



**HAL**  
open science

# Elaboration de matériaux micro-nanostructurés à morphologies contrôlées, à base de tungstates, pour la photo-dégradation

Nadine Dirany

► **To cite this version:**

Nadine Dirany. Elaboration de matériaux micro-nanostructurés à morphologies contrôlées, à base de tungstates, pour la photo-dégradation. Autre [q-bio.OT]. Université de Toulon, 2017. Français. NNT : 2017TOUL0001 . tel-01721320

**HAL Id: tel-01721320**

**<https://theses.hal.science/tel-01721320>**

Submitted on 2 Mar 2018

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

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

**ÉCOLE DOCTORALE 548 – MER et SCIENCES**

**Institut Matériaux Microélectroniques et Nanosciences de Provence**

**THÈSE** présentée par :

**Nadine DIRANY**

soutenue le : **06 Janvier 2017**

pour obtenir le grade de Docteur

Spécialité : Chimie

**Élaboration de matériaux micro -  
nanostructurés à morphologies contrôlées, à  
base de tungstates, pour la photo-dégradation**

**THÈSE dirigée par :**

**M. ARAB Madjid  
M. GAVARRI Jean**

MCF-HDR, Université de Toulon  
Professeur, Université de Toulon

**JURY :**

**M. CHOVELON Jean Marc  
M. TOUPANCE Thierry  
Mme CASSAIGNON Sophie  
Mme REMITA Hynd  
M. ARAB Madjid  
M. GAVARRI Jean Raymond**

Professeur, Université de Lyon 1  
Professeur, Université de Bordeaux 1  
MCF-HDR, Université Pierre et Marie Curie  
Directeur de recherche, Université Paris-Sud  
MCF-HDR, Université de Toulon  
Professeur émérite, Université de Toulon



## Remerciements

*« Une thèse est une production individuelle mais qui se construit sur les épaules des géants et grâce aux mains tendus par ses pairs ».*

Ce manuscrit est l'aboutissement de trois années de recherches menées au sein de l'équipe Nanostructuration, Environnement et Énergie (NSEE) à l'Institut Matériaux Microélectroniques et Nanosciences de Provence.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Madjid ARAB pour m'avoir encadrée tout au long de ma thèse. Je tiens également à le remercier pour sa disponibilité, son aide et son soutien. Je suis très reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordée au long de ces trois années de thèse et de l'autonomie qu'il m'a laissée dans mon travail.

Je souhaite remercier également M. Jean-Raymond GAVARRI, mon co-directeur de thèse pour ses conseils et ses remarques constructives qui m'ont été utiles, tout particulièrement lors de la préparation de la soutenance. Un grand merci à Jean Musso (je ne t'oublie pas), d'avoir participé à la correction de mon manuscrit de thèse.

Je tiens également à adresser mes remerciements aux membres de jury : Pr. Jean Marc CHOVELON, Pr. Thierry TOUPANCE, Dr. Sophie CASSAIGNON ainsi que Dr. Hynd REMITA pour avoir accepté de juger mes travaux.

Je remercie également la région Provence-Alpes-Côte d'Azur et les collectivités locales, Conseil Départemental du Var (CD83) et Toulon Provence Méditerranée (TPM) qui ont soutenu financièrement cette thèse, à travers la bourse BDR et le projet « M2D2 ». J'espère que ces travaux seront utiles à la collectivité dans son ensemble.

D'un point de vue technique et scientifique, je ne pourrais omettre de remercier grandement Christine LEROUX et Véronique MADIGOUX pour les études microstructurales, Sylvie VILLAIN pour la formation à l'utilisation du MEB, Jean Christophe VALMLALETTE pour les mesures RAMAN et Antonin MOREAU pour les mesures DRS. Merci également aux autres membres de l'équipe NSEE.

Mes remerciements vont de même à tous ceux qui ont contribué par leurs discussions ou leurs participations à la réalisation de ce travail, et tout particulièrement à Andréa GALIANO MARTIN (stagiaire M2) qui m'a aidée dans les manipulations dans le cadre de son stage.

Bien évidemment, je remercie, Sonia, Leticia, Aziz, Abdel Ali, Indira, Rafael pour les bons moments qu'on a passés dans et en dehors du labo.

Un grand merci à mes chers amis libanais Manar, Mahmoud, Cendrella, Shirley, Houssam et Georgio qui m'ont soutenue durant ma thèse. Un grand merci également à mes chères amies Nesrine d'Algérie, Hiba de la Tunisie et Carmen de la Roumanie.

Merci à tous ceux que j'aurais oublié de citer.

Ce travail n'aurait pas pu se faire bien sûr sans les encouragements de ma famille : mes chers parents symbole de bonté et de sacrifice en hommage, qui ont toujours veillé de près à ma réussite scolaire et personnelle; ainsi que mes deux frères et ma sœur dont je suis fière pour l'amour et le soutien qu'ils m'ont prodigué.

Un grand merci à mon fiancé Hussein, pour m'avoir soutenue et encouragée lorsque je faiblissais, félicitée lorsque je réussissais. Merci pour m'avoir supportée loin de toi tout au long de cette thèse.

À mes parents

À mes frères et ma sœur

À mon fiancé, *Hussein*



## Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Étude Bibliographique.....</b>	<b>9</b>
1. Le trioxyde de tungstène .....	11
1.1. Les structures cristallines de $WO_3$ .....	12
1.2. Propriétés de $WO_3$ .....	14
2. Les tungstates .....	15
2.1. Les tungstates doubles .....	15
2.2. Les tungstates de type scheelite $AWO_4$ .....	17
2.2.1. Structure de la scheelite .....	17
2.2.2. Diagramme d'énergie.....	18
2.2.3. Paramètres qui influent sur l'énergie de gap.....	19
2.3. Tungstate de strontium .....	21
2.3.1. Structure de $SrWO_4$ .....	21
2.3.2. Quelques propriétés de $SrWO_4$ .....	22
2.3.3. Énergie de bande interdite de $SrWO_4$ .....	23
2.3.4. Importance de $SrWO_4$ .....	25
2.4. Les tungstates doubles de type scheelite $AB(WO_4)_2$ .....	25
2.4.1. Les lanthanides.....	26
2.5. Les tungstates de terres rares $ALn(WO_4)_2$ ( $I4_1/a$ ) .....	28
2.5.1. Structure de $ALn(WO_4)_2$ .....	28
2.5.2. Quelques propriétés de $ALn(WO_4)_2$ .....	29
2.5.3. Structure électronique des scheelites $ALn(WO_4)_2$ .....	29
2.5.4. Les tungstates scheelites $ALn(WO_4)_2$ cités dans la littérature .....	31
2.6. Tungstate double de cérium et de sodium $NaCe(WO_4)_2$ .....	32
2.6.1. Choix du matériau.....	32
2.6.2. Structure de $NaCe(WO_4)_2$ .....	32
3. Méthodes de synthèses .....	33
3.1. Méthode sol-gel .....	33
3.2. Méthode de coprécipitation .....	34
3.3. Méthode hydrothermale.....	35
3.4. Méthode par réaction solide-solide.....	35
4. La photocatalyse.....	36

4.1. Principe de la photocatalyse .....	37
4.2. Les paramètres influençant l'activité photocatalytique .....	40
4.2.1. Les paramètres intrinsèques du photocatalyseur.....	40
4.2.2. Les paramètres extrinsèques .....	43
4.3. Applications des tungstates dans la photocatalyse .....	46
5. Conclusion.....	47
6. References Bibliographiques.....	48
<b>Chapitre II : Techniques de caractérisation .....</b>	<b>55</b>
1. Diffraction des rayons X .....	<b>57</b>
1.1. Identification de phases .....	57
1.2. Affinement structural et méthode de Rietveld.....	59
1.3. Calcul des tailles des cristallites .....	62
2. Techniques spectroscopiques .....	64
2.1. Spectroscopie Raman .....	64
2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	65
2.3. Microscopie électronique en transmission (MET) .....	66
2.4. UV-visible (UV-vis) / Spectroscopie de réflectance diffuse (DRS).....	67
2.4.1 Spectroscopie UV-Visible .....	67
2.4.2. Spectroscopie de réflectance diffuse (DRS) .....	69
3. Système photocatalytique.....	71
3.1. Molécules modèles utilisées .....	71
A. Bleu de méthylène.....	71
B. Rhodamine B.....	71
3.2. Réacteurs photochimiques .....	73
3.2.1. Dispositif photochimique pour l'activité photocatalytique de WO <sub>3</sub> .....	73
3.2.2. Dispositif photochimique pour l'activité photocatalytique de SrWO <sub>4</sub> .....	74
3.2.3. Dispositif photochimique pour l'activité photocatalytique de NaCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	75
4. Références Bibliographiques.....	76
<b>Chapitre III : Morphologies et propriétés photocatalytiques du trioxyde de tungstène</b>	
<b>WO<sub>3</sub> .....</b>	<b>79</b>
2. Synthèse des nanostructures de WO <sub>3</sub> .....	82
2.1. Synthèse des nanoplaquettes de WO <sub>3</sub> .....	83
3. Caractérisations des morphologies de WO <sub>3</sub> .....	84

3.1. Identification des phases par diffraction des rayons X et affinement par la méthode Rietveld.....	84
3.2. Spectroscopie Raman .....	89
3.3. Imagerie par Microscopie électronique à balayage et en transmission .....	92
3.3.1. Caractérisation des morphologies de WO <sub>3</sub> .....	92
3.3.2. Étude microstructurale des échantillons WO <sub>3</sub> -NP et WO <sub>3</sub> -PS .....	93
3.3.3. Mécanismes de croissance des microstructures WO <sub>3</sub> .....	96
3.4. Propriétés optiques : mesures des gaps.....	98
4. Activité photocatalytique des microstructures de WO <sub>3</sub> .....	100
4.1. Préparation du milieu photocatalytique .....	100
4.2. Comparaison de l'activité photocatalytique des nanoplaquettes et des pseudosphères de WO <sub>3</sub> .....	101
4.3. Photosensibilité des deux structures de WO <sub>3</sub> .....	105
4.4. Mécanisme possible de photodégradation .....	108
5. Conclusion.....	110
6. Références Bibliographiques.....	110
<b>Chapitre IV: Étude des microstructures scheelite de SrWO<sub>4</sub> avec des morphologies contrôlées 3D et leurs propriétés photocatalytiques .....</b>	<b>115</b>
1. Introduction .....	117
2. Synthèse des micro/nanostructures de SrWO <sub>4</sub> .....	118
3. Caractérisation des microcristaux de SrWO <sub>4</sub> .....	118
3.1. Identification de phase par diffraction des rayons X et par affinement Rietveld .....	118
3.2. Spectroscopie Raman .....	124
3.2. Observation des morphologies (Microscopie électronique à balayage MEB) .....	128
3.2.1. Effet de la concentration des précurseurs sur la formation des microstructures SrWO <sub>4</sub> .....	128
3.2.2. Stabilité thermique des micro/nanostructures .....	131
3.2.3. Mécanismes de croissance de SrWO <sub>4</sub> .....	133
3.3. Propriétés optiques : mesures des gaps.....	137
4. Activité photocatalytique des microstructures de SrWO <sub>4</sub> .....	140
4.1. Photodégradation du bleu de méthylène.....	140
4.1.1. Préparation du milieu photocatalytique .....	140
4.1.2. Effet du pH sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du BM .....	140
4.1.3. Effet de la quantité de SrWO <sub>4</sub> sur la photodégradation de BM .....	142

4.1.4. Influence de la morphologie et de la température du traitement des microstructures SrWO <sub>4</sub> sur la photodégradation de BM .....	143
4.1.5. Mécanisme de photocatalyse .....	149
4.2.1. Préparation du milieu photocatalytique .....	151
4.2.2. Effet du pH sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique de la RhB .....	151
4.2.3. Influence de la morphologie et de la température du traitement thermiques des microstructures de SrWO <sub>4</sub> sur la photodégradation de la RhB. ....	153
4.2.4. Mécanisme de photocatalyse de la rhodamine B .....	158
5. Conclusion.....	161
6. Références Bibliographiques.....	161
<b>Chapitre V : Étude de l'élaboration du système NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> hiérarchisé 3D.....</b>	<b>165</b>
pour la photo-dégradation .....	165
1. Introduction .....	167
2. Synthèse hydrothermale des structures auto-assemblées de NaCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	168
3. Caractérisations des microcristaux de NaCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	169
3.1. Identification des phases par DRX et affinement Rietveld .....	169
3.2. Spectroscopie Raman .....	178
3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	180
3.3.1. Effet de la quantité d'EDTA sur la formation des différentes micro-nanostructures de NaCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	180
3.3.2. Effet du pH sur la formation des micro/nanostructures de NaCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	183
3.3.3. Stabilité thermique des différentes micro/nanostructures de NaCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	183
3.3.4. Mécanismes de croissance des différentes structures hiérarchisées .....	186
3.4. Propriétés optiques : mesures des gaps.....	192
4. Activité photocatalytique des microstructures de NaCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	<b>195</b>
4.1. Photodégradation du bleu de méthylène.....	195
4.1.1. Préparation du milieu catalytique .....	195
4.1.2. Effets du pH sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique de BM.....	196
4.1.3. Influence des morphologies de NaCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> sur la photodégradation de BM.....	198
4.1.4. Possible mécanisme de photocatalyse.....	204
4.2. Activité photocatalytique de NaCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> pour la photodégradation de la RhB..	205
4.2.1. Préparation du milieu réactionnel .....	205
4.2.2. Effet du pH.....	205
4.2.3. Influence des morphologies de NaCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> sur la photodégradation de Rh B ..	208

4.2.4. Mécanisme de photodégradation .....	211
5. Conclusion.....	212
6. Références Bibliographiques.....	213
<b>Conclusion générale</b> .....	217
<b>Annexes</b> .....	225
Annexe. 1. Propriétés électriques et catalytiques de WO <sub>3</sub> .....	227
1. Propriétés électriques .....	227
2. Propriétés catalytiques.....	231
2.1. Activité catalytique des structures de WO <sub>3</sub> .....	231
2.1.1. Procédé catalytique .....	231
2.1.2. Comparaison de la réactivité catalytique des structures de WO <sub>3</sub> .....	231
3. Références Bibliographiques.....	234
Annexe.2 Appareils et techniques .....	235
1. Spectroscopie d'impédances électrique .....	235
1.1. Spectroscopie d'impédance électrique (SIE).....	235
1.2. Dispositif et conditions expérimentales.....	237
2. Dispositifs de catalyse .....	238
3. Références bibliographiques .....	239
Annexe.3. Production Scientifique.....	241



## Liste des abréviations

**BM** : bleu de méthylène.

**DRS** : spectroscopie en réflexion diffuse UV-visible.

**DRX** : diffraction des rayons X.

**e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>** : paires électrons/trous.

**EDTA** : éthylène diamine tétra-acétique.

**E<sub>g</sub>** : Energie de la bande interdite (gap).

**MEB** : microscope électronique à balayage.

**MET** : le microscope électronique à transmission.

**NCWO** : tungstate de cérium à base de sodium.

**NCWO\_N 500** : navette de tungstate de cérium à base de sodium traitée à 500°C.

**NCWO\_N 800** : navette de tungstate de cérium à base de sodium traitée à 800°C.

**NCWO\_F 500** : fleur de tungstate de cérium à base de sodium traitée à 500°C.

**NCWO\_F 800** : fleur de tungstate de cérium à base de sodium traitée à 800°C.

**NCWO\_S 800** : sphère de tungstate de cérium à base de sodium traitée à 800°C.

**RhB** : rhodamine B.

**SWO** : tungstate de strontium.

**SWO\_N** : navette de tungstate de strontium non traitée.

**SWO\_N 300** : navette de tungstate de strontium traitée à 300°C.

**SWO\_N 500** : navette de tungstate de strontium traitée à 500°C.

**SWO\_S 300** : sphère de tungstate de strontium traitée à 300°C.

**SWO\_S 500** : sphère de tungstate de strontium traitée à 500°C.

**UV-Vis** : ultraviolet et visible.

**WO<sub>3</sub>-NP** : nanoplaquette d'oxyde de tungstène.

**WO<sub>3</sub>-NP** : pseudosphère de d'oxyde de tungstène.

**λ** : longueur d'onde



# **Introduction**



Le projet de thèse a été mis en place dans le cadre des pôles thématiques de recherche (axes stratégiques) mis en place à l'Université de Toulon (UTLN) et notamment dans l'axe Mer Environnement et Développement Durable (MEDD). Suivant ainsi les recommandations de la Commission Recherche de l'UTLN, l'équipe Nanostructuration-Environnement-Énergie du laboratoire IM2NP (NEE, IM2NP site UTLN), développe des approches scientifiques et des technologies innovantes pour la détection, la transformation et la photodégradation de polluants.

### **Contexte général : vers des technologies pour la dépollution des eaux.**

À l'échelle mondiale, la pollution environnementale ne cesse d'augmenter et des moyens de lutte contre cette pollution sont de plus en plus exigés, notamment au niveau européen, s'accompagnant de normes antipollution de plus en plus sévères. Les déchets organiques, les gaz et les particules toxiques sont les principaux contaminants de l'air et du milieu aquatique (marin). Aujourd'hui, les colorants industriels représentent la forme la plus importante des polluants organiques, leur production annuelle augmente d'une façon exponentielle et atteint plus que 0,7 milliard de tonnes<sup>1</sup>. Face à cette situation, de multiples recherches fondamentales et appliquées se sont développées en vue de transformer et dégrader ces polluants et notamment les colorants industriels. La mise en œuvre de réactions de dégradation photocatalytique, utilisant des semi-conducteurs adaptés, constitue actuellement la démarche scientifique et technologique la plus prometteuse pour la purification à la fois de l'eau et l'air ; elle semble être un élément clé pour un environnement propre<sup>2</sup>. La photodégradation pourrait être, à l'avenir, une technique économique, non toxique, renouvelable, fonctionnant à température ambiante et conduisant à la minéralisation totale des contaminants.

L'utilisation de semi-conducteurs comme photocatalyseurs a commencé avec les travaux de Fujishima et Honda en 1972 lorsqu'ils ont publié pour la première fois la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène sous lumière UV par des particules de semiconducteur  $\text{TiO}_2$ <sup>3</sup>. Puis, Bard en 1977, a réussi l'oxydation photocatalytique de  $\text{CN}^-$  en  $\text{CNO}^-$  sur le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$ <sup>4</sup>. Plus tard, dans les années 1980, la photocatalyse a été testée comme une

---

<sup>1</sup> K. Rajeshwar, M. Osugi, W. Chanmanee, C. Chenthamarakshan, M. V. B. Zanoni, P. Kajitvichyanukul and R. Krishnan-Ayer, *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews*, 2008, **9**, 171-192.

<sup>2</sup> S. G. Kumar and K. K. Rao, *Applied Surface Science*, 2015, **355**, 939-958.

<sup>3</sup> A. Fujishima, *nature*, 1972, **238**, 37-38.

<sup>4</sup> S. N. Frank and A. J. Bard, *The journal of physical chemistry*, 1977, **81**, 1484-1488.

alternative de purification de l'eau et de l'air<sup>5,6,7</sup>. Depuis, les applications photocatalytiques ont été étendues dans le domaine du traitement des eaux usées et de la dépollution de l'environnement.

Au cours des dernières années, plusieurs rapports ont mis en évidence la décomposition et même la minéralisation d'un grand nombre des contaminants organiques par voie de photocatalyse<sup>8,9,10,11</sup>. Les études ont souvent porté sur le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>. Aussi, le mécanisme régissant le processus photocatalytique sur sa surface a été abondamment étudié<sup>12,13</sup>. Les efforts aujourd'hui sont essentiellement tournés pour utiliser de nouveaux matériaux photocatalytiques remplaçant de TiO<sub>2</sub>, produit couramment utilisé, jusqu'à présent. Ces efforts tendent d'abord à accélérer le processus de dégradation des molécules cibles par l'amélioration de l'efficacité de séparation des paires  $e^-/h^+$ <sup>14</sup>, qui sont à l'origine des radicaux actifs, puis d'exploiter le spectre solaire dans le domaine du visible, ainsi décaler la longueur d'onde d'excitation de la région ultraviolette (UV) vers le visible<sup>15</sup>. L'oxyde de tungstène WO<sub>3</sub> de gap 2,8 eV est considéré comme un bon candidat pour la photocatalyse<sup>16,17</sup>. Récemment, les tungstates et les molybdates  $AXO_4$  ( $X=W, Mo$ ) des métaux de transition  $A$  ont été considérés comme une catégorie importante de photocatalyseurs en raison de leurs propriétés physiques et chimiques multiples<sup>18,19,20</sup>. Leurs principaux avantages résident dans leur haute stabilité chimique, leurs coefficients d'absorption des rayonnements, et la faible rémanence de leur luminescence. Les oxyanions  $XO_4^{2-}$  associés aux cations  $A^{2+}$  sont principalement à l'origine de la structure de bande.

---

<sup>5</sup> H. Hovel, *Journal of the Electrochemical Society*, 1978, **125**, 983-985.

<sup>6</sup> R. W. Matthews, *Solar energy*, 1987, **38**, 405-413.

<sup>7</sup> W. Behnke, F. Nolting and C. Zetzsch, *Journal of Aerosol Science*, 1987, **18**, 65-71.

<sup>8</sup> B. Tryba, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **151**, 623-627.

<sup>9</sup> M. T. Uddin, O. Babot, L. Thomas, C. I. Olivier, M. Redaelli, M. D'Arienzo, F. Morazzoni, W. Jaegermann, N. Rockstroh and H. Junge, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**, 7006-7015.

<sup>10</sup> Y. Ji, L. Zhou, C. Ferronato, X. Yang, A. Salvador, C. Zeng and J.-M. Chovelon, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013, **254**, 35-44.

<sup>11</sup> Y. Lin, C. Ferronato, N. Deng, F. Wu and J.-M. Chovelon, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **88**, 32-41.

<sup>12</sup> J. T. Yates, *Surface Science*, 2009, **603**, 1605-1612.

<sup>13</sup> A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, *Surface Science Reports*, 2008, **63**, 515-582.

<sup>14</sup> M. T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, L. Servant, T. Toupance, S. Li, A. Klein and W. Jaegermann, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**, 5090-5102.

<sup>15</sup> M. A. Lavergne, C. Chanéac, D. Portehault, S. Cassaignon and O. Durupthy, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016.

<sup>16</sup> M. Farhadian, P. Sangpout and G. Hosseinzadeh, *Journal of Energy Chemistry*, 2015, **24**, 171-177.

<sup>17</sup> F. Amano, E. Ishinaga and A. Yamakata, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 22584-22590.

<sup>18</sup> C. Shivakumara, R. Saraf, S. Behera, N. Dhananjaya and H. Nagabhushana, *Materials Research Bulletin*, 2015, **61**, 422-432.

<sup>19</sup> J. Sczancoski, W. Avansi, M. Costa, M. S. Li, V. Mastelaro, R. Santos, E. Longo and L. Cavalcante, *Journal of Materials Science*, 2015, **50**, 8089-8103.

<sup>20</sup> C. Zhang, H. Zhang, K. Zhang, X. Li, Q. Leng and C. Hu, *ACS applied materials & interfaces*, 2014, **6**, 14423-14432.

Toutefois, il est établi depuis longtemps que la maîtrise d'une réaction photocatalytique passe par l'élaboration de matériaux à hautes surfaces spécifiques afin d'optimiser les échanges entre solides et molécules adsorbées. Récemment, durant la dernière décennie, la recherche en matériaux semiconducteurs à morphologies contrôlées et spécifiques a émergé, constituant ainsi un défi passionnant pour les chercheurs scientifiques. En particulier, les structures hiérarchisées 3D ont suscité un grand intérêt à cause de leurs applications potentielles dans des domaines de recherche multidisciplinaires tels que les capteurs de gaz polluants<sup>21,22</sup>, la photocatalyse<sup>23</sup>, la luminescence<sup>24</sup>, les batteries au lithium<sup>25</sup>, etc... Un photocatalyseur avec une telle structure présente une activité catalytique très efficace. Cette structure n'offre pas seulement une grande surface spécifique, mais aussi des pores et des cavités fournissant des chemins de transport efficaces pour l'adsorption des molécules et des sites actifs plus dispersés pour l'amélioration de sa performance photocatalytique<sup>26</sup>. Les chercheurs essaient actuellement de synthétiser des matériaux semiconducteurs présentant des facettes orientées permettant une réactivité préférentielle pour les composés organiques et une sensibilité importante à la lumière<sup>27, 28</sup>. Les faces cristallographiques se caractérisent par des arrangements et des coordinations atomiques distinctes correspondant à des réactivités chimiques différentes. La capacité de contrôler la forme d'un photocatalyseur en modifiant l'ordre relatif de l'énergie de surface des différentes facettes est d'une importance cruciale, elle permet d'améliorer leurs propriétés photocatalytiques.

L'objectif précis de ce travail est l'élaboration et l'étude des propriétés de photo-dégradation de matériaux semiconducteurs à base des tungstates, caractérisés par des morphologies spécifiques et contrôlées. Un dispositif spécial de photocatalyse a été mis en place pour la première fois au laboratoire.

Les trois matériaux élaborés sont l'oxyde de tungstène simple  $WO_3$  connu comme étant une structure pérovskite simple, le tungstate de strontium ( $SrWO_4$ ) et le tungstate mixte de cérium et de sodium  $NaCe(WO_4)_2$  appartenant à la famille des tungstates doubles de structure « Scheelite ». Le choix des matériaux a été dicté par les axes de recherches engagés depuis

---

<sup>21</sup> C. Wang, R. Sun, X. Li, Y. Sun, P. Sun, F. Liu and G. Lu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **204**, 224-230.

<sup>22</sup> Y. Wang, S. Gai, C. Li, X. Zhang, N. Niu, F. He, M. Zhang and P. Yang, *RSC Advances*, 2013, **3**, 5945-5955.

<sup>23</sup> L. Xu, X. Yang, Z. Zhai, D. Gu, H. Pang and W. Hou, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 7330-7337.

<sup>24</sup> G. Jia, C. Huang, C. Zhang, S. Ding and L. Wang, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2013, **13**, 611-616.

<sup>25</sup> S. Sun, X. Zhao, M. Yang, L. Wu, Z. Wen and X. Shen, *Scientific reports*, 2016, **6**.

<sup>26</sup> X. Li, J. Yu and M. Jaroniec, *Chemical Society Reviews*, 2016, **45**, 2603-2636.

<sup>27</sup> Y. Dai, C. M. Cobley, J. Zeng, Y. Sun and Y. Xia, *Nano letters*, 2009, **9**, 2455-2459.

<sup>28</sup> Q. Xiang, K. Lv and J. Yu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **96**, 557-564.

plusieurs années au sein du laboratoire. Ces études sont menées sur des systèmes d'oxydes métalliques et de terres rares et sur le développement de nouvelles familles de tungstates ou de molybdates de cérium et de strontium, de structures inconnues.

**Le premier chapitre** présente un état de l'art sur le trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$ , sur les tungstates de type scheelite  $\text{AWO}_4$ , et sur les tungstates doubles  $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$ . Le chapitre présente les principales méthodes de synthèses, précise les propriétés importantes de tungstates en lien avec leurs morphologies et enfin développe les approches expérimentales de la photocatalyse, utilisées dans les autres sections de la thèse. Cette partie détaille également les paramètres influençant l'activité photo-catalytique d'un matériau photo-catalytique. **Le deuxième chapitre** décrit les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des tungstates élaborés, et décrit les dispositifs photocatalytiques mis en œuvre au laboratoire pour évaluer les activités et l'efficacité de photodégradation de ces matériaux en fonction de leur morphologie.

**Le troisième chapitre** présente une étude comparative entre les propriétés des deux morphologies de  $\text{WO}_3$  : des nanoplaquettes (NP) et des pseudosphères (PS) obtenues par voie humide modifiée. Les propriétés structurales, vibrationnelles et d'absorption optique des deux structures sont présentées et discutées par rapport à la photodégradation de la rhodamine B.

Le but du **quatrième chapitre** est de montrer l'influence de la morphologie des tungstates de strontium sur leurs propriétés structurales, optiques et photocatalytiques. Dans ce sens, deux microstructures de  $\text{SrWO}_4$  sont élaborées par une simple méthode de minéralisation à température ambiante, et sont ensuite traitées à différentes températures pour illustrer l'influence du traitement thermique sur les propriétés. L'évolution de la morphologie des navettes et des sphères obtenues est proposée *via* un mécanisme de croissance et de stabilité en température. Deux polluants modèles : la rhodamine B et le bleu de méthylène sont ainsi utilisés pour comparer l'efficacité photocatalytique des différents échantillons de  $\text{SrWO}_4$ . L'influence du pH du milieu photocatalytique associé à la morphologie de  $\text{SrWO}_4$  sur le taux photo-dégradation des deux molécules organiques est présentée dans la seconde partie du chapitre.

**Le cinquième chapitre** porte sur un nouveau tungstate double de sodium et cérium  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ . Les études structurales, vibrationnelles et optiques y sont présentées pour la première fois. Les propriétés de photo-dégradation y sont également abordées.

## *Introduction*

**Dans la conclusion générale** nous rappelons les résultats obtenus sur les diverses variétés morphologiques de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SrWO}_4$  et  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  en montrant toute la complexité des éventuelles corrélations entre morphologies et propriétés photocatalytiques optimisées. Nous y proposerons ensuite quelques perspectives résultant de ce travail.



**Chapitre I :**  
**Étude Bibliographique**



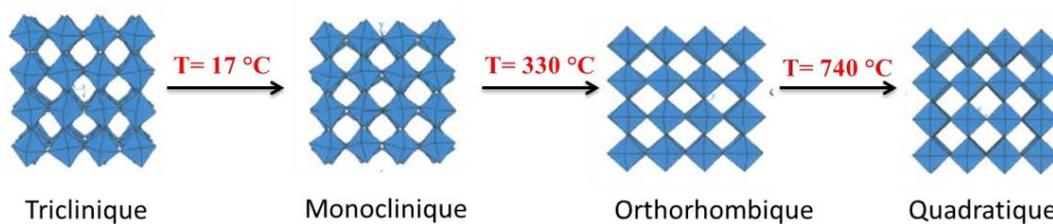
Le développement de nouveaux semi-conducteurs catalyseurs et photocatalyseurs de haute qualité ayant des propriétés performantes pour les applications environnementales font l'objet de très nombreux travaux de recherche depuis plusieurs années. L'oxyde de tungstène et les tungstates de type scheelite représentent une classe importante de matériaux inorganiques utilisés dans ce but. Ils sont d'une importance capitale en raison de leurs propriétés structurales et optiques intéressantes qui les rendent très efficaces dans le domaine de la purification de l'eau et de l'oxydation catalytique de gaz polluants, comme capteurs chimiques ou capteurs catalytiques. Dans ce chapitre, nous décrirons les structures cristallines du trioxyde de tungstène, des tungstates de strontium et de terres rares de type scheelite, leurs propriétés optiques et les différentes méthodes d'élaboration. Dans la dernière partie, nous évoquerons les applications de la photocatalyse, ciblées par ces matériaux, *via* leur principe et les paramètres susceptibles d'influencer l'activité photocatalytique.

## **1. Le trioxyde de tungstène**

L'oxyde de tungstène est l'oxyde d'un métal de transition très connu avec un large spectre d'application. Sa couleur peut varier de jaune, vert, bleu et de gris en fonction de l'état d'oxydation des atomes de tungstène dans la structure cristalline.  $\text{WO}_3$  est stable dans des conditions acides et oxydantes et surtout, il est considéré comme non toxique <sup>1</sup>. Après la découverte de l'effet électrochromique (CE) de  $\text{WO}_3$  par Deb en 1969 <sup>2</sup>, l'intérêt de la recherche sur  $\text{WO}_3$  a été déclenché non seulement pour les appareils CE, mais aussi pour de nombreuses autres applications. Grâce à ses nombreuses propriétés intrinsèques intéressantes, et à ses bonnes propriétés de transport d'électrons <sup>3</sup>,  $\text{WO}_3$  est utilisé dans plusieurs domaines tels que les dispositifs photochimiques<sup>4,5</sup>, la photocatalyse<sup>6-9</sup>, la catalyse<sup>10,11</sup> et les batteries de lithium<sup>12,13</sup>. En outre,  $\text{WO}_3$  est étudié pour la détection des gaz oxydants comme l'oxyde et le dioxyde d'azote ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ )<sup>14,15</sup> et l'ozone ( $\text{O}_3$ )<sup>16</sup>. Il peut présenter une haute réponse à ces gaz à la température de travail souvent comprise entre 200°C et 400°C. D'autre part,  $\text{WO}_3$  est l'un des rares oxydes qui peut cristalliser dans de nombreuses différentes structures cristallographiques, ce qui peut être très intéressant pour la conception de nouveaux dispositifs qui requièrent des matériaux ayant des caractéristiques structurales particulières.

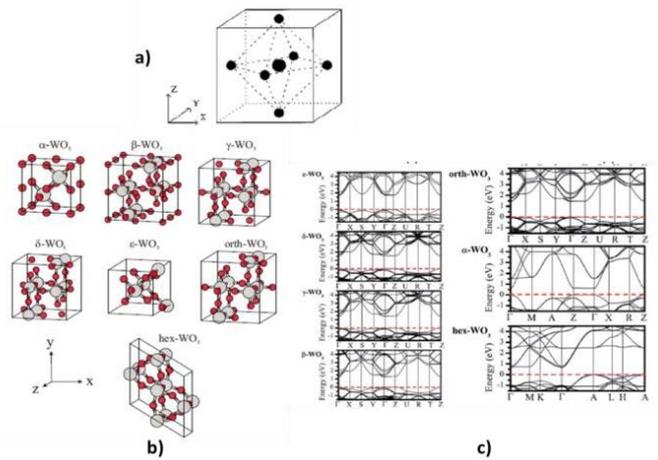
### 1.1. Les structures cristallines de WO<sub>3</sub>

La structure de l'oxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>) est décrite comme un réseau en trois dimensions d'octaèdres WO<sub>6</sub> partageant leurs sommets. La connectivité de ce réseau est identique à la structure perovskite AMO<sub>3</sub> en l'absence d'un cation A<sup>+</sup>. Dans cette structure, l'atome W est placé au centre d'un octaèdre constitué d'atomes d'oxygènes. Cependant, la symétrie de WO<sub>3</sub> est abaissée par rapport à la structure idéale de ReO<sub>3</sub> par deux déformations : rotation mutuelle des octaèdres WO<sub>6</sub> et déplacement antiferroélectrique du tungstène au centre de son octaèdre. En conséquence, les monocristaux purs de WO<sub>3</sub> peuvent présenter au moins cinq phases stables dans la plage de température de 180°C jusqu'à 900°C. Le changement de phase se produit dans l'ordre suivant <sup>17, 18</sup>: monoclinique II ( $\epsilon$ -WO<sub>3</sub>, < -43°C) → triclinique ( $\delta$ -WO<sub>3</sub>, -43°C à 17°C) → monoclinique I ( $\gamma$ -WO<sub>3</sub>, 17°C à 330°C) → orthorhombique ( $\beta$ -WO<sub>3</sub>, 330 °C à 740°C) → Quadratique ( $\alpha$ -WO<sub>3</sub>, > 740°C). À chaque transition d'une phase vers une autre de symétrie plus élevée, on peut remarquer l'évolution de la réorganisation des octaèdres WO<sub>6</sub> comme le montre la **figure 1**.



**Figure. 1** : Schéma représentant la réorganisation structurale des octaèdres WO<sub>6</sub> en fonction de la température <sup>19</sup>.

Ces transitions de phases de WO<sub>3</sub> sont partiellement réversibles. Les cellules unitaires des différentes phases et leurs structures de bandes correspondantes sont représentées dans la **figure 2**. Ainsi, les paramètres de maille, expérimentaux et théoriques, et leurs énergies de bandes interdites correspondantes, sont résumés dans le **tableau 1**.



**Figure. 2 :** a) Structure cristalline d'une pérovskite cubique de WO<sub>3</sub><sup>20</sup>. b) Cellules unitaires des différentes phases de WO<sub>3</sub>. (Les atomes de tungstène en gris, les atomes d'oxygène en rouge)<sup>21</sup>. c) Structures de bande des différentes phases de WO<sub>3</sub><sup>21</sup>.

À la température ambiante, la phase monoclinique I ( $\gamma$ -WO<sub>3</sub>) est considérée comme la plus stable. Le nombre de structures de WO<sub>3</sub> peut augmenter à plus de huit structures différentes, si on prend en considération les phases solides métastables. C'est le cas de WO<sub>3</sub> hexagonal obtenu par déshydratation du composé WO<sub>3</sub>.1/3H<sub>2</sub>O<sup>22</sup> et de la phase gazeuse WO<sub>3</sub><sup>23</sup>.

**Tableau. 1 :** Les paramètres de maille, expérimentaux et théoriques, de différentes phases de WO<sub>3</sub><sup>17, 21, 24-29</sup> ( $a$ ,  $b$  et  $c$  en Å et  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  en degré, l'énergie  $E_g$  en eV).

		Ref	$a$	$b$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$E_g$
$\alpha$ -WO <sub>3</sub>	Expérience	<sup>24</sup>	5,272	3,920					0,61
	Théorie	<sup>21</sup>	5,353	3,974					
$\beta$ -WO <sub>3</sub>	Expérience	<sup>25</sup>	7,341	7,570	7,754				1,27
	Théorie	<sup>21</sup>	7,519	7,719	7,847				
$\gamma$ -WO <sub>3</sub>	Expérience	<sup>26</sup>	7,327	7,564	7,727		90,49		1,40
	Théorie	<sup>21</sup>	7,498	7,649	7,789		90,61		
$\delta$ -WO <sub>3</sub>	Expérience	<sup>27</sup>	7,309	7,522	7,678	88,81	90,92	90,93	1,54
	Théorie	<sup>21</sup>	7,516	7,634	7,788	89,19	90,60	90,63	
$\epsilon$ -WO <sub>3</sub>	Expérience	<sup>17</sup>	5,278	5,156	7,664		91,76		1,71
	Théorie	<sup>21</sup>	5,358	5,302	7,780		91,31		
Orth-WO <sub>3</sub>	Expérience	<sup>28</sup>	7,333	7,573	7,740				1,44
	Théorie	<sup>21</sup>	7,465	7,668	7,806				
Hex-WO <sub>3</sub>	Expérience	<sup>28</sup>	7,298		3,899				0,61
	Théorie	<sup>21</sup>	7,438		3,827				

## **1.2. Propriétés de WO<sub>3</sub>**

WO<sub>3</sub> est un semi-conducteur de type n possédant un gap indirect de l'ordre de 2,5-2,7 eV à température ambiante dans son état cristallisé<sup>30</sup>. Cette énergie correspond à la différence entre les niveaux de la bande de valence formée par les orbitales remplies 2p de l'atome d'oxygène O et la bande de conduction formée par les orbitales vides 5d de l'atome de tungstène<sup>31</sup>. D'autre part, WO<sub>3</sub> amorphe possède normalement une *E<sub>g</sub>* relativement importante de l'ordre de 3,46 eV<sup>31</sup>. WO<sub>3</sub> est considéré comme un oxyde idéal pour le développement des dispositifs électroniques et optiques<sup>32-34</sup>. Il possède un excellent comportement électronique et électrochromique. Ces propriétés sont dues au phénomène de polymorphisme qui le distingue de tous les autres nombreux oxydes de métaux de transition, et à sa capacité à incorporer des cations M<sup>+</sup> (M=H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>)<sup>35</sup> pour former des tungstates de bronze (M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>). WO<sub>3</sub> est caractérisé par sa haute résistance à la photocorrosion, sa photosensitivité, et par ses propriétés intéressantes de transport des électrons<sup>36</sup>. Il possède en outre un potentiel suffisamment positif pour oxyder l'eau. WO<sub>3</sub> a un potentiel redox E = + 0,4 V par rapport à ENH (l'électrode normale à hydrogène) à pH=0. Les trous dans la bande de valence E<sub>BV</sub> = 3,1 V sont énergétiquement favorables pour oxyder l'eau en oxygène<sup>37-39</sup>, ce qui est intéressant dans le domaine de la décomposition de l'eau et des colorants organiques sous la lumière visible.

Récemment, dans le but d'améliorer les propriétés photo-induites et électrochromiques de WO<sub>3</sub>, beaucoup d'efforts ont été portés sur le contrôle de la synthèse, la morphologie et la taille de WO<sub>3</sub> synthétisé. Les micro-nanostructures de trioxyde de tungstène ayant une morphologie contrôlée possèdent une grande surface spécifique conduisant à une zone de contact interfaciale élevée par rapport à celle de WO<sub>3</sub> massique, ce qui favorise l'augmentation de la densité des sites redox actifs et l'amélioration de l'absorption de la lumière visible et par la suite l'efficacité photocatalytique de WO<sub>3</sub>. À ce jour, différentes morphologies de micro-nanostructures de WO<sub>3</sub> ont été synthétisées tels que les sphères creuses hiérarchisées<sup>40</sup>, les nanofibres 1D<sup>41</sup>, les nanofeuillets 2D<sup>32, 42, 43</sup>, les nanoplaquettes 2D<sup>44, 45</sup>, et des nanoparticules sphériques<sup>46</sup>, en utilisant différentes méthodes de synthèse.

Comme les propriétés des matériaux dépendent de leur structuration, un intérêt croissant a été porté sur la synthèse de micro-nanostructures de WO<sub>3</sub> de dimensionnalité et de taille contrôlées. En particulier, le besoin de produire des morphologies contrôlées de WO<sub>3</sub> pour

voies de synthèse économiques et respectueuses de l'environnement est devenu un objectif pour les chercheurs scientifiques.

La thèse s'attache d'abord à maîtriser la synthèse des nanoplaquettes et des pseudosphères de  $\text{WO}_3$ , en utilisant des procédés économiques en solution aqueuse. La capacité de  $\text{WO}_3$  au polymorphisme, suite à une augmentation de la température, peut-être à l'origine de différents types des tungstates où les anions  $\text{WO}_4^{2-}$  constituent l'ossature de la structure. C'est le cas des tungstates doubles.

## **2. Les tungstates**

Les tungstates constituent une famille très importante de matériaux inorganiques ayant de larges applications dans de nombreux domaines, tels que la photoluminescence <sup>47</sup>, les applications micro-ondes <sup>48</sup>, les fibres optiques <sup>49</sup>, les matériaux scintillateurs <sup>50, 51</sup>, les capteurs d'humidité <sup>52</sup>, la catalyse <sup>53</sup>, la photocatalyse <sup>54</sup> etc... Les tungstates sont considérés comme une source d'auto-activation de la luminescence <sup>55, 56</sup>; ils possèdent une grande stabilité chimique, un coefficient élevé d'absorption des rayons X <sup>57</sup> et un rendement élevé de la luminescence <sup>58</sup>. Ils sont divisés en plusieurs familles: les tungstates doubles ou binaires, les tri-tungstates etc... Ces deux familles impliquent un grand nombre de cations répartis à travers tout le tableau périodique (alcalins, alcalino-terreux, métaux, métaux de transition, lanthanides). Dans cette thèse, on s'intéresse au type tungstate double.

### **2.1. Les tungstates doubles**

Depuis les années 1960, Klevtsov et Klevtsova ont largement étudié la structure cristalline des tungstates binaires du type  $\text{AB}(\text{WO}_4)_2$  et ont classé ces tungstates en quatre familles type<sup>59</sup>:

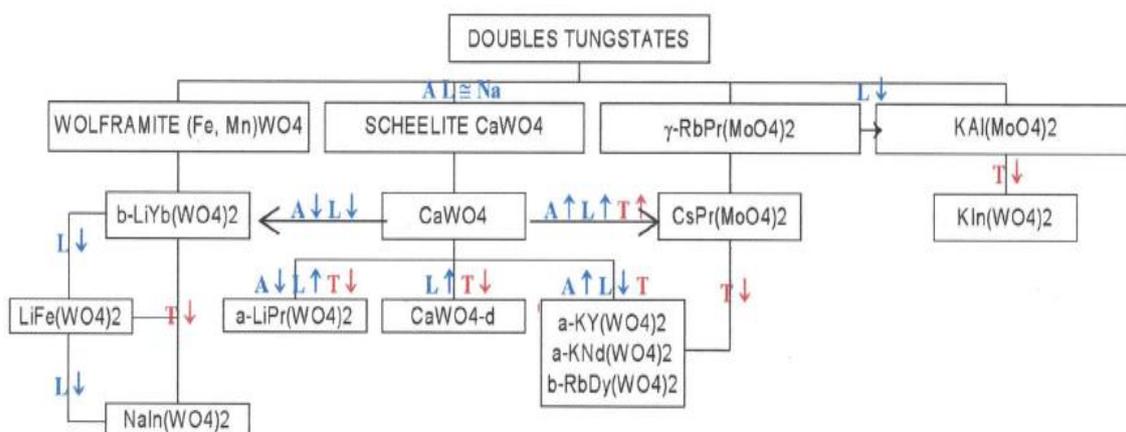
- Scheelite  $\text{CaWO}_4$
- Type  $\gamma$ - $\text{RbPr}(\text{MoO}_4)_2$
- Type  $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$  Wolframite ( $\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$ .

Plus de 20 structures cristallines dérivent de ces familles. Ce polymorphisme de structure est associé à des modifications structurales dépendant de la température, et liées aux différents rayons des cations  $\text{A}^+$  et  $\text{B}^{3+}$ .

## Étude bibliographique

Le passage d'une structure à l'autre peut se faire d'une façon régulière soit en conservant la coordinence 4 de l'atome de tungstène  $W^{6+}$  ou soit en l'amenant entre 4 et 6. Cette coordinence dépend de la température, elle diminue de  $6 \rightarrow 5 \rightarrow 4$  avec l'augmentation de la température.

Klevtsov et Klevtsova ont construit un « arbre généalogique » représentatif d'une partie de ces structures comme le montre la **figure 3**. Ces structures sont très proches les unes des autres bien qu'elles soient différentes.



**Figure. 3 :** Relations entre les différentes familles structurales des tungstates doubles.

A - ion alcalin ; B - ion trivalent ; T - température - ↑ augmentation - ↓ diminution <sup>19</sup>.

Dans ces quatre grandes familles types, la famille la plus représentée est la scheelite type  $CaWO_4$ . Cette famille regroupe les composés à structure scheelite pure, le type scheelite distordue  $CaWO_4-d$ , les pseudo-scheelites monocliniques type  $\alpha-KNd(WO_4)_2$ ,  $\alpha-KY(WO_4)_2$  et  $\beta-RbDy(WO_4)_2$  et les composés isostructuraux de  $\alpha-LiPr(WO_4)_2$ .

Les tungstates que nous allons présenter correspondent aux composés scheelite pure de type  $AWO_4$  (avec  $A = Ca, Sr, Ba$  ou  $Pb$ ) et aux composés  $AB(WO_4)_2$  où  $A$  est un alcalin  $A^+$  et  $B^{3+}$  un cation trivalent.

Dans le cas des composés de type  $AWO_4$ ,  $CaWO_4$  est un tungstate de type scheelite connu pour être un prototype d'autres tungstates de structures similaires, où un cation de  $Ca^{2+}$  est remplacé par un cation  $A^{2+}$  ( $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  et  $Pb^{2+}$ ).

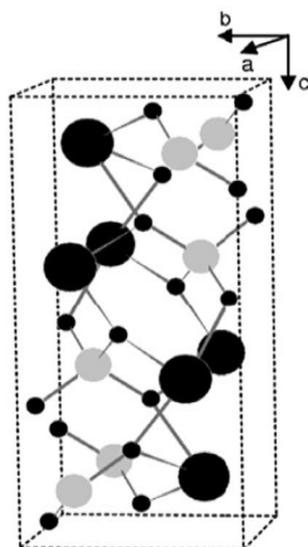
Dans le cas des tungstates de type  $AB(WO_4)_2$ , deux cations de  $Ca^{2+}$  sont remplacés aléatoirement par un alcalin  $A^+$  et par un cation trivalent  $B^{3+}$  (le tungstène étant toujours

tétracoordiné). Cette substitution donne lieu aux composés  $\text{NaB}(\text{WO}_4)_2$  dans tous les domaines de température où le rayon de  $\text{B}^{3+}$  est faible, et aux composés  $\text{Li}(\text{K})\text{B}(\text{WO}_4)_2$  à haute température dans le cas où le cation  $\text{B}^{3+}$  est de taille importante.

