefficient d'absorption (proportionnel à l'absorption A), ν est la fréquence de la lumière, E_g est l'énergie de la bande interdite, h la constante de Planck et B une constante.

Le coefficient n dépend des caractéristiques du semi-conducteur : si la transition est directe n=1, si elle est indirecte, n=4.

Dans le cas de Bi_2WO_6, la transition est directe, ce qui permet d'écrire l'égalité

$$(\alpha h\nu)^2 = B^2\,(h\nu - E_g)$$

En traçant la courbe$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, nous pouvons alors mesurer E_g par l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses.

Dans le cas de BiOBr, la transition est indirecte, ce qui permet d'écrire l'égalité

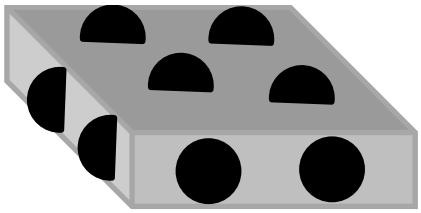
$$\alpha h\nu = B\left(h\nu - E_g\right)^2$$

En traçant la courbe $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = f(h\nu)$ nous pouvons alors mesurer E_g par l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses.

[3] M.A Butler, " Photoélectrolysis and Physical Properties of the semiconducting electrode WO2" *Journal of Applied Physics*, **1977** (48) 1914-1920.

Annexe 4 : Calcul du taux de recouvrement de Bi_2WO_6 par les particules de platine

Le taux de recouvrement τ de plaquettes de Bi_2WO_6 (de masse m_{Bi2WO6}) par des particules de platine est calculé en considérant les particules de platine hémisphériques et régulièrement réparties sur Bi_2WO_6.



$$\tau = \frac{\text{surface recouverte par les particules de platine}}{surface\ exposée\ de\ Bi2WO6}$$

$$\tau = \frac{\mathrm{N}\ \pi\ \mathrm{r}^2}{S_{BET}\ m_{Bi2WO6}} \times 100$$

Avec

N le nombre de particules de platine déposées à la surface.

$$N = \frac{3}{4\pi r^3} \times \frac{m_{Pt}}{\varrho_{Pt}} = \frac{3}{4\pi r^3} \times \frac{\frac{\%m_{Pt\ déposé}}{100} \times m_{Bi2WO6}}{\varrho_{Pt}}$$

$\%m_{\text{Pt déposé}}$ est la quantité de platine déposée sur Bi_2WO_6 déterminée par EDX et ϱ_{Pt} est la masse volumique du platine (21,4 . $g.cm^{-3}$)

r le rayon des particules de platine en nm. r est déterminé à partir des clichés de microscopie électronique à transmission

S_{BET} la surface spécifique de Bi_2WO_6 avant dépôt de platine, déterminée par adsorption-désorption d'azote et la formule de BET. S_{BET} = 26 $m^2.g^{-1}$

On obtient donc :

$$\tau = \frac{3\ \%m_{Pt\ déposé}}{4\ S_{BET}\ r\ \varrho_{Pt}} \times 1000$$

Annexe 5 : Calcul des constantes d'équilibre des réactions de réduction du sel de platine

Les constantes de réaction de réduction du platine sur Bi_2WO_6 pour les différentes méthodes sont déterminées à partir des potentiels standard d'oxydoréduction du sel de platine $E°(PtCl_6^{2-} / Pt)$ et des réducteurs utilisés.

Détermination du potentiel standard $E°(PtCl_6^{2-} / Pt)$:

Dans la littérature, seuls les potentiels des couples $PtCl_6^{2-}$ / $PtCl_4^{2-}$ et $PtCl_4^{2-}$ / Pt sont accessibles (refs). Le potentiel standard $E°(PtCl_6^{2-} / Pt) = E°_{ox}$ est déterminé à partir de la formule :

$$E_{ox}^{\circ} = \frac{E°(PtCl_6^{2-} / PtCl_4^{2-}) + E°(PtCl_4^{2-} / Pt)}{2}$$

$$E_{ox}^{\circ} = \frac{0{,}68 + 0{,}73}{2} = 0{,}705\ V$$

Cette formule est obtenue à partir de l'égalité des potentiels d'oxydoréduction à l'équilibre et de la formule de Nernst.

Détermination des constantes de réduction

L'égalité des potentiels entre le couple $PtCl_6^{2-}$ / Pt et le couple du réducteur considéré conduit également à l'expression de la constante de réduction :

$K = 10^{4\times\frac{E_{ox}^{\circ} - E_{red}^{\circ}}{0{,}06}}$ avec E_{red}° le potentiel standard d'oxydoréduction du réducteur.