## 2.2. Les tungstates de type scheelite $\text{AWO}_4$

### 2.2.1. Structure de la scheelite

Les tungstates de formule générale  $\text{AWO}_4$ , sont des semi-conducteurs constitués de cations alcalino-terreux de grand rayon atomique ( $r_A > 0,77 \text{ \AA}$ )  $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  et  $\text{Pb}$ . Ces tungstates présentent une structure de type scheelite  $\text{CaWO}_4$  (**fig. 4**)<sup>60</sup>. Elle est caractérisée par un groupe d'espace quadratique  $I4_1/a (C_{4h}^6)$ . Dans cette structure, la maille primitive comprend deux unités formulaires  $\text{AWO}_4$ . Les sites A et W ont un point de symétrie  $S_4$ , et le cristal a un centre d'inversion. Les sites d'oxygène ont seulement un élément de symétrie trivial et sont disposés en coordination tétraédrique autour de chaque site W. Compte tenu du groupe spatial, trois coordonnées atomiques  $\{x, y, z\}$  décrivent l'emplacement des sites d'oxygène. La structure cristalline a été décrite comme étant fortement ionique avec un cation  $A^{+\alpha}$  et un anion  $\text{WO}_4^{-\alpha}$  avec  $\alpha \approx 2$ . L'anion quadratique  $\text{WO}_4^{-\alpha}$  a lui-même une ionicité du type  $\text{W}^\beta$  et  $\text{O}^\gamma$  avec  $4\gamma - \beta = \alpha$  (tel que  $\alpha \approx 2, \beta = 6$  et  $\gamma = 2$  si la liaison est ionique et non pas covalente). Les tétraèdres  $\text{WO}_4^{-2}$  ont des liaisons courtes W-O, ce qui les rend assez rigides même sous pression<sup>61</sup>.



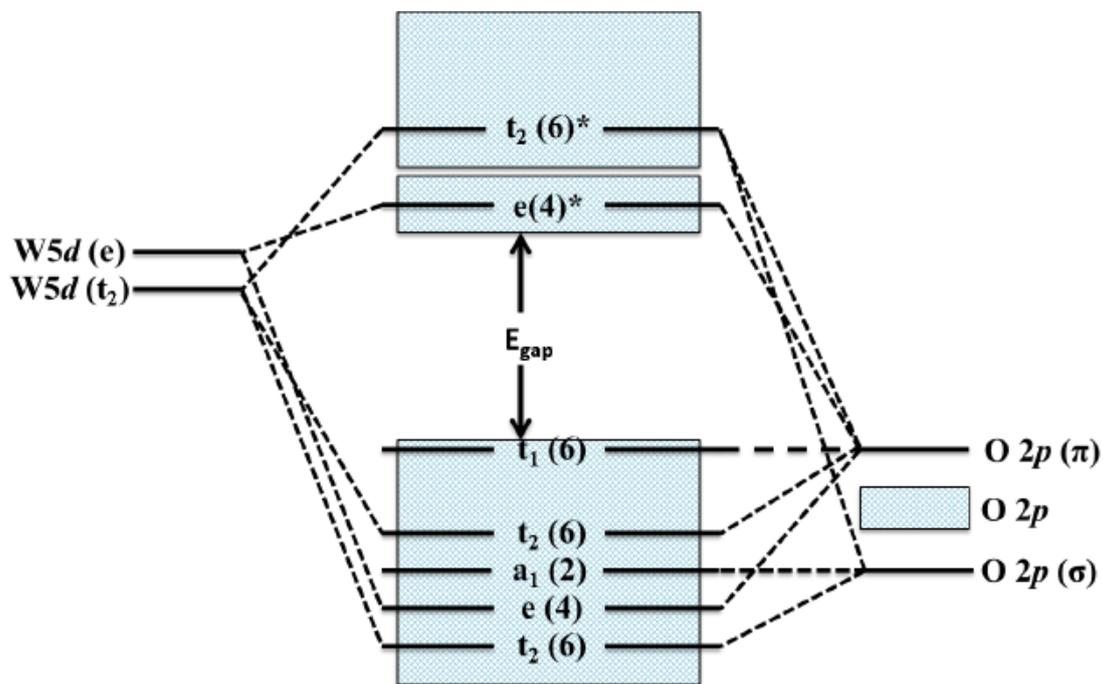
**Figure. 4 :** Structure cristalline des scheelites  $\text{AWO}_4$ . Les atomes A sont représentés en noir et les atomes W sont en gris, et les petites sphères noires correspondent aux atomes d'O. Les liaisons A-O et W-O sont représentées<sup>62</sup>.

### 2.2.2. Diagramme d'énergie

Les tungstates sont des matériaux diélectriques, des matériaux utilisés comme décaleurs de fréquences en raison de leur spectre Raman, et ils sont utilisés dans tous les dispositifs électroniques. Pour toutes ces applications, une connaissance précise de leur énergie de bande interdite ( $E_g$ ) est nécessaire.

Les tungstates de type scheelite sont des semi-conducteurs à large gap <sup>63</sup>. Dans un semi-conducteur, l'énergie de bande interdite représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il transite de la bande de valence à la bande de conduction.

Les tungstates de type scheelite se caractérisent par une structure de bande particulière. Les principales caractéristiques des états de la bande de valence et de la bande de conduction au voisinage de la bande interdite sont bien représentées par les orbitales moléculaires des ions tungstates quadratiques <sup>64</sup>. En se basant sur les approches et les études faites par Ballhausen et Liehr, un diagramme de niveaux d'énergie des tungstates scheelite a été proposé. Ce diagramme comme le montre la **figure 5** représente le champ cristallin, l'hybridation des orbitales moléculaires de  $WO_4^{2-}$  quadratique, les bandes de valence et de conduction pour ce type de tungstates <sup>64</sup>.

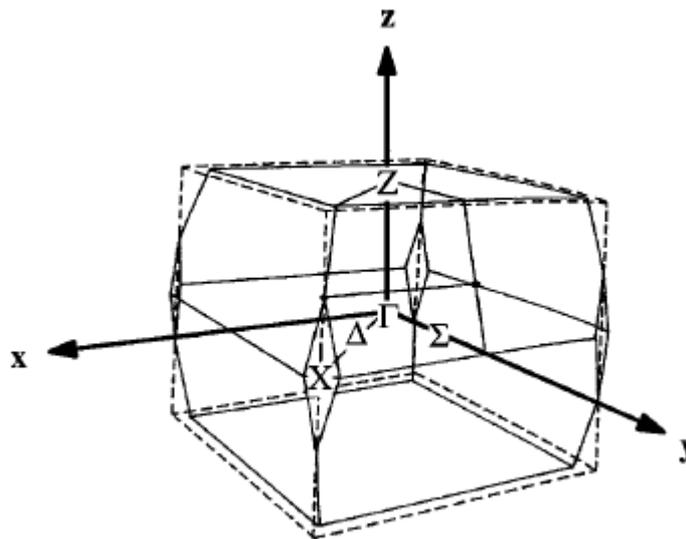


**Figure. 5** : Schéma des orbitales moléculaires des interactions W-O des bandes de valence et de conduction des tungstates de type scheelite. \* indique les états antiliants (inoccupés). Les chiffres entre parenthèses indiquent la dégénérescence (y compris dégénérescence de spin) de chaque état du cluster  $WO_4^{2-}$ .

La bande de valence accueille 48 électrons par cellule primitive en correspondance avec le nombre d'états  $O2p$ . La partie inférieure de la bande de conduction est dominée par l'orbitale  $\sigma$  formée par la combinaison des orbitales  $O2p$  et  $W5d$ , tandis que la partie supérieure de la bande de valence est dominée par l'orbitale  $\pi$  formée par la combinaison de l'orbitale  $O2p$  avec l'orbitale  $W5d$  d'une densité moindre que celle fournie par l'orbitale  $\sigma$ .

La bande de conduction est formée par deux orbitales principales : la partie inférieure est dominée par l'orbitale  $e$ , alors que la partie supérieure de la bande est dominée par l'orbitale  $t$ . Ces deux orbitales formées par la combinaison des orbitales  $W5d$  avec celles  $O2p$  sont séparées l'une de l'autre par un faible écart d'énergie, de l'ordre  $0,5 \text{ eV}^{61}$ . En effet, ce modèle de base a été utilisé pour plusieurs structures de type scheelite ( $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  etc.).

La **figure 6** montre la zone de Brillouin de la structure scheelite des tungstates. La dispersion des bandes énergétiques du cristal se construit de façon périodique. Cette zone montre que la bande d'énergie la plus élevée de la bande de valence et l'état inférieur de la bande de conduction sont situés au niveau du point  $\Gamma$ , de sorte que ces tungstates sont des matériaux à gap direct.



**Figure .6** : Schéma de la zone de Brillouin d'une structure cristalline quadratique des tungstates <sup>65</sup>.

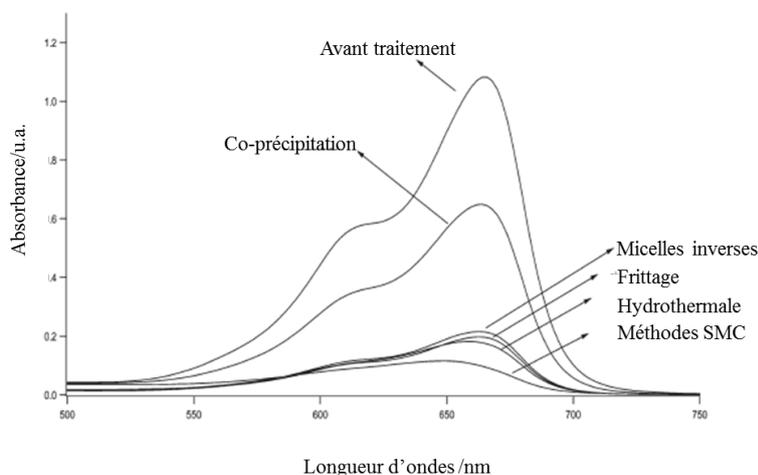
### 2.2.3. Paramètres qui influent sur l'énergie de gap

D'une manière générale, les tungstates de type quadratique scheelite (groupe spatial  $(I4_1/a)$ , comme indiqué précédemment), sont caractérisés par un arrangement de tétraèdres  $[\text{WO}_4]$  et

## Étude bibliographique

d'hexaèdres  $[AO_8]$  ( $A = Ca, Sr, Ba$  ou  $Pb$ ) (de coordination à 8 atomes). Dans cette structure, il y a de fortes interactions entre les groupes  $[O-W-O]$  et ses voisins  $[A-O-A]$ . Les changements de symétrie dans ces groupes peuvent provenir de différents facteurs tels que: les distorsions des tétraèdres  $[WO_4]$ , les modifications des longueurs des liaisons O-W-O, les changements des angles de liaison, et la formation des lacunes d'oxygène et / ou cationiques<sup>66</sup>. La méthode de synthèse des tungstates utilisée et la morphologie obtenue, la distribution des tailles des particules et les orientations cristallographiques, ainsi que la température de traitement thermique des scheelites, sont des paramètres qui influent sur la symétrie de ces composés, générant ainsi des défauts dans la structure cristalline et par conséquent modifient la structure de bande électronique de ces tungstates en affectant ses propriétés de photoluminescence<sup>47</sup> et de photocatalyse<sup>67</sup>.

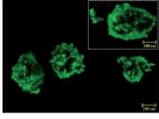
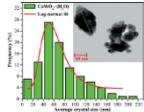
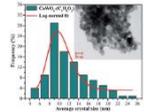
La **figure 7** montre l'influence de la méthode de synthèse de  $SrWO_4$  dopé par  $Tb^{3+}$  sur son efficacité photocatalytique, fortement liée au gap dont la valeur est déterminante pour l'activité photocatalytique d'un semi-conducteur<sup>67</sup>.



**Figure 7 :** Comportement photocatalytique de  $SrWO_4:Tb^{3+}$  préparé par différentes méthodes sur la dégradation de bleu de méthylène (irradiation par lampe à mercure de puissance 500 W pendant 70 min).

À partir du **tableau 2**, on remarque que Cavalcante *et al.*<sup>47</sup> ont observé de fortes corrélations entre le gap, les propriétés de photoluminescence de la structure, la morphologie, la taille et la distribution granulométrique des matériaux  $CaWO_4$  étudiés.

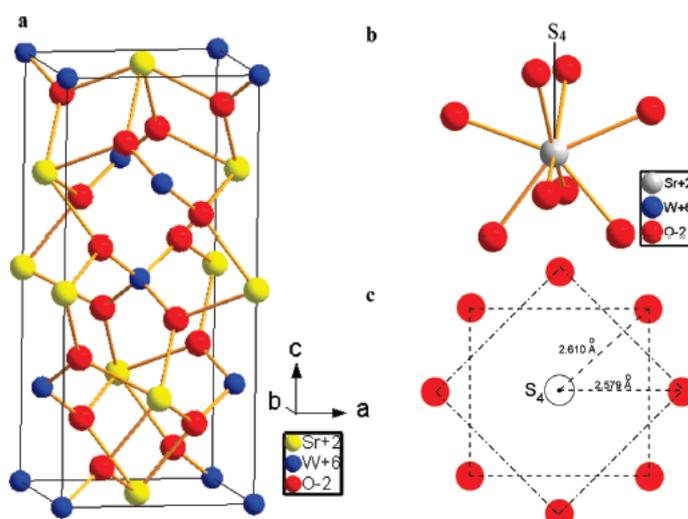
**Tableau. 2 :** Comparaison entre le gap et les propriétés de photoluminescence de  $\text{CaWO}_4$  micro et nanocristaux obtenus par MH et MS respectivement.

$\text{CaWO}_4$	Morphologie	Distribution de la Taille moyenne des particules	$E_g$ (eV)	Luminescence %
♣ $\text{CaWO}_4$ (MH)			5.56	5.8
♠ $\text{CaWO}_4$ (MS)			5.45	11.4
♣ =Microcristal de $\text{CaWO}_4$ (MH) et ♠ = Nanocristal de $\text{CaWO}_4$ (MS) MH : Synthèse Hydrothermale MS : Synthèse Solvothermale				

## 2.3. Tungstate de strontium

### 2.3.1. Structure de $\text{SrWO}_4$

$\text{SrWO}_4$  a une structure quadratique isomorphe de celle de  $\text{CaWO}_4$  avec un groupe spatial  $I4_1/a$  ( $C_{4h}^6$ ) et deux unités formulaires par maille primitive, dans les conditions normales à température ambiante. Les coordonnées atomiques fractionnaires dans la cellule primitive utilisées pour la structure de  $\text{SrWO}_4$  sont celles de  $\text{CaWO}_4$  avec Ca (0, 0,25, 0,625), W (0, 0,25, 0,125), O (0,15, 0,009, 0,211). Les paramètres de maille de  $\text{SrWO}_4$  sont :  $a = b = 5,4168 \text{ \AA}$  et  $c = 11,951 \text{ \AA}$  <sup>68, 69</sup>.



**Figure .8 :** a) Maille primitive de  $\text{SrWO}_4$ . b) Géométrie de coordination locale de  $\text{Sr}^{2+}$  (axe  $S_4$  est marqué, et l'effet d'une rotation de  $90^\circ$  autour de cet axe est évident). c) Vue de dessus (b) <sup>70</sup>.

Comme le montre la **figure 8**, SrWO<sub>4</sub> cristallise selon une structure scheelite (groupe d'espace 88, Z = 4) constituée de groupements tétraédriques [WO<sub>4</sub>] et de polyèdres [SrO<sub>8</sub>]. Selon l'axe a, les unités de [WO<sub>4</sub>] sont directement alignées, tandis que, selon l'axe c, les hexaèdres [SrO<sub>8</sub>] sont intercalés entre deux tétraèdres [WO<sub>4</sub>].

À noter également que la différence entre les angles de liaisons (O–W–O) peut conduire à différents niveaux d'ordre et désordre et/ou à des distorsions dans le réseau cristallin.

Les données cristallographiques de la structure du tungstate de strontium sont présentées dans le **tableau 3**. Ces données sont basées sur un affinement de Rietveld de microcristaux de SrWO<sub>4</sub> obtenus par la méthode d'injection d'ions dans une solution aqueuse chaude (90°C)<sup>71</sup>.

**Tableau. 3 :** Données cristallographiques et coordonnées atomiques du composé de type scheelite SrWO<sub>4</sub>.

SrWO <sub>4</sub>	Atomes	Positions de Wyckoff	Site	x	y	z	Paramètre de mailles	Volume de la cellule élémentaire
	Strontium	4b	-4	0	0,25	0,625	a = b = 5,4226 Å	350,54 Å <sup>3</sup>
	Tungstène	4a	-4	0	0,25	0,125		
	Oxygène	16f	1	0,2745	0,0984	0,0484	c = 11,921 4 Å	

### 2.3.2. Quelques propriétés de SrWO<sub>4</sub>

Le tungstate de strontium a été utilisé sous forme de sites d'accueil pour les ions de terres rares, pour des applications potentielles dans les affichages optiques et les diodes électroluminescentes (LED)<sup>72</sup>. Il a été largement employé dans le domaine de l'optoélectronique et comme système laser solide<sup>73</sup>. Le principal intérêt réside dans sa stabilité structurale sous pression hydrostatique, confirmée par les études de Raman à haute pression<sup>74, 75</sup> et par les études de diffraction des rayons X<sup>68</sup>, ainsi que pour sa stabilité jusqu'à une température de 1 535 ± 5°C, comme le montre le diagramme de phase binaire du système SrO-WO<sub>3</sub> (**fig. 9**).

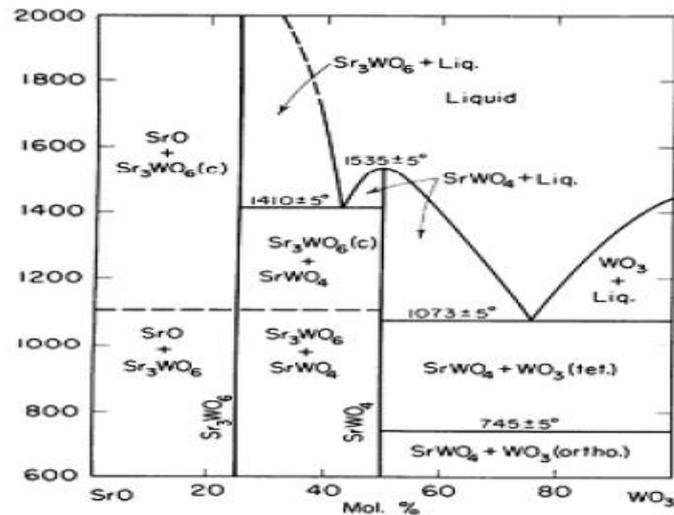


Figure .9 : Diagramme de phase SrO-WO<sub>3</sub><sup>76</sup>.

Le tungstate de strontium a une masse volumique de 6,439 g.cm<sup>-3</sup><sup>77</sup> et un indice de réfraction de 1,88 à 1,93<sup>77</sup>. Il possède, à la température ambiante, une conductivité thermique moyenne de l'ordre de 3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Il a des coefficients de dilatation thermique moyennement élevés par rapport aux autres tungstates de type scheelite comme indiqué dans le **tableau 4**.

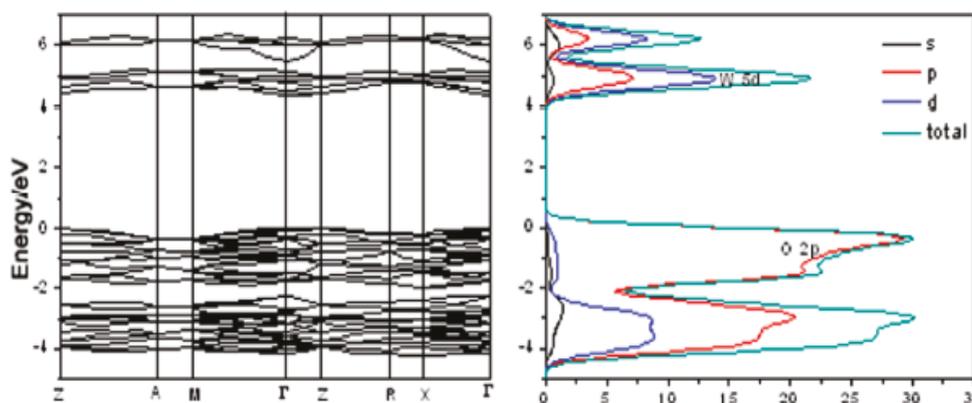
**Tableau. 4 :** Comparaison des coefficients de dilatation thermique des composés Nd<sup>3+</sup>: SrWO<sub>4</sub><sup>78</sup> et BaWO<sub>4</sub><sup>79</sup>.

Tungstates scheelite	coefficient de dilatation thermique moyen (en K <sup>-1</sup> )			Références
	(001)	(010)	(100)	
Nd <sup>3+</sup> : SrWO <sub>4</sub>	2,39×10 <sup>-5</sup>	1,09×10 <sup>-5</sup>	0,97×10 <sup>-5</sup>	78
BaWO <sub>4</sub>	3,12×10 <sup>-5</sup>	0,89×10 <sup>-5</sup>	0,82×10 <sup>-5</sup>	79

### 2.3.3. Énergie de bande interdite de SrWO<sub>4</sub>

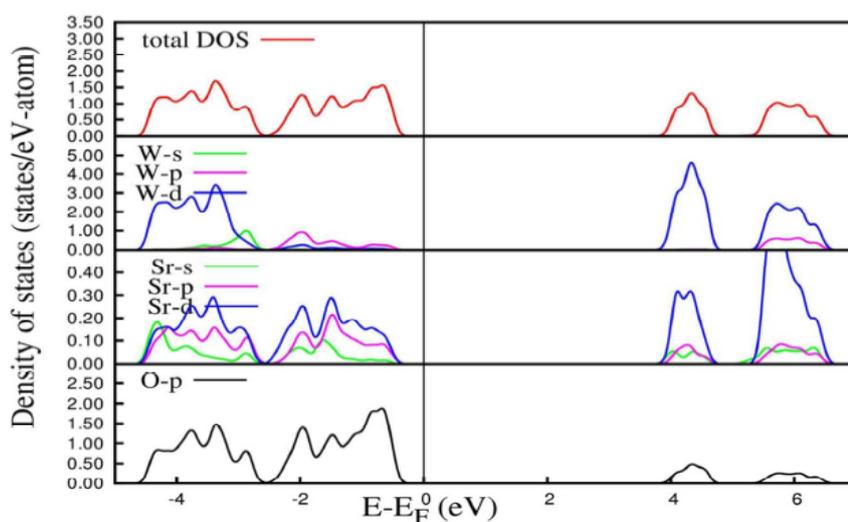
Les niveaux d'énergie et le gap d'un semi-conducteur jouent un rôle crucial dans la dans la détermination de ses propriétés optiques. D'après la littérature, SrWO<sub>4</sub> est un semi-conducteur avec un gap de l'ordre 4.56 eV<sup>63</sup>. Di Chen *et al.* ont étudié la structure électronique de SrWO<sub>4</sub> par la méthode quantique *ab-initio* DFT<sup>80</sup>. La **figure 10** montre la dispersion de la bande d'énergie et la densité d'état (DOS) obtenues. Comme il est représenté sur cette figure, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au

point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin suggérant que  $\text{SrWO}_4$  est un semi-conducteur avec un gap direct de 4,95 eV.



**Figure. 10 :** Bandes d'énergies (à gauche) et densités des états (à droite) de  $\text{SrWO}_4$ <sup>80</sup>.

Santosh K. Gupta *et al.* ont de même montré l'effet du traitement thermique sur les caractéristiques d'émission de  $\text{SrWO}_4$ <sup>81</sup>. Cette étude est basée sur les calculs de la densité électronique des états (DOS) et l'évolution de la densité des défauts d'oxygène de  $\text{SrWO}_4$ .



**Figure. 11 :** Densité électronique des états calculée (mouvement total et angulaire décomposé) de la phase scheelite de  $\text{SrWO}_4$ . Les lignes verticales à zéro représentent l'énergie de Fermi<sup>81</sup>.

La **figure 11** présente les calculs des états électroniques de  $\text{SrWO}_4$ , utilisant la théorie des fonctionnelles de densité (méthode DFT). À partir de cette figure, on remarque que la partie supérieure de la bande de valence est dominée par les états  $\text{O}2p$ . La bande de conduction comporte deux parties séparées par environ 0,5 eV : la partie inférieure de la bande de conduction, est composée principalement des états électroniques associés aux états  $\text{W}5d$ ,

tandis que la partie supérieure de la bande de conduction est formée à partir des états  $W5d$  et  $Sr4d$ . La présence de ce pseudo-gap signifie que la liaison  $W-O$  est à forte covalence. Les états  $Sr4d$  sont faiblement combinés avec des niveaux d'oxygène dans la structure de  $SrWO_4$ . L'énergie calculée de la bande interdite électronique est de l'ordre  $4\text{ eV}$ , légèrement inférieure à celle trouvée dans la littérature.

#### **2.3.4. Importance de $SrWO_4$**

La chimie de tungstate de strontium est un secteur de recherche actif qui attire l'attention des chercheurs.  $SrWO_4$  a été exploré dans divers domaines de la science et de la technologie tels que la catalyse<sup>82</sup>, la photocatalyse<sup>71</sup>, fibres optiques<sup>72</sup>, la photoluminescence<sup>67</sup> et capteurs optiques<sup>83</sup>. Ce tungstate est caractérisé par ses propriétés de scintillation spécifiques, même à basse température, et sa capacité d'agir comme une structure d'accueil dont lequel les deux propriétés laser et Raman peuvent être exploitées conjointement<sup>83</sup>. Généralement, les cristaux de tungstate de strontium ont été préparés par mélange d'oxydes ou par réaction à l'état solide<sup>77</sup>, ou par méthode Czochralski<sup>78</sup>. Cependant, ces techniques conduisent à des grains de grandes tailles.

Comme les propriétés d'un matériau dépendent fortement de sa taille, de sa forme et de sa dimensionnalité<sup>84</sup>, la synthèse de  $SrWO_4$  à différentes échelles, micro, méso et nanométrique, a suscité un grand intérêt de la part des chercheurs. Dans le but d'obtenir  $SrWO_4$  avec des morphologies contrôlées, d'autres méthodes de synthèse ont été développées, telles que les méthodes sonochimique<sup>85</sup>, électrochimique<sup>86</sup>, hydrothermale<sup>87</sup>, solvothermale<sup>88</sup> et par coprécipitation<sup>89-91</sup>.

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode de coprécipitation pour élaborer des tungstates de strontium de formes bien définies, dans le but de montrer l'influence de sa morphologie sur les propriétés et les applications photocatalytiques.

#### **2.4. Les tungstates doubles de type scheelite $AB(WO_4)_2$**

Les tungstates de formule  $AB(WO_4)_2$  où  $A$  est un cation monovalent (typique  $Li-Cs$ ) et  $B$  est un cation trivalent (comprenant les terres rares), impliquent un grand nombre de cations répartis à travers tout le tableau périodique (alcalins, alcalino-terreux, métaux, métaux de transition, lanthanides). À des températures proches de leur point de fusion, ces tungstates cristallisent généralement selon des structures de type scheelite  $CaWO_4$ <sup>92</sup>. Parmi ces

tungstates, les tungstates de terres rares font l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés laser extraordinaires, intéressantes pour les dispositifs de sécurité des yeux, et de transmission optique comme la fibre optique, le laser <sup>93</sup>, l'éclairage LED <sup>94</sup>, la sonde pour bio-imagerie <sup>95</sup> et les scintillateurs <sup>96</sup>. Ces tungstates sont constitués d'une matrice d'accueil des ions activateurs de lanthanides, ce qui est important pour la préparation de substances luminescentes de haute qualité. Ces composés peuvent avoir également des applications importantes dans le domaine de la catalyse, la photocatalyse et la détection de l'humidité<sup>97</sup>.

### **2.4.1. Les lanthanides**

Les Lanthanides sont des terres rares, du lanthane ( $Z=57$ ) au lutécium ( $Z=71$ ). Il existe deux types de configuration électroniques pour les lanthanides :  $[\text{Xe}] 4f^m 6s^2$  et  $[\text{Xe}] 4f^{m-1} d^1 6s^2$  où  $[\text{Xe}]$  est la configuration électronique du Xénon et  $m$  est un nombre entier de 1 à 14. L'yttrium ( $Z = 39$ ) et le scandium ( $Z = 21$ ) de configuration électronique  $(n-1) d^1 ns^2$  sont considérés comme des terres rares: bien qu'ils n'aient pas d'électrons dans l'orbitale 4f, ils présentent toutefois des propriétés chimiques similaires à celles des lanthanides. Ces éléments ont une grande importance technologique dans le domaine de la catalyse, la métallurgie et aussi des matériaux optiques et magnétiques, importance justifiée par leurs excellentes propriétés physiques et chimiques à l'état solide. L'état d'oxydation des lanthanides le plus favorisé en solution aqueuse est l'état d'oxydation +III ; la configuration électronique des ions trivalents des lanthanides est d'une grande importance <sup>98</sup>. Certains lanthanides sont stables dans leur état bivalent, c'est le cas du samarium, de l'euporium, du thulium et de l'ytterbium, ou même dans leur état quadrivalent, c'est le cas du cérium, du praséodyme.

Les ions lanthanides  $\text{Ln}^{3+}$  peuvent former des liaisons chimiques avec la plupart des éléments non métalliques. Comme ce sont des acides durs, ils tendent à former des liaisons chimiques avec les atomes qui appartiennent au groupe basique.

### **A.1 Propriétés optiques des lanthanides**

Les ions lanthanides donnent lieu à trois types de transitions électroniques.

Entre deux niveaux au sein du même ion  $\text{Ln}^{3+}$  :

- Les transitions *f-f*. Ces transitions sont assez étroites avec un coefficient d'absorption inférieur à  $10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Ce type de transitions rend les ions lanthanides candidats idéaux pour les sondes optiques.
- Les transitions *f-d*. Ces transitions sont permises, plus larges que les transitions *f-f*. Les transitions *4f-5d* ont des énergies élevées, et sont observées couramment dans les ions  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ .

Entre l'ion et son ligand ou ion voisin :

- Les transitions de transfert de charge. Ce type de transition concerne le passage d'un électron O2p vers un niveau W5d dans le cas des tungstates, mais est moins répandu que les deux autres types de transition <sup>99</sup>.

## **A.2 Propriétés catalytiques des lanthanides**

Les composés des lanthanides, présentent un intérêt potentiel considérable du point de vue de la catalyse hétérogène <sup>100</sup>. Les propriétés catalytiques des lanthanides proviennent principalement de leur acidité selon Lewis. L'addition des lanthanides aux catalyseurs des métaux de transitions améliorent la performance et la stabilité de ces derniers <sup>101</sup>. Elle améliore aussi la sélectivité de ces catalyseurs envers les hydrocarbures et les gaz polluants. Les propriétés catalytiques des divers oxydes ( $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ont été caractérisées par l'hydrogénation des oléfines. Tous ces oxydes ont montré une activité catalytique négligeable ou très faible. L'addition des lanthanides dans les mêmes conditions expérimentales a nettement amélioré leur activité catalytique. L'activité spécifique des oxydes « dopés » par les lanthanides est beaucoup plus élevée que celle observée pour chaque composant individuel <sup>102</sup>.

L'interaction entre les lanthanides et les métaux de transition entraîne une modification de la taille et de la texture des surfaces des particules métalliques induites, et également une création de nouveaux sites de réaction à l'interface entre les particules métalliques et le polluant <sup>101</sup>.

En résumé, les lanthanides possèdent des propriétés chimiques et physiques intéressantes qui leur donnent une importance technologique dans le domaine de la catalyse, de la métallurgie des matériaux optiques et magnétiques.

Le développement des réactifs de déblindage pour la spectroscopie RMN, des agents de contraste et luminescents pour l'imagerie et le diagnostic médical, des capteurs chimiques, ainsi que la recherche de nouveaux photocatalyseurs à base des terres rares, a cependant

accru la nécessité de les incorporer avec d'autres éléments du tableau périodique, afin de trouver des matériaux constitués d'une matrice accueillant des ions activateurs de lanthanides. Les matériaux solides à base d'ions complexes de  $\text{WO}_4^{2-}$  sont actuellement largement étudiés dans ce sens. Les tungstates scheelite de terres rares de stœchiométrie  $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$  répondent aux besoins de ce type de matériaux et sont bien connus pour leurs intéressantes propriétés optiques.

## 2.5. Les tungstates de terres rares $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$ ( $I4_1/a$ )

### 2.5.1. Structure de $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$

Les tungstates doubles de type scheelite  $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$  correspondent aux tungstates suivants :  $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Eu}$ ),  $\text{NaLn}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}$ ) et  $\text{KLn}(\text{WO}_4)_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$ ).

Le **tableau 5** présente les données cristallographiques affinées des différents composés  $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$  ayant la structure scheelite. Comme on l'a déjà cité,  $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$  cristallise selon la structure de type scheelite  $\text{CaWO}_4$ , où la substitution de  $\text{Ca}^{2+}$  par des ions monovalents  $\text{A}^+$  ( $\text{A}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ) et trivalents  $\text{Ln}^{3+}$  conduit à la formation de la phase  $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$ . Cette structure est constituée de tétraèdres  $(\text{WO}_4)^{2-}$  isolés. Les atomes Ln et Na sont coordonnés à huit oxygènes et occupent les mêmes positions cristallographiques que celles de Ca avec une probabilité de 1/2.

**Tableau. 5 :** Données cristallographiques affinées des exemples d' $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$  étudiés dans la littérature <sup>58</sup>.

Composés	Groupe spatial	Paramètres de maille affinés			Beta
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$	Structure quadratique $I4_1/a$ (88)	5,196 8	5,196 8	11,251 2	90
$\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$		5,323 7	5,323 7	11,535 8	90
$\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$		5,167 5	5,167 5	11,188 6	90
$\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$		5,206 7	5,206 7	11,281 4	90
$\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$		5,246 8	5,246 8	11,381 9	90
$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$		5,359 5	5,359 5	11,664 8	90
$\text{KLa}(\text{WO}_4)_2$		5,445	5,445	12,141 4	90

### 2.5.2. Quelques propriétés de $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$

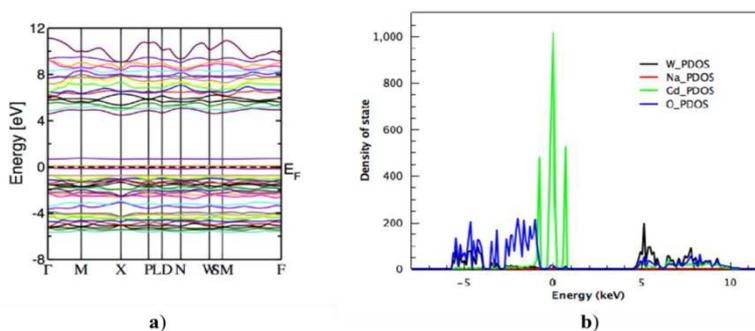
Les tungstates de terres rares  $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$  ont des propriétés électromagnétiques, physico-chimiques très intéressantes. Ils sont caractérisés par leur stabilité physique, chimique et photochimique ; ils présentent, un coefficient d'absorption élevé pour les rayons X, un indice de réfraction moyen élevé <sup>57</sup> et une forte absorption dans la région UV. Ils sont considérés comme des matrices luminescentes idéales qui peuvent répondre aux besoins croissants dans le domaine de la photoluminescence, du laser, des scintillateurs et des fibres optiques.

Malgré leur intérêt dans différents domaines, la recherche sur ces tungstates doubles scheelite n'a pas beaucoup progressé, et, à ce jour, peu de données sont disponibles sur la chimie de ces tungstates.

Les tungstates de type scheelite ont une structure rigide et une température de fusion assez élevée. Leurs propriétés dépendent de la taille des ions alcalins et lanthanides incorporés dans la matrice. La différence de taille entre le cation alcalin et l'élément de terre rare doit être prise en considération pour prédire l'efficacité des tungstates. Cette différence de taille peut être liée à la distorsion locale des polyèdres dans le réseau cristallin, ce qui a un impact sur la liaison chimique de W-O <sup>58</sup>.

### 2.5.3. Structure électronique des scheelites $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$

L'étude de la structure électronique des tungstates  $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$  de type scheelite n'a pas été largement abordée dans la littérature. Un seul travail effectué par Shiv Govind Singh a porté sur la structure de bande et la densité des états électroniques (DOS) du tungstate  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  (NGW) <sup>103</sup>. Ces calculs sont fondés sur la méthode DFT.



**Figure. 12 :** **a)** Structure de bande calculée de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ . **b)** Densité d'états de chaque espèce atomique dans  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  <sup>103</sup>.

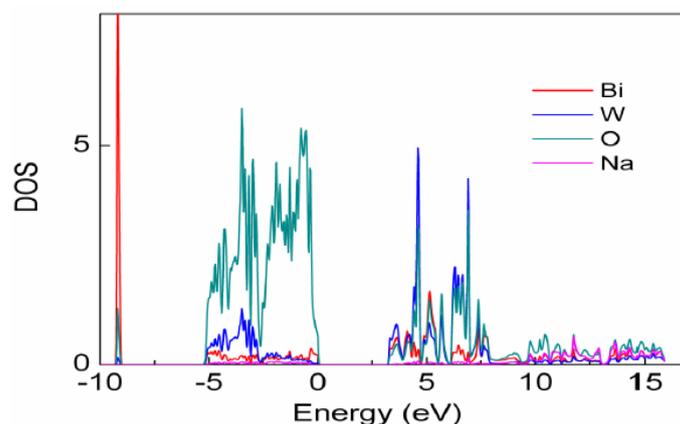
## Étude bibliographique

La structure de bande calculée et les densités d'états de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  sont représentées sur la **figure 12**. Shiv Govind Singh a montré que la densité des états calculée pour le NGW diffère nettement de celle calculée pour les tungstates simples isostructuraux.

Comme présenté sur la **figure 12**, il existe des états de Gd dans la bande interdite juste au-dessus de la bande de valence. La bande de valence (BV) de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  est formée essentiellement par les états  $\text{O}2p$  avec une très petite contribution de l'orbitale  $d$  du tungstène. La bande de conduction (BC) est principalement formée des états de W avec des contributions provenant des états  $p$  de gadolinium et de l'oxygène. Les états  $\text{Na}3s$  n'ont pratiquement aucune contribution dans la bande de valence, mais ils dominent dans la partie supérieure de la bande de conduction, au-dessus de 10 eV. Ainsi, le cation  $\text{Gd}^{2+}$  et l'anion  $\text{WO}_4^{2-}$  ont des états sur les bords de la structure de bande de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ .

D'autres études théoriques de la structure de bande des différents tungstates de terre rares  $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$  sont nécessaires pour valider si la structure de bande de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  est transférable aux scheelites  $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$ .

Shiv Govind Singh a étudié aussi la structure de bande de  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  qui cristallise aussi dans une structure de type scheelite  $\text{CaWO}_4$ <sup>104</sup>. Les résultats montrent que la structure de bande de  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  est similaire à celle de  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ , sauf que les états  $s$  de Bi se situent presque entièrement en dessous de la bande de valence, et se manifestent par un pic de forte intensité à -9,5 eV comme le montre la **figure 13**.



**Figure .13** : Densités d'états partielles des d'atomes constitutifs de la scheelite  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ <sup>104</sup>

#### 2.5.4. Les tungstates scheelites $ALn(WO_4)_2$ cités dans la littérature

À ce jour, un certain nombre de travaux de recherche fructueux ont été rapportés sur les tungstates doubles de type scheelite. Par exemple, les caractéristiques de luminescence des tungstates de  $NaLn(WO_4)_2$  ( $Ln=Lu, Y, Gd$  et  $La$ ),  $KLa(WO_4)_2$  et  $LiLn(WO_4)_2$  ( $Ln=La$  et  $Gd$ ) synthétisés par la méthode solide-solide à haute température, ont été analysés en fonction de leur structure<sup>58</sup>. Ces deux méthodes utilisées sont des méthodes classiques pour la préparation des tungstates doubles, et nécessitent de hautes températures, conduisent à la formation d'agglomérats hétérogènes en tailles, et de grains sans morphologie bien définie<sup>93</sup>. Récemment, la synthèse des tungstates doubles  $ALn(WO_4)_2$  avec des morphologies et des formes bien définies, est devenue un objectif pour les scientifiques, car les propriétés chimiques et physiques de ces tungstates dépendent de leur composition, de leurs formes, leurs tailles et leur dimensionnalités. Pour améliorer certaines applications et les propriétés qui leur sont liées, beaucoup de travaux se sont focalisés sur les matériaux à morphologie 1D, 2D et 3D pour l'auto-assemblage. L'intérêt de ces structures réside dans leur surface spécifique, leur état de surface rugueux donnant ainsi lieu à des sites réactifs. La porosité et les interstices présents permettent une meilleure diffusion, donc une cinétique rapide. Par exemple, Liu *et al.* ont rapporté la synthèse des micronavettes et des nanoplaquettes de  $NaLa(WO_4)_2$  en présence d'EDTA comme surfactant par voie hydrothermale<sup>57</sup>. Tian *et al.*<sup>105</sup> ont synthétisé des microfleurs de haute dimensionnalité 3D de  $NaY(WO_4)_2$  dopé par les ions  $Eu^{3+}$ , en utilisant la méthode hydrothermale assistée par micro-ondes. Des nanoparticules de  $NaGd(WO_4)_2:Tm^{3+}/Yb^{3+}$  et  $LiLn(WO_4)_2/Eu^{3+}$  ( $Ln=La, Eu, Gd$  et  $Y$ ) ont été préparées respectivement par voie hydrothermale<sup>95</sup> et méthode sol-gel modifiée Pechini<sup>94</sup>. Par ailleurs, l'ensemble des résultats expérimentaux ci-dessus a démontré que les propriétés de ces tungstates doubles sont fortement dépendantes de leurs morphologies et de la distribution de leurs tailles. Le grand défi consiste donc à développer des méthodes de synthèse, simples et fiables à la fois, respectueuses de l'environnement, pour élaborer des structures hiérarchisées avec des morphologies et des compositions maîtrisées, affectant fortement les propriétés de ces micro/nano tungstates.

Peu de travaux concernant la fabrication des morphologies contrôlées de  $ALn(WO_4)_2$ , et sur la préparation de la scheelite  $NaCe(WO_4)$  ont été décrits dans la littérature. Un travail a été rapporté avec une analyse simple par DRX de  $NaCe(WO_4)_2$ , préparé à haute température ( $>1000^\circ C$ ) par la méthode solide-solide<sup>106</sup>. Le deuxième travail a permis une comparaison entre les propriétés spectrales des monocristaux de  $NaCe(WO_4)_2:Er^{3+}:Yb^{3+}$  et celles de

monocristaux  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2 : \text{Er}^{3+} : \text{Yb}^{3+}$  préparés par la méthode de Czochralski <sup>107</sup>. Cependant, il n'existe pas d'étude sur l'identification de la structure cristalline, du groupe spatial et du gap de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ , ou sur la possibilité d'élaborer de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  avec des morphologies hiérarchisées et contrôlées.

## **2.6. Tungstates double de cérium et de sodium $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$**

### **2.6.1. Choix du matériau**

Les tungstates doubles à base de sodium sont caractérisés par une stabilité thermique plus importante que celle des tungstates doubles à base de potassium.

L'utilisation du cérium est motivée par ses propriétés chimiques, catalytiques et photocatalytiques importantes. Le cérium est le deuxième et le plus réactif membre de la série des lanthanides. Son abondance élevée sur terre, combinée à une excellente activité catalytique pour de multiples réactions, font du cérium l'élément de choix pour l'industrie automobile, permettant notamment la conversion catalytique des gaz toxiques dans le système d'échappement des automobiles. Il est utilisé pour la conversion des différents hydrocarbures <sup>108, 109</sup>. L'imprégnation de  $\text{WO}_3$  par des ions  $\text{Ce}^{3+}$  a augmenté son activité photocatalytique en générant des sites de défauts supplémentaires avec les propres états des défauts  $\text{W}^{5+}$  de  $\text{WO}_3$ . Ces nouveaux sites servent de centres de piégeage et de transfert pour les électrons excités <sup>110</sup>. I. Ismail *et al.* ont observé une amélioration de l'efficacité photocatalytique et des propriétés de luminescence de  $\text{ZnO}$  après la modification de sa surface avec les cations  $\text{Ce}^{3+}$  <sup>111</sup>. La grande importance des tungstates doubles de terres rares dans tous les domaines optiques et photocatalytiques, et les excellentes propriétés du cérium rapportées dans la littérature, nous ont incité à approfondir les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ .

### **2.6.2. Structure de $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$**

Aucune étude structurale de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  n'a été rapportée dans la littérature.

Le tungstate double de cérium à base de sodium  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  cristallise *a priori* selon une structure cristalline quadratique isostructurale de toutes les structures scheelites  $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$  étudiées dans la littérature.

En résumé, compte tenu de la rareté des informations sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et photocatalytiques des micro/nano-structures de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ ,

disponibles dans la littérature, le but de ce travail sera d'élaborer des phases simples de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  avec des structures hiérarchisées contrôlées basées sur le principe d'auto-assemblage des blocs de construction. Il s'agira ensuite d'étudier les propriétés structurales et optiques, puis d'évaluer leur potentiel d'application comme catalyseurs et photocatalyseurs.

### **3. Méthodes de synthèses**

Il est bien connu que la taille, la structure et la forme des matériaux inorganiques ont une influence significative sur ses les propriétés optiques, électriques, optoélectroniques, photocatalytiques, etc...<sup>112-114</sup>. Il est également établi que la performance des matériaux est étroitement liée à la méthode de synthèse<sup>67, 115</sup>. Par conséquent, le contrôle de la préparation des matériaux inorganiques avec différentes morphologies et tailles a une grande importance pour obtenir les propriétés souhaitées.

Au cours de ces dernières années, un grand nombre de méthodes d'élaboration a été développé pour élaborer différentes morphologies de trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ). Les méthodes les plus utilisées dans ce sens sont la méthode électrochimique<sup>116</sup>, le dépôt chimique en phase vapeur<sup>117</sup> et la méthode hydro-solvothermale<sup>118</sup>. Cependant, ces méthodes nécessitent l'assistance de divers surfactants pour un meilleur contrôle de la morphologie. Dans ce travail, nous présentons une synthèse originale bien contrôlée de nanoplaquettes de  $\text{WO}_3$ , en utilisant un procédé simple, peu coûteux et respectueux de l'environnement : le procédé « sol-gel ».

Dans la littérature, la méthode la plus utilisée pour la synthèse des tungstates de strontium et les tungstates doubles est la réaction solide-solide<sup>58, 119</sup>. Or, cette méthode nécessite une haute température pour obtenir des structures bien cristallisées et monophasées. Dans le but de contrôler la morphologie, les tailles des particules et la structure cristalline de ces tungstates, d'autres méthodes chimiques de synthèse par voie humide peuvent être utilisées telles que la méthode hydrothermale, la coprécipitation et la méthode sol-gel. Dans le présent travail, nous avons utilisé la coprécipitation pour préparer les tungstates de strontium, et la méthode hydrothermale pour les tungstates de cérium et de sodium.

#### **3.1. Méthode sol-gel**

Le procédé sol-gel est l'une des méthodes les plus importantes utilisées pour la préparation des oxydes inorganiques. C'est un processus à plusieurs étapes impliquant à la fois des

procédés chimiques et physiques tels que l'hydrolyse, la polymérisation, la gélification, le séchage, la déshydratation et la densification. Le nom "sol-gel" est donné au processus en raison de l'augmentation de la viscosité qui se produit à une étape particulière dans le déroulement du protocole.

Dans cette méthode, un alcoxyde minéral dispersé dans une solution appelé "sol" formée par hydrolyse et condensation du précurseur, se transforme en un "gel" suite à l'augmentation de la viscosité résultante du chauffage à des températures faibles (jusqu'à 100°C). Cette méthode est caractérisée par l'homogénéité et la haute pureté du produit obtenu, par rapport à la méthode céramique traditionnelle. Elle est aussi caractérisée par une température de traitement faible, la distribution uniforme des phases dans les systèmes à composition multiple et le contrôle de la taille et de la morphologie des matériaux élaborés. Les alcoxydes minéraux utilisés sont sensibles aux conditions environnementales (humidité et lumière).

La synthèse sol-gel a été utilisée avec succès dans la préparation de divers tungstates de strontium et de terres rares<sup>94, 120, 121</sup>. Habituellement, les nitrates de terres rares, les chlorures de strontium et les tungstates d'ammonium sont utilisés comme réactifs de départ dans ce type de réaction.

### **3.2. Méthode de coprécipitation**

La méthode de coprécipitation est la plus ancienne méthode utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes<sup>122</sup>. Dans ce processus, les cations métalliques nécessaires, pris sous forme de sels solubles, sont mélangés dans une solution homogène aqueuse de nitrates /carbonates/ hydroxydes/ oxalates ou des citrates (agents précipitants). Le précipité formé résulte de la coprécipitation de ces espèces solubles par effets d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché et chauffé ensuite à la température requise dans une atmosphère appropriée pour obtenir le produit final. Cependant, chaque synthèse nécessite ses propres conditions particulières. Des matériaux de différentes morphologies peuvent être obtenus en contrôlant l'agitation et en ajustant la température, la concentration et le pH de la réaction.

Cette méthode est irréalisable si les réactifs ont une solubilité et un taux de précipitation très différents, et si elle n'a pas les conditions expérimentales universelles pour la synthèse des divers types d'oxydes métalliques. Généralement, les tungstates de type scheelite de stoechiométrie  $AWO_4$  (type  $CaWO_4$ ) sont préparés par cette méthode. Par exemple, D.Chen *et*

al. ont rapporté la synthèse des micro/nanostructures (navettes, microsphères, dendrites...) de  $\text{SrWO}_4$  par une simple précipitation à température ambiante <sup>80</sup>.

### **3.3. Méthode hydrothermale**

La méthode hydrothermale est la méthode la plus attractive et la plus importante pour la synthèse des micro-nanostructures des matériaux inorganiques. Elle est utilisée dans un large domaine d'applications technologiques (la photocatalyse, stockage de données magnétiques, biomédecine, luminophores, électroniques, optoélectroniques etc.).

Le principe de cette méthode repose sur la croissance cristalline de particules en solution aqueuse à une température intermédiaire dans un autoclave en acier. Les pressions atteintes sont de l'ordre de 10 à 150 Kbar selon la température choisie ( $> 100^\circ\text{C}$ ). L'eau joue deux rôles dans le milieu hydrothermal : solvant pour les précurseurs, et aussi transmetteur de pression.

La synthèse hydrothermale a l'avantage de créer des phases cristallines qui ne sont pas stables au point de fusion. Elle a également l'avantage de contrôler la croissance des cristaux, leur composition, leurs tailles et leurs morphologies en utilisant différents matériaux de départ et différentes conditions hydrothermales. La nécessité d'utiliser un autoclave un peu coûteux est le seul inconvénient de cette méthode <sup>123</sup>.

Cette méthode est adaptée pour la synthèse des micro-nanostructures des tungstates doubles de terres rares. Typiquement, la synthèse s'effectue dans la gamme de température de 120 à  $200^\circ\text{C}$  pendant 1 à 72 h <sup>57, 95, 105</sup>. Elle est également utilisée pour la préparation de différentes morphologies des cristaux de  $\text{SrWO}_4$  <sup>124, 125</sup>.

Généralement, les nitrates de terre rare / de strontium / et / les sels de tungstate d'ammonium / de sodium sont utilisés comme précurseurs.

### **3.4. Méthode par réaction solide-solide**

Cette méthode est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la préparation des oxydes de métaux mixtes et d'autres matériaux solides. C'est une méthode relativement simple et très appropriée pour la production de quantités importantes de matériaux désirés. Généralement, la procédure consiste à broyer dans un mortier d'agate des poudres d'oxydes, de carbonates, d'oxalates des métaux concernés dans des proportions appropriées, suivi d'un traitement thermique à haute température pendant plusieurs heures.

Ce procédé possède de nombreux inconvénients : le broyage de départ et le traitement thermique des réactifs à haute température, en cycles, se traduisent par une mauvaise homogénéité, une pauvre stœchiométrie du produit final et la présence de phases résiduelles non désirées. Les grains obtenus se présentent sous forme d'agrégats qui devront être broyés pour avoir une poudre fine.

La comparaison des différentes méthodes de synthèse et leurs caractéristiques principales sont présentées dans le **tableau 6**.

**Tableau. 6 :** Comparaison entre des différentes méthodes de synthèse

	Méthode par réaction solide-solide	Co-précipitation	Sol-gel	Méthode hydrothermale
Coût	faible à modéré	Modéré	élevé	élevé
Etat de développement	commercial	Commercial/démonstration	R&D	demonstration
Contrôle de la composition	faible	bonne	Bonne-excellent	Bonne-excellent
Contrôle de la morphologie	faible	Modéré	Modéré	bonne
Réactivité de la poudre	faible	bonne	bonne	bonne
Pureté (%)	<99,5	>99,5	>99,9	>99,5
calcination	Oui (multiple)	oui	oui	oui et/ou no

#### 4. La photocatalyse

La pollution de l'eau est un problème environnemental majeur au niveau mondial: elle est liée au développement industriel intensif dans divers domaines : le textile, l'alimentaire, les plastiques et les cosmétiques. Ces industries sont responsables de la production et du rejet d'un grand nombre de polluants organiques qui sont nocifs pour le système phréatique et la santé. La toxicité de ces déchets chimiques, leur stabilité à la décomposition naturelle et leur persistance dans le système naturel exigent de vrais efforts scientifiques et technologiques pour résoudre les problèmes environnementaux liés à ces effluents organiques. Les procédés d'oxydation avancés AOPs ont été largement utilisés comme un moyen efficace pour l'élimination des polluants organiques <sup>126-128</sup>. Ils sont capables de minéraliser complètement les molécules organiques en CO<sub>2</sub> moins toxique et H<sub>2</sub>O dans les conditions atmosphériques. Parmi ces procédés, la photocatalyse est l'une des solutions de choix pour le traitement de l'eau polluée par les déchets organiques <sup>129-131</sup>.

Par définition, la photocatalyse est un procédé basé sur des réactions photochimiques qui sont initiées et/ou accélérées en présence d'un semi-conducteur. L'activité photocatalytique dépend de la capacité du semi-conducteur à produire des radicaux libres très oxydants sous irradiation, permettant la destruction de composés organiques adsorbés sur sa surface.

#### 4.1. Principe de la photocatalyse

En général, la dégradation photocatalytique, comme tout procédé de catalyse hétérogène, procède en plusieurs étapes:

1. Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du photocatalyseur.
2. Adsorption des réactifs sur la surface du photocatalyseur.
3. Réactions en phase adsorbée.
4. Absorption de photons par le photocatalyseur solide.
5. Formation d'électrons et de trous photoinduits.
6. Les réactions de transfert d'électrons (généralement la formation de radicaux).
7. Désorption des produits finaux.
8. Élimination des produits finaux de la phase liquide.

Le mécanisme général de la dégradation photocatalytique des molécules organiques est illustré dans la **figure 14**.

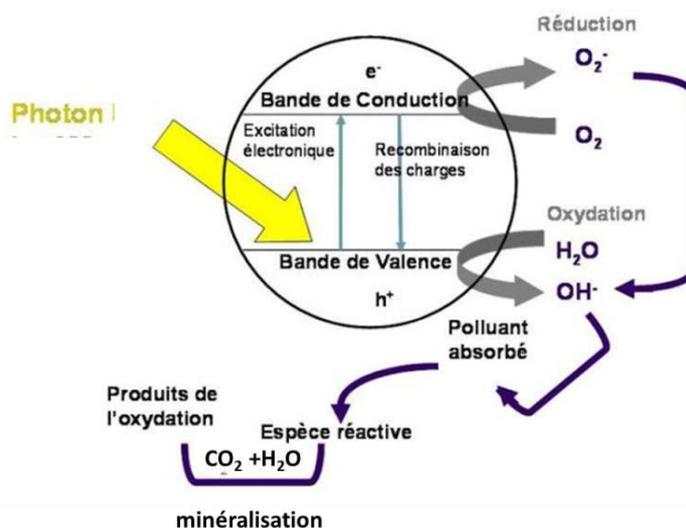
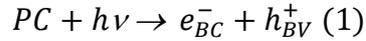


Figure. 14 : Mécanisme de photocatalyse d'un semi-conducteur sous irradiation <sup>132</sup>.

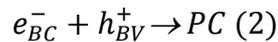
## Étude bibliographique

Le processus photocatalytique commence lorsque le photocatalyseur (PC) est irradié avec des photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite de PC. Les électrons ( $e^-$ ) seront excités à partir de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (CB) laissant des trous chargés positivement ( $h^+$ ) dans la bande de valence BV,



où  $h\nu$  est l'énergie essentielle pour transférer l'électron de la bande de valence à la bande de conduction

Ces paires  $e^-/h^+$  peuvent être piégées dans les sites proches de la surface et se recombinent. L'électron et le trou peuvent également être piégés dans le volume et se recombiner en libérant l'énergie absorbée sous forme d'émission de lumière (photoluminescence) ou sous forme de chaleur.



Cependant, pour avoir un système photocatalytique efficace, il est essentiel de séparer les porteurs de charges photoinduites, positifs et négatifs, et de limiter leur recombinaison rapide. Les paires  $e^-/h^+$  qui ne se recombinent pas, migrent à la surface du photocatalyseur où ils sont piégés dans les sites de surface en favorisant des réactions avec des accepteurs ou des donneurs d'électrons pour former des espèces réactives oxygénées. À partir de cette étape, le cycle photocatalytique commence.

Les différentes durées de vie des recombinaisons des paires  $e^-/h^+$  et les constantes de vitesse de leur réaction de transfert électronique dépendent de la méthode de synthèse du photocatalyseur, qui influe sur la morphologie, et par suite sur les défauts cristallins présents dans la structure des photocatalyseurs<sup>133</sup>.

Les échelles de temps des différentes étapes des réactions en phase adsorbée sont présentées dans la **figure 15**.

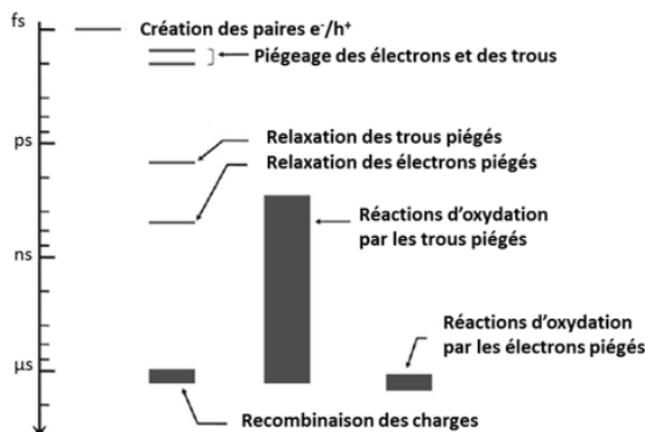
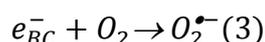
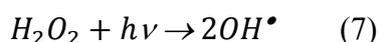
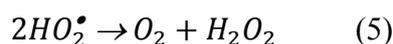


Figure. 15 : Les échelles de temps en photocatalyse<sup>134</sup>.

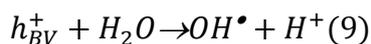
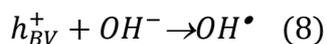
Les électrons générés peuvent être facilement piégés par l'oxygène  $O_2$  adsorbé sur la surface du photocatalyseur, où l'oxygène dissous peut générer des radicaux superoxydes  $O_2^{\bullet-}$



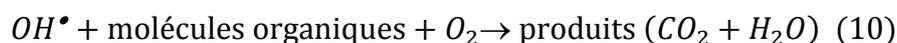
Les radicaux superoxydes  $O_2^{\bullet-}$  peuvent être considérés comme des espèces intermédiaires pour produire des radicaux hydroperoxydes ( $HO_2^{\bullet}$ ) et des radicaux hydroxyles ( $OH^{\bullet}$ ) qui sont des agents oxydants forts pour décomposer les molécules organiques<sup>135, 136</sup>.



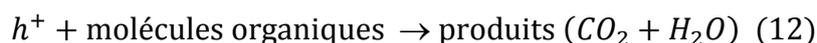
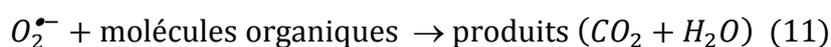
En même temps, les trous photoinduits  $h^+$  pourraient être piégés par des groupes hydroxyles ou par  $H_2O$  sur la surface du photocatalyseur pour donner des groupes hydroxyles ( $OH^{\bullet}$ )



Enfin, les molécules organiques seront oxydées pour donner le dioxyde de carbone et de l'eau comme suit:



Le radical  $\text{OH}^\bullet$  est un agent oxydant puissant ; il a une capacité suffisante pour dégrader la plupart des polluants. La dégradation photocatalytique des polluants organiques s'effectue principalement à travers ces radicaux hydroxyles <sup>137</sup>. Les trous et les espèces réactives d'oxygène  $\text{O}_2^{\bullet-}$  peuvent également contribuer à la dégradation des polluants selon les réactions suivantes <sup>138, 139</sup> :



La position des bandes de valence et de conduction par rapport aux potentiels des couples redox  $\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  est un critère permettant de déterminer la capacité du photocatalyseur à produire des espèces réactives oxygénées. En outre, un photocatalyseur de bonne qualité est caractérisé par la présence du couple redox  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet$  dont le potentiel est situé dans la bande interdite du semiconducteur.

## **4.2. Les paramètres influençant l'activité photocatalytique**

L'efficacité photocatalytique d'un semi-conducteur dépend d'un certain nombre de paramètres qui influent le processus photocatalytique. Ces paramètres se subdivisent en paramètres intrinsèques liés aux propriétés du photocatalyseur (propriétés intrinsèques) et en paramètres extrinsèques (paramètres physico-chimiques extrinsèques).

### **4.2.1. Les paramètres intrinsèques du photocatalyseur**

#### ***A. Type du photocatalyseur***

Chaque type de semi-conducteur a un gap qui lui est propre. Sa valeur doit permettre une absorption dans l'UV ou dans la gamme visible. Néanmoins, elle devrait être assez large, afin de défavoriser la recombinaison des porteurs de charges. Un semi-conducteur qui absorbe dans la gamme UV-Vis ne sera pas nécessairement un bon photocatalyseur. Pour cela, le potentiel d'oxydoréduction des trous et des électrons photogénérés doit être suffisamment oxydant et réducteur, respectivement, afin de minéraliser les polluants organiques.

### ***B. La masse du photocatalyseur***

L'augmentation de la quantité de catalyseur augmente le nombre de sites actifs sur la surface du photocatalyseur, qui, à son tour, augmente le nombre de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) et superoxydes ( $\text{HO}_2^\bullet$ ). En conséquence, le taux de dégradation augmente <sup>140</sup>. Lorsque la concentration du catalyseur augmente au-dessus de la valeur optimale (point de saturation), la vitesse de dégradation diminue en raison de l'interception de la lumière par la suspension qui devient trouble et opaque. L'excès de la quantité de photocatalyseur réduit la transmission de la lumière à travers la solution en empêchant l'éclairement, le radical ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui est l'oxydant primaire dans le procédé photocatalytique diminue, conduisant ainsi à la réduction de l'efficacité de la photodégradation <sup>141</sup>. En outre, l'augmentation de la concentration de catalyseur au-delà de l'optimum peut conduire à l'agglomération de ses particules, et donc à la diminution de la surface du catalyseur et du nombre des sites actifs: l'absorption de photons sera alors moins importante, ce qui diminuera la vitesse de dégradation <sup>142</sup>.

### ***C. La méthode d'élaboration du photocatalyseur***

Le défi majeur dans la fabrication des matériaux photocatalytiques de haute qualité réside dans la recherche des techniques de préparation appropriées pour fabriquer des échantillons hautement efficaces.

Les impuretés, les défauts cristallins, l'état de surface des semi-conducteurs sont des paramètres qui déterminent son efficacité photocatalytique, car ils peuvent former des niveaux d'énergie dans la bande interdite des semi-conducteurs. Ces niveaux d'énergie formés peuvent réduire la vitesse de recombinaison des porteurs de charge, et donc améliorer l'efficacité photocatalytique en favorisant la formation des espèces d'oxygène actives. La présence de lacunes d'oxygène et d'espèces cationiques dans la structure cristalline d'un semi-conducteur est un autre paramètre qui favorise la réaction photocatalytique car ces lacunes sont généralement associées à des niveaux énergétiques supplémentaires au sein de la bande interdite. Lorsqu'elles sont situées au voisinage des surfaces, ces lacunes sont très actives car elles peuvent facilement se recombiner avec d'autres atomes ou groupes adsorbés, en favorisant la production d'hydroxyle à la surface du catalyseur <sup>143</sup>. Ces différents paramètres proviennent principalement de la méthode de préparation.

Le procédé d'élaboration influe aussi sur la taille des grains obtenus. Il a été montré que la taille des particules joue un rôle important dans la photocatalyse principalement sur la vitesse de recombinaison des paires électron-trou <sup>144</sup>. La réduction de la taille des particules favorise

le transport des porteurs de charge de l'intérieur vers la surface du photocatalyseur, et par conséquent, la possibilité de formation des espèces oxygénées réactives à la surface du photocatalyseur, ce qui améliore l'activité photocatalytique du semi-conducteur <sup>145</sup>. D'autre part, la diminution de la taille des particules correspond à une augmentation de la surface spécifique du photocatalyseur, conduisant donc à un nombre de sites actifs par unité de masse plus important sur la surface, et à une efficacité photocatalytique plus grande. Il faut noter cependant, que, si la valeur de la taille des particules est inférieure à une certaine valeur critique, la zone d'absorption de la lumière peut être réduite <sup>146</sup>. Zhang *et al.* ont comparé l'activité photocatalytique de SrWO<sub>4</sub>/Eu<sup>3+</sup> préparé par différentes méthodes, et ont trouvé que le taux de décomposition du bleu de méthylène (BM) dépendait de la méthode de synthèse. Ils ont ainsi montré que les phases SrWO<sub>4</sub>/Eu<sup>3+</sup> préparées par la méthode SMC permettaient la dégradation du BM, au bout de 70 min sous UV comme le montre la **figure 7**, avec une vitesse de décomposition plus rapide par rapport à d'autres méthodes <sup>67</sup>.

#### ***D. Influence de la température de calcination du photocatalyseur***

La température de calcination influe sur la structure cristalline, la taille des cristaux et les propriétés optiques du photocatalyseur préparé. En fonction de la méthode de préparation et de la destination finale du photocatalyseur, la température de traitement thermique a une influence importante sur l'activité du photocatalyseur élaboré. Généralement, la calcination à haute température augmente la taille des particules conduisant à la diminution de la surface spécifique et, par suite, à la diminution de l'activité photocatalytique. Yu *et al.* ont étudié l'effet des températures de calcination sur l'activité photocatalytique des microsphères creuses de WO<sub>3</sub>. Ils ont trouvé que l'efficacité photocatalytique de WO<sub>3</sub> diminuait avec l'augmentation de la température. La diminution de cette activité a été justifiée par la diminution de la surface spécifique et le volume des pores, le frittage et l'augmentation de la taille des cristallites <sup>147</sup>.

#### ***E. Influence de la morphologie du photocatalyseur***

La morphologie d'un semi-conducteur est un paramètre très important qui peut influencer sa performance dans les réactions photocatalytiques, en contrôlant les surfaces exposées du photocatalyseur. Xie *et al.* ont montré que les nanocristaux de WO<sub>3</sub> de formes cubiques, possédant trois facettes exposées dans les mêmes proportions (002), (020) et (200), présentent

des propriétés photocatalytiques beaucoup plus intéressantes que celles des nanocristaux de  $\text{WO}_3$  de formes « feuillets rectangulaires » avec une facette prédominante selon (002)<sup>148</sup>.

D'autre part, la fabrication des photocatalyseurs hiérarchiques à des échelles micro/nanométriques a été considérée comme une stratégie prometteuse pour l'élaboration de photocatalyseurs de haute efficacité. Les photocatalyseurs ayant une morphologie hiérarchisée poreuse possèdent des réseaux poreux interconnectés. Ces derniers favorisent la création de canaux, plus efficaces pour le transport des molécules organiques et leur interaction sur des sites actifs présents sur les parois des pores<sup>149</sup>. À côté de leur rôle dans la diffusion des réactifs organiques, ces réseaux poreux permettent une pénétration profonde de la lumière et provoquent sa diffusion dans le photocatalyseur, ce qui améliore son efficacité photocatalytique<sup>150</sup>. En outre, les photocatalyseurs hiérarchisés ont une très grande surface spécifique, ce qui augmente la densité des sites actifs et accélère les réactions de dégradation à la surface. Zhang *et al.* ont comparé l'activité photocatalytique des microsphères creuses hiérarchisées de  $\text{WO}_3$  avec celle de la poudre générale de  $\text{WO}_3$  non poreuse. Les résultats ont montré que les microsphères hiérarchisées poreuses présentent une activité photocatalytique supérieure pour la dégradation de la rhodamine B<sup>151</sup>.

#### **4.2.2. Les paramètres extrinsèques**

##### ***A. Le pH de la solution***

Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus photocatalytique des divers polluants<sup>152, 153</sup>. Le pH modifie la double couche électrique de l'interface du semi-conducteur et par conséquent influe sur les phénomènes d'adsorption et de désorption des molécules organiques, et affecte la séparation des paires électrons-trous photogénérées sur la surface<sup>154</sup>.

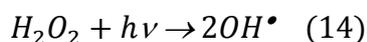
Chaque photocatalyseur a un pH pour lequel la charge de sa surface devient nulle, appelé Point de Zéro Charge ( $pH_{PZC}$ ). Lorsque le pH de la solution est inférieur à la valeur du  $pH_{PZC}$ , la surface du photocatalyseur sera chargée positivement favorisant l'adsorption des molécules organiques anioniques. Cette surface sera chargée négativement à un pH supérieur à la valeur du  $pH_{PZC}$  donnant lieu à une augmentation de l'adsorption des molécules organiques cationiques. À pH élevé, la solution peut fournir une concentration plus élevée d'ions hydroxyles qui réagissent avec les trous pour former des radicaux hydroxyles. Cependant, la dégradation des colorants organiques est inhibée pour une valeur du pH très élevée ( $pH > 12$ ), car les ions hydroxyles entrent en concurrence avec les molécules organiques pour s'adsorber sur la surface du catalyseur<sup>155, 156</sup>. Vamvasakis *et al.*<sup>152</sup> ont observé que la

vitesse de dégradation du bleu de méthylène BM par WO<sub>3</sub> augmente avec l'augmentation du pH. La meilleure dégradation a été obtenue à pH=9. L'influence de la valeur du pH sur l'efficacité photocatalytique du semi-conducteur a aussi été mise en évidence par Shan *et al.*<sup>153</sup> Les résultats expérimentaux ont montré que l'activité photocatalytique dans le cas de SrWO<sub>4</sub> a été améliorée en diminuant le pH de la solution de 6,9 vers 3,1.

### ***B. Les agents oxydants***

La recombinaison électron-trou est une cause majeure qui réduit l'activité du photocatalyseur. L'ajout d'accepteurs d'électrons irréversibles tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> et ClO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sup>157-161</sup> dans le milieu réactionnel peut diminuer la recombinaison des paires électron-trou dans le photocatalyseur. Ces oxydants augmentent le nombre d'électrons piégés, ce qui empêche la recombinaison et favorise la génération des radicaux oxydants responsables de l'activité photocatalytique.

Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est l'oxydant le plus utilisé pour améliorer l'efficacité du photocatalyseur utilisé. Il intervient dans la réaction photocatalytique selon le mécanisme suivant :

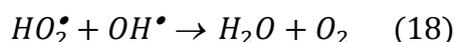
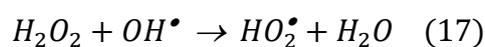
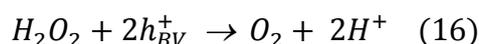


H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> réagit également avec l'anion superoxyde pour former un radical hydroxyle.



L'addition de peroxyde d'hydrogène augmente la production de radicaux hydroxyles ce qui se traduit par une augmentation de la vitesse des réactions photocatalytiques.

Cependant, à des concentrations élevées de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> supérieures à sa concentration optimale, cet oxydant influe négativement sur la production des radicaux hydroxyles. Il se comporte comme un piègeur des radicaux **OH<sup>•</sup>** et des trous chargés positivement conduisant ainsi à la diminution de l'activité photocatalytique comme le montrent les réactions suivantes<sup>159</sup>:



Afin de maintenir l'efficacité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ajouté, il est nécessaire de choisir le dosage approprié selon les types et les concentrations des polluants utilisés. Zhang *et al.*<sup>157</sup> ont étudié l'activité photocatalytique de WO<sub>3</sub> en présence et en absence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ils ont observé que WO<sub>3</sub> n'a dégradé le phénol qu'en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ceci est attribué à l'amélioration de la production de radicaux **OH•** favorisée par l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu réactionnel.

Dans la littérature, certains additifs organiques ayant des groupes hydroxyles, tels que le méthanol, le propanol, le glycérol et l'éthylène glycol ont été utilisés pour réduire la recombinaison électron-trou dans le semi-conducteur et améliorer son activité photocatalytique<sup>162</sup>.

### **C. L'intensité de la lumière**

L'irradiation incidente fournit la source d'énergie pour les réactions photocatalytiques. Un photocatalyseur semi-conducteur absorbe la lumière dont l'énergie est égale ou supérieure à la valeur de son gap, ce qui provoque le déplacement des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction en formant une paire électron-trou dans le semi-conducteur. L'intensité du rayonnement influe sur le taux de dégradation photocatalytique. L'augmentation de l'intensité du rayonnement incident peut améliorer la probabilité d'excitation des électrons créant ainsi plus de paires  $e^-/h^+$ , qui à leur tour génèrent plus de radicaux hydroxyles<sup>163</sup>. *A contrario*, une faible intensité lumineuse favorise la recombinaison des paires électrons-trous, ce qui réduit la formation des radicaux libres et entraîne la diminution de la dégradation des polluants organiques<sup>164</sup>.

L'efficacité photocatalytique d'un semi-conducteur peut être améliorée par l'augmentation de l'intensité du rayonnement incident. Par contre, à une intensité d'irradiation très élevée, l'activité photocatalytique devient indépendante de l'intensité lumineuse. Le nombre de photons émis par unité de temps et unité de surface augmente tandis que le nombre de sites actifs sur la surface reste constant. Par conséquent, la probabilité qu'un photon trouve un site libre diminue, ainsi le taux de décomposition atteint seulement un certain seuil même si l'intensité continue à augmenter<sup>165</sup>.

### **D. La concentration des colorants organiques**

L'augmentation de la concentration initiale du composé organique réduit l'efficacité de la dégradation photocatalytique. Cette diminution est due à l'absence de sites actifs disponibles

à la surface du semi-conducteur nécessaires pour la formation des radicaux hydroxyles responsables de la décoloration des colorants organiques.

Plus la concentration du colorant augmente, plus le nombre de molécules adsorbées sur la surface du semi-conducteur augmente. Ceci aboutit à la formation de plusieurs monocouches de colorant entraînant le blocage du trajet de la lumière, ce qui inhibe l'arrivée des photons à la surface du catalyseur <sup>159</sup>. Il est connu que les colorants organiques ont la capacité d'absorber la lumière. À des concentrations élevées, la probabilité que le colorant utilisé absorbe la lumière plutôt que le photocatalyseur augmente ; ainsi les photons ne parviennent jamais à la surface du photocatalyseur, d'où la diminution de l'efficacité photocatalytique <sup>166</sup>.

#### ***E. La température du milieu réactionnel***

D'après la littérature, la température de fonctionnement optimale est comprise entre 20°C et 80°C <sup>167</sup> pour tous les processus de photodégradation.

La diminution de la température favorise l'adsorption du réactif qui est un phénomène exothermique spontané. Par contre, à des températures très basses, l'adsorption des produits de la réaction finale est favorable entraînant l'inhibition de l'activité photocatalytique. Lorsque la température tend vers le point d'ébullition de l'eau, l'adsorption exothermique des molécules organiques est défavorisée, ce qui limite la réaction photocatalytique <sup>168</sup>.

### **4.3. Applications des tungstates dans la photocatalyse**

Le trioxyde de tungstène est considéré comme un candidat intéressant pour les applications photocatalytiques effectuées dans la région du visible. Il a été testé en tant que photocatalyseur pour la dégradation d'un grand nombre de colorants organiques <sup>169, 170</sup>. Les résultats ont montré que WO<sub>3</sub> présente une efficacité photocatalytique intéressante et prometteuse pour le traitement des problèmes environnementaux résultant de ces colorants organiques, et que sa performance dépend de ses propriétés microstructurales. Malgré toutes les études effectuées, la synthèse contrôlée des photocatalyseurs à base de WO<sub>3</sub>, de bonne qualité, utilisant des procédés économiques et respectueux de l'environnement, est encore à un but à atteindre.

Les propriétés photocatalytiques du tungstate de strontium (SrWO<sub>4</sub>) ont attiré l'attention pendant ces dernières années. L'activité photocatalytique de SrWO<sub>4</sub> pour la dégradation du bleu de méthylène (BM), de la Rhodamine B (Rh B) et du méthylorange (MO) a été déjà

étudiée en détails. Les études ont montré que  $\text{SrWO}_4$  a un fort potentiel pour être utilisé comme un matériau approprié pour les applications photocatalytiques sous les rayonnements UV<sup>67, 71, 171</sup>. Son efficacité peut être due à une distribution appropriée des trous, à la quantité importante des radicaux hydroxyles, et aux taux de séparation élevé de porteurs de charge. D'autres études sont toutefois nécessaires pour expliquer le mécanisme de cette activité photocatalytique liée à plusieurs paramètres structuraux.

Les tungstates doubles de terres rares de type scheelite présentent des propriétés structurales et optiques très intéressantes pour les applications photocatalytiques et de photoluminescence. Or, leurs propriétés photocatalytiques n'ont à ce jour pas été étudiées. Les activités de dégradation photocatalytique des molybdates doubles  $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$  et  $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ , de structure scheelite similaire à celle de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  ont été toutefois étudiées<sup>172, 173</sup>. Les résultats ont montré que ces molybdates ont une bonne activité de dégradation photocatalytique qui les rend très prometteurs pour les applications dans la zone d'assainissement de l'environnement. Ces bons résultats et l'absence d'études sur les propriétés photocatalytiques des tungstates de terre rares, principalement  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ , nous ont encouragé à étudier ces propriétés et comprendre les facteurs influents.

## **5. Conclusion**

Il est bien connu que les matériaux à base de tungstène, que ce soit le trioxyde de tungstène et ou les tungstates de type scheelite sont des matériaux fonctionnels essentiels et présentent d'excellentes performances dans les domaines de la catalyse, de la photocatalyse, de l'énergie etc... Leur intérêt vient de leurs propriétés structurales, optiques et électroniques très intéressantes. Dans ce chapitre, nous avons présenté succinctement les propriétés structurales et optiques de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SrWO}_4$  et  $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$  avec A=cation alcalino- terreux et Ln=terres rares. Ces trois matériaux peuvent être synthétisés à l'échelle nano/micrométrique avec des morphologies régulières ou irrégulières en utilisant différentes techniques de synthèse, décrites dans ce chapitre pour une part d'entre elles. Dans la mesure où les propriétés de ces matériaux dépendent de leur morphologie et de leur taille, le grand défi consiste à développer des méthodes de synthèse simples et fiables pour élaborer ces matériaux avec des compositions chimiques et des morphologies désirées. La synthèse des nanoparticules sous forme contrôlée de ces matériaux leur permet d'avoir des propriétés importantes résultant de leur grande surface spécifique active. Ces nanoparticules peuvent être utilisées comme précurseurs pour construire des structures plus complexes. Ces structures fondées sur

l'assemblage de nano-blocs ont des propriétés collectives très différentes de celles des nanoparticules individuelles : leurs grandes surfaces et leurs porosités peuvent être les clés de nouvelles propriétés et applications prometteuses. Dans ce chapitre, nous avons présenté un aperçu des applications photocatalytiques de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SrWO}_4$  et de la série  $\text{ALn}(\text{WO}_4)_2$  rapportées dans la littérature, et de l'influence de la morphologie sur ces propriétés. Nos objectifs sont de synthétiser des morphologies contrôlées de  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SrWO}_4$  et  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  par des méthodes simples et économiques, d'étudier leurs propriétés structurales et optiques surtout celles de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  qui ne sont pas encore étudiées, et de montrer l'influence de la morphologie sur leur activité photocatalytique.

## 6. References Bibliographiques

1. I. Székely, G. Kovács, L. Baia, V. Danciu and Z. Pap, *Materials*, 2016, **9**, 258.
2. S. K. Deb, *Appl. Opt.*, 1969, **8**, 192-195.
3. J. Y. Zheng, Z. Haider, T. K. Van, A. U. Pawar, M. J. Kang, C. W. Kim and Y. S. Kang, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 6070-6093.
4. S. H. Lee, R. Deshpande, P. A. Parilla, K. M. Jones, B. To, A. H. Mahan and A. C. Dillon, *Advanced Materials*, 2006, **18**, 763-766.
5. Z. Jiao, X. Wang, J. Wang, L. Ke, H. V. Demir, T. W. Koh and X. W. Sun, *Chemical Communications*, 2012, **48**, 365-367.
6. K.-W. Park, K.-S. Ahn, Y.-C. Nah, J.-H. Choi and Y.-E. Sung, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 4352-4355.
7. R. Liu, Y. Lin, L. Y. Chou, S. W. Sheehan, W. He, F. Zhang, H. J. Hou and D. Wang, *Angewandte Chemie*, 2011, **123**, 519-522.
8. Q. Chen, J. Li, B. Zhou, M. Long, H. Chen, Y. Liu, W. Cai and W. Shanguan, *Electrochemistry Communications*, 2012, **20**, 153-156.
9. M. R. Waller, T. K. Townsend, J. Zhao, E. M. Sabio, R. L. Chamousis, N. D. Browning and F. E. Osterloh, *Chemistry of Materials*, 2012, **24**, 698-704.
10. M. Gondal, A. Hameed and Z. Yamani, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, **222**, 259-264.
11. H. Liu, S. Huang, L. Zhang, S. Liu, W. Xin and L. Xu, *Catalysis Communications*, 2009, **10**, 544-548.
12. W.-J. Li and Z.-W. Fu, *Applied Surface Science*, 2010, **256**, 2447-2452.
13. S. Yoon, C. Jo, S. Y. Noh, C. W. Lee, J. H. Song and J. Lee, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 11060-11066.
14. C. Zhang, M. Debligny, A. Boudiba, H. Liao and C. Coddet, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, **144**, 280-288.
15. T. S. Kim, Y. B. Kim, K. S. Yoo, G. S. Sung and H. J. Jung, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, **62**, 102-108.
16. R. Boulmani, M. Bendahan, C. Lambert-Mauriat, M. Gillet and K. Aguir, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, **125**, 622-627.
17. P. Woodward, A. Sleight and T. Vogt, *Journal of solid state chemistry*, 1997, **131**, 9-17.

## Étude bibliographique

18. H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell and K. Kalantar-zadeh, *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**, 2175-2196.
19. E. Gallucci, *thèse de l'Université de Lyon 1*, 2000.
20. G. De Wijs, P. De Boer, R. De Groot and G. Kresse, *Physical Review B*, 1999, **59**, 2684.
21. D. Migas, V. Shaposhnikov, V. Rodin and V. Borisenko, *Journal of Applied Physics*, 2010, **108**, 093713.
22. M. Figlarz, *Progress in Solid State Chemistry*, 1989, **19**, 1-46.
23. I. Hargittai, M. Hargittai, V. Spiridonov and E. Erokhin, *Journal of Molecular Structure*, 1971, **8**, 31-41.
24. W. Kehl, R. Hay and D. Wahl, *Journal of Applied Physics*, 1952, **23**, 212-215.
25. E. Salje, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1977, **33**, 574-577.
26. T. Vogt, P. M. Woodward and B. A. Hunter, *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, **144**, 209-215.
27. R. Diehl, G. Brandt and E. Salje, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1978, **34**, 1105-1111.
28. B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot and M. Figlarz, *Journal of Solid State Chemistry*, 1979, **29**, 429-434.
29. M. D. Bhatt and J. S. Lee, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 10632-10659.
30. F.-P. Koffyberg, K. Dwight and A. Wold, *Solid State Communications*, 1979, **30**, 433-437.
31. E. Ozkan, S.-H. Lee, C. E. Tracy, J. R. Pitts and S. K. Deb, *Solar energy materials and solar cells*, 2003, **79**, 439-448.
32. W. Xiao, W. Liu, X. Mao, H. Zhu and D. Wang, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 1261-1269.
33. L. Yang, D. Ge, J. Zhao, Y. Ding, X. Kong and Y. Li, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, **100**, 251-257.
34. C.-K. Wang, D. Sahu, S.-C. Wang and J.-L. Huang, *Ceramics International*, 2012, **38**, 2829-2833.
35. M. J. Sienko, ed. R. F. Gould, *ACS, Washington, DC*, 1963.
36. F. Wang, C. Di Valentin and G. Pacchioni, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**, 8901-8909.
37. G. R. Bamwenda and H. Arakawa, *Applied Catalysis A: General*, 2001, **210**, 181-191.
38. J. Y. Zheng, G. Song, C. W. Kim and Y. S. Kang, *Electrochimica Acta*, 2012, **69**, 340-344.
39. J. Qiao, Y. Liu, F. Hong and J. Zhang, *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**, 631-675.
40. D. Chen and J. Ye, *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**, 1922-1928.
41. X. Lu, X. Liu, W. Zhang, C. Wang and Y. Wei, *Journal of colloid and interface science*, 2006, **298**, 996-999.
42. X. Chen, Y. Zhou, Q. Liu, Z. Li, J. Liu and Z. Zou, *ACS applied materials & interfaces*, 2012, **4**, 3372-3377.
43. L. Zhou, J. Zou, M. Yu, P. Lu, J. Wei, Y. Qian, Y. Wang and C. Yu, *Crystal Growth and Design*, 2008, **8**, 3993-3998.
44. H. Zhang, G. Duan, Y. Li, X. Xu, Z. Dai and W. Cai, *Crystal Growth & Design*, 2012, **12**, 2646-2652.
45. D. J. Ham, A. Phuruangrat, S. Thongtem and J. S. Lee, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **165**, 365-369.

46. H. Wang, T. Lindgren, J. He, A. Hagfeldt and S.-E. Lindquist, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**, 5686-5696.
47. L. Cavalcante, V. Longo, J. Sczancoski, M. Almeida, A. Batista, J. A. Varela, M. O. Orlandi, E. Longo and M. S. Li, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 853-868.
48. L. Van Uitert and S. Preziosi, *Journal of Applied Physics*, 1962, **33**, 2908-2909.
49. A. M. Kaczmarek and R. Van Deun, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 8835-8848.
50. P. Lecoq, I. Dafinei, E. Auffray, M. Schneegans, M. Korzhik, O. Missevitch, V. Pavlenko, A. Fedorov, A. Annenkov and V. Kostylev, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1995, **365**, 291-298.
51. S. Dutta, S. Som, J. Priya and S. Sharma, *Solid State Sciences*, 2013, **18**, 114-122.
52. L. You, Y. Cao, Y. Sun, P. Sun, T. Zhang, Y. Du and G. Lu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **161**, 799-804.
53. B. Karami, S. Khodabakhshi and Z. Haghhighijou, *Chemical Papers*, 2012, **66**, 684-690.
54. M. M. J. Sadiq and A. S. Nesaraj, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2015, **5**, 45-54.
55. M. J. Treadaway and R. C. Powell, *Physical Review B*, 1975, **11**, 862.
56. W. Chen, Y. Inagawa, T. Omatsu, M. Tateda, N. Takeuchi and Y. Usuki, *Optics communications*, 2001, **194**, 401-407.
57. X. Liu, W. Hou, X. Yang and J. Liang, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 1268-1276.
58. G. Benoît, J. Véronique, A. Arnaud and G. Alain, *Solid State Sciences*, 2011, **13**, 460-467.
59. P. Klevtsov and R. Klevtsova, *Journal of Structural Chemistry*, 1977, **18**, 339-355.
60. P. Parhi, T. Karthik and V. Manivannan, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **465**, 380-386.
61. Y. Zhang, N. Holzwarth and R. Williams, *Physical Review B*, 1998, **57**, 12738.
62. D. Errandonea, *EPL (Europhysics Letters)*, 2007, **77**, 56001.
63. R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, D. Martínez-García and A. Segura, *EPL (Europhysics Letters)*, 2008, **83**, 37002.
64. C. Ballhausen and A. D. Liehr, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1958, **2**, 342-360.
65. H. Yamagami and A. Hasegawa, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1992, **61**, 2388-2398.
66. V. M. Longo, L. S. Cavalcante, E. C. Paris, J. C. Sczancoski, P. S. Pizani, M. S. Li, J. Andrés, E. Longo and J. A. Varela, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 5207-5219.
67. Y. Zheng, J. Lin and Q. Wang, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2012, **11**, 1567-1574.
68. R. M. Hazen, L. W. Finger and J. W. Mariathasan, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1985, **46**, 253-263.
69. A. Sleight, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1972, **28**, 2899-2902.
70. G. Jia, C. Wang and S. Xu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 17905-17913.
71. L. Cavalcante, J. Sczancoski, N. Batista, E. Longo, J. A. Varela and M. O. Orlandi, *Advanced Powder Technology*, 2013, **24**, 344-353.
72. Z. Ju, R. Wei, X. Gao, W. Liu and C. Pang, *Optical Materials*, 2011, **33**, 909-913.
73. A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, L. Gheorghe and A. Achim, *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**, 3102.

74. D. Christofilos, S. Ves and G. Kourouklis, *physica status solidi (b)*, 1996, **198**, 539-544.
75. A. Jayaraman, B. Batlogg and L. VanUitert, *Physical Review B*, 1983, **28**, 4774.
76. L. L. Chang, M. G. SCROGER and B. Phillips, *Journal of the American Ceramic Society*, 1966, **49**, 385-390.
77. J. Fan, H. Zhang, Z. Wang, W. Ge and J. Wang, *Frontiers of Chemistry in China*, 2006, **1**, 264-267.
78. G. Jia, C. Tu, A. Brenier, Z. You, J. Li, Z. Zhu, Y. Wang and B. Wu, *Applied Physics B*, 2005, **81**, 627-632.
79. A. Chauhan, *Journal of crystal growth*, 2003, **254**, 418-422.
80. D. Chen, Z. Liu, S. Ouyang and J. Ye, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 15778-15784.
81. S. K. Gupta, K. Sudarshan, P. Ghosh, K. Sanyal, A. Srivastava, A. Arya, P. Pujaria and R. Kadama, *organic chemistry*, **23**, 24.
82. M. Arab, A. L. Lopes-Moriyama, T. R. dos Santos, C. P. de Souza, J. R. Gavarri and C. Leroux, *Catalysis Today*, 2013, **208**, 35-41.
83. A. Pandey, V. K. Rai, V. Kumar, V. Kumar and H. Swart, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, **209**, 352-358.
84. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, *Advanced materials*, 2003, **15**, 353-389.
85. L.-D. Feng, X.-B. Chen and C.-J. Mao, *Materials Letters*, 2010, **64**, 2420-2423.
86. W.-S. Cho and M. Yoshimura, *Japanese journal of applied physics*, 1997, **36**, 1216.
87. G. Jia, C. Huang, C. Zhang, S. Ding and L. Wang, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2013, **13**, 611-616.
88. T. Thongtem, S. Kaowphong and S. Thongtem, *Solid State Phenomena*, 2007.
89. Y.-M. Yang, C. Liu, Y.-F. Liu, B.-J. Chen and H. Zhang, *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, **32**, 699-703.
90. C. Shivakumara, R. Saraf, S. Behera, N. Dhananjaya and H. Nagabhushana, *Materials Research Bulletin*, 2015, **61**, 422-432.
91. J. Sczancoski, W. Avansi, M. Costa, M. S. Li, V. Mastelaro, R. Santos, E. Longo and L. Cavalcante, *Journal of Materials Science*, 2015, **50**, 8089-8103.
92. M. Serrano, F. Esteban-Betegón and C. Zaldo, *Journal of Crystal Growth*, 2005, **275**, e819-e825.
93. N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier and C. Wyon, *Applied Physics B*, 1996, **63**, 593-598.
94. Y. Liu, Y. Wang, L. Wang, Y.-Y. Gu, S.-H. Yu, Z.-G. Lu and R. Sun, *RSC Advances*, 2014, **4**, 4754-4762.
95. Z. Wang, Y. Li, Q. Jiang, H. Zeng, Z. Ci and L. Sun, *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **2**, 4495-4501.
96. H. Jiang, G. Rooh, H. Kim, J. Lee, Y. Lee, S. Khan and S. Kim, 2013 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (2013 NSS/MIC), 2013.
97. H. Zheng, B. Chen, H. Yu, J. Zhang, J. Sun, X. Li, M. Sun, B. Tian, H. Zhong and S. Fu, *RSC Advances*, 2014, **4**, 47556-47563.
98. W. J. Evans, *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, **206**, 263-283.
99. J.-C. G. Bünzli, *Accounts of chemical research*, 2006, **39**, 53-61.
100. B. Harrison, A. Diwell and C. Hallett, *Platinum Metals Review*, 1988, **32**, 73-83.
101. P. Marti and A. Baiker, *Catalysis letters*, 1994, **26**, 71-84.
102. H. Imamura, H. Yoshimochi and Y.-i. Harada, *Journal of molecular catalysis*, 1991, **66**, L33-L37.
103. S. G. Singh, *thèse de l'université Homi Bhabha National Institute*, 2014

104. M. Tyagi, S. Singh, S. Sen, A. Singh and S. Gadkari, *Journal of Luminescence*, 2012, **132**, 41-45.
105. Y. Tian, B. Chen, R. Hua, N. Yu, B. Liu, J. Sun, L. Cheng, H. Zhong, X. Li and J. Zhang, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 1760-1769.
106. K. Wassermann, M. T. Pope, M. Salmen, J. N. Dann and H.-J. Lunk, *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **149**, 378-383.
107. J. Huang, Y. Chen, X. Gong, Y. Lin, Z. Luo and Y. Huang, *Laser Physics*, 2012, **22**, 146-151.
108. M. Dong, Q. Lin, H. Sun, D. Chen, T. Zhang, Q. Wu and S. Li, *Crystal Growth & Design*, 2011, **11**, 5002-5009.
109. A. Aranda, J. M. López, R. Murillo, A. M. Mastral, A. Dejoz, I. Vázquez, B. Solsona, S. H. Taylor and T. García, *Journal of hazardous materials*, 2009, **171**, 393-399.
110. M. Aslam, M. T. Qamar, M. T. Soomro, I. M. Ismail, Z. A. Rehan, M. W. Ashraf and A. Hameed, *RSC Advances*, 2016, **6**, 2436-2449.
111. I. M. Ismail, M. Aslam, T. Almeelbi, S. Chandrasekaran and A. Hameed, *RSC Advances*, 2014, **4**, 16043-16046.
112. B. Huang, M.-h. Cao, H. Huang and C.-w. Hu, *Defence technology*, 2013, **9**, 59-79.
113. L. Xu, J. Shen, C. Lu, Y. Chen and W. Hou, *Crystal Growth and Design*, 2009, **9**, 3129-3136.
114. L. Xu, C. Lu, Z. Zhang, X. Yang and W. Hou, *Nanoscale*, 2010, **2**, 995-1005.
115. L. B. Kong, T. Zhang, J. Ma and F. Boey, *Progress in Materials Science*, 2008, **53**, 207-322.
116. G. Gu, B. Zheng, W. Han, S. Roth and J. Liu, *Nano letters*, 2002, **2**, 849-851.
117. C. Klinke, J. Hannon and L. Gignac, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **2005**, 109.
118. A. Phuruangrat, D. J. Ham, S. J. Hong, S. Thongtem and J. S. Lee, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 1683-1690.
119. L.-Z. Li, B. Yan, L.-X. Lin and Y. Zhao, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2011, **22**, 1040-1045.
120. P. Pereira, I. Nogueira, E. Longo, E. Nassar, I. Rosa and L. Cavalcante, *Journal of Rare Earths*, 2015, **33**, 113-128.
121. M. Galceran, M. Pujol, M. Aguiló and F. Díaz, *Journal of sol-gel science and technology*, 2007, **42**, 79-88.
122. A. Rousset, *L'Actualité chimique*, 2000, 27-34.
123. M. A. Farrukh, H. B. TECK and R. Adnan, *Turkish Journal of Chemistry*, 2010, **34**, 537-550.
124. Y. Zhao, C. Y. Wu, D. Qin, X. Lai, S. Wu, H. Feng, T. Li, D. J. Gao, J. Bi and G. L. Xu, *Advanced Materials Research*, 2013.
125. B. Xu, X. Cao, G. Wang, Y. Li, Y. Wang and J. Su, *Dalton Transactions*, 2014, **43**, 11493-11501.
126. J. Jing, J. Li, J. Feng, W. Li and W. Y. William, *Chemical engineering journal*, 2013, **219**, 355-360.
127. B. Zhao, G. Mele, I. Pio, J. Li, L. Palmisano and G. Vasapollo, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**, 569-574.
128. M. T. Uddin, O. Babot, L. Thomas, C. I. Olivier, M. Redaelli, M. D'Arienzo, F. Morazzoni, W. Jaegermann, N. Rockstroh and H. Junge, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**, 7006-7015.
129. Z. Hai, J. Huang, H. Remita and J. Chen, *Materials Letters*, 2013, **108**, 304-307.
130. T. T. Vu, L. del Río, T. Valdés-Solís and G. Marbán, *Journal of hazardous materials*, 2013, **246**, 126-134.
131. R. Ullah and J. Dutta, *Journal of hazardous materials*, 2008, **156**, 194-200.