Les valeurs de E_{red}° sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Réducteur	Couple oxydo-réducteur mis en jeu	E_{red}° (V)
$N_2H_5^+$	$N_2H_5^+$ / N_2	-0,23
Electrons de la bande de conduction	e^- / h^+	E_{BC} = 0,35 V
H_2	H^+ / H_2	0

Remarques : E_{BC} est déterminé par la méthode de Mulliken décrite ci-après. Les électrons chauds ne sont pas considérés ici.

Annexe 6 : Détection des radicaux hydroxyles par résonance paramagnétique nucléaire (RPE)

Protocole expérimental :

Le 5,5-diméthyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO, Sigma Aldrich) est distillé avant utilisation et conservé à 0°C sous atmosphère d'argon. 50 µL d'une dispersion de 1 g.L^{-1} de photocatalyseur dans l'eau est introduite dans une cellule plate en quartz. Une solution de 25 g.L^{-1} est obtenue par dilution de DMPO dans l'eau. 25 µL de cette solution de DMPO et 125 µL d'eau distillée sont ensuite introduits dans la cellule. La cellule est saturée en air avec une seringue avant irradiation dans la cavité rectangulaire TE$_{102}$ (ER 4102 ST) du spectromètre cw EPR EMX (Brüker, Allemagne). La diode électroluminescente émet à 365 nm. La double intégrale des pics de RPE est mesurée avec le logiliel WinEPR de Brüker. La calibration est effectuée avec différentes solutions du radical 4-hydroxy-2,2,6,6-tétramethylpiperidine N-oxyl (TEMPOL) à différentes concentrations (0,5-20 µmol.L^{-1}) afin de relier l'aire des pics à la concentration du radical.

Les radicaux hydroxyles sont des espèces paramagnétiques, mais dont le temps de vie est trop court pour pouvoir être détectés par résonance paramagnétique électronique (RPE). C'est pourquoi la méthode de piégeage de spin par RPE a été élaborée. Elle consiste à introduire dans le milieu un piégeur de spin qui réagit avec les radicaux libres pour former un radical plus stable, le produit d'addition de spin, qui lui est détectable par RPE. Cette technique permet de détecter des quantités de radicaux très faibles.

Dans notre cas, le 5,5-diméthyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) est utilisé comme piégeur de spin. Il est d'abord mélangé au photocatalyseur dans l'eau avant que cette solution soit introduite dans une cellule plate en quartz et saturée en air. La cellule est ensuite irradiée in-situ pendant trois minutes par une diode électroluminescente UV (λ_{max} = 365 nm ; P = 160W. m² au niveau de la cellule). Cette irradiation permet de générer des radicaux $^{\bullet}$OH au niveau du photocatalyseur qui réagissent ensuite avec le DMPO pour former le produit d'addition de spin $^{\bullet}$DMPO-OH (fig.1). Ce produit d'addition de spin est détectable même en faible quantité. Un spectre RPE est acquis à la fin de l'irradiation.

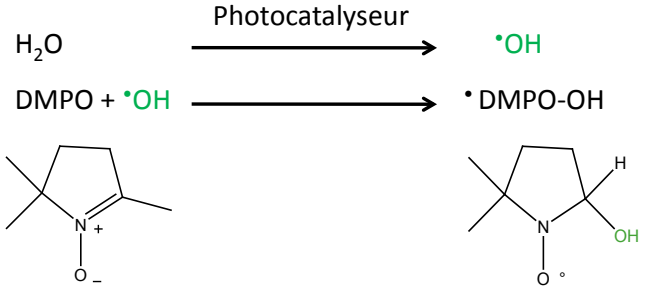


Figure 1 : Schéma de principe de la RPE et formules semi-développées de la DMPO et $^{\bullet}$DMPO-OH.

Le signal RPE du radical •DMPO-OH dans l'eau est constitué de quatre raies d'intensité 1:2 :2 :1 correspondant au couplage de l'électron célibataire avec l'azote (a_N=1,505 mT) puis avec l'hydrogène (a_H=1,505 mT). La concentration des radicaux •DMPO-OH est déterminée par la mesure de l'aire sous les pics. Les résultats des expériences sont rapportés Figure 2. Pour Bi_2WO_6 (Figure 2a), le signal de la RPE permet de calculer une production de radicaux $HO^•$ de 2,5 ± 0,5 µmol.L^{-1}. Pour Pt-Bi_2WO_6 en revanche, le signal détecté change de forme et des pics intermédiaires apparaissent entre 334 et 336 mT (Figure 2b). Ils sont liés à l'oxydation du radical •DMPO-OH en un composé non détectable par RPE. Cette méthode ne permet donc pas d'évaluer la quantité de radicaux •OH produits, et indirectement la quantité de trous positifs générés, lorsque le platine est introduit à la surface de Bi_2WO_6.