132. <http://photocal.over-blog.com/article-10847854.html>.
133. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, *Chemical reviews*, 1995, **95**, 69-96.
134. A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, *Surface Science Reports*, 2008, **63**, 515-582.
135. D. Dvoranova, V. Brezova, M. Mazúr and M. A. Malati, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, **37**, 91-105.
136. A. Gnanaprakasam, V. Sivakumar and M. Thirumarimurugan, *Indian Journal of Materials Science*, 2015, **2015**.
137. M. E. Simonsen, H. Jensen, Z. Li and E. G. Søgaard, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2008, **200**, 192-200.
138. M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. Dunlop, J. W. Hamilton, J. A. Byrne and K. O'shea, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **125**, 331-349.
139. S. Ahmed, M. Rasul, R. Brown and M. Hashib, *Journal of Environmental Management*, 2011, **92**, 311-330.
140. P. Mehta, R. Mehta, M. Surana and B. Kabra, *J. Curr. Chem. Pharm. Sci*, 2011, **1**, 28-36.
141. J. Sun, L. Qiao, S. Sun and G. Wang, *Journal of hazardous materials*, 2008, **155**, 312-319.
142. M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin and J. Wu, *Dyes and Pigments*, 2008, **77**, 327-334.
143. B. Xin, D. Ding, Y. Gao, X. Jin, H. Fu and P. Wang, *Applied Surface Science*, 2009, **255**, 5896-5901.
144. Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria and J. Y. Ying, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 10871-10878.
145. M. Graetzel and A. J. Frank, *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, **86**, 2964-2967.
146. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Chemical reviews*, 2005, **105**, 1025-1102.
147. J. Yu, L. Qi, B. Cheng and X. Zhao, *Journal of hazardous materials*, 2008, **160**, 621-628.
148. Y. P. Xie, G. Liu, L. Yin and H.-M. Cheng, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 6746-6751.
149. L. Zhang, W. Wang, Z. Chen, L. Zhou, H. Xu and W. Zhu, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**, 2526-2532.
150. X. Li, J. Yu and M. Jaroniec, *Chemical Society Reviews*, 2016, **45**, 2603-2636.
151. L. Zhang, X. Tang, Z. Lu, Z. Wang, L. Li and Y. Xiao, *Applied Surface Science*, 2011, **258**, 1719-1724.
152. I. Vamvasakis, I. Georgaki, D. Vernardou, G. Kenanakis and N. Katsarakis, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, **76**, 120-128.
153. Z. Shan, Y. Wang, H. Ding and F. Huang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, **302**, 54-58.
154. K. M. Reza, A. Kurny and F. Gulshan, *Applied Water Science*, 2015, 1-10.
155. H. R. Rajabi, O. Khani, M. Shamsipur and V. Vatanpour, *Journal of hazardous materials*, 2013, **250**, 370-378.
156. F.-D. Mai, C. Lu, C. Wu, C. Huang, J. Chen and C. Chen, *Separation and Purification Technology*, 2008, **62**, 423-436.
157. D. Bi and Y. Xu, *Langmuir*, 2011, **27**, 9359-9366.
158. S. Wang, F. Shiraishi and K. Nakano, *Chemical Engineering Journal*, 2002, **87**, 261-271.

159. N. Sobana, K. Selvam and M. Swaminathan, *Separation and Purification Technology*, 2008, **62**, 648-653.
160. M. Saquib, M. A. Tariq, M. Faisal and M. Muneer, *Desalination*, 2008, **219**, 301-311.
161. E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero and M. Grätzel, *New journal of chemistry*, 1991, **15**, 351-359.
162. S. Mohapatra, K. Raja, V. Mahajan and M. Misra, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 11007-11012.
163. T. A. Saleh, M. Gondal, Q. Drmash, Z. Yamani and A. Al-Yamani, *Chemical engineering journal*, 2011, **166**, 407-412.
164. B. Neppolian, H. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo and V. Murugesan, *Journal of hazardous materials*, 2002, **89**, 303-317.
165. D. F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, *Environmental Science & Technology*, 1991, **25**, 1522-1529.
166. N. Daneshvar, D. Salari and A. Khataee, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, **157**, 111-116.
167. J.-M. Herrmann, *Catalysis today*, 1999, **53**, 115-129.
168. K. Mehrotra, G. S. Yablonsky and A. K. Ray, *Chemosphere*, 2005, **60**, 1427-1436.
169. A. Martínez-de la Cruz, D. S. Martínez and E. L. Cuéllar, *Solid State Sciences*, 2010, **12**, 88-94.
170. M. Qamar, M. Gondal and Z. Yamani, *Catalysis Communications*, 2009, **10**, 1980-1984.
171. S. A. Hosseini, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-6.
172. L. Xu, X. Yang, Z. Zhai, D. Gu, H. Pang and W. Hou, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 7330-7337.
173. S.-S. Liu, D.-P. Yang, D.-K. Ma, S. Wang, T.-D. Tang and S.-M. Huang, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 8013-8015.

## **Chapitre II :**

### **Techniques de caractérisation**

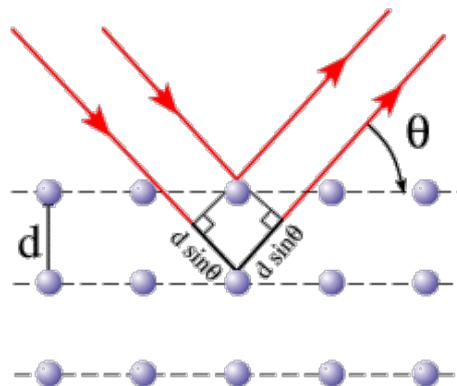


Ce chapitre regroupe l'ensemble des méthodes d'élaboration des matériaux et des techniques de caractérisation structurales, microstructurales, spectroscopiques utilisées dans cette étude. Les dispositifs utilisés pour la dégradation photocatalytique de ces matériaux sont ensuite décrits.

## 1. Diffraction des rayons X

### 1.1. Identification de phases

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation couramment utilisée pour identifier les phases cristallines d'un matériau en poudre, en couche mince et en pastille. C'est une méthode d'analyse physico-chimique non destructive qui peut fournir aussi des informations sur la pureté des phases, la taille des cristallites, la position des atomes et les paramètres de maille d'un matériau. Chaque matériau a un diagramme de diffraction caractéristique ; il peut être identifié en le comparant à un diagramme de référence dans les bases de données internationales (JCPDS<sup>®</sup> Joint Committee For Powder Diffraction Standards et ICSD<sup>®</sup> Inorganic Crystal Structures Diffraction et la COD<sup>®</sup> Crystallography Open Database). Le principe de diffraction des rayons X est basé sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes d'un réseau cristallin ordonné caractérisé par des distances réticulaires  $d_{hkl}$ . Les rayons diffusés qui satisfont à la condition de Bragg donnent lieu à des pics de diffraction (**fig. 1**).



**Figure. 1** : Représentation du chemin optique parcouru par deux ondes de même longueur d'onde  $\lambda$  selon le modèle de Bragg.

La loi de Bragg indique la corrélation entre la distance interréticulaire  $d$ , l'angle entre le faisceau incident et le plan atomique diffuseur  $\theta$  et la longueur d'onde afin d'avoir une interférence constructive. Ainsi, la relation est la suivante :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

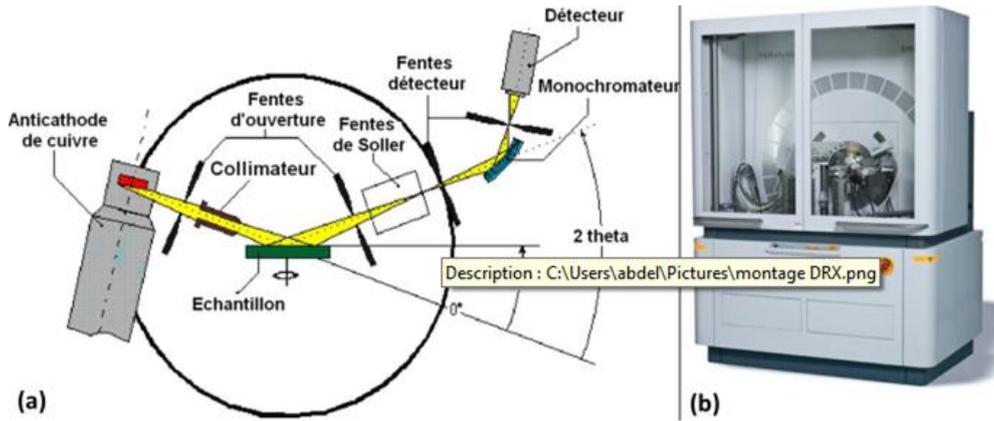
où  $n$  est l'ordre de réflexion,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X,  $d$  est la distance entre deux plans atomiques et  $\theta$  est l'angle de Bragg.

La loi de Bragg peut être décrite de manière vectorielle, utile lors d'études sur monocristal ou en diffraction d'électrons. Le vecteur  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$  (avec les modules :  $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ ) est défini comme étant la différence entre les vecteurs impulsion  $\mathbf{k}_0$  incident et  $\mathbf{k}$  émergent ( $\lambda$  étant la longueur d'onde du rayonnement incident). Il est relié aux vecteurs du réseau réciproque  $\mathbf{r}_{hkl}^* = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*$  où  $h, k$  et  $l$  sont les indices de Miller traditionnels,  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  sont les vecteurs de base du réseau réciproque, par la relation :

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k} = 2\pi \mathbf{r}_{hkl}^*$$

Par cette relation, on peut définir des plans cristallins  $(h,k,l)$  perpendiculaires à des vecteurs de réseau réciproque  $\mathbf{r}_{hkl}^*$ , notions indispensables lors de descriptions morphologiques ou d'interprétation de diffractions d'électrons.

Le diffractomètre que nous avons utilisé pour identifier les différents tungstates élaborés est représenté dans la **figure 2**. C'est un diffractomètre de type PANALYTICAL AMPEREAN™, équipé d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension nominale de 45 kV, le courant nominal étant de 35 mA. Ce faisceau électronique interagissant avec la matière génère des radiations caractéristiques du cuivre, de longueur d'onde  $\lambda(K\alpha_1)=1,544\ 059\ 8\ \text{\AA}$  et  $\lambda(K\alpha_2)=1,544\ 426\ \text{\AA}$  utilisées dans les expériences de diffraction, ainsi qu'un rayonnement continu dit de *freinage*. Le diffractomètre est doté d'un détecteur Pixcel-1D. Ce dernier est muni d'un filtre de Nickel permettant d'éliminer les raies  $K_\beta$  du cuivre. Des fentes de Soller d'anti-diffusion permettent d'éliminer les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon.



**Figure. 2 :** a) Schéma de principe du diffractomètre de rayon X<sup>1</sup> et b) diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN (IM2NP, Université de Toulon).

Les échantillons préparés sont sous forme de poudre compactée dans une cavité au centre d'un porte échantillon. Les analyses de diffraction ont été réalisées en mode  $\theta - 2\theta$  telle que la diffraction issue de l'échantillon est obtenue en fixant des vitesses de rotation, à l'échantillon et au détecteur. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode continu dans un domaine angulaire en  $2\theta$  variant de  $10^\circ$  à  $80^\circ$  avec un pas de  $0,01313^\circ$  et une vitesse angulaire de  $0,01076^\circ \cdot s^{-1}$ . L'ensemble du dispositif est piloté par un ordinateur et le traitement des données a été effectué grâce au logiciel High-Score<sup>®</sup>.

## 1.2. Affinement structural et méthode de Rietveld

La structure cristalline d'un matériau peut être affinée en ajustant le profil du diagramme de diffraction expérimental à un profil calculé selon la méthode de Rietveld<sup>2,3</sup>.

Le programme DBWS<sup>®</sup> 2.16 a été utilisé pour affiner les paramètres de structure des différents matériaux<sup>4,5</sup>. Ce programme utilise l'algorithme de Newton-Raphson pour affiner les intensités et les profils des pics de diffraction. L'exploitation des intensités des pics permet d'accéder aux positions atomiques. Pour cela, la connaissance préalable des symétries cristallines, et donc des groupes spatiaux de symétrie est nécessaire afin de déterminer les facteurs de structure  $F_{hkl}$ .

L'expression générale de l'intensité diffractée dans le cas de diffraction sur poudre est la suivante :

$$I_{hkl} = A(\theta) \cdot m_{hkl} \cdot (F_{hkl})^2 \cdot DW$$

$A(\theta)$  : est un terme dépendant de la technique utilisée.

$m_{hkl}$  : est le facteur de multiplicité pour la diffraction sur poudre

$F_{hkl}$  : est le facteur de structure

$DW = \exp(-2B(\sin\theta/\lambda)^2)$  est le terme d'atténuation de Debye-Waller, fonction de l'angle  $\theta$ , caractéristique des vibrations thermiques et/ou des distorsions statiques moyennes, B étant le facteur Debye-Waller dit « d'agitation thermique isotrope » (ou de « distorsion isotrope »).

La méthode de Rietveld consiste à recalculer les  $I_{hkl}$  à partir d'un programme d'affinement en comparant les intensités calculées et observées. Dans notre travail, le programme DBWS 2.16 utilisé pour les affinements des échantillons élaborés cherche à minimiser par la méthode des moindres carrés la fonction suivante <sup>6</sup>:

$$M = \sum_I \omega_i (y_i - y_{ci})^2$$

où  $\omega_i = (1/\sigma_i)^2$  représente le poids attribué à l'intensité expérimentale de chaque point de mesure,  $\sigma_i$  la variance assignée à l'observation  $y_{obs}$  et  $y_{calc}$  sont respectivement l'intensité observée et calculée pour l'angle  $2\theta_i$ .

Le fond continu ainsi que la somme des contributions des réflexions de Bragg pour toutes les phases présentes sont intervenus pendant le calcul de l'intensité à chaque point  $i$  de position  $2\theta$ . Dans le cas d'une phase unique :

$$y_{ical}(2\theta) = y_{bi}(2\theta) + S \sum_k L_k F_K^2 \Omega_{iK}(2\theta_i - 2\theta_K) A_k P_K$$

$y_{bi}$ : l'intensité du fond continu, estimée par interpolation linéaire des points de référence sélectionnés entre les pics de Bragg.

$S$ : facteur d'échelle relié au volume de l'échantillon diffractant.

$L_K$ : facteur de Lorentz-polarisation.

$F_K$ : facteur de structure.

$\Omega_{iK}$ : fonction de profil, elle modélise la répartition de l'intensité autour du pic « K » à la position  $\theta_K$

$A_K$ : fonction d'asymétrie

$P_K$ : fonction traduisant l'effet d'orientation préférentielle.

Le facteur de structure,  $F_{hkl}$ , est une expression mathématique qui décrit la diffraction du rayonnement incident par une structure ordonnée. Il est obtenu par la somme de la diffusion du rayonnement par tous les atomes  $i$ , dans la cellule élémentaire pour une réflexion  $hkl$  donnée <sup>6</sup> :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{maille} F_j \exp \left[ -B_j \frac{\sin^2 hkl}{\lambda^2} \right] \cdot \exp [2i\pi(hx_j + ky_j + hz_j)]$$

$x_j, y_j$  et  $z_j$  sont les coordonnées fractionnaires de l'atome  $j$  dans la maille élémentaire,  $hkl$  sont les indices de Miller de la raie considérée,  $f_j$  est le coefficient de diffusion atomique de l'atome  $j$  et  $B_j$  est le facteur de déplacement isotrope de l'atome  $j$ .

La fonction pseudo-Voigt est la fonction la plus utilisée pour l'ajustement des pics de diffractions des rayons X, elle consiste à simuler la fonction pseudo-Voigt normalisée, qui résulte du produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne. L'expression de la fonction pseudo-Voigt est la suivante :

$$\theta_{ik}(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1 - \eta)G(2\theta, H)$$

où :

$$-L(2\theta, H) = \frac{2}{\pi H_K} \left[ 1 + 4 \left( \frac{2\theta - 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right]^{-1}$$

$$-G(2\theta, H) = \frac{2}{H_K} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{2\theta - 2\theta_K}{H_K} \right)^2 \right]$$

$H_K$  est la largeur à mi-hauteur qui dépend de l'angle  $2\theta$  et la taille des cristallites.

La minimisation de la fonction empirique suivante permet l'affinement des paramètres structuraux, des paramètres de profils des raies et d'enregistrement (**tableau 1**).

$$H_K^2 = Ut_g^2 2\theta + Vt_g 2\theta + w$$

**Tableau 1** : Paramètres ajustés au cours d'un affinement par la méthode de Rietveld.

Paramètres structuraux	Paramètres de profils des raies	Paramètres d'enregistrement
Paramètres de maille Positions atomiques Taux d'occupation des sites Facteurs d'agitation thermiques	Facteurs d'échelle Forme des raies Paramètres de largeur des raies (u, v, w)	Décalage de zéro Bruit de fond

La qualité de l'ajustement entre les profils de diffraction calculées et expérimentales est estimée à l'aide de plusieurs "facteurs d'accord" <sup>7</sup>.

Les principaux facteurs de fiabilité sont définis comme suit :

- **Facteur de Bragg**  $R_B = \frac{\sum_k |I_k(\text{obs}) - I_k(\text{calc})|}{\sum_k I_k(\text{obs})}$

où  $R_B$  est le facteur le plus sensible aux paramètres structuraux, en particulier aux paramètres atomiques.

- **Facteur de structure**  $R_F = \frac{\sum_k |\sqrt{I_k(\text{obs})} - \sqrt{I_k(\text{calc})}|}{\sum_k \sqrt{I_k(\text{obs})}}$

- **Facteur de profil**  $R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$

- **Résidu pondéré de profil**  $R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i \omega_i y_i^2}}$

- **Facteur attendu**  $R_{exp} = \left( \frac{N-P+C}{\sum_i \omega_i y_{i,obs}^2} \right)^2 = \frac{R_{wp}}{\sqrt{\chi^2}}$  avec  $\chi^2 = \frac{S}{N-P+C}$

où

$S$  : fonction de coût

$N$  : nombre de points expérimentaux,

$P$  : nombre de paramètres affinés et  $C$

$C$  : nombre de contraintes.

Toutefois, la somme des paramètres  $N-P+C$  exprime le nombre de degrés de liberté utilisé au cours de l'affinement.

Les facteurs  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et  $R_{exp}$  sont probablement les facteurs les mieux appropriés pour juger la qualité de l'affinement. Les facteurs  $R_F$  et  $R_B$  permettent d'évaluer la qualité du modèle structure et leurs valeurs sont déviées en faveur du modèle structural utilisé.

### 1.3. Calcul des tailles des cristallites

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu et ordonné. Ces domaines peuvent être limités par la présence de défauts linéaires ou plans : ces domaines peuvent être des monocristaux ordonnés (ou cristallites) mais aussi apparaître au sein d'un monocristal du fait de défauts ou d'instabilité structurale. Les rayons X sont sensibles à des domaines ordonnés à grande distance constitués de plusieurs mailles. Lorsque les tailles de cristallites ou de domaines sont inférieures à 100

nm environ, des élargissements des pics de Bragg apparaissent et leur exploitation d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2-100 nm environ, en utilisant la relation de Scherrer<sup>8-10</sup>.

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$$

Cette relation montre que l'élargissement de la raie de diffraction est inversement proportionnel à la taille des cristallites.

Dans le cas d'un effet de taille pur on définit les divers paramètres comme suit :

$D$  : est la taille moyenne des cristallites en (nm),

$k$  : Facteur de forme ( $k \approx 0,9$  dans le cas des profils gaussiens).

$\lambda$  : est la longueur d'onde du rayonnement incident en (nm).

$\theta$  : est l'angle de Bragg en radians

$\Delta(2\theta)$  : est la largeur à mi-hauteur corrigée du pic (hkl) de diffraction en radians.

Dans le cas d'un profil gaussien :

$$\Delta(2\theta)^2 = [(\Delta(2\theta))_{exp}^2 - (\Delta(2\theta))_{ref}^2]$$

Dans le cas d'un profil lorentzien :

$$\Delta(2\theta)^2 = [\Delta(2\theta)_{exp} - \Delta(2\theta)_{ref}]$$

$\Delta(2\theta)_{exp}$  désigne la largeur à mi-hauteur du pic (hkl) de l'échantillon ( exprimée en nm),  $\theta$  en radians,

$\Delta(2\theta)_{ref}$  désigne la largeur à mi-hauteur du pic (hkl) des diagrammes de référence.

Il faut noter ici que les diagrammes DRX de référence sont obtenus à partir d'échantillons standards préparés dans les mêmes conditions mais traités à haute température.

Dans le cas de distorsions cristallines des élargissements de pics de Bragg peuvent apparaître en étant régis par la relation (valable pour un réseau cubique) :

$$2\varepsilon = \Delta\theta / \text{tg}(\theta)$$

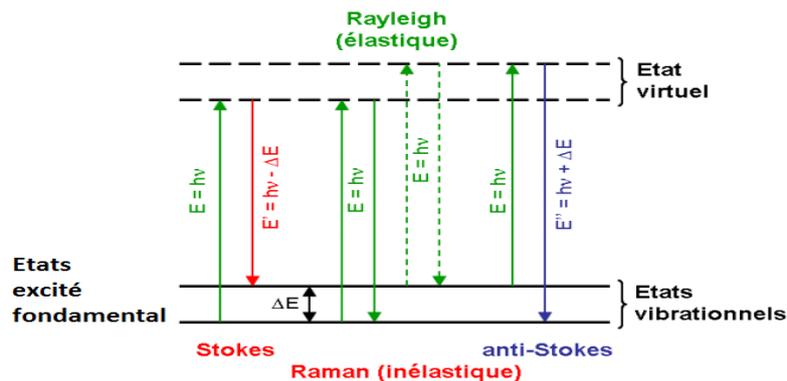
La distorsion  $\varepsilon = \Delta a/a$  est définie comme étant l'écart entre un paramètre cristallin moyen et un paramètre extrême décrivant la distorsion de la maille : elle est calculée en prenant la largeur totale à mi-hauteur d'un pic de Bragg, en effectuant la correction instrumentale vue ci-dessus, et en en déduisant l'élargissement dû à la distorsion  $\Delta\theta$ . Il faut alors vérifier l'invariance de  $\varepsilon$  pour chaque pic de Bragg situé à un angle  $\theta$ .

Il est donc impératif d'effectuer au moins deux tests séparés avant de déterminer l'origine même d'un élargissement de pic de Bragg (effet de taille ou de distorsion).

## 2. Techniques spectroscopiques

### 2.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui peut fournir rapidement des informations chimiques et structurales sur tous les matériaux. En utilisant cette technique, il est possible d'observer les différents modes vibrationnels, rotationnels et les modes à basse fréquence d'un système donné. Pour obtenir les données de la spectroscopie Raman, la diffusion inélastique de la lumière avec l'échantillon est effectuée en utilisant une source monochromatique de lumière, généralement un laser d'énergie  $h\nu_0$ . Les photons laser interagissent avec les vibrations moléculaires, ou d'autres phonons présents dans le système, en entraînant la variation de leur énergie. Le changement dans l'énergie de ces photons donne des informations sur les modes de vibration dans le système, *i.e* : ces photons peuvent soit augmenter leur énergie, soit la diminuer, soit traverser le matériau sans interagir pour donner lieu à trois types de radiations : la raie Raman anti-Stokes, la moins intense ( $E' = h\nu_0 + \Delta E$ ), la raie Raman Stokes la plus intenses ( $E'' = h\nu_0 - \Delta E$ ). Ces deux raies encadrant la raie de diffusion élastique de Rayleigh, de nombre d'onde  $\nu$ , qui correspond au retour des photons au niveau électronique fondamental sans qu'ils interagissent avec le matériau (**fig. 3**).



**Figure. 3** : Diagramme de relaxation de l'énergie photonique : diffusion élastique et inélastique, correspondant respectivement aux vibrations Rayleigh et Raman.

Pratiquement, le rayonnement électromagnétique du spot lumineux est recueilli avec une lentille et envoyé à travers un monochromateur. Le rayonnement élastique diffusé (diffusion

Rayleigh) est filtré, tandis que le reste de la lumière collectée est dispersé sur un détecteur. Les bandes dans les spectres Raman enregistrés représentant les « empreintes digitales » caractéristiques du composé chimique.

Dans notre étude, les spectres Raman des tungstates élaborés ont été enregistrés en utilisant le spectromètre Horiba JobinYvon™ modèle LabRam™ HR800. Ce spectromètre est équipé d'un microscope muni d'un objectif x10 qui permet de focaliser le rayonnement laser sur une zone réduite, et de bénéficier d'une résolution de 0,5 micron. Ce microscope est équipé de différents objectifs chargés de l'illumination optimale de l'échantillon, de la collection la plus efficace possible de la lumière diffusée par effet Raman, ainsi que son transfert vers l'entrée du spectromètre. Cet appareil est équipé également de plusieurs types de laser émettant des raies à différentes longueurs d'onde et d'un filtre interférentiel adapté permettant un filtrage soigné du faisceau de toutes les raies parasites. La longueur d'onde choisie, pour l'acquisition des spectres Raman des structures de  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{WO}_3$  est de 514,5 nm.

## **2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique largement utilisée pour caractériser la taille et la morphologie des matériaux. Cette technique fournit non seulement des informations topographiques d'un échantillon, mais également des informations sur la composition chimique proche de la surface. Les électrons sont produits à l'aide d'un filament de tungstène, puis focalisée sur l'échantillon par des bobines magnétiques. Lorsque le faisceau pénètre dans l'échantillon, il diffuse plus ou moins profondément selon la nature des éléments (numéro atomique) qui le composent, et la tension d'accélération du faisceau (énergie du faisceau). Le principe est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon à analyser, ce qui entraîne la génération de différentes particules, y compris les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les rayons X, etc... Ces électrons et ces photons sont obtenus à partir des volumes d'émission spécifiques au sein de l'échantillon, et peuvent être utilisés pour étudier de nombreuses caractéristiques des échantillons (par exemple, la topographie de surface, la cristallographie, la composition, etc...).

Pour l'observation de la morphologie de l'échantillon, l'imagerie est obtenue par la collecte des électrons secondaires par un détecteur composé d'un scintillateur couplé à un

photomultiplicateur. Leur émission dépend essentiellement des différences dans la topographie de la surface.

Les images MEB des différentes morphologies des tungstates synthétisées ont été observées en utilisant l'appareil SUPRA 40 VP COLONNE GEMINI ZEISS™, couplé à un analyseur de type (Oxford Instruments X-Max 20 mm<sup>2</sup>) de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) permettant l'analyse de la composition chimique locale. Cette analyse a été utilisée pour déterminer la composition élémentaire de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Les poudres des échantillons ont été déposées sur un adhésif de carbone conducteur. Les observations ont été réalisées sous des tensions allant de 5 à 25 kV, selon le type d'observation et la nature de l'échantillon.

### **2.3. Microscopie électronique en transmission (MET)**

Dans ce travail, nous avons eu recours à plusieurs techniques basées sur la microscopie électronique en transmission (MET), telles que l'imagerie classique, la diffraction électronique en mode aire sélectionnée (Selected Area Electron Diffraction, SAED) et l'imagerie en haute résolution. Ces techniques ont permis d'effectuer des analyses cristallographiques et chimiques des échantillons.

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie capable de déterminer les caractéristiques structurales locales d'un échantillon par imagerie en haute résolution et l'acquisition simultanée de l'information chimique et cristallographique. En raison de la petite longueur d'onde de Broglie d'électrons, le faisceau d'électrons (produit par l'accélération d'électrons dans un champ électrique) peut se transmettre à travers l'échantillon ultra mince (<100 nm), ce qui génère une certaine forme de contraste permettant l'observation de la structure interne de l'échantillon. L'image résultante en haute résolution montre le détail microstructural de l'échantillon, quasiment de l'ordre de fraction de nanomètre.

Le microscope utilisé au cours de notre étude est de type Tecnai G2™ fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV. Il est muni d'un canon à électrons à pointe de LaB<sub>6</sub>. Les poudres ont été dispersées dans l'alcool absolu et quelques gouttes ont été déposées sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe. Cet appareil est équipé d'un système d'analyse locale de type EDAX permettant d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les éléments chimiques présents dans les échantillons.

L'enregistrement et le traitement des données (clichés de diffraction et images), issues des analyses de microscopie électronique en transmission, ont été réalisés avec le logiciel Digital Micrograph<sup>®</sup> de la société GATAN<sup>™</sup>.

## **2.4. UV-visible (UV-vis) / Spectroscopie de réflectance diffuse (DRS)**

La spectroscopie de réflectance est étroitement liée à la spectroscopie UV/Vis. Ce sont deux techniques qui utilisent la lumière UV-Visible pour induire une excitation des électrons à partir de leur état fondamental vers un état excité. La différence de ces techniques, réside dans la fait qu'en spectroscopie UV/Vis on mesure la variation relative de l'absorption de la lumière monochromatique qui passe à travers une solution, tandis qu'en réflectance diffuse, on mesure la variation relative de la quantité de lumière réfléchiée par une surface.

La spectroscopie UV-Vis est normalement utilisée pour enregistrer les spectres d'absorbance d'une solution limpide contenant un composant tout à fait soluble dans le solvant utilisé (eau, éthanol, hexane...). Ces solvants sont transparents dans la plage de la longueur d'onde utilisée dans l'étude de ces composés. Par contre, si les composés ne sont pas solubles ou difficilement solubles dans ces solvants, la spectroscopie de réflectance diffuse est la méthode adaptée.

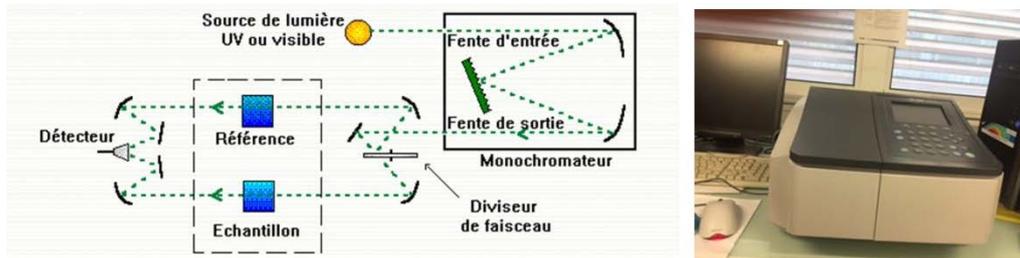
Dans notre étude, deux types de spectromètres UV-Vis ont été utilisés. Un spectromètre avec une sphère d'intégration pour étudier les propriétés optiques, a permis la détermination des gaps des photocatalyseurs utilisés ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{SrWO}_4$  et  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ ), via les mesures de réflectance diffuse.

Un second spectromètre classique à double faisceau, traversant respectivement les compartiments de l'échantillon et de la référence a ensuite permis de suivre l'évolution des concentrations des deux colorants étudiés, la rhodamine B et le bleu de méthylène (BM).

### **2.4.1 Spectroscopie UV-Visible**

Le spectrophotomètre à double faisceau Shimadzu UV-24646<sup>™</sup> (**fig. 4**) a été utilisé pour analyser les spectres d'absorption de la rhodamine B (RhB) et du bleu de méthylène (BM) dégradés. Il est muni d'une lampe en tungstène permettant la mesure de la densité optique dans la gamme de 200-900 nm. Dans nos expériences, les échantillons de RhB et de BM prélevés à un intervalle précis ont été mis dans une cuve en quartz pour suivre leur photodécomposition. La concentration des solutions est suivie selon le modèle de Beer-

Lambert. Les absorbances (spectres UV-Vis) ont été mesurées par rapport à l'eau distillée, utilisée comme référence.

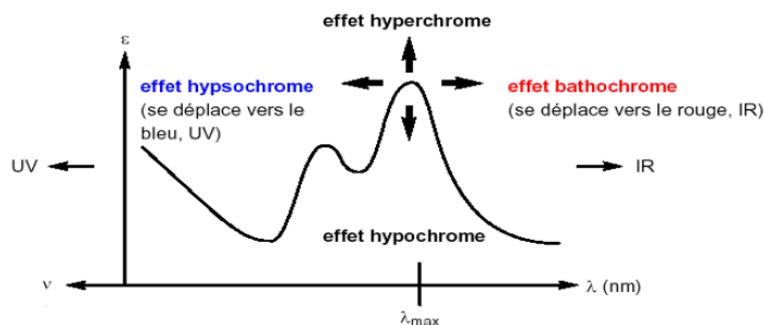


**Figure. 4 :** a) Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau et b) Spectrophotomètre à double faisceau Shimadzu UV-24646 utilisé.

Les transitions électroniques correspondent généralement au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes et non liantes occupées, vers des orbitales moléculaires antiliantes non occupées. Ainsi, la longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu. L'absorption d'un photon dans le domaine UV-Vis peut souvent être attribuée à des électrons appartenant à de petits groupes d'atomes insaturés covalents, des chromophores. En général, l'absorption induit plusieurs effets chromiques, tel qu'on peut avoir (**fig. 5**):

- Effet bathochrome : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde,
- Effet hypsochrome : déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde,
- Effet hyperchrome : augmentation de l'intensité d'absorption,
- Effet hypochrome : diminution de l'intensité d'absorption.

Ces effets sont illustrés sur la figure suivante :

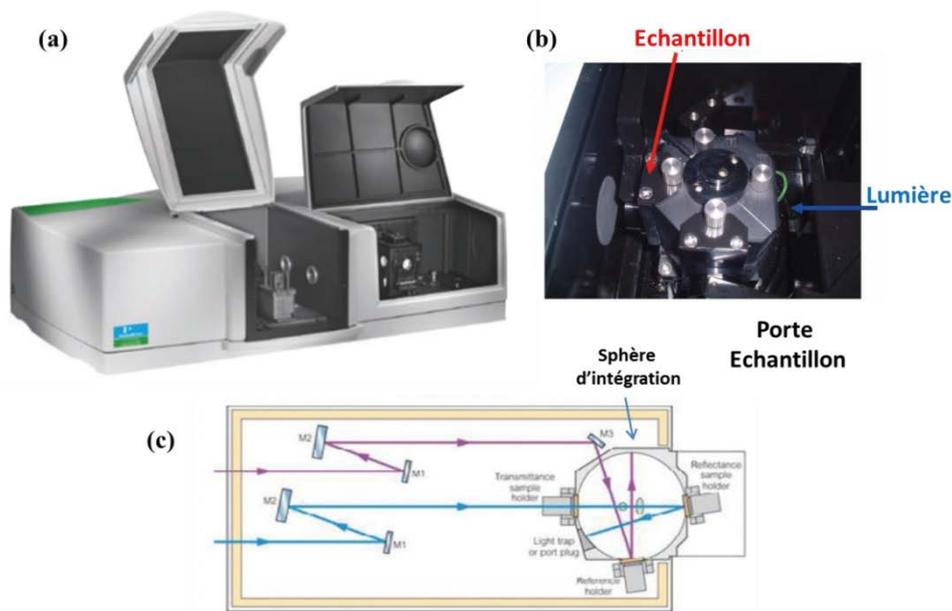


**Figure. 5 :** Les différents effets chromiques.

Les énergies mises en jeu dans un processus d'absorption sont de l'ordre des énergies de liaison des molécules, et les rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons.

#### 2.4.2. Spectroscopie de réflectance diffuse (DRS)

Les spectres de réflectance diffuse UV-visible (DRS) des différents tungstates élaborés ont été enregistrés en utilisant un spectromètre UV-Visible NIR LAMBDA™ 950s (**fig. 6**) équipé d'une sphère d'intégration 150 mm. Une petite quantité de poudre à analyser a été compactée dans un porte échantillon spécifique de diamètre 1,2 cm serré sur la fenêtre externe de la sphère d'intégration. Les mesures ont été effectuées dans la plage de 250 à 800 nm à la température ambiante avec une résolution de 0,08 nm. La ligne de base a été déterminée en utilisant un étalon de réflectance standard permettant d'obtenir une précision de réflectance de l'ordre de 0,5%.



**Figure. 6 :** a) Spectromètre UV-Visible NIR LAMBDA 950s (IM2NP, équipe OPTO-PV, Marseille).  
b) Sphère d'intégration et c) Principe du fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible NIR LAMBDA 950s.

L'écart d'énergie de bande interdite ( $E_{\text{gap}}$ ) a été calculé par la méthode proposée par Kubelka et Munk<sup>11</sup>. Cette méthodologie est basée sur la conversion des coordonnées d'origine des spectres de réflectance ( $R$ ) en un coefficient d'absorption  $F(R)$  selon l'équation de Kubelka-Munk<sup>11, 12</sup> :

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

où  $F(R)$  désigne la fonction Kubelka-Munk ; elle est équivalente au coefficient d'absorption.  $R_{\infty}$  est la réflectance absolue d'un échantillon d'épaisseur infinie.  $K$  représente le coefficient d'absorption molaire et  $S$  est le coefficient de diffusion.

L'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) d'un semi-conducteur est calculée à partir de l'équation suivante<sup>13</sup>:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{gap})^n \quad (\text{éq. 2})$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption linéaire du matériaux,  $h\nu$  est l'énergie du photon,  $C_1$  est la constante de proportionnalité,  $E_{gap}$  est l'énergie de gap et  $n$  est le coefficient déterminé par le type de transition électronique optique d'un semi-conducteur ( $n = 1/2$  pour la transition directe et  $n = 2$  pour la transition indirecte). En considérant le coefficient de diffusion comme constant et en utilisant l'équation K-M (1) avec  $K = 2\alpha$ , nous obtenons l'équation suivante :

$$(F(R_{\infty})h\nu)^2 = C_2(h\nu - E_{gap}) \quad (\text{éq. 3})$$

En trouvant la valeur de  $F(R_{\infty})$  de l'équation (1), la largeur de la bande interdite dans le cas d'une transition directe peut donc être estimée en traçant  $(F(R_{\infty})h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ . Cependant, dans le cas d'une transition indirecte, la valeur de  $E_{gap}$  peut être calculée à partir du graphique  $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/2}$  vs  $h\nu$ . L'ajustement de la partie linéaire des profils dessinés permet de calculer les énergies de la bande interdite des tungstates synthétisés.

Dans la littérature, la détermination de la largeur de bande de gap peut être estimée en traçant la variation de <sup>14, 15</sup> :

- $F(R_{\infty})$  vs. (E).
- $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/2}$  vs. (E).
- $(F(R_{\infty})h\nu)^2$  vs. (E).

L'énergie  $E$  exprimée en eV est calculée par la formule suivante :

$$E = h\nu = h \frac{c_{lumière}}{\lambda}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident (nm),  $h$  est la constante de Planck ( $4,13.10^{-15}$  eV.s),  $\nu$  est la fréquence des photons incidents ( $s^{-1}$ ) et  $C$  est la vitesse de la lumière dans le vide ( $3.10^8$  m.s<sup>-1</sup>).

### 3. Système photocatalytique

#### 3.1. Molécules modèles utilisées

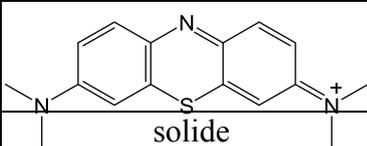
Les deux colorants retenus dans le cadre des applications de photodégradation sont le bleu de méthylène et la Rhodamine B. Ils sont considérés comme des colorants standards pour évaluer l'activité photocatalytique des matériaux semi-conducteurs élaborés et sont couramment utilisés à cause de la structure stable de leurs molécules.

#### A. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un membre des colorants thiazine. Il est couramment utilisé pour la coloration des papiers et des cotons ; il est très utilisé comme un désinfectant <sup>16</sup>. Sa présence dans les eaux naturelles est due aux rejets médicaux et aux effluents industriels ; il a un effet très nocif sur les êtres vivants et l'environnement.

C'est un colorant cationique de formule  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ . Il est appelé aussi chlorure de méthylthioninium. Sa formule moléculaire et l'ensemble des propriétés physiques et chimiques sont rappelés dans le **tableau 2**.

**Tableau. 2:** Quelques propriétés physicochimiques du bleu de méthylène.

Formule moléculaire	
Etat physique	solide
Masse molaire	319,85 ± 0,022 g/mol
Solubilité	50 g.L <sup>-1</sup> à 20 °C dans l'eau
Température de fusion	180°C
Pureté	95%

Le méthylène bleu est fourni par Sigma Aldrich™ avec une pureté de ≥ 97%.

#### B. Rhodamine B

La Rhodamine B est une molécule de référence des colorants de la classe xanthène. C'est un colorant basique très soluble dans l'eau. Elle est largement utilisée dans les textiles et les denrées alimentaires, et est également connue comme un traceur fluorescent dans l'eau. C'est

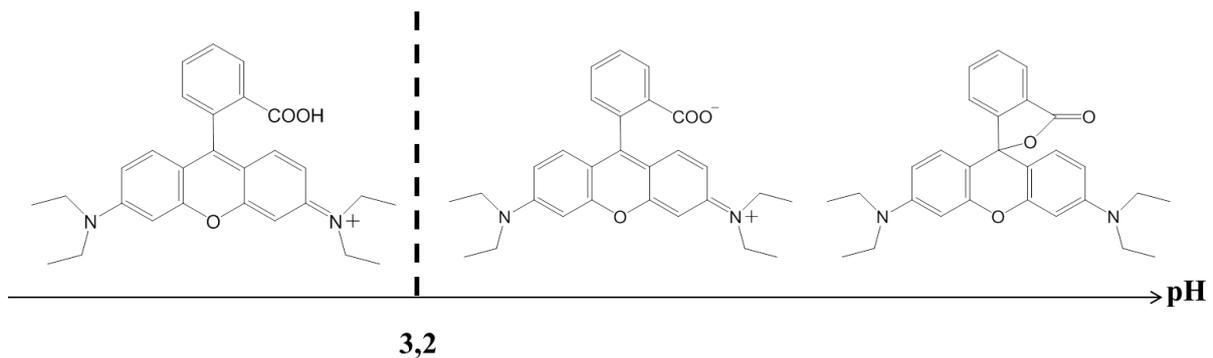
un colorant classé comme un composé cancérigène, et sa toxicité envers les êtres humains et les animaux a été prouvée expérimentalement <sup>17, 18</sup>. En tenant compte de ses effets nocifs, beaucoup d'efforts systématiques ont été consacrés pour éliminer efficacement la RhB issue des eaux usées.

La formule chimique de la rhodamine B est  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ . Ses propriétés physiques et chimiques sont résumées dans le **tableau 3**.

**Tableau. 3:** Propriétés physicochimiques de la rhodamine B.

État physique	solide
Masse molaire	497,01±0.028 g/mol
Masse volumique	0,79 g.cm <sup>-3</sup>
Solubilité	50 g.L <sup>-1</sup> à 20 °C dans l'eau
Température de fusion	210°C-211°C

Dans une solution de rhodamine B, en fonction de la polarité du solvant et du pH de la solution, la rhodamine B peut se présenter sous sa forme cationique (RhB<sup>+</sup>), zwitterion (RhB amphotère) ou lactone. À un pH < 3.2, elle existe sous une forme cationique. Elle se transforme en forme zwitterion ou lactone à un pH supérieur à 3.2 <sup>19, 20</sup> (**fig. 7**).



**Figure. 7 :** Les différentes formes de la rhodamine B en solution aqueuse selon le pH <sup>21</sup>.

La rhodamine B utilisée au cours des expériences réalisées a une pureté de 99 %. Elle est fournie par la société ACROS™.

### 3.2. Réacteurs photochimiques

Afin de réaliser les applications de photodégradation, des réacteurs photochimiques ont été mis en place pour la première fois au laboratoire avec une enceinte constituée d'un système d'alimentation électrique contrôlé, d'une ventilation continue de la chambre UV-Vis, d'un système de refroidissement à température contrôlée et des réacteurs photocatalytiques. Pour des raisons de sécurité, particulièrement d'émission d'ozone lors des rayonnements UV C, le système photochimique est placé sous hotte aspirante.

Deux configurations d'illumination ont été réalisées, une avec des lampes disposées verticalement et l'autre horizontalement. Les lampes utilisées présentent des puissances variables et leur choix dépend davantage de la largeur de la bande interdite par rapport aux matériaux catalytiques retenus. Ainsi, il en ressort deux domaines d'application photocatalytique, un dans l'UV C (à 254 nm) et le second dans l'UV-Vis plutôt proche du visible (à 365 nm). Il faut noter que la longueur d'excitation de chaque lampe est vérifiée par un spectromètre UV-Vis MicroHR™ (Jobin Yvon) équipé d'une fibre optique de 400 µm de diamètre.

#### 3.2.1. Dispositif photochimique pour l'activité photocatalytique de $WO_3$

Le réacteur photocatalytique développé en configuration verticale est le premier système mis en place au laboratoire. Il a été configuré en vue d'une application plus générale de photodégradation, en présence d'un flux de gaz, particulièrement pour la conversion du méthane.

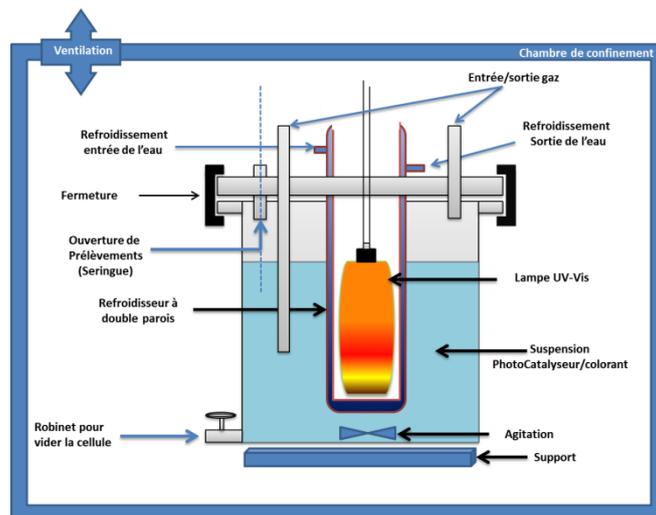


Figure. 8 : Schéma de la cellule photocatalytique équipée de sa lampe UV.

Le réacteur photocatalytique (**fig. 8**) réalisé dans ce cas, est une cellule cylindrique en Pyrex de capacité 1 L avec un orifice spécifique pour le prélèvement des échantillons. Une lampe (Lampe NIQ 60/35XL) au mercure de 80 W est utilisée comme source de lumière UV. Elle est placée dans un tube cylindrique central en Pyrex™ à double paroi et immergée dans la cellule en pyrex. Le spectre d'émission de la lampe présente deux longueurs d'onde principales à 254 nm et 365 nm. L'utilisation d'un tube cylindrique central en Pyrex bloque toutes les longueurs d'ondes inférieures à 300 nm. Un système de circulation d'eau est installé autour de la lampe pour diminuer la diffusion thermique et maintenir la température du réacteur à 25°C durant le processus photocatalytique. L'ensemble du réacteur a été placé sur un agitateur magnétique avec une agitation constante dans une enceinte (boîte) noire. Dans notre expérience, la cellule a été remplie avec 0,25 L d'une solution aqueuse de rhodamine B de sorte que la distance entre la lampe et la surface de la solution soit de 7cm.

### 3.2.2. Dispositif photochimique pour l'activité photocatalytique de SrWO<sub>4</sub>

Le dispositif du réacteur photocatalytique utilisé pour évaluer l'activité photocatalytique de SrWO<sub>4</sub> est montré dans la **figure 9**.



**Figure. 9 :** Réacteur photocatalytique à six lampes UV (6 x 18 W).

Ce système est composé de 6 lampes Philips avec une puissance de 18 W, placées parallèlement et fixées sur un plateau amovible, ajustable en hauteur. Compte tenu du large

gap des tungstates de strontium, de l'ordre de 5 eV, les lampes retenues, émettent majoritairement une longueur d'onde de 254 nm. La solution de colorant (RhB/BM) contenant le photocatalyseur ( $\text{SrWO}_4$ ) est placée dans un bécher de 250 mL en verre pyrex au-dessous des lampes.

Une optimisation des paramètres de photodégradation est réalisée en termes de puissance (nombre de lampes) et de distance des lampes par rapport à la solution, de telle sorte que cette dernière reste la plus stable possible, *i.e.* non dégradée avec un maximum de puissance d'illumination. Ainsi, la configuration optimale correspond à une distance de 30 cm sous une irradiation avec trois lampes, pour une puissance de 54 W.

La suspension  $\text{SrWO}_4$ /colorant est agitée par un agitateur magnétique pour avoir une bonne homogénéisation pendant le processus photocatalytique. L'ensemble du réacteur est maintenu à température ambiante grâce à un système de refroidissement par ventilation continue de l'enceinte de photodégradation.

### **3.2.3. Dispositif photochimique pour l'activité photocatalytique de $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$**

Le troisième réacteur photochimique présenté dans la **figure 10** est utilisé pour caractériser l'activité photocatalytique des microstructures de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ . Un matériau plutôt actif dans l'UV-Vis.

Ce réacteur est constitué d'un bécher en verre pyrex thermostat à double enveloppe de capacité 250 mL. Un cryothermostat MERLIN NESLAB™ à circulation continue d'eau est utilisé pour maintenir le système à température ambiante. L'homogénéisation de la suspension est assurée mécaniquement par une agitation continue avant et pendant la réaction photocatalytique. La source d'irradiation est une lampe OSRAM™ de puissance 300 W, positionnée verticalement au-dessus de la suspension, émet un rayonnement d'une longueur d'onde principale de 365 nm.



**Figure. 10 :** Réacteur photocatalytique à lampe 365 nm.

De la même manière que dans le cas du système précédent, une optimisation de la distance lampe par rapport à la solution a été faite pour obtenir la meilleure configuration de photodégradation, la moins favorable en absence de photocatalyseurs, sans perdre la puissance de rayonnement. Ainsi, la lampe est maintenue à 20 cm au-dessus de la solution. Étant donnée la puissance élevée de la lampe utilisée, un ventilateur électrique est utilisé, assisté par un système cryo-thermostat, pour maintenir la température du milieu réactionnel à 25°C.

#### 4. Références Bibliographiques

1. A. Chaïb, *Thèse de l'université d'Angers*, 2009.
2. H. Rietveld, *Acta Crystallographica*, 1967, **22**, 151-152.
3. H. Rietveld, *Journal of applied Crystallography*, 1969, **2**, 65-71.
4. R. A. Young, *The Rietveld Method. I. U. Cr, Oxford University Press Inc, New York*, 1995.
5. F. W. B. Lopes, M. Arab, H. P. Macedo, C. P. de Souza, J. F. de Souza and J. R. Gavarri, *Powder technology*, 2012, **219**, 186-192.
6. C. Varonna, *Thèse de l'université pierre et marie curie (Paris VI)* 2006.
7. P. Gravereau, *ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1*, 2012.
8. B. D. Cullity, *édition Addison-Wesley Publishing Co*, (1956), 98-99.
9. R. Jenkins and R. L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry, Volume 138*, 1996, 47-95.
10. L. V. Azàroff, *McGraw-Hill, New-York*, (1968) 331-568.

11. P. Kubelka, *Z tech Phys*, 1931, **12**, 593-603.
12. V. Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević and K. Itrić, *Tehnički vjesnik*, 2011, **18**, 117-124.
13. E. Davis and N. Mott, *Philosophical Magazine*, 1970, **22**, 0903-0922.
14. X. Yang, Z. Fu, G. Liu, C. Zhang, Y. Wei, Z. Wu and T. Sheng, *RSC Advances*, 2015, **5**, 70220-70228.
15. L. Cavalcante, F. Batista, M. Almeida, A. Rabelo, I. Nogueira, N. Batista, J. A. Varela, M. Santos, E. Longo and M. S. Li, *Rsc Advances*, 2012, **2**, 6438-6454.
16. N. Mohabansi, V. Patil and N. Yenkie, *Rasayan Journal of Chemistry*, 2011, **4**, 814-819.
17. X. Chen, Z. Xue, Y. Yao, W. Wang, F. Zhu and C. Hong, *International Journal of Photoenergy*, 2012, **2012**, 5.
18. R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar and A. Mittal, *Journal of Environmental Management*, 2007, **85**, 956-964.
19. H.-J. Cui, H.-Z. Huang, B. Yuan and M.-L. Fu, *Geochemical transactions*, 2015, **16**, 1.
20. M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim and A. Idris, *Desalination*, 2011, **280**, 1-13.
21. Lavergne, M.A, *Thèse de l'université Pierre et Marie Curie* , 2014.



**Chapitre III :**

**Morphologies et propriétés photocatalytiques du  
trioxyde de tungstène  $\text{WO}_3$**



## **1. Introduction**

Au cours des dernières années, plusieurs études ont démontré la pertinence de certaines synthèses chimiques dans les sciences fondamentales et dans les applications industrielles pour contrôler les tailles et les morphologies des nanomatériaux. Parmi les nanomatériaux envisagés, les nanoparticules ayant des morphologies de dimensions réduites 1D et 2D, sont susceptibles de présenter des propriétés physico-chimiques fortement différentes de celles des nanoparticules 3D ou sans forme spécifique. Ces matériaux peuvent être utilisés comme catalyseurs de haute efficacité, et sont employés aussi dans les dispositifs nanométriques pour des applications électroniques, magnétiques et optiques<sup>1-7</sup>. Le trioxyde de tungstène WO<sub>3</sub> est un semi-conducteur intéressant, caractérisé par une grande stabilité et une énergie de bande interdite autour de 2,6 eV à la température ambiante<sup>4, 8, 9</sup>. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, WO<sub>3</sub> possède une vaste gamme d'applications potentielles dans divers domaines telles que la photocatalyse<sup>10, 11</sup>, la catalyse hétérogène<sup>12, 13</sup>, la détection de gaz polluants<sup>14</sup>, les dispositifs électrochromiques<sup>15</sup>, le fractionnement de l'eau pour la production de H<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub><sup>16</sup> et les dispositifs pour l'énergie solaire<sup>17</sup>. Les propriétés de WO<sub>3</sub> dépendent, d'une façon critique, de sa structure et de sa morphologie<sup>18</sup>. Par conséquent, un grand effort a été consacré à la synthèse de l'oxyde de tungstène avec des tailles définies et des formes bien contrôlées.

La structure de WO<sub>3</sub> se présente sous forme de plusieurs polymorphes dépendants de la méthode de synthèse et du domaine de température utilisé. La structure idéale de WO<sub>3</sub> est cubique (comparable à une structure pérovskite ABO<sub>3</sub> où B serait une lacune) avec un réseau tridimensionnel d'octaèdres reliés entre eux par des atomes d'oxygène à leurs sommets. Les polymorphes de WO<sub>3</sub> résultent plus ou moins des distorsions du réseau, du basculement des octaèdres et des déplacements des cations, qui conduisent ainsi aux différentes structures cristallographiques<sup>19</sup>. Pour une gamme de température comprise entre la température ambiante et 500°C, les phases monocliniques et orthorhombiques sont les phases prédominantes.

Afin de contrôler la morphologie et la taille des particules de trioxyde de tungstène, de nombreux efforts ont été consacrés à la maîtrise de stratégies de synthèse innovantes. Plusieurs méthodes ont été développées pour obtenir différentes morphologies de WO<sub>3</sub>, telles que la réaction hydrothermale<sup>20</sup>, le dépôt chimique en phase vapeur<sup>21</sup> et l'électrodéposition<sup>22</sup>, etc... Différentes morphologies particulières de WO<sub>3</sub> ont été obtenues, telles que les nanoparticules 1D et 2D<sup>10, 23</sup> et d'autres formes plus complexes qui peuvent être constituées par l'assemblage de ces nanoparticules de faible dimensionnalité telles que les fleurs<sup>24</sup>, les

formes « oursins »<sup>25</sup> et les architectures creuses hiérarchisées<sup>26</sup>. Parallèlement au développement de différentes micro/nanostructures de WO<sub>3</sub>, les nanomatériaux inorganiques bidimensionnels (2D) ont attiré une attention considérable car ils peuvent offrir de nouvelles opportunités dans le domaine des matériaux à large surface active. La structure des nanoplaquettes 2D présente généralement des énergies de surface élevées ; elle fournit également des sites actifs pour la catalyse et la détection<sup>27</sup>. En raison de leur grande surface exposée à la lumière, ces nanoplaquettes présentent des avantages pour les applications photocatalytiques par rapport aux structures 1D et 3D<sup>10</sup>. Les nanostructures 2D de WO<sub>3</sub> ont été déjà synthétisées par un certain nombre des techniques chimiques et physiques qui nécessitent des réactions à haute température, des modes opératoires complexes et / ou l'addition de divers agents tensio-actifs qui permettent un meilleur contrôle de la morphologie 2D<sup>10, 28, 29</sup>.

Dans ce travail, nous présentons pour la première fois une nouvelle synthèse bien contrôlée de nanoplaquettes quadrangulaires orthorhombiques de WO<sub>3</sub> (appelé WO<sub>3</sub>-NP), en utilisant un procédé chimique par voie humide (sol-gel) en une seule étape sans ajout de tensioactif. Le but de cette étude est de comparer les propriétés de ces nanoplaquettes à celles des poudres de WO<sub>3</sub> ayant une forme quasi-sphérique (appelé WO<sub>3</sub>-PS), et considérées comme des matériaux standards. De ce fait, une comparaison systématique entre les propriétés des nanoplaquettes et des pseudosphères de WO<sub>3</sub> a été réalisée, comprenant la détermination du gap et l'activité photocatalytique en présence de rhodamine B en solution aqueuse.

## **2. Synthèse des nanostructures de WO<sub>3</sub>**

Dans les deux présentes synthèses, le tungstate de sodium dihydraté (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich™ >99%) et le tungstate d'ammonium hexahydraté ((NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>.6H<sub>2</sub>O) sont utilisés sans aucune purification antérieure. Les notations NP pour nanoplaquettes et PS pour pseudosphères, utilisées pour désigner les deux catégories d'échantillons synthétisés, n'ont été justifiées qu'après caractérisations structurales et morphologiques.

## **2.1. Synthèse des nanoplaquettes de WO<sub>3</sub>**

Les nanoplaquettes de WO<sub>3</sub> ont été synthétisées par un procédé sol-gel simple en absence de tout type de surfactant, et en utilisant le tungstate de sodium Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O comme précurseur. La synthèse typique est la suivante :

- 1 g de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O est dissous dans 20 mL d'eau distillée sous agitation continue à 70°C ;
- après dissolution totale du précurseur, 3 mL d'une solution de HCl diluée (2M) sont ajoutés gouttes à gouttes à la solution de tungstate : la solution obtenue est agitée à 70°C jusqu'à la formation d'un précipité de couleur jaune pâle.
- le précipité obtenu est transvasé dans 60 mL de solution diluée de HCl (2M) et laissé sous agitation continue à une température de 40°C. Après 24 h d'agitation à cette température, le mélange visqueux de couleur jaune foncé formé est laissé vieillir à 80°C dans une étuve pendant 96 h.
- le nouveau précipité jaune obtenu est filtré, lavé avec de l'eau distillée et de l'éthanol absolu à plusieurs reprises et enfin calciné à 500°C pendant 2 h dans l'air, avec une vitesse de calcination de 5°C.min<sup>-1</sup>.

## **2.2. Synthèse de WO<sub>3</sub> de forme pseudosphérique**

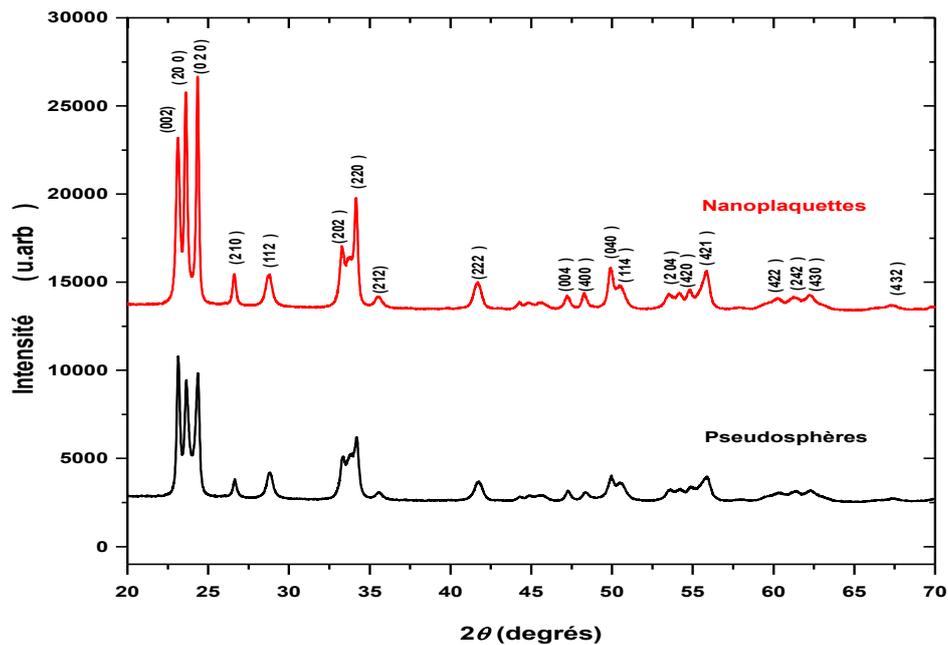
Les poudres pseudo-sphériques WO<sub>3</sub>-PS ont été synthétisées de la manière suivante :

- par dissolution de 6 g de tungstate d'ammonium hexahydraté (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>.6H<sub>2</sub>O dans 30 mL d'éthanol absolu.
- puis, par ajout de 3 mL de HNO<sub>3</sub> concentré (70%), gouttes à gouttes à la solution.
- la suspension obtenue est chauffée à 70°C sous agitation continue jusqu'à l'évaporation totale du solvant <sup>30</sup> : le précipité formé est filtré, lavé avec de l'eau distillée puis séché à 80°C.
- les poudres synthétisées sont recuites à 500°C pendant 2 h dans l'air avec une vitesse de chauffage de 5°C.min<sup>-1</sup>.

### 3. Caractérisations des morphologies de $WO_3$

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier les propriétés structurales et optiques des nanoplaquettes et des pseudosphères de  $WO_3$ . La structure cristalline et les paramètres de maille des deux échantillons ont été déterminés par la diffraction des rayons (DRX) et l'affinement par la méthode de Rietveld. Les caractérisations morphologiques des poudres de  $WO_3$  ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie électronique en transmission (MET). La spectroscopie Raman a été utilisée pour analyser les modes de vibration caractéristiques des deux échantillons, associés aux liaisons présentes dans chaque structure. Enfin, les gaps des deux formes ont été déterminés à partir de l'analyse des spectres de réflexion diffuse UV-visible (DRS).

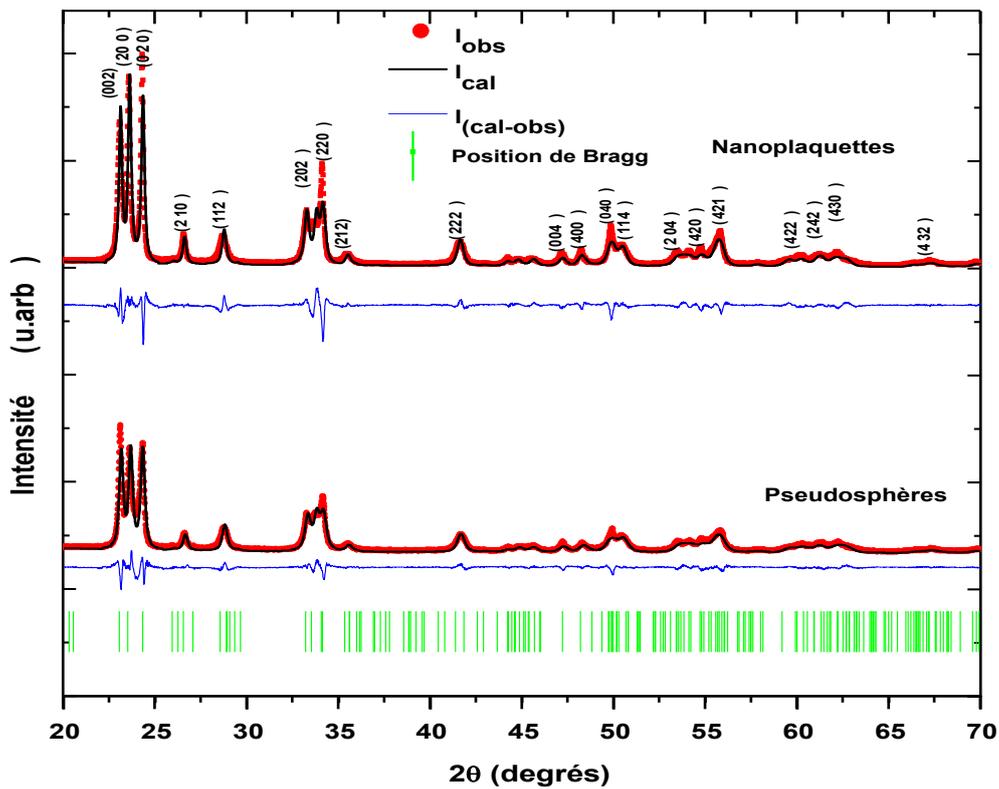
#### 3.1. Identification des phases par diffraction des rayons X et affinement par la méthode Rietveld



**Figure.1** : Diagramme de diffraction X (DRX) des nanoplaquettes (NP) et des pseudosphères (PS) de  $WO_3$  traitées à  $500^\circ C$ .

La **figure 1** montre les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons  $WO_3$ -NP et  $WO_3$ -PS, obtenus après traitement thermique à  $500^\circ C$ . Les deux profils correspondent à une phase d'oxyde de tungstène bien cristallisée. Les pics de Bragg observés sur les diagrammes DRX sont caractéristiques d'une seule phase de  $WO_3$ . De plus, aucun pic résiduel

caractéristique provenant d'impuretés cristallines n'a été détecté. À la température de calcination de  $500^\circ\text{C}$ , la structure cristalline du  $WO_3$  issue des données de la littérature peut être soit monoclinique soit orthorhombique <sup>31</sup>, avec des paramètres de maille très proches ( $7,297\ 0\ \text{Å}$ ;  $7,539\ 0\ \text{Å}$ ;  $7,688\ 0\ \text{Å}$ ;  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ;  $\beta=90,9^\circ$  pour la phase monoclinique et  $7,340\ 0\ \text{Å}$ ;  $7,745\ 0\ \text{Å}$ ;  $7,574\ 0\ \text{Å}$ ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  pour la phase orthorhombique). L'affinement structural complet par la méthode Rietveld est alors nécessaire pour valider la structure cristalline des deux formes de  $WO_3$ . Les affinements ont été réalisés avec la structure monoclinique ( $\gamma\text{-}WO_3$ ) de groupe spatial  $P2_1/C$  (N°14) <sup>32</sup> ainsi qu'avec la structure orthorhombique ( $\beta\text{-}WO_3$ ) de groupes spatiaux  $Pnma$  (n°62) <sup>31</sup> et  $Pmnb$  (n°60). Les coordonnées atomiques initiales ont été exportées à partir de la fiche CIF de  $WO_3$  (ICSD N°836, résultats de diffraction neutronique) qui présente un décalage faible au niveau des positions des pics de Bragg par rapport aux diagrammes de diffraction expérimentaux.



**Figure. 2 :** Analyses de Rietveld (groupe d'espace  $Pnma$  n°62): profils DRX observés et calculés des deux structures:  $WO_3$ -NP et  $WO_3$ - PS.

L'affinement est nettement meilleur dans le cas de la structure orthorhombique (facteur de fiabilité  $R_i < 10\%$ ) par rapport à celui effectué avec la phase monoclinique. La **figure 2** montre un bon accord entre les profils DRX observés et calculés, ce qui valide le groupe

spatial *Pnma* (n°62). Les résultats de l'affinement sont résumés dans le **tableau 1**, où les paramètres de maille, les coordonnées des atomes et les facteurs de fiabilité sont rapportés. D'après le calcul de Debye-Scherrer, la taille moyenne des cristallites obtenue est 64 nm et 57 nm pour les WO<sub>3</sub>-NP et les WO<sub>3</sub>-PS, respectivement.

**Tableau. 1:** Les paramètres structuraux affinés et les coordonnées des atomes de la phase orthorhombique basée sur deux structures octaédriques des WO<sub>3</sub>-NP et WO<sub>3</sub>-PS.

Morphologies	Nanoplaquettes			Pseudosphères		
Paramètres structuraux						
a (Å)	7,5235(1)			7,5235(1)		
b (Å)	7,3221(3)			7,322 1(7)		
c (Å)	7,6882(1)			7,6881(1)		
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	423,529 0(2)			423,525 2(6)		
Facteur de Debye Waller <b>B<sub>DW</sub></b>	0,150 2			0 ,0451		
Coordonnées des atomes	x	y	z	x'	y'	z'
W <sub>1</sub>	0,029 00	0,250 00	0,0310 00	0,029 00	0,250 00	0,031 00
W <sub>2</sub>	0,030 00	0,250 00	0,532 00	0,030 00	0,250 00	0,532 00
O <sub>1</sub>	0,000 00	0,000 00	0,000 00	0,000 00	0,000 00	0,000 00
O <sub>2</sub>	0,000 00	0,000 00	0,500 00	0,000 00	0,000 00	0,500 00
O <sub>3</sub>	0, 278 0(7)	0, 250 0(0)	0,065 6(5)	0,278 2(1)	0,250 00	0, 068 6(4)
O <sub>4</sub>	0,278 0(7)	0,250 0(0)	0,488 6(6)	0,275 2(7)	0,250 00	0,496 2(4)
O <sub>5</sub>	0,012 0(8)	0,250 0(0)	0,258 8(4)	0,020 9(4)	0,250 0(0)	0,241 5(1)
O <sub>6</sub>	0,035 2(3)	0,250 0(0)	0,751 9(8)	0,026 9(3)	0,250 0(0)	0,767 1(2)
Facteurs de fiabilité	R <sub>p</sub> = 8,325 % R <sub>wp</sub> = 10,652 % R <sub>exp</sub> = 6,744 %. $\chi^2 = 2,495$			R <sub>p</sub> = 8,285 % R <sub>wp</sub> = 10,597 % R <sub>exp</sub> = 6,744 % $\chi^2 = 2,469$		

Les atomes de coordination ont été fixés pour initialiser l'affinement en raison de leurs positions de Wyckoff spécifiques. Nous avons d'abord ajusté les coordonnées des atomes de tungstène W ensuite on a affiné celles des atomes d'oxygène des structures de WO<sub>3</sub> (en raison des facteurs de diffusion faibles des atomes d'oxygène). Les affinements ont été réalisés en tenant compte des facteurs d'orientation anisotrope et isotrope, respectivement pour les plaquettes et les pseudosphères. La différence entre les profils des diagrammes DRX des deux morphologies peut être reliée au degré de cristallisation et à l'ordre local des atomes dans chaque structure.

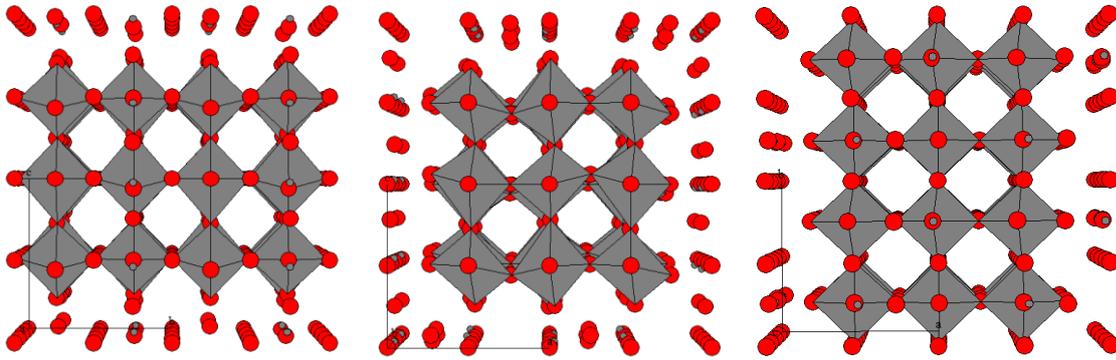
L'affinement des atomes d'oxygène a été effectué en fin de calculs des autres paramètres variables et en ne libérant que chaque coordonnée individuellement. Il subsiste donc une marge d'erreur sur ces coordonnées qu'il faut prendre en compte dans nos futures conclusions. Globalement, les résultats obtenus sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature.

On peut remarquer sur les diagrammes de diffraction des rayons X (**fig. 1 et 2**) que les profils des deux échantillons présentent des différences au niveau des intensités des principaux pics situés à 23,107°, 23,59° et 24,32°. Ces trois pics correspondent respectivement aux plans (002), (200) et (020). Selon les diagrammes expérimentaux, dans le cas des pseudosphères, plutôt isotropes, les intensités des trois principaux pics sont similaires, alors que dans le cas des nanoplaquettes, on remarque que l'intensité du pic d'orientation (020) est plus importante par rapport aux orientations (002) et (200); ce qui confirme la forme anisotrope des nanoplaquettes de WO<sub>3</sub>. La différence des profils DRX, observés et calculés, montre les limites du soft d'affinement pour bien intégrer l'aspect d'orientation d'une manière complète.

Les paramètres structuraux et les coordonnées des atomes affinés, ont été exploités par le logiciel Carine<sup>©</sup> pour la représentation de la maille primitive de WO<sub>3</sub>. La structure cristalline orthorhombique de WO<sub>3</sub> est représentée sur la **figure 3**. Le schéma montre une configuration en multicouche des groupes octaédriques WO<sub>6</sub> alternés et connectés en trois directions dans l'espace. Les atomes de W sont situés au centre des octaèdres et les atomes d'oxygène se trouvent aux sommets; ainsi chaque oxygène forme une liaison avec les atomes de tungstène de type W-O-W.

Les principales longueurs des liaisons W-O, W-O-W et O-O et les principaux angles entre les différents atomes sont rapportés dans le **tableau 2**. On note que l'affinement a été effectué

avec une multiplicité d'ordre deux (deux motifs par maille composé de deux octaèdres Oct1 et Oct2), conformément à la fiche de base de la phase orthorhombique.



**Figure. 3:** Les positions des atomes de surface sur les différentes facettes du  $WO_3$  orthorhombique: **a)** (100) ; **b)** (010) et **c)** (001).

Dans ce cas, nous avons obtenu une structure en couches basée sur l'alternance et la distorsion des octaèdres  $WO_6$ . Dans les octaèdres  $WO_6$  réguliers, deux liaisons chimiques perpendiculaires à la base carrée dans lequel se trouvent quatre autres liaisons chimiques. Dans les présentes structures, les longueurs de liaisons W-O varient, telles que les plus courtes ont des valeurs de 1,62 et 1,69 Å pour l'Oct1 et l'Oct2 respectivement, et les quatre plus longues liaisons varient fortement entre 1,85 Å et 2,23 Å, pour l'Oct1 et l'Oct2, respectivement, tandis que la distance W-W augmente jusqu'à 3,94 Å: Ces distorsions ont été observées également avec la variation des angles O-W-O, comme il est rapporté dans le **tableau 2**.

Les distances W-O obtenues dans le cadre de notre étude, sont en très bon accord avec les résultats issus des analyses de diffraction neutronique<sup>32-34</sup> et des calculs de DFT<sup>8</sup>. Vogt et Loopstra ont effectués des analyses de diffraction neutroniques et d'affinement Rietveld sur des poudres traitées à haute température (700°C à 900°C), des structures *a priori* bien cristallisées. Leurs résultats montrent clairement des distorsions au niveau du tétraèdre  $WO_6$ , telle que les distances W-O présentent deux longueurs dans chaque direction (voir tableau 2). Ce comportement est également mis en évidence par des approches théorique de chimie quantique (DFT) sur des systèmes orthorhombiques avec et sans défaut (lacunes d'oxygènes)<sup>8</sup>. Il en résulte que les liaisons W-O forment des chaînes en zigzag dans les trois directions. Dans certaines directions les liaisons restent équivalentes, par contre dans d'autre on observe une succession de longue et courte distance.

**Tableau. 2:** Les distances des liaisons et les angles sélectionnés dans les deux structures du WO<sub>3</sub>.

Octaèdres  WO <sub>6</sub>		Nanoplaquettes		Pseudosphères		β-WO <sub>3</sub> ref. <sup>34</sup>		WO <sub>3</sub> ref. <sup>33</sup>		DFT ref. <sup>8</sup>	
		Oct <sub>1</sub>	Oct <sub>2</sub>	Oct <sub>1</sub>	Oct <sub>2</sub>	Oct <sub>1</sub>	Oct <sub>2</sub>	Oct <sub>1</sub>	Oct <sub>2</sub>	Sans défaut	Avec défaut
Liaison W-O (0.05) (Å)	x	1,756	1,692	1,620	1,808	1,87	1,89	1,896	1,927	1,894	1,873
		1,859	1,861	1,859	1,861	1,87	1,90	1,916	1,858	1,894	1,898
	y	1,859	1,861	1,859	1,861	1,91	1,78	1,726	1,857	1,776	1,800
		1,868	1,896	1,897	1,866	1,91	2,08	2,166	2,018	2,111	2,027
	z	1,894	2,062	1,920	2,046	1,95	1,72	2,135	1,755	1,754	1,791
		2,146	2,104	2,029	2,234	1,95	2,19	1,795	2,155	2,200	2,169
Angle (°)  O-W-O		82,7 <sup>(4)</sup>	65,1	82,6 <sup>(4)</sup>	66,0						
		86,4 <sup>(2)</sup>	82,0 <sup>(2)</sup>	8,4 <sup>(2)</sup>	82,2 <sup>(2)</sup>						
		90,4	83,5		83,3						
		96,9 <sup>(2)</sup>	95,5 <sup>(2)</sup>	94,1	95,8 <sup>(2)</sup>						
		97,7 <sup>(4)</sup>	159,3	97,6 <sup>(4)</sup>	159,3						
		160	80,7 <sup>(2)</sup>	99,2	80,7 <sup>(2)</sup>						
		176,8 <sup>(2)</sup>	98,8	160,0	99,2						
			97,8 <sup>(2)</sup>		97,5 <sup>(2)</sup>						
			112,8	177,5 <sup>(2)</sup>	111,6						
			148,5		149,3						
		177,7		177,5							
distance (Å)		3,79		3,81							
W-W		3,70		3,71							
		3,94		3,79							

(\*) : Multiplicité

### 3.2. Spectroscopie Raman

Les modes vibrationnels des tungstates ont été largement étudiés par spectroscopie Raman<sup>35-</sup>  
<sup>37</sup>. Les vibrations des phonons observées dans le spectre Raman sont causées par la

déformation successive du réseau cubique idéal. Ainsi, l'ordre structural à courte distance pour ces structures peut être examiné et identifié par spectroscopie Raman. Il résulte de la théorie des groupes que les 48 modes de vibration pourraient être obtenus dans le cas d'un matériau de type pérovskite, de structure orthorhombique. Il faut noter que les représentations irréductibles de la structure perovskite WO<sub>3</sub> existent pour la phase monoclinique mais pas pour la phase orthorhombique. Par contre, on la retrouve pour l'oxyde de molybdène MoO<sub>3</sub>, une structure similaire à celle de WO<sub>3</sub> orthorhombique. La représentation vibrationnelle des divers modes est la suivante  $\Gamma$ <sup>38</sup> :

$$\Gamma = 8A_g + 8B_{1g} + 4B_{2g} + 4B_{3g} + 4A_u + 3B_{1u} + 7B_{2u} + 7B_{3u}$$

Tel que les modes de vibrations  $A_g, A_{1g}, A_{2g}$  et  $B_{3g}$  sont actifs en Raman,  $B_{1u}, B_{2u}$  et  $B_{3u}$  sont des modes actifs en infrarouge ; enfin le mode  $A_u$  est un mode inactif<sup>39-41</sup>.

Dans le cas d'une structure monoclinique, la représentation totale correspond à 96 modes normaux. Après soustraction des modes acoustiques  $A_U$  et  $B_u$ , les modes vibratoires sont répartis selon la représentation irréductible suivantes<sup>42</sup> :

$$\Gamma = 24A_g + 24B_g + 22A_u + 22B_u$$

Les modes de vibrations  $A_g$  et  $B_g$  sont actifs en Raman. Cependant, le nombre de pics observés est inférieur à celui des pics attendus. En effet, compte tenu de la structure pseudo-cubique observée, il n'est pas possible d'observer la levée de dégénérescence prévue dans le cas d'une symétrie orthorhombique idéale.

Les bandes vibrationnelles observées au-dessous de 200 cm<sup>-1</sup> sont généralement attribuées aux vibrations du réseau. Au-dessus de 200 cm<sup>-1</sup>, les bandes observées correspondent aux modes de déformation et d'élongation d'entités moléculaires. L'étude en spectroscopie Raman de WO<sub>3</sub> montre la présence de sept bandes de vibration principales dans la gamme 50-1000 cm<sup>-1</sup> (**fig. 4**).

Dans la région 50 à 150 cm<sup>-1</sup>, on observe un exemple typique des bandes caractéristiques de la phase cristalline orthorhombique à basses fréquences, qui sont associées aux modes vibratoires de la maille<sup>43-45</sup>. Les pics situés à 273 cm<sup>-1</sup> et 330 cm<sup>-1</sup> correspondent aux modes de déformation des angles W-O-W<sup>44, 46</sup>. Les bandes localisées dans la gamme 700-850 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques des liaisons O-W-O<sup>47, 48</sup>. Les bandes intenses situées à 808 cm<sup>-1</sup> et 718 cm<sup>-1</sup> sont des modes vibrationnels typiques

de la phase cristalline de  $WO_3$ <sup>43, 49</sup>. Elles sont attribuées aux modes d'élongation ( $\nu$ ) de W-O et aux modes de déformation ( $\delta$ ) de W-O, respectivement<sup>46, 50</sup>.

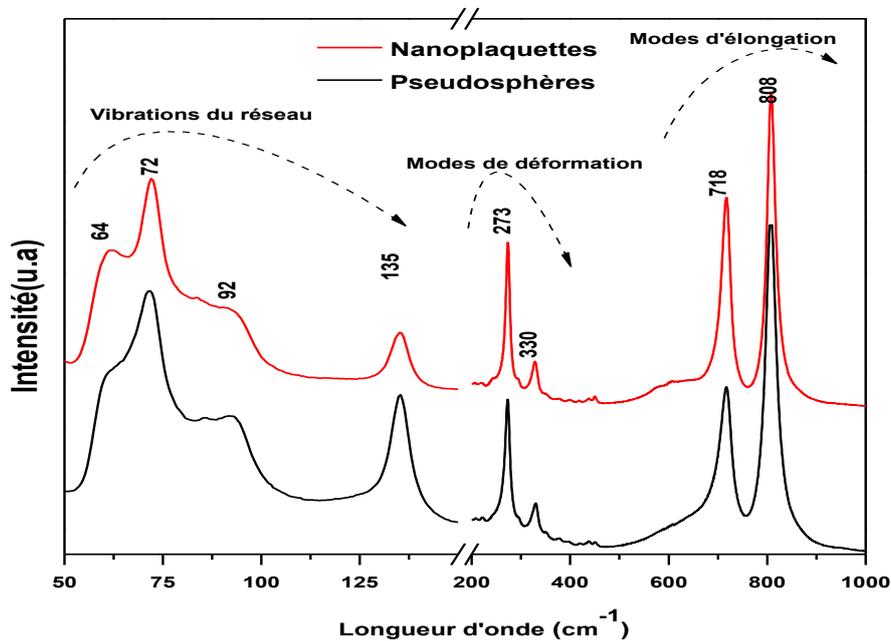


Figure. 4 : Spectre Raman des deux microstructures  $WO_3$ -NP et PS.

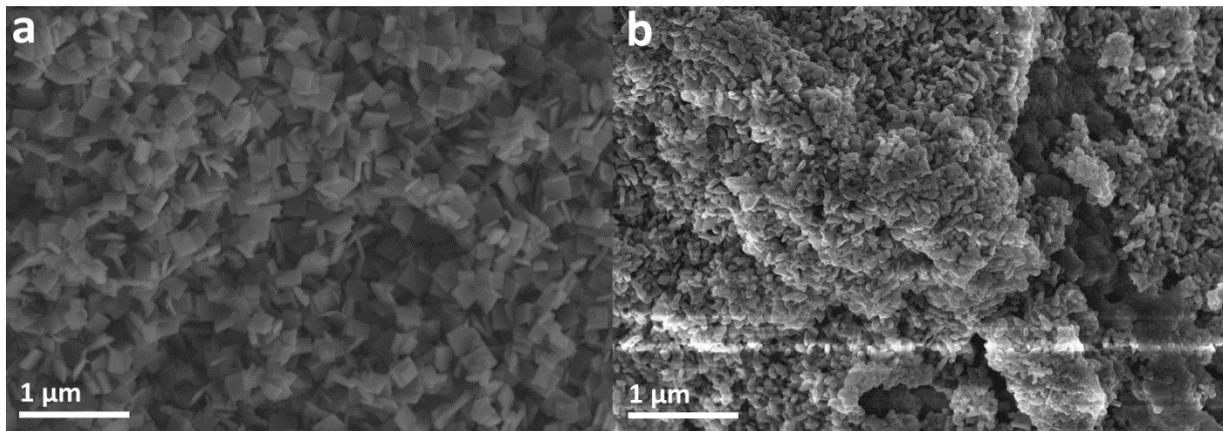
Au voisinage des bandes vibrationnelles à  $718\text{ cm}^{-1}$  et  $808\text{ cm}^{-1}$ , on observe des ondulations (pic large) avec deux aspects différents selon les spectres Raman des échantillons PS et NP. Dans le cas des échantillons NP, une bande large apparaît avec un maximum proche de  $620\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas des échantillons PS, cette bande reste localisée autour de  $640\text{ cm}^{-1}$  mais apparaît moins intense. Ces bandes à  $620\text{--}640\text{ cm}^{-1}$  pourraient résulter de la présence de lacunes d'oxygène au sein du réseau et donc de défauts  $WO_3V$  où  $V$  désigne une lacune. Les deux bandes Raman à  $718\text{ cm}^{-1}$  et  $808\text{ cm}^{-1}$  de  $WO_3$ -NP, localisées dans la région des hautes fréquences, sont plus fines que celles observées dans les spectres de  $WO_3$ -PS. Cela pourrait être lié au meilleur degré de cristallisation et à l'anisotropie des nanoplaquettes. Dans le cas des échantillons  $WO_3$ -PS l'élargissement de ces bandes Raman est généralement imputable à l'effet de taille couplé probablement à des distorsions structurales ou des modes de surface.

En général, les différences remarquées dans les spectres Raman des deux échantillons et notamment dans les largeurs à mi-hauteur des pics liés aux modes de hautes fréquences, peuvent être attribuées au degré de cristallisation (ou aux tailles), couplé à l'anisotropie des plaquettes de  $WO_3$ .

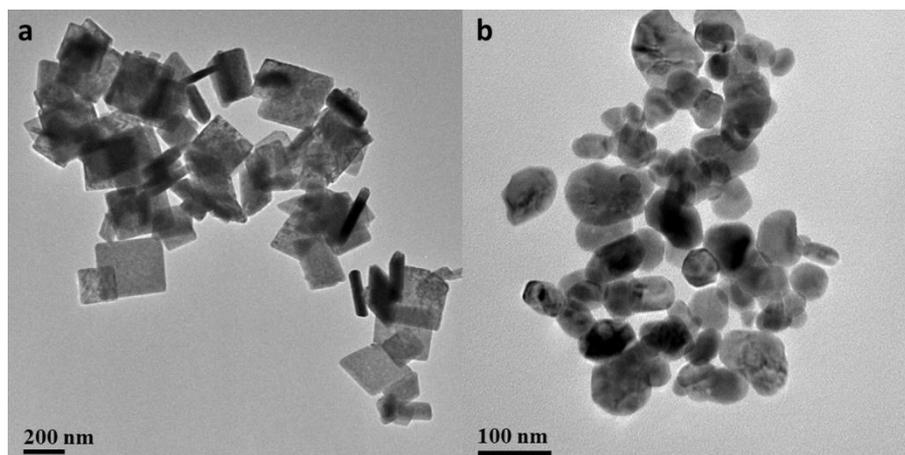
### 3.3. Imagerie par Microscopie électronique à balayage et en transmission

#### 3.3.1. Caractérisation des morphologies de $WO_3$

Les deux procédés de synthèse ont conduit à des grains bien cristallisés pour les deux échantillons, mais avec des morphologies différentes. À partir des images MEB de la **figure 5**, on peut constater que les poudres sont essentiellement constituées de nanoplaquettes (**fig. 5a**) et de particules sans forme pouvant être considérées comme des grains pseudo-sphériques (**fig. 5b**). Les images montrent également une nette tendance à l'agglomération des grains dans chaque échantillon, et plus particulièrement pour l'échantillon PS.



**Figure. 5 :** Images MEB des poudres de  $WO_3$ : a)  $WO_3$ -NP et b)  $WO_3$ - PS. Les images montrent la dispersion de la taille des grains de  $WO_3$ .



**Figure. 6 :** Les images MET montrent la dispersion de la taille des grains de  $WO_3$ : a) :  $WO_3$ -NP et b) :  $WO_3$ - PS.

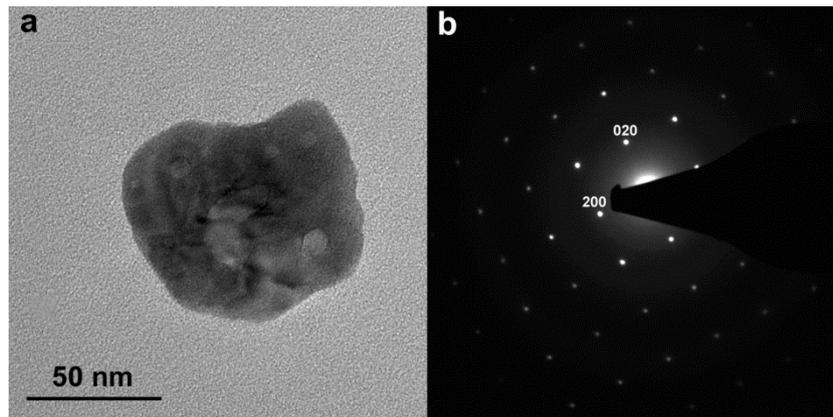
L'image MET de la **figure 6a** montre des nanoplaquettes de  $WO_3$ -NP dispersées, ayant des dimensions de 175 nm de côté et de 40 nm d'épaisseur, en moyenne. La plupart des plaquettes

apparaissent comme étant de formes carrées, avec quelques formes rectangulaires, mais en faible proportion. Les particules de  $WO_3$ -PS sont plus petites que les nanoplaquettes ; elles présentent une distribution de tailles, centrée autour de 60 nm (**fig. 6b**). L'échantillon  $WO_3$ -NP montre une distribution de tailles, relativement uniforme par rapport à celle de l'échantillon  $WO_3$ -PS.

### 3.3.2. Étude microstructurale des échantillons $WO_3$ -NP et $WO_3$ -PS

Les analyses effectuées en microscopie électronique à balayage et en transmission ont permis de mettre en évidence les morphologies des deux structures de  $WO_3$ , les distributions des tailles granulométriques et leur homogénéité.

La **figure 7** montre l'image MET d'une pseudosphère individuelle de  $WO_3$ -PS et le cliché de diffraction correspondant. Ce cliché s'indexe dans une structure orthorhombique ( $Pnma$ ) selon l'axe de zone  $[001]$ , en accord avec l'analyse par diffraction des rayons X.

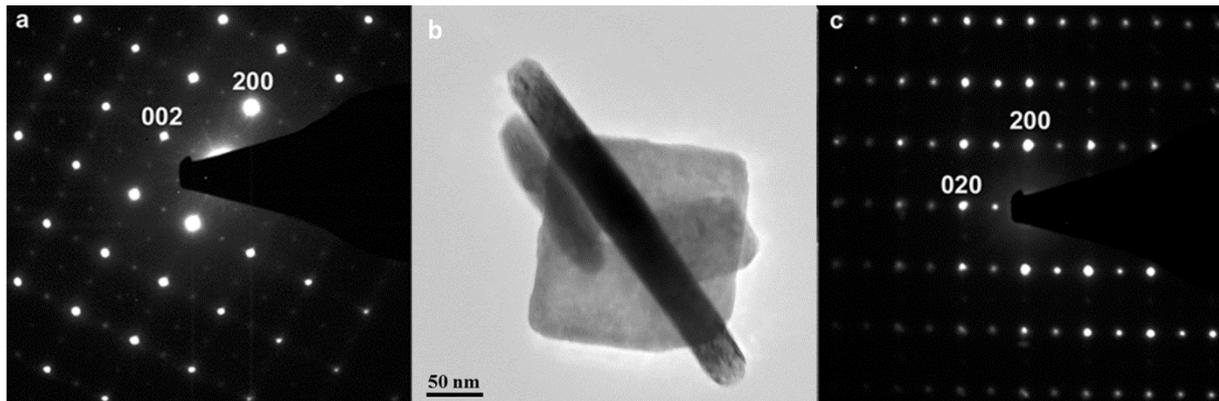


**Figure. 7 :** Image MET et cliché de diffraction de l'échantillon  $WO_3$ -PS.

L'image en microscopie électronique en transmission de  $WO_3$ -NP et les clichés de diffraction électronique associés ont montré que chaque nanoplaquette est un monocristal (**fig. 8**).