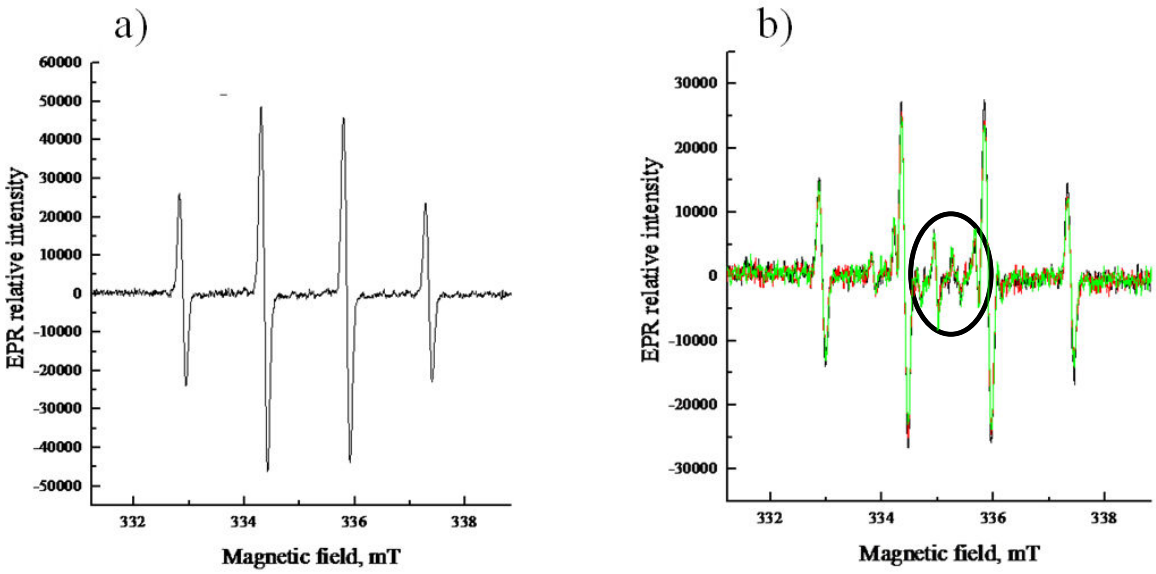


Figure 2 : Signal détecté par RPE dans le cas de Bi_2WO_6 (a) et de Pt-Bi_2WO_6. On observe l'apparition de pics supplémentaires sur le graphe b) entourés en noir.

Annexe 7 : Détermination de taille apparente des cristallites par la formule de Sherrer

La taille D_{hkl} des cristallites dans la direction cristallographique [hkl] est donnée par la formule de Scherrer [4]:

$$D_{hkl} = \frac{\mathrm{K}\,\lambda}{\mathrm{b}\,\cos\theta}$$

Avec

K le facteur de forme de la particule suivant la direction [hkl], ici pris arbitrairement égal à 0,9

λ la longueur d'onde du faisceau incident $\lambda = \frac{(2\,\lambda_{K\alpha1} + \lambda_{K\alpha2})}{3} = 0{,}1543\ nm$

b la largeur à mi-hauteur de la raie expérimentale corrigée de la contribution instrumentale :

$\mathrm{b}^2 = \mathrm{FWHM}^2 + \mathrm{b_{inst}}^2$

avec $\mathrm{b_{inst}} = 0{,}03°$ et FWHM la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. FWHM est mesurée avec le logiciel WinPlotR permettant de modéliser les pics à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et lorentzienne).

θ l'angle de Bragg de la raie (hkl)

La formule de Scherrer permet d'accéder uniquement aux dimensions dans les directions cristallographiques représentées sur le diagramme de DRX. Elle est ainsi utile pour déterminer les dimensions de particules isotropes ou dans le cas particulier de particules anisotropes de forme simple telles que des plaquettes.