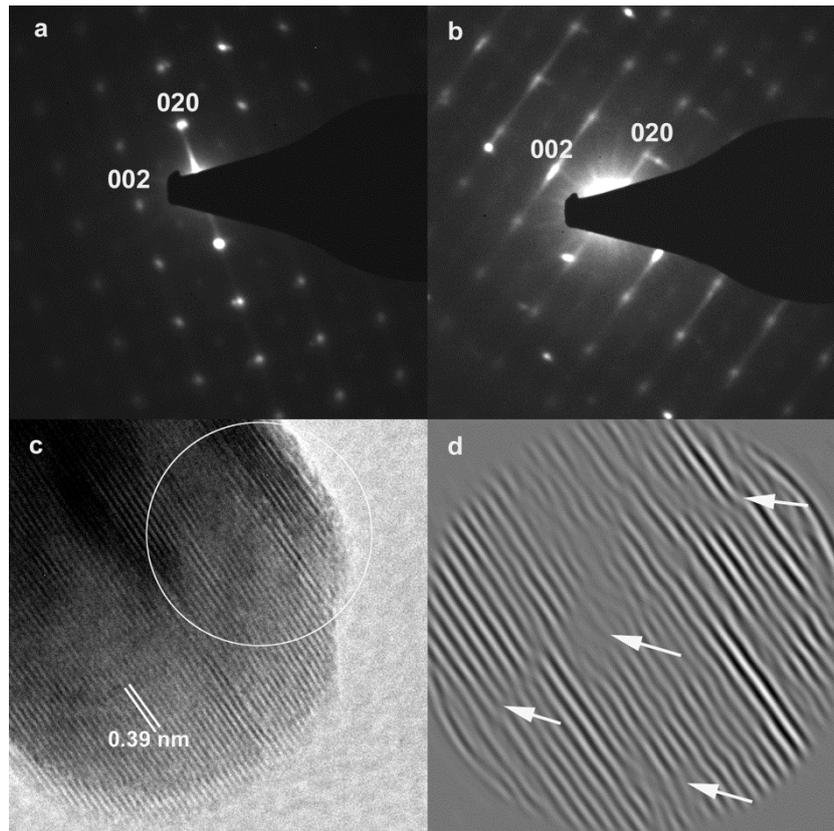
Les clichés de diffraction ont été obtenus dans le cas de faisceaux électroniques incidents perpendiculaires soit aux grandes faces (**fig. 8a**), soit aux tranches des plaquettes (**fig. 8c**). Le cliché présenté sur la **figure 8a**, obtenu dans la première configuration ( $\perp$  faces), montre des taches caractéristiques de la structure pseudocubique selon deux directions perpendiculaires, avec des pseudo-axes d'ordre 4 : l'indexation des taches de diffraction peut se faire à partir de vecteurs de réseau réciproque  $a^*$  et  $c^*$  (taches (200) et (002)) de la structure pseudocubique de  $WO_3$ . En d'autres termes, le vecteur  $b$  de la maille est dans ce cas perpendiculaire à la grande

face du cristal, les vecteurs *a* et *c* étant parallèles à la grande face des NP. On observe cependant, dans le cliché de diffraction présenté sur la **figure 8c**, obtenu à partir de la tranche d'une nanoplaquette, la présence de taches supplémentaires le long d'une seule direction, impliquant la disparition d'axe 4. Il s'agit bien d'un axe de zone [001], avec un vecteur de maille *c* parallèle à la grande face du cristal. Ces taches supplémentaires ne peuvent être indexées que dans le cas d'une phase orthorhombique  $\beta$ -WO<sub>3</sub> avec un groupe d'espace *Pnma* (N° 62).

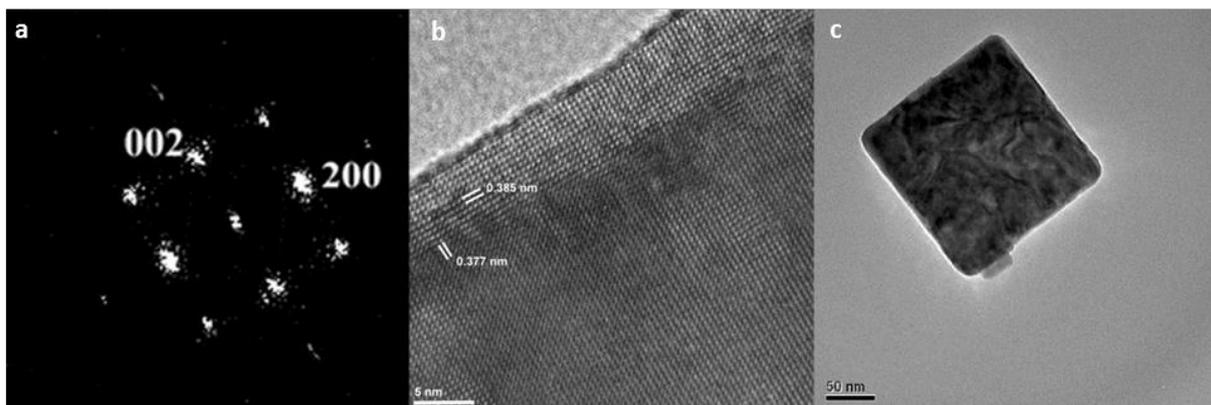


**Figure. 8 :** a) diffraction électronique d'une nanoplaquette à plat d'axe de zone [010] ; b) Image MET de plaquettes carrées (à plat et sur la tranche) ; c) diffraction électronique d'une nanoplaquette en tranche d'axe de zone [001].

Les analyses par diffraction électronique de la tranche d'une nanoplaquette disposée à plat permettent de donner des informations sur la direction de la croissance des plaquettes. Les clichés de diffraction correspondants sont illustrés sur la **figure 9**. Dans ces clichés, les taches intenses (**fig. 9a** et **9b**) présentent encore une symétrie quadratique et montre que l'axe de zone est perpendiculaire à ceux de la **figure 8a** et **8c**. Ces clichés peuvent être indexés avec un axe de zone [100] de la structure orthorhombique du WO<sub>3</sub>. Sur le cliché présenté sur la **figure 9b**, on observe des traînées diffuses plus ou moins importantes le long de l'axe **b\*** ; ce qui indique la présence de défauts dans l'empilement des plans (0*k*0), ainsi que le long de la direction de croissance principale des nanoplaquettes. Comme le montre la **figure 9d**, les images de haute résolution prises le long du même axe de zone mettent en évidence l'empilement irrégulier dans le plan (0*k*0). Les dislocations ont été révélées en utilisant la transformée de Fourier inverse.



**Figure. 9 :** Images HRTEM et clichés de diffraction électronique du bord de la tranche d'une plaquette carrée de  $WO_3$  -NP **a)** et **b)** correspondent à l'axe de zone [100] de la structure orthorhombique, **c)** image de haute résolution de tranche de plaquette : plans (020) ; **d)** Transformation de Fourier inverse et défauts d'empilements des plans (020) (pointés par des flèches).



**Figure. 10 :** **a)** diffraction de la transformation de Fourier d'une nanoplaquette, **b)** Image MET de haute résolution du plan de surface d'une plaquette. **c)** une nanoplaquette individuelle.

Comme on observe dans les **figures 9c et 10**, la distance interréticulaire peut être identifiée par les distances entre les atomes lourds W-W qui varient dans les trois directions. Selon les résultats obtenus du **tableau 2**, les distances mesurées à partir des images MET en haute

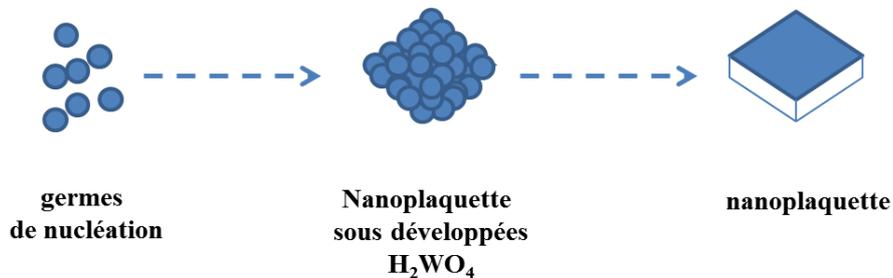
résolution sont en accord avec celle déduite à partir des calculs d'affinement de Rietveld : autour de 3,94 Å. Des variations de plus de 10% des distances interréticulaires ont été observées. En se basant sur l'observation des images MET ci-dessus (**fig. 8**) et l'analyse structurale par diffraction de rayons X, nous concluons que les grandes faces des plaquettes sont bien parallèles aux plans de type (010) et que les facettes latérales ont des orientations (100) et (001).

Selon les résultats d'analyses structurales et microstructurales, les facettes (010) de la structure orthorhombique correspondent à des plans ayant des atomes d'oxygène comme terminaisons. Les plans d'orientation (100) et (001) tels que représentés sur les **figures 3a** et **3b** possèdent plus d'atomes W exposés sur leurs surfaces par rapport aux facettes (010), ce qui indique que le plan (010) possède un nombre plus élevé de sites actifs d'oxygène. Par conséquent, les nanoplaquettes anisotropes possèdent différentes propriétés physiques / chimiques plus importantes que celles de  $WO_3$ -PS de forme isotrope.

### 3.3.3. Mécanismes de croissance des microstructures $WO_3$

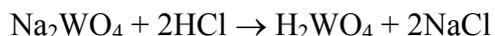
#### A. Cas des nanoplaquettes ( $WO_3$ -NP)

Il est bien connu que la structure cristalline intrinsèque d'un matériau est le facteur essentiel de contrôle de sa morphologie <sup>51</sup>. Le processus de formation de la morphologie d'un cristal dépend fortement des modes de croissance des cristaux, qui peuvent être affectés par des facteurs extrinsèques tels que le surfactant, la nature du solvant, etc... Dans ce travail, les nanoplaquettes de  $WO_3$  ont été synthétisées par voie de minéralisation sans surfactant. D'après la littérature <sup>51-53</sup>, le même principe de croissance a été utilisé pour la synthèse d'oxydes avec la même morphologie. Les nanoplaquettes de  $WO_3$  se forment à partir des nanoplaquettes de  $H_2WO_4$  orthorhombique selon le mécanisme suivant (**schéma 1**) :



**Schéma. 1** : Mécanisme de synthèse des nanoplaquettes de  $WO_3$ .

Des germes de nucléation de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> sont formés après l'ajout de HCl dans la solution aqueuse de tungstate selon la réaction suivante :



Les germes de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> instables une fois formés, vont interagir avec d'autres germes par l'intermédiaire des liaisons de van der Waals et de liaisons hydrogène favorisées par le milieu acide. Ces germes s'organisent selon des orientations cristallographiques communes [010]. Grâce à la structure lamellaire des grains H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> orthorhombiques, séparés par des molécules d'eau le long du plan (010) du cristal, ces germes ont tendance à s'assembler selon une direction préférentielle pour former une nanoplaquette<sup>51</sup>. Nous rappelons que H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> orthorhombique est formé à partir de couches d'octaèdres liés latéralement par quatre atomes d'oxygène. Une couche d'octaèdres est liée à une autre par des liaisons hydrogène. Ces liaisons sont formées par l'interaction des molécules d'eau et des atomes d'oxygène en position apicale des octaèdres [WO<sub>6</sub>] constituant la couche voisine. La direction des couches d'octaèdres [WO<sub>6</sub>] est la direction du cristal [010]. Lorsque les plaquettes de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> sont maintenues dans l'étuve à une température de 80°C pendant 4 jours, la libération des molécules d'eau a induit le remplacement des liaisons hydrogène entre deux couches octaédriques [WO<sub>5</sub>(OH<sub>2</sub>)] voisines, dans les nanoplaquettes H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, par des liaisons W-O-W pour former enfin les plaquettes hydratées de WO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O orthorhombique. Ainsi, les couches obtenues dans le composé WO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O présentent une similitude de structure avec les couches octaédriques de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub><sup>52, 53</sup>. Il est probable que les nanoplaquettes H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> orthorhombiques agissent comme des précurseurs intermédiaires pour former des plaquettes plus développées de WO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O par le mécanisme Ostwald Ripening. Le traitement thermique des nanoplaquettes de WO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O à 500°C a libéré toutes les molécules d'eau en formant des nanoplaquettes d'oxyde WO<sub>3</sub>.

### ***B. Cas des pseudosphères (WO<sub>3</sub>-PS)***

La synthèse des pseudosphères de WO<sub>3</sub> a été effectuée en présence d'acide nitrique très concentré et en utilisant l'éthanol comme solvant.

Le mécanisme probable de formation de particules PS de WO<sub>3</sub> est le suivant (**schéma 2**):

- L'ajout d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>, 70 %) à la solution de paratungstate d'ammonium dissous dans l'éthanol conduit à la formation des premiers germes d'oxyde de tungstène hydraté.

- Ces germes entourés par l'éthanol tendent à diminuer leur surface en s'agrégeant avec d'autres germes ; cet assemblage donne lieu à des particules plus grandes et de forme pseudo-sphérique.
- La calcination à  $500^\circ C$  permet la cristallisation et la formation des pseudosphères de  $WO_3$ , après élimination de toutes les molécules d'eau.

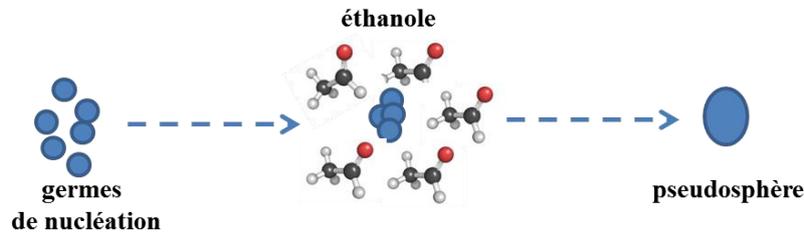
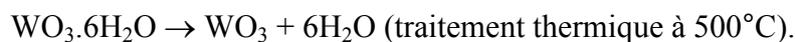
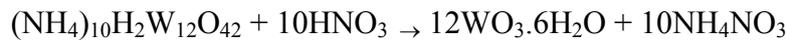


Schéma. 2 : Mécanisme de synthèse des pseudosphères de  $WO_3$ .

- Le paratungstate d'ammonium dans des conditions acide fort se décompose en oxyde de tungstate hydraté. Le processus de formation des pseudosphères de  $WO_3$  peut être expliqué par les réactions suivantes :



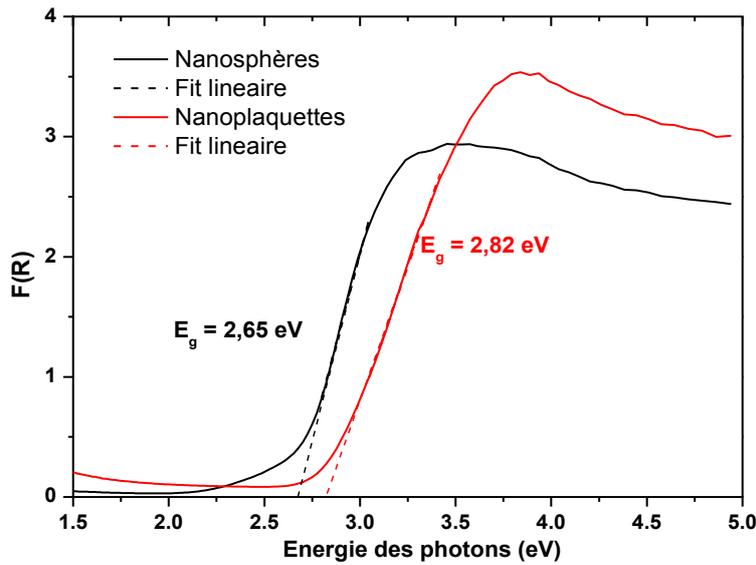
### 3.4. Propriétés optiques : mesures des gaps

Les applications photo-actives reposent principalement sur la structure de bande des matériaux utilisés. Ainsi, les énergies de bande interdite (gap) déterminent généralement le domaine de photosensibilité des matériaux, d'où l'intérêt de caractériser l'influence de la morphologie sur les propriétés optiques des deux structures préparées de  $WO_3$ -NP et  $WO_3$ -PS. Nous rappelons que les gaps des composés  $WO_3$  ont déjà été évalués autour de 2,6 eV<sup>54-56</sup>. La spectroscopie de réflectance diffuse UV-visible (DRS) à température ambiante a été utilisée pour déterminer le gap noté  $E_g$  des nanoplaquettes et des pseudosphères de  $WO_3$  calcinées à  $500^\circ C$ .

L'énergie de la bande interdite est obtenue en utilisant la méthode Kubelka-Munk<sup>57</sup>. Cette méthode consiste à tracer la variation de  $F(R_\infty)$  en fonction de l'énergie des photons comme le montre la **figure 11**.  $R_\infty$  désigne la réflectance absolue de l'échantillon à une épaisseur infinie et  $F(R_\infty)$  est la conversion des mesures de réflectance diffuse ( $R_\infty$ ) selon l'équation suivante :

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

où  $K$  représente le coefficient d'absorption molaire et  $S$  est le coefficient de diffusion. Les fonctions Kubelka-Munk  $F(R_\infty)$  des deux échantillons de  $WO_3$  traités à  $500^\circ C$  sont indiquées dans la **figure 11**. On remarque un comportement linéaire dans la région de 2,5 à 3,5 eV dans les courbes obtenues. L'extrapolation de la partie linéaire du spectre  $F(R_\infty)$  vs  $h\nu$  jusqu'à l'axe des abscisses permet de déterminer la largeur des bandes interdites des deux structures.



**Figure. 11:** Variation de  $F(R_\infty)$  en fonction de l'énergie des irradiations incidentes des deux structures de  $WO_3$ -NP et  $WO_3$ -PS.

Les gaps déterminés pour les deux échantillons  $WO_3$  PS et NP sont, respectivement, de 2,65 eV et de 2,82 eV ( $\pm 0.001$  eV), ce qui est en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature<sup>54-56</sup>. Les nanoplaquettes possèdent ainsi une bande interdite plus large (de 0,18 eV environ) que celle des pseudosphères. Cette différence peut être attribuée au fait que le gap dépend fortement de la méthode de synthèse, de la taille des cristallites<sup>58</sup>, des paramètres de maille<sup>59</sup>, du degré d'ordre-désordre dans le réseau cristallin et de l'effet de Moss-Burstein<sup>60-62</sup>. Le gap est fortement lié aux distorsions des polyèdres comme il est mentionné dans le **tableau 2**.

La différence de gap des NP par rapport à celle des particules de PS peut être liée à la différence de morphologie et à la taille des particules, sachant que les NP sont caractérisées par une forte anisotropie caractérisée par une épaisseur de cristallites de 40 nm environ. Il est bien connu que la largeur de la bande interdite diminue généralement avec l'augmentation de

la taille des grains, particulièrement dans le cas des nanoparticules semi-conductrices<sup>58</sup>. Ce comportement n'est pas observé dans notre étude, où un décalage vers le bleu dans le spectre UV-Visa été observé pour des tailles de cristallites plus petites.

Les structures électroniques des phases pures de WO<sub>3</sub> peuvent être interprétées en termes d'existence dans la structure cristalline des différentes longueurs (courtes et longues) des liaisons W-O. Comme il est rapporté par Chatten *et al.*<sup>8</sup>, la présence des liaisons, courtes et longues, de W-O dans les trois directions *a*, *b* et *c* conduit à une augmentation de la largeur de la bande interdite. Dans le cas de la phase orthorhombique, la structure montre une alternance assez forte des liaisons courtes et longues de W-O dans trois directions. L'écart de la bande interdite dans nos matériaux est dominé par les variations des distances W-O dans les directions *a* et *c*. Ces variations sont dans le même ordre de grandeur que celles obtenues par les calculs DFT<sup>8</sup>.

#### **4. Activité photocatalytique des microstructures de WO<sub>3</sub>**

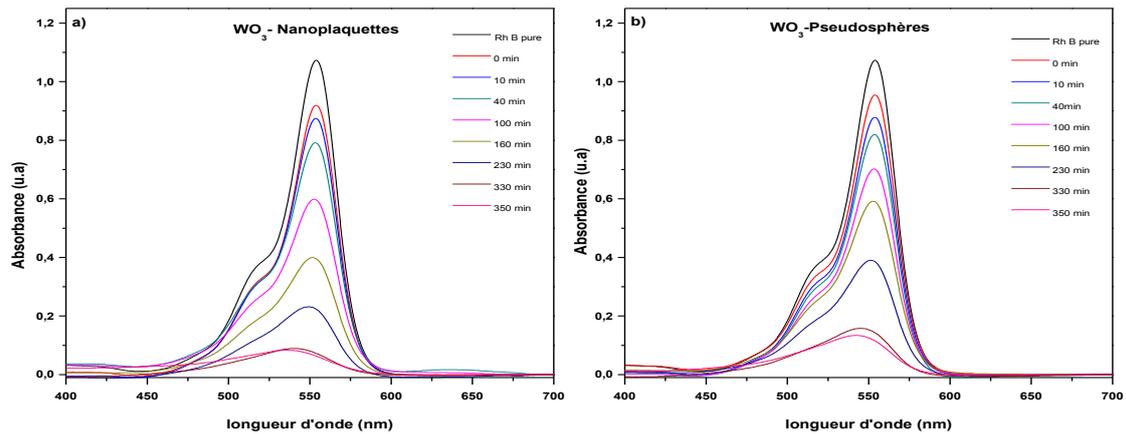
Les activités photocatalytiques des nanoplaquettes et des pseudosphères de WO<sub>3</sub> ont été évaluées à partir de la réaction de dégradation de la Rh B en solution aqueuse, sous irradiation UV ( $\lambda=365$  nm). La rhodamine B est largement utilisée comme modèle de colorant organique. C'est un colorant non biodégradable identifié comme élément toxique.

##### **4.1. Préparation du milieu photocatalytique**

La dégradation de la Rh B a été observée sous irradiation UV en utilisant une lampe à mercure de 80 W, fonctionnant à 365 nm (ou 3,4 eV). L'activité photocatalytique des deux échantillons a été caractérisée en dispersant dans 250 mL de la solution de rhodamine B ( $C=10^{-5}$  mol/L), 250 mg de poudre de WO<sub>3</sub>. La suspension obtenue a été exposée à des ultrasons pendant 5 min pour éliminer les agrégats. La suspension a été laissée dans l'obscurité pendant 60 min pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption, avant d'allumer la source UV-Vis. Pendant la réaction, des échantillons ont été prélevés à différents intervalles de temps. Le taux de dégradation de la Rh B est alors analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu<sup>TM</sup> UV-24646) et exprimé en fonction de  $C_n/C_0$ , où  $C_n$  est la concentration de Rh B de chaque prélèvement à un intervalle de temps donné, et  $C_0$  est la concentration initiale de la solution pure de Rh B. Le pH naturel de la suspension WO<sub>3</sub>/Rh B est de 6,2.

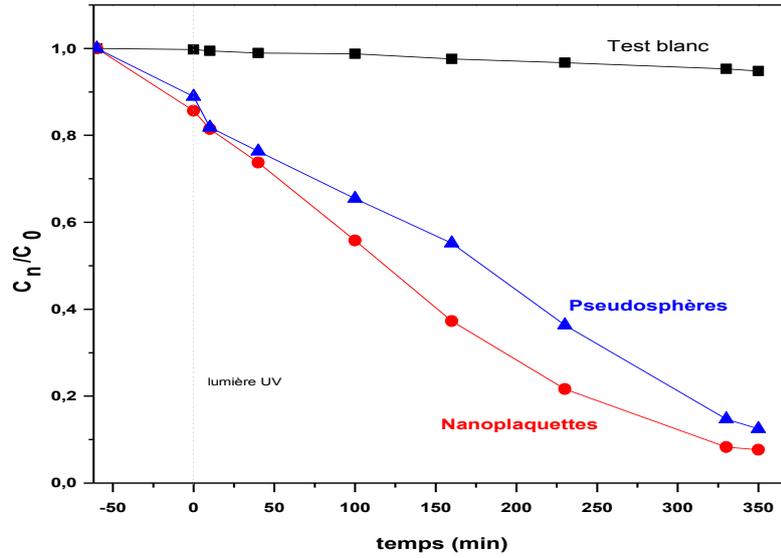
#### 4.2. Comparaison de l'activité photocatalytique des nanoplaquettes et des pseudosphères de $WO_3$

La **figure 12** montre les spectres d'absorption de la solution de RhB dégradée en présence des deux photocatalyseurs sous irradiation UV-Vis, en fonction du temps de prélèvement. La hauteur des pics caractéristiques de Rh B à 554 nm diminue progressivement avec le temps d'irradiation. Cette diminution s'accompagne d'un décalage vers le bleu, caractéristique du processus de N-dééthylation <sup>63</sup>. Après 5 h et 50 min d'irradiation UV, le pic d'absorption de la rhodamine B dégradée par les nanoplaquettes de  $WO_3$  a presque disparu, par contre, il persiste en présence des pseudosphères de  $WO_3$ . Le décalage de la bande d'absorption principale de 554 nm à 532 nm et 541 nm en présence des NP et PS, respectivement, résulte de la formation des intermédiaires N,N,N-tri-éthylène Rhodamine <sup>63</sup>.



**Figure. 12 :** Les spectres d'absorption de la solution de Rh B en présence des deux photocatalyseurs :  
a): NP et b): PS de  $WO_3$ , sous irradiation UV.

Comme le montre la **figure 13**, l'efficacité photocatalytique de  $WO_3$ -NP et  $WO_3$ -PS est déterminée à partir de la variation de  $\ln C_t/C_0$  en fonction de temps d'irradiation. L'irradiation UV en absence des échantillons du  $WO_3$  montre que la dégradation de RhB par photolyse est extrêmement faible (< à 5%). Le taux d'adsorption de la RhB en présence des NP et de PS est respectivement 14% et 11% dans le noir, ce qui confirme la richesse en sites actifs des plaquettes.



**Figure. 13:** Comparaison de l'activité photocatalytique des nanoplaquettes et des pseudosphères de  $WO_3$ .

Après une irradiation UV de 5 h et 50 min, l'efficacité photocatalytique des deux structures atteint respectivement 93 % et 87 % pour les nanoplaquettes et les pseudosphères.

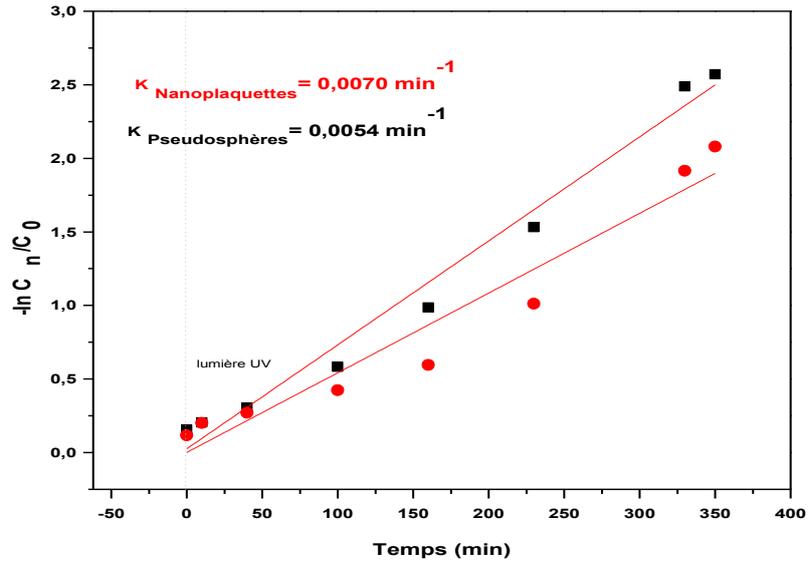
Les constantes de vitesse de la dégradation de RhB par les deux structures de  $WO_3$  traitées à  $500^\circ C$  ont été estimées à partir de la cinétique apparente du premier ordre. Cette cinétique est en accord avec le modèle général de Langmuir-Hinshelwood <sup>64</sup>:

$$r = -dC/dt = \beta kC/(1 + \beta C) = \frac{\beta kC}{1 + \beta C}$$

où  $r$  est la vitesse de dégradation du réactif,  $C$  est la concentration du réactif,  $t$  est le temps d'irradiation UV,  $\beta$  est le coefficient d'absorption du réactif et  $k$  est la constante de vitesse de la réaction. Si la concentration du réactif est très faible, l'équation ci-dessus peut être réduite à :

$$-\ln C_n/C_0 = Kkt \approx k_{app}t$$

Les constantes de vitesse de la réaction photocatalytique sont déterminées à partir de la **figure 14**. Elles sont calculées à partir de la pente de la variation linéaire de  $-\ln C_n/C_0$  en fonction du temps telle que  $k_{app} = 0,0070 \text{ min}^{-1}$  pour  $WO_3$ - NP et  $0,0054 \text{ min}^{-1}$  pour  $WO_3$ - PS.

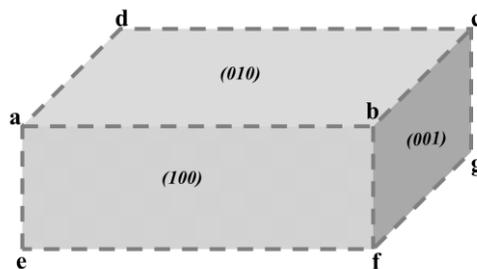


**Figure. 14 :** Cinétique de dégradation photocatalytique de la Rh B par les particules NP et les PS de  $WO_3$ .

La surface spécifique théorique  $S_S$  des nanoplaquettes a été calculée en utilisant l'approximation des particules ayant la forme de plaques rectangulaires :

$$S_S = \left( \frac{1}{e} + \frac{2}{l} \right) \frac{2}{\rho}$$

avec  $e$  est l'épaisseur moyenne,  $l$  est la dimension latérale moyenne linéaire, et  $\rho$  est la masse volumique (  $7,28 \text{ g/cm}^3$  ).



**Schéma. 3 :** Représentation d'une nanoplaquette idéale de  $WO_3$ .

Dans le cas de particules sphériques, on a utilisé la formule classique de la surface spécifique d'une sphère:

$$S_A = 6/\rho d$$

où  $d$  est le diamètre moyen des particules. Les tailles apparentes ( $e$ ,  $l$  et  $d$ ) ont été déterminées à partir des images de microscopie électronique en transmission.

La surface spécifique calculée des nanoplaquettes et des pseudosphères est 9 m<sup>2</sup>/g et 14 m<sup>2</sup>/g, respectivement. Dans le cas d'une plaquette, on peut estimer la contribution de chaque facette à la surface spécifique comme le montre le schéma ci-dessus <sup>65</sup>. La facette (010) occupe 70% de la surface d'une nanoplaquette par rapport aux autres facettes.

$$S(010)\% = \frac{S(010)}{S(010) + s(001) + s(100)}$$

où  $S(010) = ab * bc \approx ab^2$  ;  $S(100) = ab * ae$  et  $S(001) = bc * bf = bc * ae$ .

Malgré la faible surface spécifique des nanoplaquettes, l'activité photocatalytique mesurée est supérieure à celle des pseudosphères. La grande surface active (Face (010)) des particules WO<sub>3</sub>- NP représente 70 % de la surface totale de WO<sub>3</sub>-NP. Elle permet d'absorber plus de lumière UV et d'augmenter le nombre de sites photocatalytiques, ainsi l'adsorption active du colorant organique <sup>66</sup>. Par ailleurs, les nanoplaquettes de WO<sub>3</sub> de faible épaisseur (40 nm) favorisent une migration aisée vers la surface des paires électron-trou photogénérées. Par conséquent, la production des espèces réactives oxydantes augmente favorisant l'activité photocatalytique. La large bande interdite des nanoplaquettes (2,82 eV ± 0.001) permet un temps de résidence plus long des porteurs de charge dans la bande de conduction, par rapport au temps de résidence pour les pseudosphères (2,65 eV ± 0.001). En conséquence, les paires h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> photogénérées contribuent davantage à la réaction d'oxydation et de réduction de la rhodamine B.

Les surfaces (010) exposées des nanoplaquettes jouent un rôle crucial pendant le processus photocatalytique ; elles sont à l'origine de leur efficacité photocatalytique élevée. Han *et al.* <sup>67</sup> ont démontré que la forme contrôlée des nanocristaux WO<sub>3</sub> ayant des facettes (020) exposées présente une sensibilité plus importante que les nanoparticules facettées ou isotropes. Une tendance similaire a été trouvée dans le cas de nanofeuillets de TiO<sub>2</sub> et de nanoparticules In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de morphologie trapèze <sup>68, 69</sup>. Les différences dans la capacité de photodégradation ont été attribuées à la présence des cations de tungstène coordonnés à des atomes (W<sup>5+</sup>, W<sup>4+</sup>) sur les surfaces (020), ce qui permet aux facettes (020) des nanoplaquettes de chimisorber effectivement les différentes espèces d'oxygène (par exemple : O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, O<sup>-</sup>) et les molécules cibles. Xie *et al.* <sup>70</sup> ont indiqué que l'énergie de surface des facettes de nanocristaux de WO<sub>3</sub> ayant une forme contrôlée suit l'ordre suivant : 1,56 Jm<sup>-2</sup> pour (002) > 1,54 Jm<sup>-2</sup> pour (020) > 1,43 Jm<sup>-2</sup> pour (200). Aussi, ils ont suggéré que les facettes (002) et (020) sont plus actives dans les réactions de surface.

Des cristaux semi-conducteurs présentant différentes morphologies peuvent se distinguer non seulement par leurs gaps mais aussi par des distributions de défauts variées, pouvant affecter le taux de recombinaison des paires électron-trou photoinduits. Par conséquent, la réactivité du photocatalyseur est influencée à la fois par la morphologie et par les défauts liés à la croissance cristalline <sup>71</sup>. Les nanostructures ayant des coins et des bords se comportent comme des sites de piégeage (comme les nanoplaquettes). Elles favorisent une adsorption plus importante que celle des nanostructures dépourvues de coins et de bords (comme les nanosphères). Comme il est rapporté par M. Farhadian <sup>72</sup>, en raison de leur faible nombre de coordination, les atomes qui se trouvent dans les bords et les coins ont une activité catalytique plus importante que celle des atomes situés en surface. Ainsi, par exemple, l'activité photocatalytique des nanoparticules cubiques serait supérieure à celle des nanoparticules sphériques.

En résumé, le processus de photodégradation est favorisé par la grande surface exposée des nanoplaquettes. Cette surface est caractérisée par une grande quantité de sites pour l'adsorption des molécules (colorants) et des anions  $OH^-$ , ce qui permet d'améliorer le nombre d'espèces réactives  $OH^\bullet$  favorables à la photodégradation des polluants organiques.

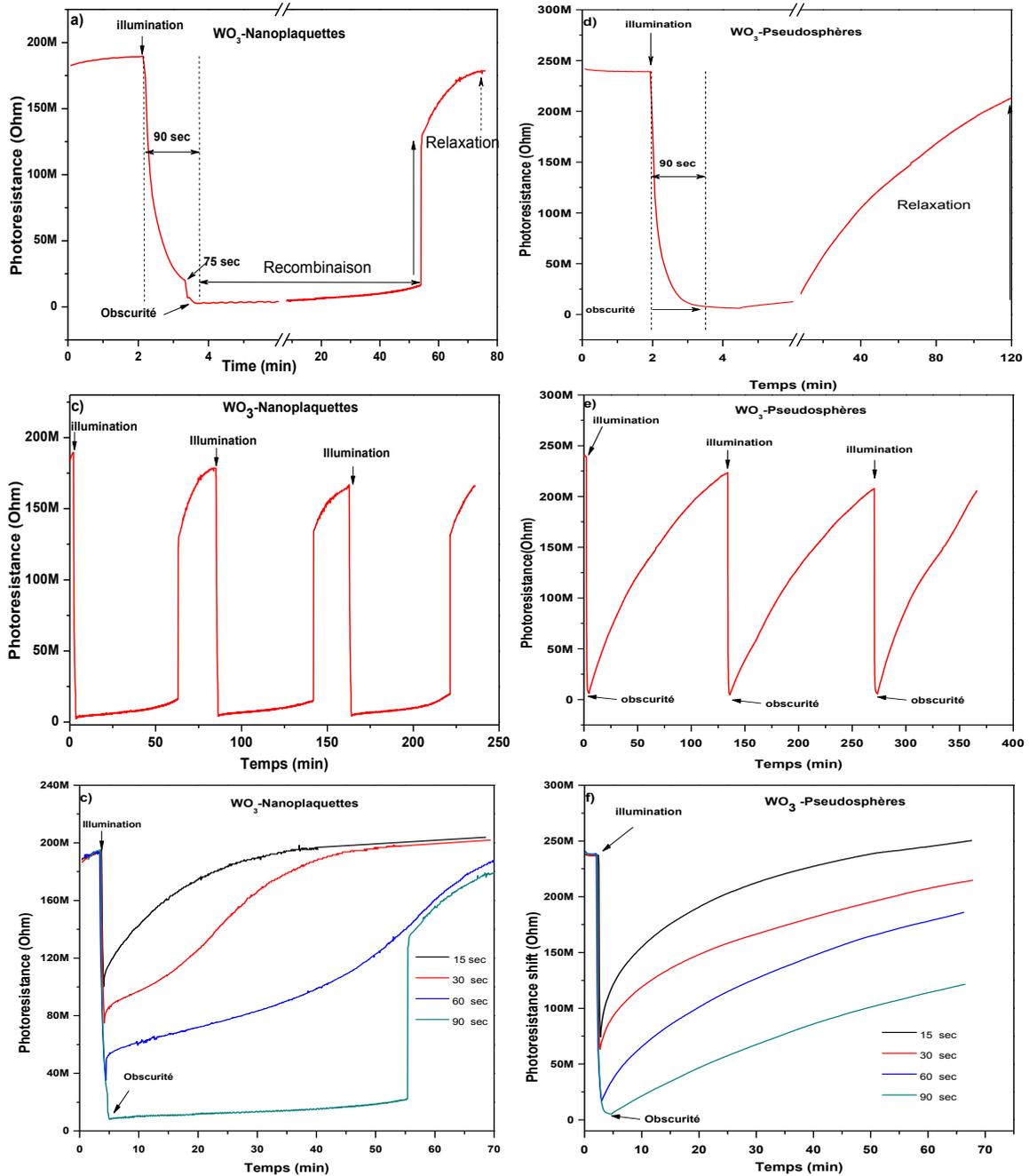
### **4.3. Photosensibilité des deux structures de WO<sub>3</sub>**

Le processus de photodégradation repose principalement sur la vitesse de recombinaison des porteurs de charges  $h^+/e^-$  photoinduits et sur la génération des radicaux actifs. Or, un semiconducteur est un bon photocatalyseur si le temps de résidence (durée de recombinaison) des porteurs de charges est grand. Pour mettre en évidence un tel comportement, nous avons procédé à l'étude des propriétés de photosensibilité, *via* la variation de la résistance des oxydes WO<sub>3</sub> sous irradiation UV-Vis. La variation de la résistance de l'échantillon est mesurée par un multimètre digital Keithley dont l'interfaçage, propre au laboratoire, permet d'enregistrer les données en fonction du temps.

Les poudres de WO<sub>3</sub> (100 mg) ont été dispersées dans 2mL de terpinéol par un traitement par ultrasons vigoureux. 10  $\mu$ L de la suspension ont été disposés sur des substrats de silicium recouverts d'électrodes en platine interdigitées, et séchés à température ambiante. Les électrodes font 100 nm de haut, 50  $\mu$ m de large et sont espacées de 50  $\mu$ m.

Ensuite, les deux échantillons préparés ont été calcinés à 500°C pendant 2 h. Les mesures de photorésistance des deux morphologies ont été effectuées dans les mêmes conditions de photocatalyse, les deux types de matériaux étant placés à une distance de 7 cm, sous

irradiation d'une lampe UV-Vis. Les mesures de résistance ont été effectuées en courant continu sous ddp 10 V et d'intensité 10 nA dans le noir puis sous irradiation, en utilisant une lampe de 300 W comme source de rayonnement UV-Vis.



**Figure.15 :** Comparaison du profil charge-décharge des nanoplaquettes (a, b et c) et des pseudosphères (d, e et f) sous lumière et dans le noir.

La photorésistance des deux échantillons de  $WO_3$  a été déterminée tout d'abord à différents temps d'exposition à la lumière UV-Visible (fig. 15). Il est clair que l'excitation des oxydes par la lumière génère des porteurs de charges  $h^+/e^-$ , résultants du passage des  $e^-$  de la bande de

valence vers la bande de conduction, ce qui entraîne une augmentation forte de la conductivité de WO<sub>3</sub>. Lorsque le temps d'exposition est supérieur à 90 s, la création des porteurs de charges est telle que les bandes de conduction et de valence se saturent rapidement en électrons et en trous, respectivement. L'irradiation continue permet de maintenir cet état de saturation durant tout le temps d'exposition. Par contre, une fois la lumière éteinte, la conductivité diminue, mais différemment pour les deux oxydes WO<sub>3</sub> NP et PS (**fig. 15a, d**).

Dans le cas des nanoplaquettes, on constate une évolution très lente lors de la coupure, près d'une heure (**fig. 15a**). Puis on observe une augmentation brutale de la résistance, traduisant un état avancé de la recombinaison des porteurs  $h^+/e^-$  pour un retour vers l'état initial. Ce comportement est différent dans le cas des pseudosphères, particulièrement dans la seconde partie, en absence de lumière. La conductivité augmente aussi sous irradiation puis atteint un régime de saturation au bout de 90 s. Passé ce délai, la résistance augmente plus rapidement que dans le cas des nanoplaquettes pour atteindre l'état de départ, *i.e.*  $R_0$  (**fig. 15d**). Cette différence de durée de recombinaison est attribuée à l'état de surface des nanoparticules. Ainsi, cette période peut être identifiée comme étant la durée de vie des charges photogénérées et correspond à la capacité de chaque échantillon à retenir ces porteurs de charges.

Les nanoplaquettes, d'épaisseur 40 nm, présentent de larges facettes (010) favorables à une forte absorption de lumière, tandis que les sphères, de diamètre 65 nm, présentent moins de surfaces d'absorption.

Ainsi, la faible épaisseur des plaquettes permet d'avoir une zone d'accumulation de charges plus étendue par rapport aux sphères, par conséquent une durée de recombinaison (lente) plus grande. Autrement dit, le taux et le temps de résidence des porteurs de charges sont plus élevés pour les plaquettes par rapport aux sphères.

Les **figures 15 b** et **e**, représentent les cycles de réponse des deux échantillons dans l'obscurité et sous irradiation UV-Vis. La reproductibilité justifie largement le comportement de charge et décharge photogénérées. Elle traduit aussi la capacité des oxydes à générer les porteurs de charges et leur rétention en surface. Cela peut être attribué à la présence d'un nombre plus élevé de sites vacants insaturés de  $W^{5+}$  qui sont capables de piéger les  $e^-$  sur la surface des nanoplaquettes et diminuer la recombinaison des paires  $h^+/e^-$  <sup>73, 74</sup>. Les sites  $W^{5+}$  résultent de l'interaction de la lumière UV-Vis avec la surface des nanoplaquettes de WO<sub>3</sub> <sup>73</sup>. L'évolution de la résistance au cours des 90 premières secondes, avant la saturation, montre la réversibilité des résistances. Durant cette courte période, les deux échantillons se comportent

de la même manière. La résistance diminue sous rayonnement UV-Vis, puis augmente à nouveau dès qu'on coupe la lumière. Les **figures 15 c et f**, montrent l'évolution de la résistance à différent temps d'exposition, jusqu'à 90 s. Les taux de charges photogénérés et les durées de recombinaison augmentent avec le temps d'exposition, à la limite du régime de saturation.

Dans un processus de dégradation photocatalytique, l'efficacité d'un photocatalyseur est basée sur sa capacité à utiliser les porteurs de charge photoinduits dans la création d'espèces oxydantes telles que les anions superoxydes et les radicaux hydroxyles. Des temps de résidence importants des porteurs de charges dans leur état d'excitation (en bande de conduction), favorisent leur participation aux réactions d'oxydo-réduction des colorants organiques.

Le comportement photocatalytique des deux structures de WO<sub>3</sub> est cohérent avec les résultats obtenus de photorésistance. Les nanoplaquettes ont une capacité très importante à retenir les charges excitées en surface et à les transférer aux molécules adsorbées. Ainsi les molécules d'oxygène et d'eau peuvent donner lieu à des radicaux oxydants responsables de la dégradation photocatalytique.

#### **4.4. Mécanisme possible de photodégradation**

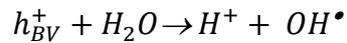
La diminution de la bande d'absorption principale de la rhodamine B accompagnée d'un décalage 554-531nm montre que la dégradation de Rh B se fait par le biais de deux processus en compétition: la N-dééthylation et la dégradation des chromophores<sup>75, 76</sup>. Le mécanisme de la dégradation de la rhodamine B pourrait être le suivant :

Sous irradiation UV-Vis, les électrons photogénérés se transfèrent à partir de la bande de valence vers la bande de conduction de WO<sub>3</sub>, tel que montré par les mesures de photosensibilité. La formation des paires électron-trou sous excitation lumineuse se produit selon la réaction suivante :

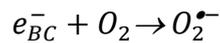


L'efficacité de cette étape dépend particulièrement des propriétés structurales et électroniques du semi-conducteur. En conséquence, les paires h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> photogénérées contribuent aux réactions d'oxydation et de réduction.

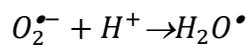
Le trou photoinduit se convertit rapidement en radical hydroxyle (**OH<sup>•</sup>**) lors de l'oxydation de l'eau adsorbée sur la surface de WO<sub>3</sub> selon la réaction :



L'électron réagit avec l'oxygène dissous pour former le radical peroxyde **O<sub>2</sub><sup>•-</sup>** selon la réaction :



Le radical peroxyde peut ainsi réagir avec les ions **H<sup>+</sup>** pour former les radicaux **H<sub>2</sub>O<sup>•</sup>** selon la réaction :



Les radicaux formés attaquent les groupes chromophores de la molécule organique et provoquent la dégradation de la structure de la rhodamine B en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. La rhodamine B peut aussi se dégrader directement par l'attaque des trous photogénérés. La dégradation du colorant se traduit par une diminution de l'intensité du pic principal caractéristique à 554 nm. La N-dééthylation peut se faire avant l'oxydation du colorant. D'après la littérature, le mécanisme de la dégradation de la rhodamine commence par le processus de N-dééthylation. Ce processus correspond à la séparation des groupes éthyloxy des cycles aromatiques produits par l'action des radicaux formés. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour déterminer quel radical est responsable du mécanisme de dégradation de la molécule de Rh B. Les espèces oxydantes peuvent être détectées grâce à des expériences de piégeage des radicaux et des trous réalisées en présence des différents piègeurs tels que : le méthanol et l'isopropanol connus pour piéger les radicaux hydroxyle<sup>77, 78</sup>, le 1,4-benzoquinone qui est responsable de la capture des radicaux superoxydes<sup>79</sup>, l'EDTA et l'oxalate d'ammonium qui sont utilisés pour piéger les trous photogénérés<sup>79-81</sup>.

La photodégradation de la RhB est obtenue quasiment en six heures en utilisant au départ une lampe UV-Vis de 80 W. Or, les mesures de photorésistance, réalisées avec une lampe de 300 W, montrent des taux élevés de porteurs de charges photogénérés pour les deux oxydes mais avec un temps de résidence des charges nettement plus important pour les plaquettes.

D'où la nécessité de refaire les expériences de photodégradation avec la lampe de forte puissance.