[4] C. Suryanarayana, M. G Norton, *X-Ray Diffraction, A Pratical Approach,* Plenum Press, 1998
J.I. Langford, J.C Wilson, " Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size ", *Journal of Applied Crystallography* Vol. 11, pp. 102-113, 1978

Annexe 8 : Ions détectés en SIFT-MS selon les expériences

Les ions détectés par le SIFT – MS pour les différentes expériences sont donnés dans les tableaux ci-dessous. Les valeurs entre parenthèses représentent la probabilité de production de cet ion.

Expérience 1 : Dégradation d'un mélange de COV

Précurseur ionique	Acétaldéhyde	Isopropanol	Butanone	Hexanal	Heptane	Toluène	Formaldéhyde
H_3O^+	$C_2H_5O^+$ (100%)	$C_3H_7^+$ (80%)		$C_6H_{11}^+$ (50%) $C_6H_{13}O^+$ (50%)	$C_4H_9^+$ (7%)	$C_7H_8.H^+$ (100%)	CH_3O^+ (100%)
NO^+	CH_3CO^+ (100%)	$C_3H_7O^+$ (100%)	$NO^+.C_4H_8O$ (100%)		$C_4H_9NOH^+$ (15%)	$C_7H_8^+$ (100%)	
O_2^+		$C_2H_5O^+$ (100%)		$C_4H_8^+$ (53%)		$C_7H_8^+$ (100%)	H_2CO^+ (60%)

Expérience 2 : Dégradation de l'isopropanol

Précurseur ionique	Isopropanol	Formaldéhyde	Acétaldéhyde	Acide formique	Acétone	Acide acétique
H_3O^+	$C_3H_7^+$ (80%)	CH_3O^+ (100%)	$C_2H_5O^+$ (100%)	$HCOOH_2^+$ (100%)	$C_3H_7O^+$ (100%)	
NO^+	$C_3H_7O^+$ (100%)		CH_3CO^+ (100%)		$NO^+.C_3H_6O$ (100%)	$NO^+.CH_3COOH$ (100%)
O_2^+		H_2CO^+ (60%)		$HCOOH^+$ (10%)	$C_3H_6O^+$ (60%)	

Annexe 9 : Détail des calculs de concentration

Les calculs des concentrations sont effectués comme ci-dessous. L'exemple est pris pour l'expérience 2 de dégradation de l'isopropanol par TiO_2 – P25 sous lumière UV.

Pour obtenir la courbe de l'évolution de la concentration d'isopropanol en fonction du temps, les valeurs des concentrations des différents ions mesurés par SIFT –MS ($C_3H_7^+$ avec H_3O^+ et $C_3H_7O^+$ avec NO^+) sont moyennées. La courbe suivante est ainsi obtenue Figure 1.

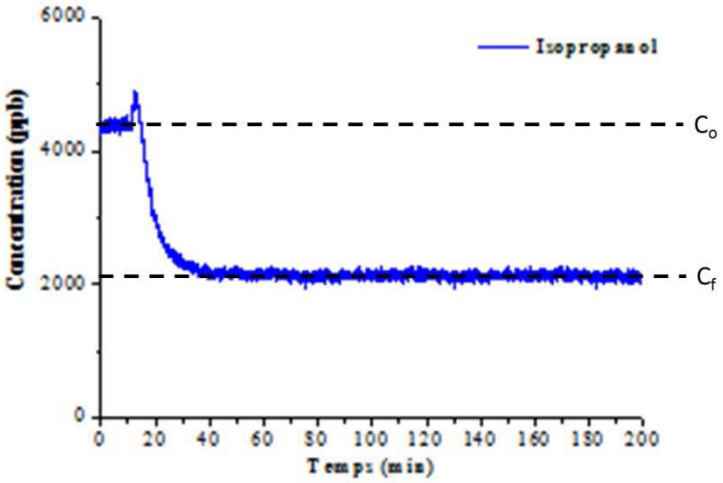


Figure 1 : Evolution de la concentration en isopropanol au cours du temps d'iiradiation en présence de TiO_2 – P25.

La conversion de l'isopropanol exprimée en pourcentage est calculée par la formule

$$100 - \frac{Cf}{Ci}$$

où C_f représente la concentration de l'isopropanol en régime permanent et C_i la concentration de l'isopropanol après la phase d'adsorption – désorption dans le noir.

$$Taux\ de\ conversion = 100 - \frac{4200}{2050} = 98\ \%$$

Dans le cas où la concentration en régime permanent n'est pas stable la valeur de C_t est prise au minimum de la courbe pendant l'irradiation.