## 5. Conclusion

Des nanoplaquettes bien cristallisées de WO<sub>3</sub> ont été synthétisées avec succès en utilisant un simple processus sol-gel dépourvu de surfactant. Un deuxième échantillon de WO<sub>3</sub> ayant la morphologie pseudosphère a été préparé et utilisé comme standard pour comparer les propriétés structurales, optiques et catalytiques des deux morphologies de WO<sub>3</sub>. Les nanoplaquettes et les pseudosphères cristallisent selon la structure orthorhombique avec des paramètres de maille similaires à ceux d'une phase monoclinique. L'analyse microstructurale des plaquettes de WO<sub>3</sub> a révélé la présence d'une facette (020) d'orientation principale. Les observations MET en haute résolution montrent la présence de défauts linéaires parallèles au plan d'orientation (020). Les résultats de l'affinement Rietveld et les analyses MET en haute résolution ont révélé de fortes distorsions des octaèdres. La structure de bande présente des gaps différents, 2,65 eV pour l'échantillon PS, et 2,82 eV pour l'échantillon NP. La conductivité électrique sous irradiation UV a été analysée pour les deux formes PS et NP : il semblerait que, dans le cas des nanoplaquettes, les durées de vie des électrons photoinduits seraient plus longues que celles des nanosphères. Les performances de photodégradation des deux échantillons WO<sub>3</sub> ont été évaluées au travers de la photodégradation de la rhodamine B, où l'activité photocatalytique des nanoplaquettes est significativement plus élevée que celle de WO<sub>3</sub> pseudo-sphérique. Ce résultat est en accord avec les mesures de photorésistance, dans la mesure où les plaquettes présentent un temps de résidence plus élevé que celui des sphères. Cette performance est justifiée par la grande surface d'exposition de la facette (010) favorable à l'absorption de lumière UV-Vis.

## 6. Références Bibliographiques

1. D. Chen, L. Gao, A. Yasumori, K. Kuroda and Y. Sugahara, *Small*, 2008, **4**, 1813-1822.
2. D. Chen, H. Wang, R. Zhang, L. Gao, Y. Sugahara and A. Yasumori, *J. Ceram. Process. Res*, 2008, **9**, 596-600.
3. X. Shen, G. Wang and D. Wexler, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, **143**, 325-332.
4. X. Li, G. Zhang, F. Cheng, B. Guo and J. Chen, *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, **153**, H133-H137.
5. J. Su, X. Feng, J. D. Sloppy, L. Guo and C. A. Grimes, *Nano letters*, 2010, **11**, 203-208.
6. Y. Tu, Q. Li, D. Jiang, Q. Wang and T. Feng, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, **24**, 274-279.

7. X. Gao, X. Su, C. Yang, F. Xiao, J. Wang, X. Cao, S. Wang and L. Zhang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, **181**, 537-543.
8. R. Chatten, A. V. Chadwick, A. Rougier and P. J. Lindan, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 3146-3156.
9. S. R. Bathe and P. Patil, *Smart Materials and structures*, 2008, **18**, 025004.
10. J. Huang, L. Xiao and X. Yang, *Materials Research Bulletin*, 2013, **48**, 2782-2785.
11. D. B. Hernandez-Uresti, D. Sánchez-Martínez, A. Martínez-de la Cruz, S. Sepúlveda-Guzmán and L. M. Torres-Martínez, *Ceramics International*, 2014, **40**, 4767-4775.
12. M. Gondal, A. Hameed and Z. Yamani, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, **222**, 259-264.
13. H. Liu, S. Huang, L. Zhang, S. Liu, W. Xin and L. Xu, *Catalysis Communications*, 2009, **10**, 544-548.
14. J. Ou, M. Yaacob, J. Campbell, M. Breedon, K. Kalantar-Zadeh and W. Wlodarski, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **166**, 1-6.
15. A. Danine, L. Cojocar, C. Faure, C. Olivier, T. Toupance, G. Campet and A. Rougier, *Electrochimica Acta*, 2014, **129**, 113-119.
16. W. Zhao, Z. Wang, X. Shen, J. Li, C. Xu and Z. Gan, *international journal of hydrogen energy*, 2012, **37**, 908-915.
17. H. Zheng, Y. Tachibana and K. Kalantar-zadeh, *Langmuir*, 2010, **26**, 19148-19152.
18. M. Ahmadi, S. Sahoo, R. Younesi, A. P. Gaur, R. S. Katiyar and M. J. Guinel, *Journal of Materials Science*, 2014, **49**, 5899-5909.
19. C. Chacón, M. Rodríguez-Pérez, G. Oskam and G. Rodríguez-Gattorno, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, **26**, 5526-5531.
20. M. Szabó, P. Pusztai, A.-R. Leino, K. Kordás, Z. Kónya and Á. Kukovecz, *Journal of Molecular Structure*, 2013, **1044**, 99-103.
21. S. Gubbala, J. Thangala and M. Sunkara, *Solar energy materials and solar cells*, 2007, **91**, 813-820.
22. M. Deepa, A. Srivastava, S. Lauterbach, S. Shivaprasad and K. Sood, *Acta Materialia*, 2007, **55**, 6095-6107.
23. F. Zheng, M. Zhang and M. Guo, *Thin Solid Films*, 2013, **534**, 45-53.
24. Q.-H. Li, L.-M. Wang, D.-Q. Chu, X.-Z. Yang and Z.-Y. Zhang, *Ceramics International*, 2014, **40**, 4969-4973.
25. Z. Gu, T. Zhai, B. Gao, X. Sheng, Y. Wang, H. Fu, Y. Ma and J. Yao, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 23829-23836.
26. S.-Q. Guo, M.-M. Zhen, M.-Q. Sun, X. Zhang, Y.-P. Zhao and L. Liu, *RSC Advances*, 2015, **5**, 16376-16385.
27. A. Gurlo, *Nanoscale*, 2011, **3**, 154-165.
28. M. Gimeno-Fabra, P. Dunne, D. Grant, P. Gooden and E. Lester, *Chemical engineering journal*, 2013, **226**, 22-29.
29. M. R. Waller, T. K. Townsend, J. Zhao, E. M. Sabio, R. L. Chamousis, N. D. Browning and F. E. Osterloh, *Chemistry of Materials*, 2012, **24**, 698-704.
30. C. Gómez-Solís, D. Sánchez-Martínez, I. Juárez-Ramírez, A. Martínez-de la Cruz and L. M. Torres-Martínez, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013, **262**, 28-33.
31. M. David, M. Arab, F. Guinneton, E. Flahaut, B. Bakiz, P. Nowakowski and J. R. Gavarrí, *Chemical engineering journal*, 2011, **171**, 272-278.
32. E. Salje, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1977, **33**, 574-577.
33. B. O. Loopstra and P. Boldrini, *Acta Crystallographica*, 1966, **21**, 158-162.

34. T. Vogt, P. M. Woodward and B. A. Hunter, *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, **144**, 209-215.
35. J. Pfeifer, C. Guifang, P. Tekula-Buxbaum, B. Kiss, M. Farkas-Jahnke and K. Vadasdi, *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, **119**, 90-97.
36. I. Hargittai, M. Hargittai, V. Spiridonov and E. Erokhin, *Journal of Molecular Structure*, 1971, **8**, 31-41.
37. U. O. Krasovec, A. S. Vuk and B. Orel, *Electrochimica acta*, 2001, **46**, 1921-1929.
38. S. Vidya, S. Solomon and J. Thomas, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, **26**, 3243-3255.
39. D. Liu, W. Lei, J. Hao, D. Liu, B. Liu, X. Wang, X. Chen, Q. Cui, G. Zou and J. Liu, *Journal of applied physics*, 2009, **105**, 023513.
40. L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat and J.-C. Lassègues, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1995, **51**, 1323-1344.
41. H. Sinaim, D. J. Ham, J. S. Lee, A. Phuruangrat, S. Thongtem and T. Thongtem, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **516**, 172-178.
42. M. Boulova, N. Rosman, P. Bouvier and G. Lucazeau, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14**, 5849.
43. G. De Wijs and R. De Groot, *Electrochimica Acta*, 2001, **46**, 1989-1993.
44. A. Rougier, F. Portemer, A. Quede and M. El Marssi, *Applied Surface Science*, 1999, **153**, 1-9.
45. M. Regragui, M. Addou, A. Outzourhit, J. Bernede, E. El Idrissi, E. Benseddik and A. Kachouane, *Thin solid films*, 2000, **358**, 40-45.
46. M. Daniel, B. Desbat, J. Lassegues, B. Gerand and M. Figlarz, *Journal of solid state chemistry*, 1987, **67**, 235-247.
47. B. M. Weckhuysen, J.-M. Jehng and I. E. Wachs, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**, 7382-7387.
48. T. Kubo and Y. Nishikitani, *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, **145**, 1729-1734.
49. P. Tägtström and U. Jansson, *Thin Solid Films*, 1999, **352**, 107-113.
50. E. Salje, *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 1975, **31**, 360-363.
51. J. Ma, J. Zhang, S. Wang, T. Wang, J. Lian, X. Duan and W. Zheng, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 18157-18163.
52. B. Miao, W. Zeng, Y. Mu, W. Yu, S. Hussain, S. Xu, H. Zhang and T. Li, *Applied Surface Science*, 2015, **349**, 380-386.
53. H. Zhang, J. Yang, D. Li, W. Guo, Q. Qin, L. Zhu and W. Zheng, *Applied Surface Science*, 2014, **305**, 274-280.
54. D. Nagy, D. Nagy, I. M. Szilágyi and X. Fan, *RSC Advances*, 2016, **6**, 33743-33754.
55. K. Huang, Q. Zhang, F. Yang and D. He, *Nano Research*, 2010, **3**, 281-287.
56. J. Yu, L. Qi, B. Cheng and X. Zhao, *Journal of hazardous materials*, 2008, **160**, 621-628.
57. P. Kubelka, *Z tech Phys*, 1931, **12**, 593-603.
58. A. P. Alivisatos, *Science*, 1996, **271**, 933.
59. X. Yang, Z. Fu, G. Liu, C. Zhang, Y. Wei, Z. Wu and T. Sheng, *RSC Advances*, 2015, **5**, 70220-70228.
60. I. L. Rosa, A. P. A. Marques, M. T. Tanaka, D. M. Melo, E. R. Leite, E. Longo and J. A. Varela, *Journal of fluorescence*, 2008, **18**, 239-245.
61. R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, D. Martínez-García and A. Segura, *EPL (Europhysics Letters)*, 2008, **83**, 37002.

62. V. Longo, E. Orhan, L. Cavalcante, S. Porto, J. Espinosa, J. A. Varela and E. Longo, *Chemical physics*, 2007, **334**, 180-188.
63. T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka and N. Serpone, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 5845-5851.
64. K. V. Kumar, K. Porkodi and F. Rocha, *Catalysis Communications*, 2008, **9**, 82-84.
65. X. Han, X. Han, L. Li and C. Wang, *New Journal of Chemistry*, 2012, **36**, 2205-2208.
66. J. Yu and L. Qi, *Journal of hazardous materials*, 2009, **169**, 221-227.
67. X. Han, X. Han, L. Li and C. Wang, *New Journal of Chemistry*, 2012, **36**, 2205-2208.
68. X. Han, Q. Kuang, M. Jin, Z. Xie and L. Zheng, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 3152-3153.
69. X. Han, X. Han, L. Sun, S. Gao, L. Li, Q. Kuang, Z. Xie and C. Wang, *Chemical Communications*, 2015, **51**, 9612-9615.
70. Y. P. Xie, G. Liu, L. Yin and H.-M. Cheng, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 6746-6751.
71. Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei and J. Zhu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 10773-10777.
72. M. Farhadian, P. Sangpout and G. Hosseinzadeh, *Journal of Energy Chemistry*, 2015, **24**, 171-177.
73. M. Aslam, M. T. Qamar, M. T. Soomro, I. M. Ismail, Z. A. Rehan, M. W. Ashraf and A. Hameed, *RSC Advances*, 2016, **6**, 2436-2449.
74. A. Hameed, M. Aslam, I. M. Ismail, S. Chandrasekaran, M. Kadi and M. Gondal, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **160**, 227-239.
75. S. Horikoshi, A. Saitou, H. Hidaka and N. Serpone, *Environmental science & technology*, 2003, **37**, 5813-5822.
76. K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu and Y. Ju, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, **113**, 10024-10032.
77. Y. Ji, L. Zhou, C. Ferronato, X. Yang, A. Salvador, C. Zeng and J.-M. Chovelon, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013, **254**, 35-44.
78. L. Ismail, A. Rifai, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber and J.-M. Chovelon, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **185**, 88-99.
79. D. Jiang, L. Chen, J. Zhu, M. Chen, W. Shi and J. Xie, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 15726-15734.
80. J. Zhou, C. Deng, S. Si, Y. Shi and X. Zhao, *Electrochimica Acta*, 2011, **56**, 2062-2067.
81. D. Liu, Y. Lv, M. Zhang, Y. Liu, Y. Zhu, R. Zong and Y. Zhu, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 15377-15388.



## **Chapitre IV:**

# **Étude des microstructures scheelite de $\text{SrWO}_4$ avec des morphologies contrôlées 3D et leurs propriétés photocatalytiques**



## **1. Introduction**

Récemment, la synthèse des matériaux inorganiques micro/nanostructurés avec une morphologie et une taille spécifiques, une orientation a pris beaucoup d'intérêt, en raison de la forte dépendance de leurs propriétés physicochimiques vis-à-vis de leur forme, leur structuration et leur taille réduite<sup>1</sup>. En particulier, la synthèse contrôlée des structures inorganiques 3D a attiré l'attention non seulement pour leurs géométries spécifiques et leurs propriétés distinctes, mais aussi pour les applications potentielles fondamentales et technologiques<sup>2, 3</sup>. Plusieurs stratégies de synthèse telles que la méthode hydrothermale, la microémulsion, la méthode solvothermale, etc... ont été utilisées afin d'obtenir des matériaux inorganiques ayant des morphologies contrôlées, cristallisées et une structure organisée. Compte tenu des impératifs économiques et écologiques, il est toujours souhaitable de développer une méthode respectueuse de l'environnement pour synthétiser des micro/nanomatériaux inorganiques<sup>4</sup>. Parmi les méthodes de synthèse utilisées, la coprécipitation est une approche typique qui répond à ces besoins et permet l'élaboration des matériaux inorganiques à basse température avec des morphologies contrôlées.

Le tungstate de strontium SrWO<sub>4</sub> se présente comme un composé de choix, largement exploité dans divers domaines de la science et de la technologie tels que la catalyse<sup>5</sup>, la photocatalyse<sup>6</sup>, la luminescence<sup>2, 7</sup>, la dilatation thermique<sup>8</sup>, etc... À ce jour, diverses morphologies de SrWO<sub>4</sub> telles que les nanoparticules<sup>9</sup>, les octaèdres<sup>10</sup>, les microsphères<sup>2</sup>, les cacahuètes (altères)<sup>11</sup>...ont été obtenues par différentes voies de synthèse. Cependant, l'étude de l'influence de ces morphologies sur certaines applications et notamment sur la photodégradation de polluants, n'a pas encore été bien étudiée. Afin de mieux définir, dans le cas de micro-nano-structures de SrWO<sub>4</sub>, les relations entre morphologies et propriétés optiques et photocatalytiques, nous présentons dans ce chapitre la synthèse des structures 3D de SrWO<sub>4</sub>, en utilisant une méthode de coprécipitation à température ambiante. Le changement de morphologie de SrWO<sub>4</sub> et l'évolution du processus de croissance de deux morphologies de SrWO<sub>4</sub>, navettes et microsphères, sont étudiés en fonction de la concentration de précurseur utilisé et du pH du milieu aqueux durant le processus de précipitation. L'objectif est de montrer l'effet de la morphologie et de la température du traitement thermique sur la structure cristalline, les propriétés optiques et par la suite de comparer l'activité photocatalytique de ces deux morphologies en solutions aqueuses du bleu de méthylène (BM) et de la rhodamine B (RhB).

## 2. Synthèse des micro/nanostructures de SrWO<sub>4</sub>

Les deux structures 3D de tungstate de strontium sont synthétisées par la méthode de coprécipitation à température ambiante, en utilisant des précurseurs de tungstate de sodium dihydraté (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, >99%) et de nitrate de strontium (Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, >99%) fournis par Sigma Aldrich™. Le protocole de synthèse est le suivant :

- Deux solutions aqueuses de même concentration en Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O et Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,01M dans le cas des navettes et 0,2M dans le cas des microsphères) sont préparées séparément et agitées jusqu'à ce qu'elles deviennent transparentes.
- Ensuite, la solution aqueuse de nitrate de strontium est ajoutée goutte à goutte sans agitation à la solution de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. Le pH de la solution obtenue est contrôlé entre 11,8 et 12,7 en ajoutant quelques gouttes de NaOH dilué, de concentration 1M. Un précipité blanc apparaît révélant ainsi la formation des cristaux de SrWO<sub>4</sub>. La solution blanche obtenue est maintenue à la température ambiante pendant 1 à 2 h sans agitation.
- Le précipité blanc est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau distillée et l'acétone, ensuite séché dans une étuve à 70°C pendant 5h.

Les conditions expérimentales détaillées de la synthèse des microstructures SrWO<sub>4</sub> sont données dans le **tableau 1**.

**Tableau. 1:** Paramètres de synthèse des deux microstructures de SrWO<sub>4</sub>

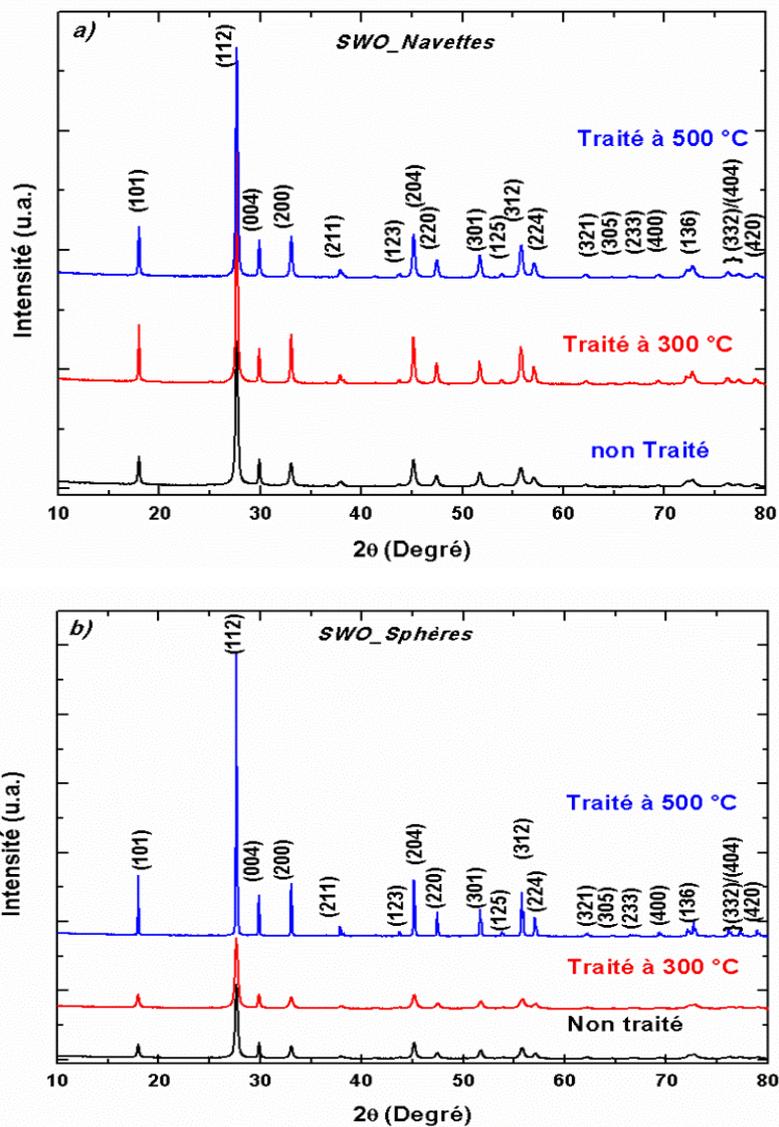
	C <sub>a</sub> (mol/L)	pH de la solution	Temps de maturation (h)	Morphologies
SrWO <sub>4</sub>	0,01	11,8	1	MicroNavettes SWO-N
	0,2	12,7	2	MicroSphères SWO-S

*C<sub>a</sub> est la concentration initiale des ions de Sr<sup>2+</sup> et WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans la solution aqueuse*

## 3. Caractérisation des microcristaux de SrWO<sub>4</sub>

### 3.1. Identification de phase par diffraction des rayons X et par affinement Rietveld

La **figure 1** montre les diagrammes de diffraction des rayons X des deux microstructures 3D de SrWO<sub>4</sub> traitées et non traitées thermiquement, obtenues en changeant la concentration des précurseurs utilisés, le pH et le temps d'évolution de la solution blanche obtenue lors de la préparation.



**Figure. 1** : Digrammes de diffraction des rayons X des deux variétés morphologiques de SrWO<sub>4</sub> non traitées, puis calcinées à 300°C et 500°C: **a)** Micronavettes et **b)** Microsphères.

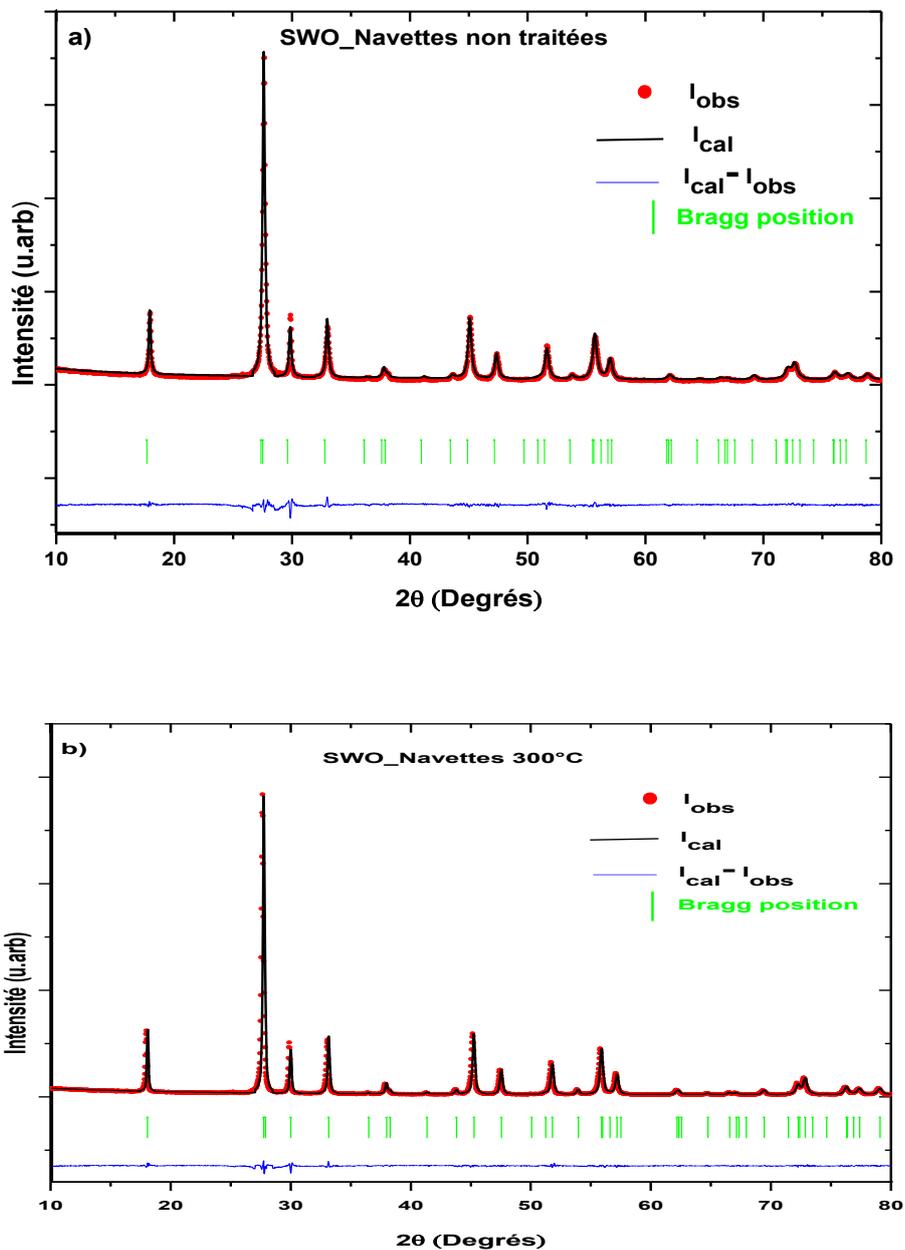
Tous les pics de diffraction ont été parfaitement indexés selon la structure scheelite quadratique (type CaWO<sub>4</sub>) de groupe d'espace I4<sub>1</sub>/a, conformément à la fiche standard de SrWO<sub>4</sub> (fiche ICSD n° 023701). Aucun pic supplémentaire n'a été détecté, ce qui indique l'absence de phases secondaires observables.

On remarque également que la largeur des pics de diffraction des deux variétés diminue en fonction de la température de traitement thermique, ce qui traduit l'augmentation de la taille des cristallites et l'absence de distorsions structurales dues aux défauts. On remarque également que les intensités relatives augmentent lorsque la température augmente, traduisant ainsi une amélioration de la cristallisation, avec toutefois apparition d'orientations

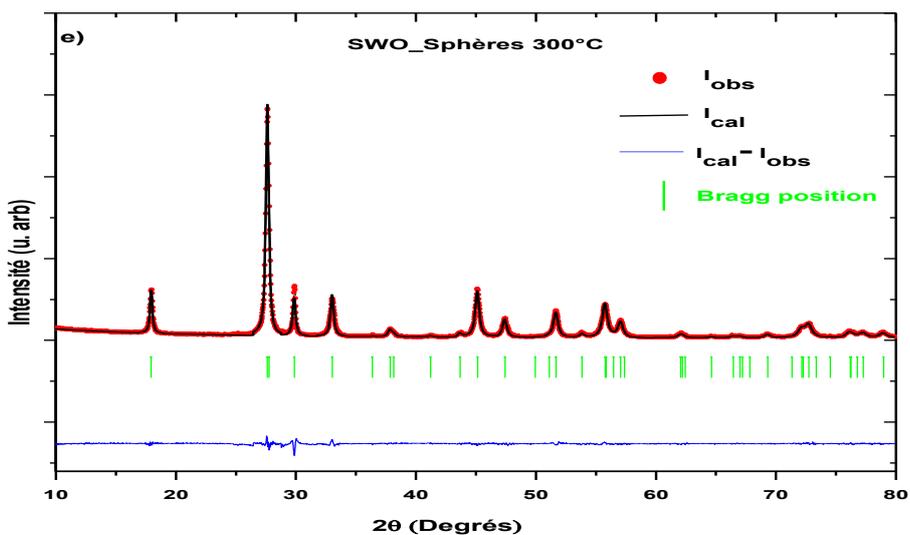
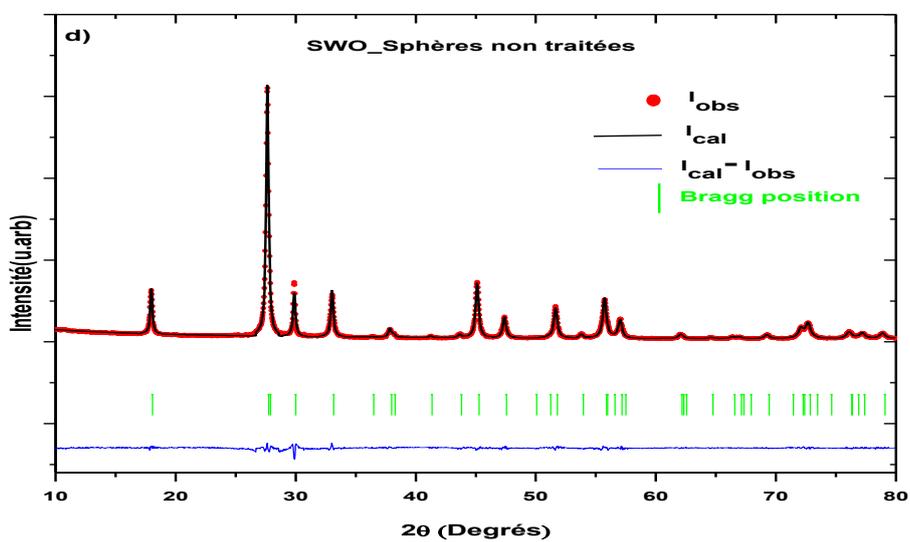
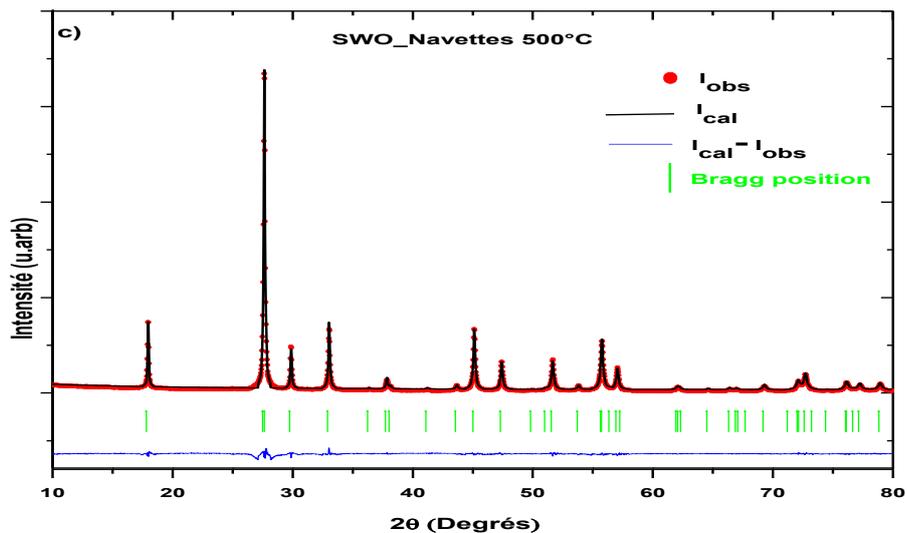
préférentielles, de type (112). Ces résultats montrent que la méthode de coprécipitation permet d'obtenir à basse température des poudres SrWO<sub>4</sub> bien cristallisées.

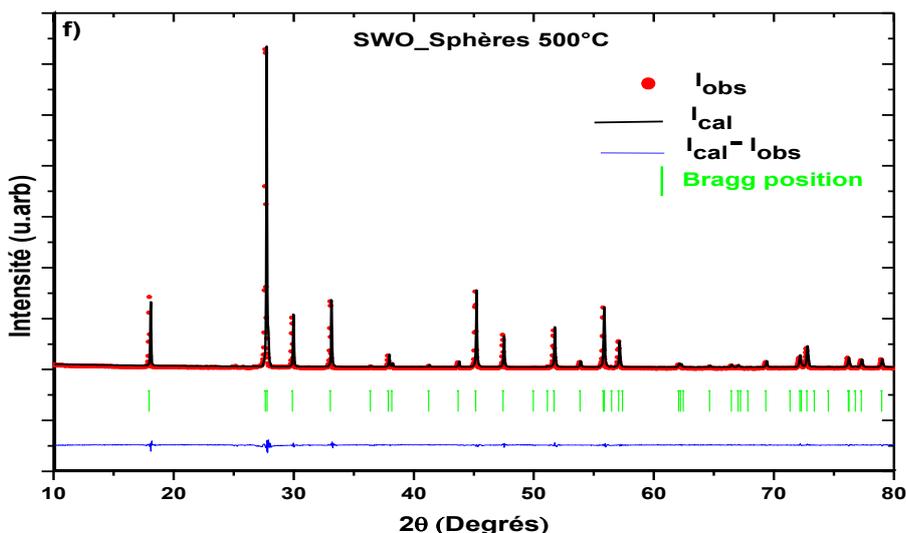
L'affinement Rietveld a été réalisé en utilisant l'indexation de la fiche CIF ICSD n° 23701 de la phase SrWO<sub>4</sub>. Les affinements ont été initiés sachant que les coordonnées des atomes lourds étaient fixées du fait de leurs positions de Wyckoff particulières, en jouant sur les paramètres de profils, sur les facteurs globaux Debye-Waller et en relâchant les coordonnées des atomes d'oxygène progressivement, pour une meilleure adaptation des profils calculés aux profils observés.

Les diagrammes calculés et observés sont indiqués sur la **figure 2**.



Étude des microstructures scheelite de  $\text{SrWO}_4$  avec des morphologies contrôlées 3D et leurs propriétés photocatalytiques.





**Figure. 2** : Profils de diffractions observés et calculés des deux structures de SrWO<sub>4</sub> non calcinées et calcinées à 300°C et 500°C: **a)** SWO\_N non traitées ; **b)** SWO\_N 300 ; **c)** SWO\_N 500 ; **d)** SWO\_S non traitées ; **e)** SWO\_S 300 et **f)** SWO\_S 500.

Les résultats de l'affinement montrent un bon accord entre profils observés et calculés (**fig. 2a-f**). L'ensemble des facteurs de fiabilité obtenus ( $R_{wp}$ ,  $R_b$ ,  $R_{exp}$  et  $\chi^2$ ), des paramètres de maille et des coordonnées atomiques est résumé dans le **tableau 2**. Les paramètres d'ajustement ( $R_{wp}$ ,  $R_b$ ,  $R_{exp}$  et  $\chi^2$ ) sont acceptables, inférieurs à 10% dans leur ensemble, indiquant la bonne qualité de l'affinement. Les paramètres de maille affinés varient légèrement en fonction de la température avec une diminution du volume. Les faibles variations des paramètres de maille indiquent la présence de petites distorsions dans le réseau cristallin de SrWO<sub>4</sub><sup>12</sup>.

À partir du **tableau 2**, on peut remarquer aussi une variation dans les positions des atomes d'oxygène. Les variations des positions atomiques des oxygènes peuvent conduire à des variations de distances Sr-O et/ou W-O et, par conséquent, correspondre à plusieurs types de distorsions au niveau des polyèdres [SrO<sub>8</sub>] et /ou des tétraèdres [WO<sub>4</sub>] dans le réseau cristallin<sup>13</sup>.

*Étude des microstructures scheelite de SrWO<sub>4</sub> avec des morphologies contrôlées 3D et leurs propriétés photocatalytiques.*

**Tableau.2 :** Les paramètres structuraux affinés et les coordonnées atomiques des microstructures de SrWO<sub>4</sub> traitées et non traitées thermiquement.

Morphologie	Navettes			Sphères		
	non traitées	300°C	500°C	non traitées	300°C	500°C
Paramètres structuraux						
a (Å)	5,423 0(5)	5,418 7(7)	5,417 (3)	5,423 5(2)	5,420 7(7)	5,419 0(1)
b (Å)	5,423 0(5)	5,418 7(7)	5,417 (3)	5,423 5(2)	5,420 7(7)	5,419 0(1)
c (Å)	11,956 3(1)	11,956 1(9)	11,951 (9)	11,961 7(2)	11,964 8(4)	11,954 7(1)
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	351,622	351,058	350,754	351,845	351,572	351,057
Facteur de Debye Waller <b>B<sub>DW</sub></b>	0,120 3	0,138 7	0,340 1	0,132 2	0,243 2	0,299 8
W <sup>*</sup> (x, y, z)	Wyckoff X			Y		
Sr <sup>*</sup> (x, y, z)	Z					
	4b	0,0000	0,250 0	0,625 0		
	4a	0,0000	0,250 0	0,125 0		
O (x, y, z)	x : 0,145 7(3) y : 0,008 8(5) z : 0,202 0(0)	x : 0,141 4(8) y : 0,013 4(3) z : 0,205 9(0)	x : 0,1442(6) y : 0,0025(2) z : 0,205 7(6)	x : 0,142 6(2) y : 0,010 4(9) z : 0,202 8(2)	x : 0,144 3(9) y : 0,004 8(2) z : 0,203 5(1)	x : 0,141 7(1) y : 0,013 7(8) z : 0,204 6(4)
Facteurs de fiabilité	R <sub>p</sub> = 5,3901 %; R <sub>wp</sub> = 8,0532 % ; R <sub>exp</sub> = 5,6578 % <b>χ<sup>2</sup> = 2,026</b>	R <sub>p</sub> = 4,7365 %; R <sub>wp</sub> = 6,917 3%; R <sub>exp</sub> =5,527 9 % <b>χ<sup>2</sup> = 1,565</b>	R <sub>p</sub> = 6,3226 %; R <sub>wp</sub> =9,5068% R <sub>exp</sub> = 5,4486% <b>χ<sup>2</sup> = 3,044</b>	R <sub>p</sub> = 5,155 6 % R <sub>wp</sub> = 7,4660% R <sub>exp</sub> = 5,9416% <b>χ<sup>2</sup> = 1,5789</b>	R <sub>p</sub> = 4,807 4 % R <sub>wp</sub> =6,787 6 % R <sub>exp</sub> =5,963 6 % <b>χ<sup>2</sup> = 1,295</b>	R <sub>p</sub> = 6,130 2 % R <sub>wp</sub> = 8,291 % R <sub>exp</sub> =5,150 % <b>χ<sup>2</sup> = 2,5916</b>

Les configurations géométriques, distances et angles des différents systèmes sont obtenus en introduisant les valeurs affinées des paramètres structuraux et des positions atomiques de Sr, W et O dans le logiciel Carine<sup>©</sup>. Les distances et les angles calculés sont résumés dans le **tableau 3**.

Comme le montre le **tableau 3**, les tétraèdres [WO<sub>4</sub>] et les polyèdres [SrO<sub>8</sub>] possèdent des longueurs de liaison (W-O et Sr-O) et des angles (O-W-O et O-Sr-O) différents. Dans le cas du tétraèdre WO<sub>4</sub>, les distances W-O restent quasiment identiques autour de 1,76 Å, par contre les angles O – W – O évoluent pour les différentes structures, avec une variation de 1° à 3° en fonction de la température. Pour les polyèdres SrO<sub>8</sub>, les distances Sr – O, changent de 2,550 Å (2,551Å) à 2,620 Å (2,622 Å), alors que les angles O–Sr–O n'évoluent que très peu. Ces résultats confirment l'existence de distorsions au niveau des polyèdres [SrO<sub>8</sub>] et des tétraèdres [WO<sub>4</sub>].

**Tableau. 3 :** Les distances et les angles sélectionnés des différents échantillons de SrWO<sub>4</sub>.

Polyèdres XO <sub>n</sub>		Navettes			Sphères			CN*
		Non traitées	300°C	500°C	Non traitées	300°C	500°C	
		WO <sub>4</sub>						
Liaison (Å) Erreur: 0.01(Å)	W-O	1,784	1,779	1,828	1,775	1,771	1,805	4
Angle (°)	O <sub>1</sub> -W-O <sub>1</sub>	105,5	106,2	107,2	106	105,7	106,8	4
	O <sub>1</sub> -W-O <sub>2</sub>	117,8	115,2	115,5	116	115,7	114,9	2
		MO <sub>8</sub> (M : Sr)						
Liaison (Å) Erreur: 0.01(Å)	Sr-O <sub>1</sub>	2,551	2,554	2,590	2,550	2,573	2,593	4
	Sr-O <sub>2</sub>	2,622	2,597	2,565	2,615	2,606	2,593	4
Angle (°)	O <sub>1</sub> - Sr -O <sub>1</sub>	97,2	98,2	98,0	97,5	97,8	97,8	4
		138,5	135,6	136,2	137,6	136,8	136,9	2
		75,8	76,0	77,9	76,6	75,5	77,1	2
	O <sub>2</sub> - Sr -O <sub>2</sub>	128,5	128,5	127,5	128,4	128,7	127,7	4
		69,4	69,3	68,2	69	69,4	68,3	4
	O <sub>1</sub> - Sr -O <sub>2</sub>	73,5	74,5	73,5	73,5	74	73,4	4
		77,5	76,0	77,9	77,8	76,7	78,1	4
		148,6	149,8	149,9	148,7	148,9	149,4	4
	Sr -O-W	123,4	121,0	121,0	122,9	128,7	121,7	
		131,8	132,7	133,9	132,8	132,6	134,1	
Liaison O-O, Tetraèdres (tet) polyèdres (pol)	O-O	2,839	2,864	2,909	2,835	2,877	2,845	
		2,944	2,907	2,920	2,937	2,929	2,920	
		3,072	3,010	3,097	3,103	3,097	3,019	
		3,222	3,240	3,152	3,221	3,174	3,246	

CN\* : Multiplicité

### 3.2. Spectroscopie Raman

L'ordre structural à courte distance pour les deux micro/nanostructures de SrWO<sub>4</sub> non traitées et traitées thermiquement à 300°C et 500°C a été déterminé par spectroscopie Raman.

Le tungstate de strontium de structure quadratique de type scheelite, est centrosymétrique (à basse température) avec quatre motifs par maille tels que les atomes Sr et W occupent des

sites S4 et les atomes d'oxygène occupent les sites C1<sup>14, 15</sup>. Les calculs par la théorie de groupe indiquent l'existence de 26 modes de vibration différents, représentés par l'équation :

$$\Gamma = [3A_g + 5B_g + 5E_g] + (5A_u + 3B_u + 5E_u)$$

Les modes de vibrations  $A_g$ ,  $B_g$ ,  $E_g$  sont actifs en Raman, où  $A$  et  $B$  sont des modes non-dégénérés et  $E$  un mode doublement dégénéré, alors que les modes impairs  $A_u$  et  $E_u$  sont actifs uniquement en infrarouge et les cinq autres modes de vibration  $A_u$ ,  $E_u$  et  $B_u$  sont inactifs<sup>16</sup>.  $A_u$  et  $E_u$  correspondent aux modes acoustiques de fréquence zéro et les modes  $3B_u$  sont des modes silencieux interdits<sup>17</sup>. Nous rappelons que les sous-indices [ $g$ ] et ( $u$ ) signifient, respectivement, pair et impair et indiquent la parité sous inversion des cristaux centrosymétriques. Les termes  $A_g$ ,  $B_g$ , et  $E_g$  proviennent du même mouvement des micro/nanostructures de SrWO<sub>4</sub><sup>18</sup>. Par conséquence, nous identifions treize modes de vibration actifs en Raman pour les microcristaux scheelite de SrWO<sub>4</sub>, selon la représentation suivante<sup>19-21</sup> :

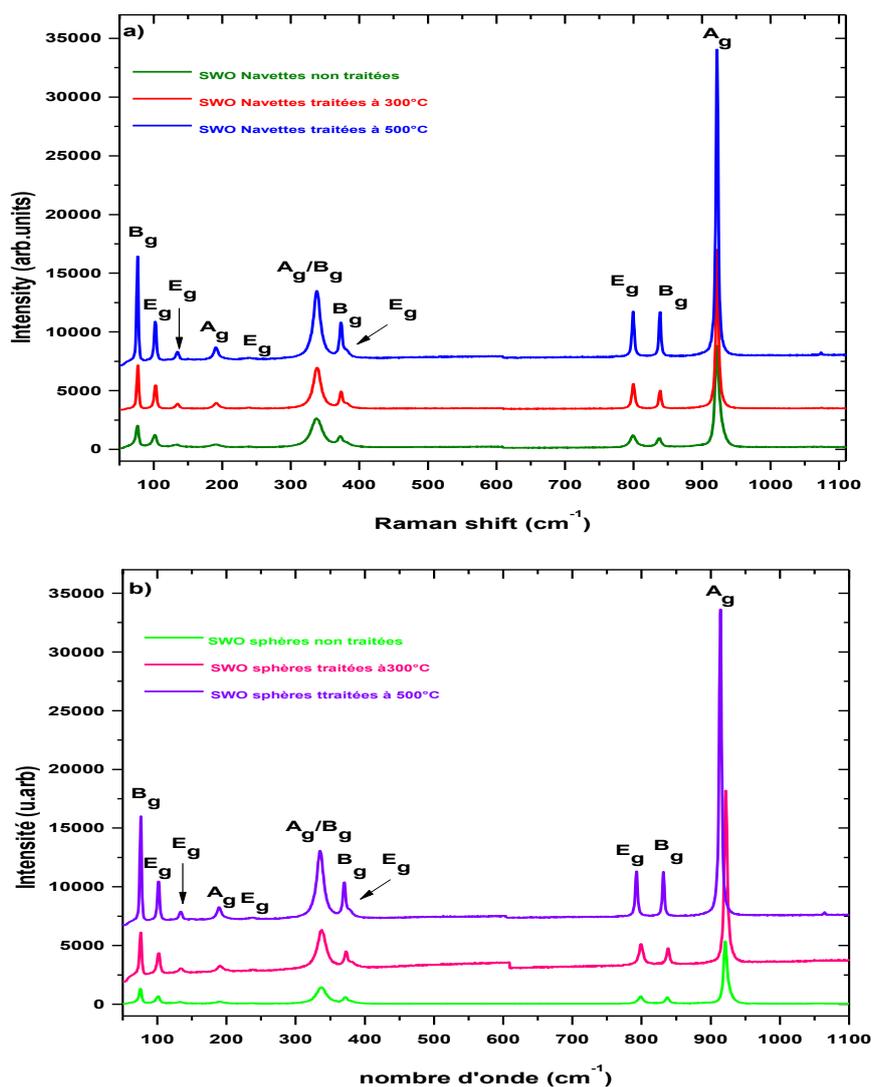
$$\Gamma_{Raman} = 3A_g + 5B_g + 5E_g$$

Le couplage faible entre les tétraèdres WO<sub>4</sub> et les cations Sr<sup>2+</sup> conduit à deux types des modes de vibrations Raman : les modes externes et les modes internes de vibration. Les modes de vibration internes sont propres au groupe tétraédrique [WO<sub>4</sub>], ils correspondent aux vibrations de W-O à l'intérieur de ce tétraèdre lorsque le centre de masse est immobile. La liaison W-O dans le tétraèdre [WO<sub>4</sub>] est une liaison covalente forte propre aux tungstates. Les modes de vibration externes sont associés aux phonons : ils correspondent aux mouvements de Sr<sup>2+</sup> par rapport aux unités rigides [WO<sub>4</sub>] (mode translationnel). Les modes de translation sont les plus bas en fréquence tandis que les modes internes correspondent aux fréquences les plus élevées. Les tétraèdres [WO<sub>4</sub>] isolés ont une symétrie ponctuelle cubique ( $T_d$ ). Leurs vibrations sont composées de quatre modes internes :  $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_2(E_1)$ ,  $\nu_3(F_2)$ ,  $\nu_4(F_2)$ , d'un mode de rotation libre ( $\nu_{fr.}(F_1)$ ), et d'un mode de translation ( $F_2$ ). Les vibrations  $\nu_1(A_1)$  sont des modes d'élongation symétriques,  $\nu_3(F_2)$  sont des modes d'élongation antisymétriques,  $\nu_2(E_1)$  et  $\nu_4(F_2)$  sont des modes de déformation<sup>21</sup>. Lorsque les atomes de tungstène du tétraèdre [WO<sub>4</sub>] occupent les positions Wyckoff 4a dans la maille cristalline de SrWO<sub>4</sub>, les tétraèdres ont une symétrie ponctuelle ( $S_4$ ) inférieure à la symétrie cubique ( $T_d$ ), ce qui entraîne la dissociation de toutes les vibrations dégénérées en raison du champ cristallin (CF). Compte tenu de l'effet Davydov Fendage (DS), les modes de vibration changent aussi en présence des deux groupements moléculaires [WO<sub>4</sub>] et [SrO<sub>8</sub>] dans la maille primitive<sup>22, 23</sup>. Les modes de vibration  $\nu_1 A_g$  se divisent en modes  $A_g$ <sup>24</sup> et les modes de vibrations doublement dégénérés

$\nu_2(E_1)$  et triplement dégénérés se divisent dans la bande non dégénérée et donnent lieu à 26 modes de vibration dont treize sont actifs dans le Raman <sup>25</sup>.

$$\Gamma_{Raman} = \nu_1(A_g) + \nu_2(A_g) + \nu_2(B_g) + \nu_3(B_g) + \nu_3(E_g) + \nu_4(B_g) + \nu_4(E_g) + R(A_g) + R(E_g) + 2T(B_g) + 2T(E_g)$$

La **figure 3** montre les spectres de vibration dans la gamme de fréquence 50 cm<sup>-1</sup> à 1 100 cm<sup>-1</sup> des différentes microstructures de SrWO<sub>4</sub> (navettes et sphères), traitées et non traitées thermiquement.