La concentration en espèce intermédiaire formé pendant la dégradation est calculée par intégration de l'aire sous la courbe en régime permanent pendant 10 minutes. Le calcul est illustré sur la Figure 2:

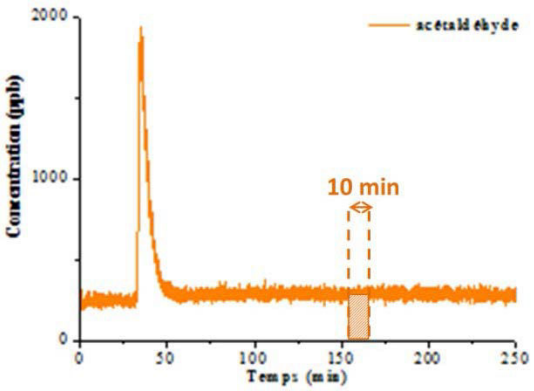


Figure 2 : Evolution de la concentration acétaldéhyde produite au cours du temps d'iiradiation en présence de TiO_2 – P25.

$$Concentration\ d'acétaldéhyde\ formée = \sum_{151\ min}^{161\ min} C_i$$

Les courbes de concentration de produits formés présentent un maximum lors de l'allumage de la lampe. Ce maximum est lié à la dégradation spontanée de l'isopropanol adsorbé massivement à la surface du photocatalyseur.

Annexe 10 : Calcul de la position des bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur par la méthode de Mulliken

Les potentiels de la bande de conduction (E_{BC}) et de valence (E_{BV}) des photocatalyseurs au point de charge nulle peuvent être calculés à partir de la largeur de bande interdite et de l'électronégativité de Mulliken des semi-conducteurs selon les formules suivantes ():

$$E_{BV} = \chi - E_e + \frac{\mathrm{Eg}}{2}$$

$$E_{BC} = \chi - E_e - \frac{\mathrm{Eg}}{2}$$

Où χ représente la moyenne géométrique des électronégativités de Mulliken des différents atomes composant le photocatalyseur, E_e l'énergie des électrons libres (E_e = 4,5 eV sur l'échelle d'hydrogène) et E_g la largeur de bande interdite du photocatalyseur.

Dans le cas de TiO_2, la largeur de bande interdite est celle de l'anatase (E_g = 3,2 eV). Pour Bi_2WO_6 et BiOBr, les largeurs de bandes interdites sont prises à 2,7 eV.

L'électronégativité de Mulliken d'un atome neutre est défini comme la moyenne arithmétique de l'affinité électronique (A_e) et de l'énergie d'ionisation (E_i) de l'atome : ([129], [146])

$$\chi = \frac{A_e + E_i}{2}$$

Le détail des calculs pour les différents photocatalyseurs est exposé ci-dessous.

• Pour TiO_2 :

$$\chi_{Ti} = \frac{A_{e\,(Ti)} + E_{i(Ti)}}{2} = \frac{0{,}079 + 6{,}83}{2} = 3{,}45\ eV$$

$$\chi_{O} = \frac{A_{e\,(O)} + E_{i(O)}}{2} = \frac{1{,}46 + 13{,}62}{2} = 7{,}54\ eV$$

$$\chi_{TiO2} = (\chi_{Ti} \times (\chi_O)^2)^{\frac{1}{3}} = 5{,}81\ eV$$

$$E_{BV} = 5{,}8 - 4{,}5 + \frac{3{,}2}{2} = 2{,}91\ V$$

$$E_{BC} = 5{,}81 - 4{,}5 - \frac{3{,}2}{2} = -0{,}29\ V$$

• Pour Bi_2WO_6 :

$$\chi_{Bi} = \frac{A_{e\,(Bi)} + E_{i(Bi)}}{2} = \frac{0{,}94 + 7{,}29}{2} = 4{,}12\ eV$$

$$\chi_W = \frac{A_{e\,(W)} + E_{i(W)}}{2} = \frac{0{,}82 + 7{,}86}{2} = 4{,}34\ eV$$

$$\chi_O = \frac{A_{e\,(O)} + E_{i(O)}}{2} = \frac{1{,}46 + 13{,}62}{2} = 7{,}54\ eV$$

$$\chi_{BiWO6} = ((\chi_{Bi})^2 \times \chi_W \times (\chi_O)^6)^{\frac{1}{9}} = 6{,}20\ eV$$

$$E_{BV} = 6{,}20 - 4{,}5 + \frac{2{,}9}{2} = 3{,}05\ V$$

$$E_{BC} = 6{,}20 - 4{,}5 - \frac{2{,}9}{2} = 0{,}35\ V$$

• Pour BiOBr :

$$\chi_{Bi} = \frac{A_{e\,(Bi)} + E_{i(Bi)}}{2} = \frac{0{,}94 + 7{,}29}{2} = 4{,}12\ eV$$

$$\chi_O = \frac{A_{e\,(O)} + E_{i(O)}}{2} = \frac{1{,}46 + 13{,}62}{2} = 7{,}54\ e$$

$$\chi_{Br} = \frac{A_{e\,(Br)} + E_{i(Br)}}{2} = \frac{3{,}36 + 11{,}81}{2} = 7{,}59\ eV$$

$$\chi_{BiOBr} = (\chi_{Bi} \times \chi_{O} \times \chi_{Br})^{\frac{1}{3}} = 6{,}17\ eV$$

$$E_{BV} = 6{,}17 - 4{,}5 + \frac{2{,}9}{2} = 3{,}07\ V$$

$$E_{BC} = 6{,}17 - 4{,}5 - \frac{2{,}9}{2} = 0{,}27\ V$$

Marie-Anne LAVERGNE

Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de bismuth pour la photocatalyse dans le visible

L'objectif de ce travail est d'améliorer les performances photocatalytiques de deux oxydes mixtes de bismuth, Bi_2WO_6 et BiOBr, présentant une activité sous lumière visible. Deux stratégies différentes ont été respectivement appliquées pour chaque matériau. La première consiste à former une hétérostructure entre Bi_2WO_6 et un métal noble, le platine, pour assurer une séparation efficace des charges. La seconde consiste à réduire la taille des particules de BiOBr afin d'augmenter la surface spécifique et de diminuer le parcours moyen des charges jusqu'à la surface du photocatalyseur. Les synthèses ont été réalisées par chimie douce. La répartition et la quantité de platine déposé sur Bi_2WO_6 ont ainsi pu être modulées et des particules de BiOBr sous forme de microfleurs ou de plaquettes de différentes tailles ont été obtenues. La dégradation de la rhodamine B en solution sous irradiation bleue (λ = 445 nm) a permis d'évaluer les propriétés photocatalytiques des matériaux. La dégradation de molécules non photosensibles a également été réalisée afin de confirmer l'activité photocatalytique observée. Dans le but d'évaluer la potentialité de Bi_2WO_6 et BiOBr pour la purification de l'air intérieur, des tests de dégradation photocatalytique de polluants modèles gazeux ont été effectués. L'ensemble de ces tests a mis en évidence les relations entre les paramètres physico-chimiques des matériaux et leurs performances photocatalytiques et a souligné les potentialités et les limitations de Bi_2WO_6 et BiOBr pour la dépollution de l'air et de l'eau.

Mots clés : Photocatalyse, tungstate de bismuth, oxybromure de bismuth, hétérostructure, optimisation morphologique et texturale, tests photocatalytiques en phase liquide et gazeuse.

Synthesis and Characterization of Mixed Bismuth Oxides for Photocatalysis Under Visible Light

The aim of this work is to improve photocatalytic performance of two mixed bismuth oxides, Bi_2WO_6 and BiOBr, which have an activity within visible range of the electromagnetic spectrum. Two different strategies have been developed for each material. First one consists in designing a heterostructure between Bi_2WO_6 and a noble metal, platinum, which ensures an efficient charge separation at the interface. Second one aims at lowering BiOBr particle's size in order to boost specific surface and shrink mean free path of charges to the surface of the photocatalyst. Syntheses of the materials were carried out using soft chemistry method. Platinum particle distribution and quantity on Bi_2WO_6 were thus successfully tuned and BiOBr microspheres or plates with different size were obtained. Photocatalytic properties of our materials were characterized by rhodamine B degradation in solution under blue light (λ = 445 nm). Degradation test of non-photosensitive compounds were also performed to show their photocatalytic activity. In order to evaluate Bi_2WO_6 and BiOBr potential in purifying indoor air photocatalytic degradation tests of model gaseous pollutant were performed. All these photocatalytic tests highlight the relationship between physicochemical and photocatalytic properties of the materials. They also enable us to determine the potentials and limitations of Bi_2WO_6 and BiOBr as photocatalysts for water and air depollution.

Keywords : Photocatalysis, Bismuth tungstate, bismuth bromide, heterostructure, morphological and textural optimization, aqueous and gazeous phase photocatalytic tests.