**Figure 3:** Spectres Raman des deux microstructures synthétisées de SrWO<sub>4</sub> non calcinées et calcinées à 300°C et 500°C : a) Navettes et b) Sphères.

Les 12 modes de vibration actifs, caractéristiques de la phase scheelite, y sont observés pour tous les échantillons de SrWO<sub>4</sub>. Les spectres Raman illustrés dans la **figure 3** sont constitués de bandes de vibration intenses, et bien définies indiquant une forte interaction entre les

liaisons O-Sr-O et O-W-O dans la structure cristalline <sup>14</sup>. Cette caractéristique est normalement observée dans les matériaux ayant un ordre structural local et elle est vérifiée dans toutes les microstructures de SrWO<sub>4</sub> comme le montrent les spectres Raman dans la **figure 3**. L'analyse des nombres d'onde des modes Raman actifs, observés dans nos échantillons, indique un bon accord avec ceux rapportés antérieurement dans la littérature <sup>21, 25</sup>. Il faut noter que les modes obtenus à faible nombre d'onde, sont bien identifiés et plus intenses que d'habitude, *i.e.* par rapport au même type d'échantillons fabriqués à haute température. L'identification des modes Raman se fait de la manière suivante :

- Le premier mode Raman actif **Bg** situé à 74 cm<sup>-1</sup> est lié aux vibrations de flexion symétriques des liaisons (O-Sr-O) dans le polyèdre [SrO<sub>8</sub>].
- La deuxième bande de vibration active en Raman (101 cm<sup>-1</sup>) correspond aux oscillations libres de l'axe *x, y* des groupes [SrO<sub>8</sub>].
- Le troisième mode de vibration **Eg** d'intensité faible localisé à 133 cm<sup>-1</sup> est associé aux vibrations d'élongation symétrique O ← Sr → O dans le polyèdre [SrO<sub>8</sub>].
- Le quatrième mode **Ag** situé à 192 cm<sup>-1</sup> et le cinquième mode **Eg** (240 cm<sup>-1</sup>) présentant une bande large d'intensité faible, sont identifiés classiquement comme des rotations libres du groupe tétraédrique [WO<sub>4</sub>].
- Le sixième mode **Bg** (220 cm<sup>-1</sup>) lié à la translation des groupes [SrO<sub>8</sub>] n'est pas détecté dans nos échantillons.
- Les septième et huitième modes de vibration se chevauchent à 337 cm<sup>-1</sup> : ils sont associés aux vibrations de déformation asymétriques des liaisons (← O ← W/Sr ↓ O ↓) dans le groupe moléculaire [WO<sub>4</sub>]. Les bandes de vibration situées respectivement à 370 cm<sup>-1</sup> et 382 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux déformations symétriques des tétraèdres [WO<sub>4</sub>].
- Les onzième et douzième modes de vibration (797 cm<sup>-1</sup> et 835 cm<sup>-1</sup>) correspondent aux vibrations d'élongation asymétriques des liaisons (← O - W - O → / ← O - W →) dans le groupe moléculaire [WO<sub>4</sub>].
- La dernière bande de vibration située à 921 cm<sup>-1</sup> et caractérisée par sa forte intensité est liée aux vibrations d'élongation symétriques des liaisons (← O ← W → O →) dans le tétraèdre [WO<sub>4</sub>]. L'analyse des spectres montre une évolution des hauteurs et des largeurs à mi-hauteur des bandes Raman en fonction de la température de traitement thermique, les intensités Raman restant toutefois quasi invariantes. Toutefois, les largeurs à mi-hauteur diminuent en fonction de la température de traitement

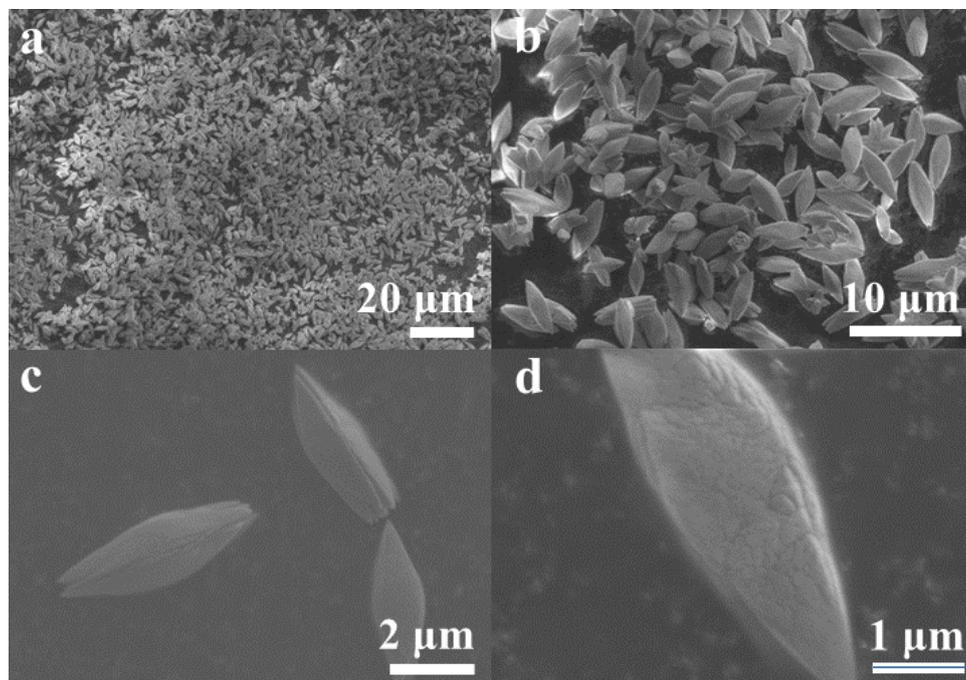
thermique, ce qui est dû principalement à une amélioration du degré de cristallisation<sup>26</sup>. Il faut également noter un faible décalage des nombres d'onde par rapport aux positions relatives des pics typiques de SrWO<sub>4</sub>, rapportées dans la littérature<sup>10</sup>. Ce décalage peut être induit par différents facteurs, tels que : les conditions de synthèse, la taille des cristallites, les défauts, les forces d'interaction entre les groupements [WO<sub>4</sub>]-[SrO<sub>8</sub>]-[WO<sub>4</sub>] et aussi l'ordre et le désordre local dans la structure cristalline de SrWO<sub>4</sub><sup>6,21</sup>.

### 3.2. Observation des morphologies (Microscopie électronique à balayage MEB)

#### 3.2.1. Effet de la concentration des précurseurs sur la formation des microstructures SrWO<sub>4</sub>

Nous avons constaté que la concentration des précurseurs joue un rôle important dans le contrôle de la morphologie finale des microstructures SrWO<sub>4</sub>.

La morphologie et la taille des deux microstructures de SrWO<sub>4</sub> obtenues par coprécipitation à température ambiante, ont été analysées par microscopie électronique à balayage comme le montrent les **figures 4, 5 et 6**.



**Figure. 4:** Images MEB des micronavettes de SrWO<sub>4</sub> synthétisées par coprécipitation à température ambiante, [Sr<sup>2+</sup>] = [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0,01M, pH= 11,8 et t= 1h.

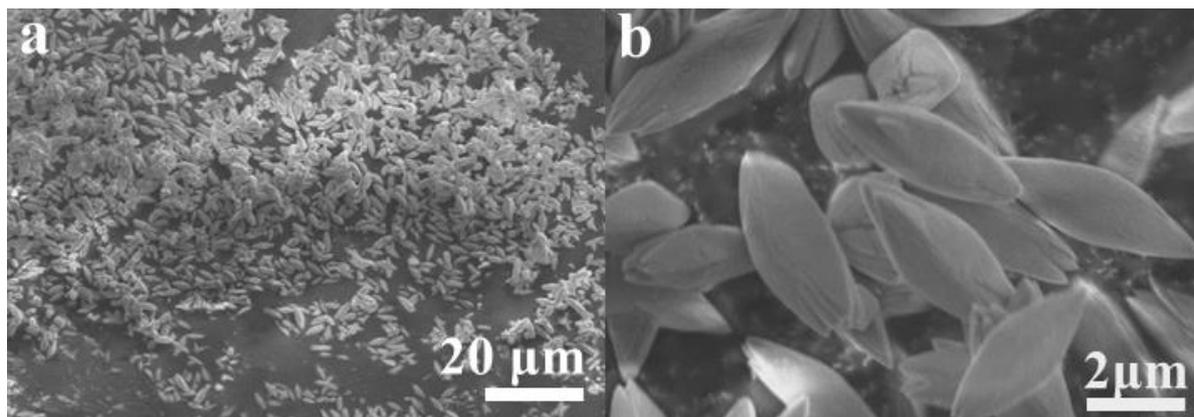
La **figure 4** illustre les images MEB typiques de l'échantillon de SrWO<sub>4</sub> synthétisé dans une solution aqueuse de pH = 11,8. La concentration des précurseurs de départ est la même ( $[Sr^{2+}] = [WO_4^{2-}] = 0,01\text{ M}$ ) avec un temps de maturation d'une heure.

La **figure 4 (a, b)** montre une poudre homogène, principalement constituée d'un pourcentage élevé de micronavettes 3D denses, ayant une taille et une forme *quasi* uniformes. Ces navettes ont une taille moyenne de 1,5  $\mu\text{m}$  de diamètre et une longueur de 5  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, on remarque la présence d'une deuxième morphologie en « étoile », qui est obtenue lors d'une croissance croisée de deux ou plusieurs navettes (**fig. 4b**). Cette forme, de taille moyenne de 5  $\mu\text{m}$ , n'apparaît qu'avec un taux largement inférieur à 5 %.

L'analyse détaillée de la surface des navettes révèle la présence de porosité et de rugosité. Cet état de surface résulte de l'auto-assemblage des nanocristaux partiellement orientés les uns par rapport aux autres (**fig. 4d, 4e**).

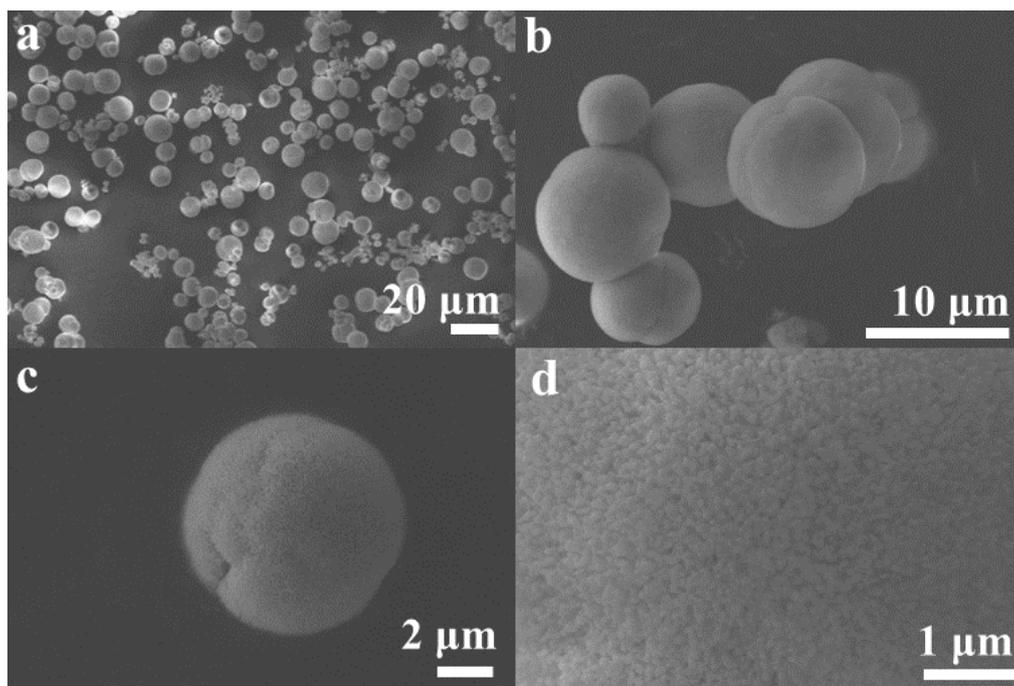
D'après la littérature, l'élaboration de SrWO<sub>4</sub> est favorisée dans un milieu basique, *i.e.* W<sup>6+</sup> a tendance à adopter une géométrie tétraédrique comme un anion [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] à un pH élevé, ce qui permet la formation des produits de SrWO<sub>4</sub> avec l'augmentation du pH de la solution <sup>27, 28</sup>. Pour étudier l'influence du pH de la solution sur la morphologie « navette » de SrWO<sub>4</sub>, nous avons également effectué une série d'expériences de synthèse en fonction du pH, allant de 11 à 13, tout en gardant fixe la concentration des précurseurs. Les résultats obtenus dans cette gamme de pH montrent des morphologies toujours identiques à celles des navettes, avec la même distribution de tailles, indiquant que la variation du pH de 11 à 13 n'a pas une influence sur la morphologie finale de SrWO<sub>4</sub>. La **figure 5** montre un exemple de navettes obtenues dans une solution aqueuse à un pH=12,8 ( $[Sr^{2+}] = [WO_4^{2-}] = 0,01\text{M}$ ).

Le temps de maturation, aussi, n'a pas eu d'influence sur l'évolution des navettes de SrWO<sub>4</sub>. Les formes et les tailles des navettes de SrWO<sub>4</sub> restent constantes après deux heures de maturation dans une solution aqueuse de pH= 11,8 ( $[Sr^{2+}] = [WO_4^{2-}] = 0,01\text{M}$ ).



**Figure. 5:** Images MEB des micronavettes de SrWO<sub>4</sub> obtenues par un processus de coprécipitation à température ambiante à pH= 12,8, [Sr<sup>2+</sup>] = [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0,01M, t= 1h.

L'influence de la concentration des précurseurs sur la morphologie du produit final a été étudiée en augmentant les concentrations de Sr<sup>2+</sup> et WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à 0,2 M ([Sr<sup>2+</sup>] = [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0,2 M). Le pH de la solution aqueuse est fixé à 12,7 et le temps de maturation est de 2 h. À partir des images MEB de SrWO<sub>4</sub>, illustrées dans la **figure 6a**, on observe que les microcristaux sont constitués d'une large gamme de microsphères quasi-uniformes ayant une dispersion relative de tailles. Au sein du même échantillon, il apparaît une deuxième structure de morphologie « haltère », ce qui résulte d'une étape intermédiaire de croissance des microsphères. Ces microsphères présentent une distribution de tailles inhomogène, variant entre 6 µm et 10 µm comme le montre la **figure 6 (a et b)**. À partir de la **figure 6b** et de l'image d'une sphère individuelle représentée dans la **figure 6c**, on peut remarquer que la plupart des sphères présente une fissure circulaire au milieu, ce qui confirme une croissance à partir d'haltères initialement présents dans l'échantillon. L'image MEB à fort agrandissement (**fig. 6d**) montre que la surface de la microsphère est poreuse et composée de nanocristallites auto-assemblés sous forme sphérique. Les mêmes résultats ont été obtenus en augmentant le temps de maturation de la réaction de coprécipitation jusqu'à 24 h.

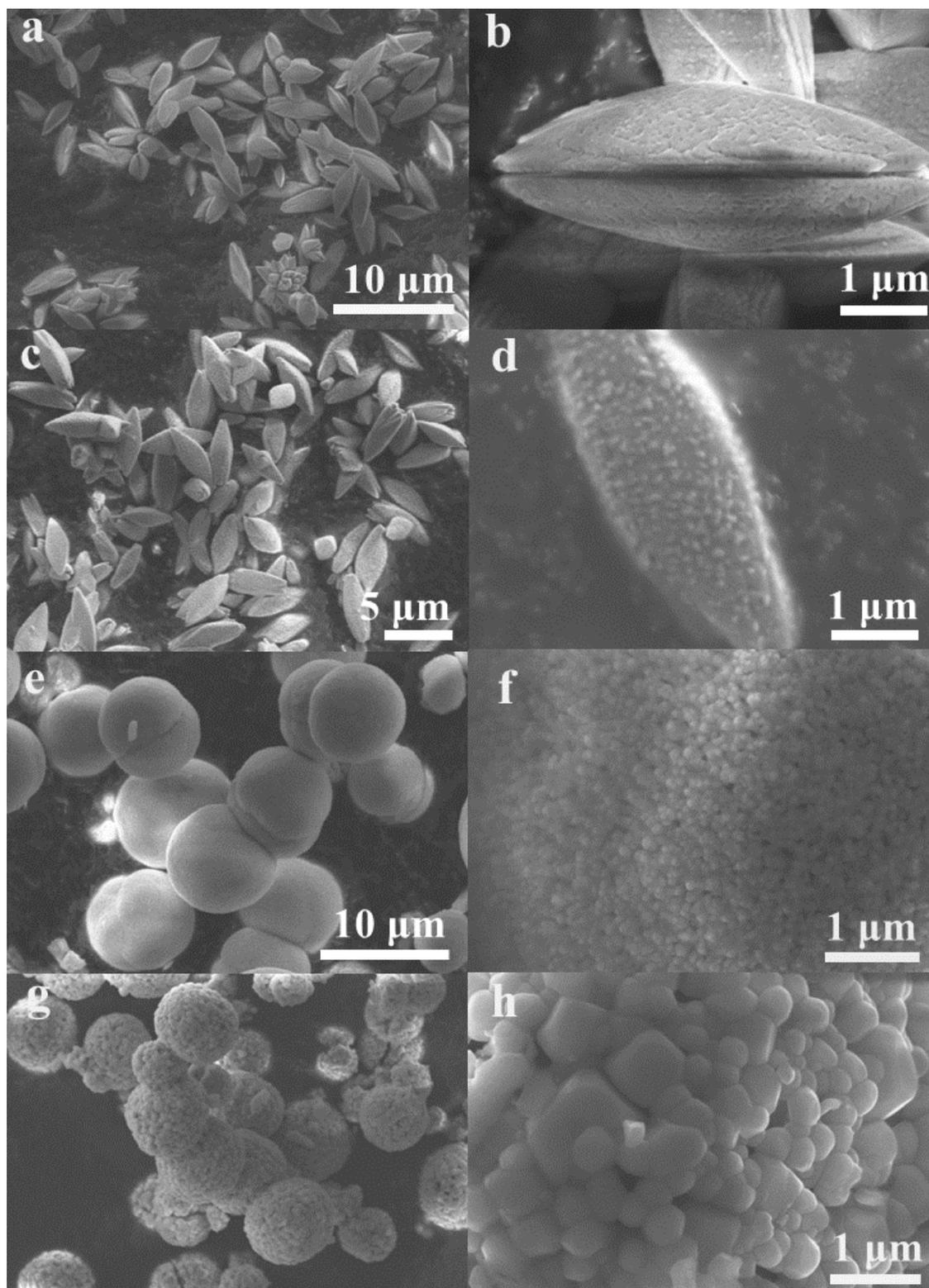


**Figure. 6:** Images MEB des microsphères de SrWO<sub>4</sub> obtenues par un processus de coprécipitation à température ambiante à pH=12,7 durant 2 h de maturation, [Sr<sup>2+</sup>] = [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0,2M.

### 3.2.2. Stabilité thermique des micro/nanostructures

Les deux microstructures de SrWO<sub>4</sub> ont été obtenues directement après la réaction de coprécipitation à température ambiante. La **figure 7** affiche une série d'images MEB des micronavettes et des microsphères de SrWO<sub>4</sub> après calcination à 300°C et à 500°C pendant 4 h.

Dans le cas des navettes SWO<sub>N</sub>, la calcination à 300°C n'a pas entraîné de modification de morphologie, ni d'état de surface, comme le montre la **figures 7a et 7b**. La **figure 7a** montre des navettes ayant une taille moyenne de 5 μm, comparable à celle des navettes non traitées thermiquement. La morphologie et la taille des navettes traitées à 500°C restent stables (**fig. 7c, 7d**), mais l'état de la surface a changé. La **figure 7d** montre des navettes très rugueuses avec l'apparition de petites cristallites en surface. La croissance des navettes est obtenue à partir de l'assemblage spontané des nanoparticules voisines le long d'une direction privilégiée ; elles coalescent les unes avec les autres à haute température (500°C) et forment des cristallites à la surface. On note que les navettes commencent à perdre leur forme à partir de 600°C.



**Figure.7:** Images MEB des deux micro/nanostructures de  $SrWO_4$  après une calcination de 4 h à 300°C et 500°C.

Dans le cas des microsphères, l'échantillon traité à 300°C est composé d'un grand nombre de sphères quasi-monodispersées, avec un diamètre variable entre 6 μm et 10 μm, similaire à

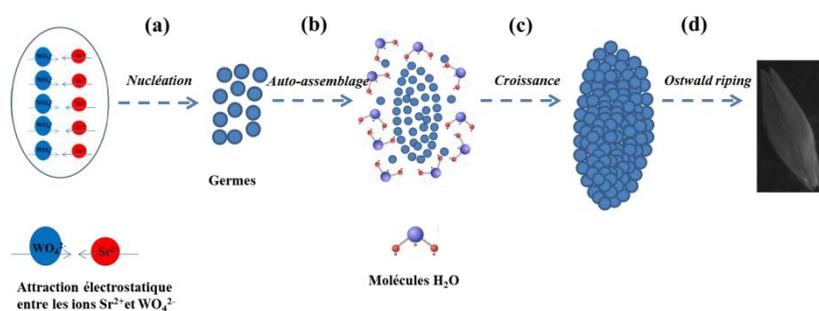
ceux des échantillons non traités. Ces microsphères ont conservé leur morphologie de départ, comme le montrent les images MEB des **figures 7e et 7f**.

Les microsphères calcinées à 500°C gardent également leur forme sphérique, mais leur état de surface a changé. Dans ce cas, le traitement thermique favorise la coalescence des nanoparticules, donnant lieu à des particules lisses (facettées), de formes quasi-quadratique, de tailles variables, comme on le voit sur la **figure 7f**. La coalescence des nanoparticules en grains submicroniques a affecté la porosité de la surface, et est telle que leur diamètre a augmenté et leur nombre a diminué.

### 3.2.3. Mécanismes de croissance de SrWO<sub>4</sub>

#### A. Croissance des micronavettes

Le **schéma 1** illustre les étapes d'un mécanisme possible de croissance des micronavettes de SrWO<sub>4</sub> synthétisées par coprécipitation à température ambiante.



**Schéma 1** : Représentation schématique du mécanisme de croissance des micronavettes de SrWO<sub>4</sub>.

L'étape initiale de la synthèse des micronavettes de SrWO<sub>4</sub> implique la solubilisation des précurseurs Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O et Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dans un milieu aqueux. Dans cette solution, l'énergie de solvation des molécules d'eau favorise une dissociation rapide des sels réactifs dans la réaction, de sorte que les ions Sr<sup>2+</sup> et WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont rapidement dissous par les molécules d'eau. Les charges négatives partielles de la molécule de H<sub>2</sub>O attirent électrostatiquement les ions Sr<sup>2+</sup>, tandis que les charges positives de la molécule de H<sub>2</sub>O interagissent avec les anions WO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sup>29</sup>. Cependant, en raison de la différence de densité électronique entre les ions Sr<sup>2+</sup> et les anions WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, une forte attraction électrostatique se produit entre les deux ions, ce qui conduit à l'apparition des premiers germes de nucléation. Ces derniers peuvent être formés à partir de liaisons iono-covalentes entre les ions Sr<sup>2+</sup> et WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Sr<sup>2+</sup> ← WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). La covalence résulte de l'interaction de la plus basse orbitale moléculaire (LUMO) de Sr<sup>2+</sup> avec la plus

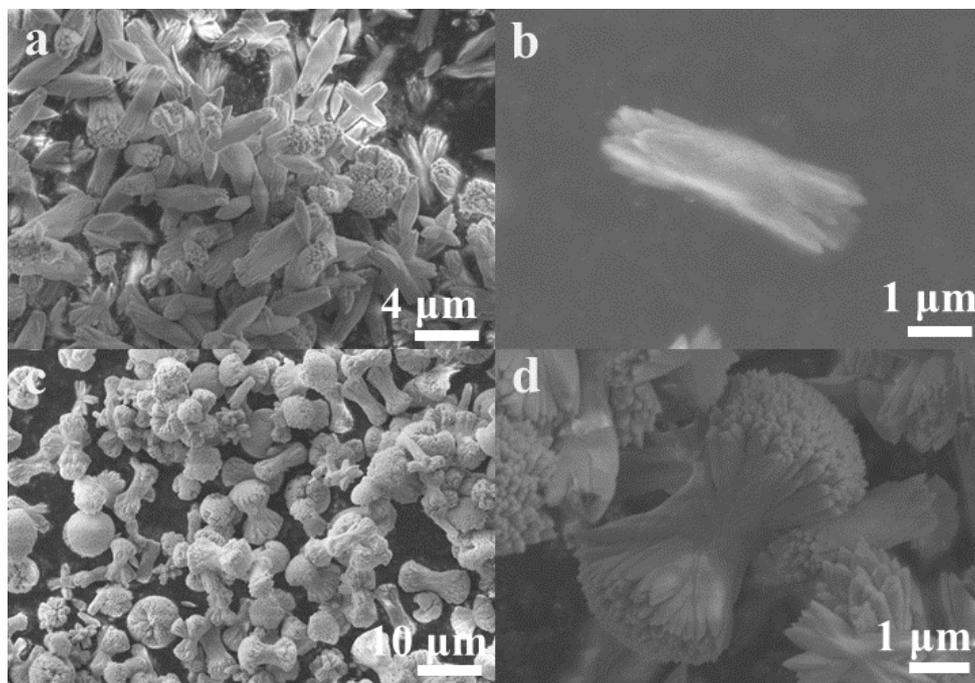
haute orbitale moléculaire (HOMO) de la base de Lewis WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Sr<sup>2+</sup> ← WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Sachant que les cations Sr<sup>2+</sup> et anions WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> résultent respectivement de la dissolution des sels de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Ces sels sont des acides/bases de Lewis susceptibles d'accepter/donner des électrons<sup>18</sup>. La vitesse de germination et la vitesse de croissance cristalline conditionnent la formation de cristaux selon des directions privilégiées<sup>30</sup>.

Après la formation des premiers germes (nucléides), leurs interactions mutuelles permettent la formation des nanocristaux anisotropes de SrWO<sub>4</sub>, capables de se développer *via* le mécanisme d'auto-assemblage en micronavettes. Les conditions de synthèse intensifient la fréquence de collision des nanoparticules anisotropes disponibles dans la suspension, en produisant des nanocristaux par une agrégation mutuelle et spontanée. Le processus d'auto-assemblage peut se produire d'une manière spontanée où plusieurs nanocristaux se regroupent dans un même (ou un autre) plan cristallographique, ce qui peut orienter la croissance de ces nanocristaux en superstructures complexes. Théoriquement, il est établi que, si les nanoparticules partagent une orientation cristallographique commune, elles peuvent s'agréger d'une manière irréversible. En outre, les nanoparticules avec leur enveloppe moléculaire de H<sub>2</sub>O, peuvent modifier ou orienter la croissance des superstructures<sup>31</sup>. À l'issue de ce processus d'agglomération, la coalescence des nanocristaux se fait probablement par le mécanisme *d'Ostwald Ripening* conduisant à la formation de micronavettes de SrWO<sub>4</sub><sup>32</sup>. Nous rappelons que ce mécanisme décrit le changement d'une structure inhomogène au cours du temps où des petits cristaux se dissolvent et se redéposent sur des cristaux plus grands.

### ***B. Croissance des microsphères***

Les résultats obtenus ci-dessus, montrent que l'on peut conclure que la concentration des précurseurs initiaux est un facteur clé pour contrôler la morphologie des échantillons de SrWO<sub>4</sub>. Les navettes ont été élaborées en utilisant une concentration faible de précurseurs de départ [Sr<sup>2+</sup>] = [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0,01 M. En augmentant la concentration des réactifs à 0,2 M, la morphologie finale du produit a changé. Dans ces conditions expérimentales, le processus de coprécipitation a conduit à la formation de microsphères avec présence d'un nombre limité de structures sous forme d'haltères. Ces résultats indiquent que la formation des microsphères résulte de l'évolution des navettes en sphères, en passant par une structure intermédiaire qui est l'altère.

Pour confirmer cette hypothèse, différentes synthèses de SrWO<sub>4</sub> par coprécipitation ont été effectuées en modifiant les concentrations des précurseurs telles que [Sr<sup>2+</sup>] = [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0,05 M et [Sr<sup>2+</sup>] = [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0,1 M, tout en fixant le pH à 12,7 et la durée de réaction à 2 h. Les morphologies typiques obtenues sont illustrées dans la **figure 8**.



**Figure. 8:** Images MEB des microstructures de SrWO<sub>4</sub> obtenues par un processus de coprécipitation à température ambiante avec différentes concentrations des précurseurs à pH=12,7 durant 2 h de maturation : **a, b**) [Sr<sup>2+</sup>] = [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0,05M ; **c, d**) : [Sr<sup>2+</sup>] = [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0,1M.

La **figure 8a**, représente un échantillon obtenu à partir d'une concentration de 0,05 M ([Sr<sup>2+</sup>] = [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0,05 M) et constitué d'un grand nombre des navettes ayant une longueur moyenne de 6 µm. Or, ces navettes sont différentes de celles obtenues avec une concentration de précurseurs de 0,01 M ([Sr<sup>2+</sup>] = [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0,01M). Cet échantillon présente des navettes avec des branches aux extrémités, en cours de croissance par rapport aux navettes formées précédemment. L'image d'un micro-grain, représenté dans la **figure 8b**, montre clairement que les branches des deux extrémités de ces microcristaux ressemblent à des aiguilles auto-assemblées à partir du cœur de la structure navette.

Lorsque la concentration des précurseurs de départ augmente à 0,1 M, une nouvelle structure en forme « haltère » apparaît (**fig. 8c**). À ce stade de croissance (**fig. 8d**), l'échantillon est constitué d'un pourcentage élevé de microcristaux de SrWO<sub>4</sub> dispersés et de morphologie « haltère ». Ces haltères possèdent plus de branches aux extrémités par rapport aux navettes

obtenues à une concentration de 0,05 M. Ceci semble indiquer que la croissance continue des extrémités des navettes aurait abouti à la fabrication de ces haltères, formés de faisceaux de nano-aiguilles. On peut également voir dans cet échantillon, quelques haltères plus développés que d'autres.

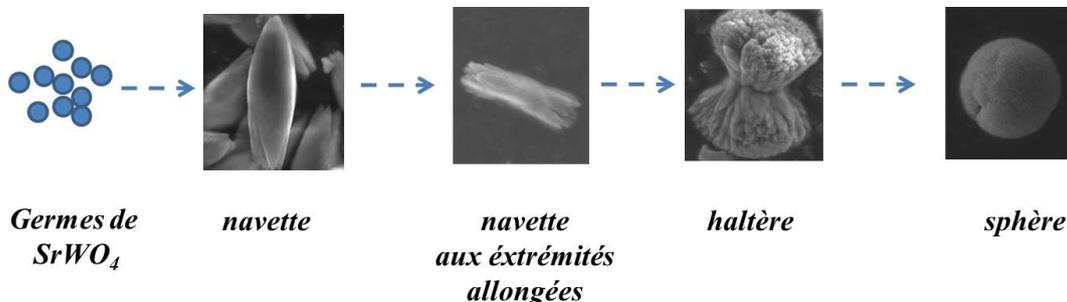
À ce stade, nous pouvons conclure que la concentration des précurseurs joue un rôle déterminant sur l'évolution de la morphologie des structures de SrWO<sub>4</sub>. Lorsque la concentration de la solution augmente de 0,01 M à 0,05 M, les navettes se développent aux extrémités, pour produire des haltères à une concentration de 0,1 M. Ces haltères continuent de croître pour former des microsphères à une concentration de 0,2 M, (le milieu est maintenu à pH=12,7 et la durée de réaction étant de 2 h). L'évolution de la morphologie avec l'augmentation de la concentration de la réaction en absence d'un surfactant résulte des propriétés intrinsèques de la structure cristalline.

Selon les données de la littérature<sup>33-35</sup>, un mécanisme de croissance fractal peut être suggéré pour expliquer l'obtention des morphologies à base de tungstate de strontium. Un mécanisme évolutif partant de germes allant jusqu'à des microsphères, en passant par deux étapes intermédiaires, les navettes et les microscristaux anisotropes en forme d'haltère.

La première étape de la synthèse des microsphères implique la formation des germes de SrWO<sub>4</sub> résultant de la combinaison des cations Sr<sup>2+</sup> avec les anions WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ces germes interagissent entre eux pour former des navettes denses *via* le mécanisme d'auto-assemblage expliqué dans la partie **3.2.3.A**. Ces navettes croissent aux extrémités pour former des branches sous forme d'aiguilles (bâtonnets), pour diminuer leur énergie de surface. Il est bien connu que la réduction de l'énergie de surface est la principale force motrice pour la croissance cristalline et l'évolution de la morphologie dans un milieu réactionnel. La croissance des branches aux extrémités des navettes continue pour former des haltères avec une excellente symétrie. La croissance se fait, suite à des étapes progressives d'auto-assemblage orienté des nanoparticules aux extrémités des navettes. La croissance des haltères est favorable à partir de surfaces de plus faibles énergies. Ainsi, le nombre de branches augmente aux extrémités par l'intermédiaire d'un processus d'agglomération (fixation) des nanoparticules, jusqu'à la formation de sphères poreuses. L'assemblage orienté des nanoparticules se fait de la manière suivante : les nanoparticules en suspension cherchent à s'agglomérer avec des particules adjacentes par auto-organisation spontanée de sorte qu'elles partagent une orientation cristallographique commune<sup>30</sup>. Dans ce processus, l'énergie de surface intrinsèque de la face cristallographique des petites particules est importante. La

liaison entre les particules réduit l'énergie totale du système favorisant alors la formation de nouvelles branches aux extrémités.

Le mécanisme de croissance proposé des sphères est illustré dans le **schéma 2**.



**Schéma. 2** : Mécanisme possible de formation des sphères de SrWO<sub>4</sub>.

### 3.3. Propriétés optiques : mesures des gaps

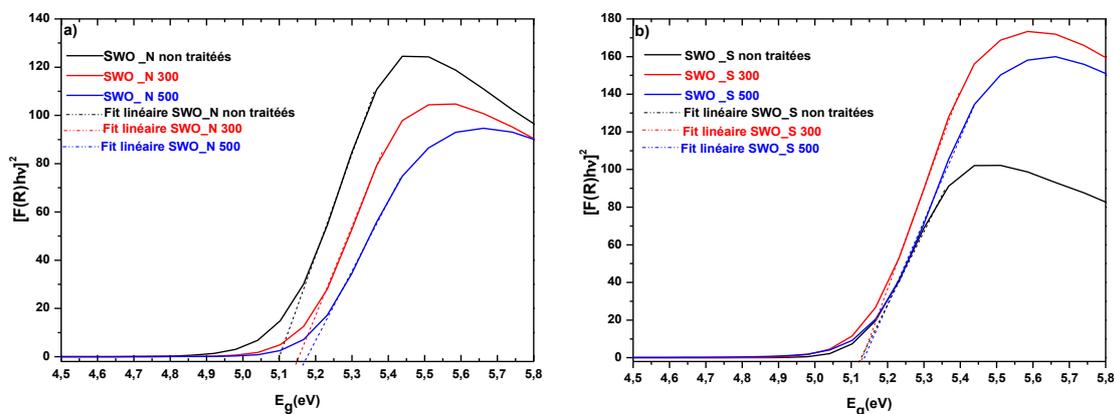
La structure de bande d'un semi-conducteur joue un rôle important dans le comportement/réactivité des matériaux photosensibles, dans le cadre des applications sous rayonnement telles que la photocatalyse et la photoluminescence. Depuis plus d'une décennie, beaucoup de travaux rapportés dans la littérature mentionnent que la morphologie et la structure cristalline d'un matériau ont un effet significatif sur la configuration de la bande interdite<sup>36, 37</sup>. Ainsi, dans le cadre des applications développées au laboratoire sur la base de matériaux photoactifs, il est nécessaire d'évaluer l'effet de la morphologie et du traitement thermique des microstructures de SrWO<sub>4</sub> sur leurs propriétés d'absorption optique. La valeur du gap a été déterminée en utilisant la spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis (DRS) à température ambiante.

L'énergie de la bande interdite a été calculée en utilisant la méthodologie proposée par Kubelka *et al.*, exprimée par la relation suivante<sup>38</sup>.

$$[F(R)/h\nu]^2 = C (h\nu - E_{\text{gap}})$$

D'après les calculs théoriques *ab-initio* (DFT) présentés dans la littérature, les tungstates MWO<sub>4</sub> cristallisés selon la structure scheelite présentent une bande d'absorption optique directe<sup>39</sup>. Ainsi, les valeurs des gaps des échantillons de SrWO<sub>4</sub> ont été calculées en extrapolant la partie linéaire de la représentation graphique  $[F(R)/h\nu]^2$  en fonction de  $h\nu$ .  $F(R)$  est la fonction Kubelka-Munk et  $h\nu$  est l'énergie des photons incidents. La **figure 9**

montre les spectres UV-Vis des six échantillons de SrWO<sub>4</sub>: « navettes » non traitées puis traitées à 300°C et à 500°C et des « sphères » non traitées puis traitées à 300°C et à 500°C.



**Figure. 9 :** Fonctions de Kubelka-Munk issues des spectres de réflectance UV-Vis des microstructures de SrWO<sub>4</sub> : **a)** SWO\_N non traité ; SWO\_N 300-500°C et **b)** SWO\_S non traité ; SWO\_S 300-500°C.

Les spectres UV-vis par réflectance diffuse des différents échantillons de SrWO<sub>4</sub> (**fig. 9**) indiquent que SrWO<sub>4</sub> présente une absorption forte dans la région de l’ultraviolet C, ce qui est adapté pour la dégradation photocatalytique des colorants organiques sous irradiation UV.

Les valeurs des gaps, déterminées pour les navettes par extrapolation des fonctions  $F(R)$  de la **figure 9a**, sont de 5,09 eV pour les non traitées, de 5,13 eV pour les navettes calcinées à 300°C, et de 5,17 eV pour celles traitées à 500°C. Les incertitudes sur ces valeurs sont de l’ordre de 0,001 eV. Ces valeurs varient légèrement dans le cas des sphères, avec des gaps de 5,11 eV pour les sphères non traitées et traitées à 300°C, et de 5,12 eV pour celles traitées à 500°C, respectivement (les incertitudes étant aussi de l’ordre de 0,001 eV). Ces valeurs de gaps sont en accord avec celles obtenues dans la littérature<sup>10, 18</sup>. Les résultats obtenus montrent que les microstructures de SrWO<sub>4</sub> présentent une large bande interdite qui varie très légèrement avec la morphologie de SWO et la température de traitement thermique.

Les énergies des bandes interdites sont aussi conditionnées par la présence éventuelle de niveaux d’énergie intermédiaires au sein du diagramme de bande des matériaux. Ces niveaux d’énergie sont généralement liés à des défauts issus des conditions de synthèse et des traitements thermiques, incluant les impuretés, la non-stœchiométrie, les contraintes induisant des distorsions des paramètres de maille<sup>40</sup>, la taille des cristallites<sup>41</sup> et enfin la morphologie<sup>37</sup>. La présence de lacunes cationiques et anioniques permet notamment la formation de niveaux d’énergie intermédiaires au sein de la bande interdite<sup>36</sup>, et par conséquent la diminution de la largeur de la bande interdite. La légère différence entre les valeurs observées

des gaps peut être liée à l'un de ces facteurs. Les niveaux d'énergie dépendent aussi du degré d'ordre et de désordre présent dans le réseau cristallin lorsqu'il s'agit de solutions solides <sup>42</sup>.

La taille des cristallites, les différentes liaisons M-O des deux morphologies de SrWO<sub>4</sub> en fonction des températures de traitement thermique et les valeurs de bande interdite correspondantes sont résumées dans le **tableau 4**. On y remarque en particulier que la structure locale au niveau des polyèdres (longueur de liaisons W-O et Sr-O) évolue très peu en fonction de la température. Les spectres Raman indiquent aussi l'existence de modifications locales qui diminuent avec la température de traitement thermique, témoignant ainsi d'une amélioration de la cristallinité.

Il a été observé que, sous certaines conditions, l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur pouvait diminuer avec l'augmentation de la taille des cristallites <sup>41</sup>. Or, dans ce travail, la corrélation entre tailles et gap est difficile à établir compte tenu des incertitudes de mesure. Dans le cas des navettes, le gap augmente légèrement avec la taille D, alors qu'il est *quasi* invariant dans le cas des sphères.

Il est donc difficile d'établir une relation directe entre morphologies et gaps, sauf dans le cas des navettes où le gap augmenterait avec la taille.

**Tableau 4** : Corrélation entre l'énergie de bande interdite *E<sub>g</sub>*, les longueurs de liaisons M-O et la taille des cristallites des différents échantillons de SrWO<sub>4</sub>.

SrWO <sub>4</sub>		Longueur des liaisons (nm)			Tailles des cristallites D (nm)	Gap (eV) Erreur : 0.001 (eV)
Forme	Température de traitement thermique	W-O	Sr-O <sub>1</sub>	Sr-O <sub>2</sub>		
Navettes	non traitées	0,178 4	0,2551	0,2622	51	5,09(3)
	300°C	0,177 9	0,2554	0,2597	53	5,13(7)
	500°C	0,182 8	0,2590	0,2565	74	5,17(3)
Sphères	non traitées	0,177 5	0,2550	0,2615	44	5,11(2)
	300°C	0,177 1	0,2573	0,2606	53	5,11(9)
	500°C	0,180 5	0,2593	0,2593	112	5,12(6)

## **4. Activité photocatalytique des microstructures de SrWO<sub>4</sub>**

Parmi les nombreux polluants organiques, le bleu de méthylène (BM) et la Rhodamine B (RhB) sont les principaux colorants utilisés dans l'industrie et qui présentent un danger sur les vies aquatiques et humaines. Ces deux colorants ont été choisis dans notre travail pour évaluer l'activité photocatalytique des deux microstructures élaborées de SrWO<sub>4</sub>.

### **4.1. Photodégradation du bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène est un élément de la famille thiazine des colorants organiques. C'est un colorant cationique caractérisé par une bande d'absorption à 664 nm. La diminution de cette bande permet de contrôler sa dégradation pendant un processus photocatalytique. Il faut se rappeler que ce type colorant se retrouve particulièrement dans les rejets de l'industrie du textile.

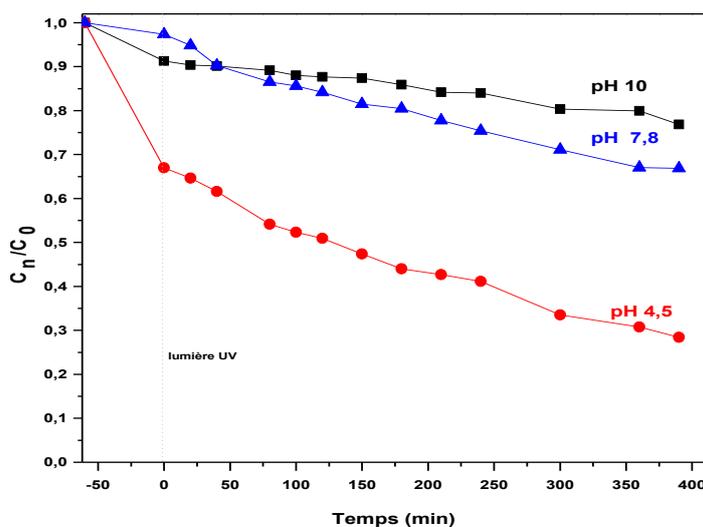
#### **4.1.1. Préparation du milieu photocatalytique**

La procédure type de l'expérience de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène est la suivante : 100 mg de SrWO<sub>4</sub> ont été dissous dans 100 mL de BM de concentration  $1,15 \cdot 10^{-5}$  M, donnant lieu à une suspension de pH=7.8, dit pH naturel. La solution obtenue de couleur bleu foncé a été traitée par ultrasons pendant 10 min. Avant l'irradiation UV, le pH de la solution a été ajusté à 4,5 puis à 10 par ajout de quelques gouttes de NaOH (1 M) ou de HCl (1 M). Ensuite, la solution a été laissée sous agitation dans le noir pendant 1 h pour assurer la formation d'un équilibre adsorption-désorption entre les échantillons SrWO<sub>4</sub> et BM. La solution a été exposée par la suite à une irradiation UV fournie par trois lampes Philips (254 nm, 18 W), tout en la maintenant sous agitation magnétique. À des intervalles de temps donnés, des prélèvements de 2 mL de la suspension ont été réalisés, puis centrifugés pendant 10 min (10 000 tr/min) pour décanter les particules photocatalytiques. Les filtrats obtenus sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu™ UV2501PC, en enregistrant les spectres UV-Vis autour de la bande d'absorption (664 nm) de BM.

#### **4.1.2. Effet du pH sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique du BM**

Le pH de la solution est un facteur important susceptible d'affecter la dégradation des colorants organiques en solution aqueuse, lors du processus photocatalytique. Ainsi, l'effet

du pH sur la dégradation du BM a été étudié dans la gamme de pH compris entre 4,5 et 7,8 (pH naturel) et 10 en présence de 100 mg de SrWO<sub>4</sub> de forme sphérique, après coprécipitation à température ambiante. La dégradation du bleu de méthylène est donnée par les variations relatives des rapports de concentration  $C_n/C_0$  à différentes valeurs du pH, où  $C_n$  et  $C_0$  représentent respectivement la concentration de BM après irradiation à un temps donné et la concentration de BM pure. Les différents profils des fonctions  $C_n/C_0$  sont représentés graphiquement sur la **figure 10**.



**Figure. 10** : Activité photocatalytique de SWO\_S non traité sous irradiation UV à différentes valeurs de pH.

Selon les résultats rapportés sur la **figure 10**, on constate que l'efficacité photocatalytique de SWO\_S est faible à pH=10 (23 %). Elle augmente jusqu'à à 33 % à pH =7,8 (naturel), puis atteint le maximum à pH=4,5 avec un taux de dégradation de 73 %. Il faut noter également la contribution du phénomène d'adsorption à la dégradation totale de BM qui dépend du pH de la suspension.

Les taux d'adsorption de BM sur la surface de SrWO<sub>4</sub> sont beaucoup plus importants en milieu acide par rapport à d'autres milieux, naturel ou basique. Le taux d'adsorption à pH=4,5 est de 33 %, soit près de 45 % de la dégradation totale, alors qu'elle est très faible en milieu basique, soit 9 % et 3% respectivement.

Ces résultats montrent que les propriétés de surface de SrWO<sub>4</sub> sont responsables de l'adsorption du colorant et de sa dégradation pendant le processus photocatalytique. L'effet du pH sur le taux de dégradation est dû à la modification de la double couche électrique de l'interface d'électrolyte SrWO<sub>4</sub>, ce qui affecte les procédés d'adsorption-désorption et la

séparation des paires électron-trou photogénérées sur la surface. Généralement, les semi-conducteurs sont de nature amphorique. La charge de leur surface dépend du pH de la solution aqueuse. Leur surface sera chargée positivement dans les solutions acides et négativement dans les solutions alcalines. À un pH particulier appelé  $pH_{PZC}$ , la charge de la surface devient nulle. Ce  $pH_{PZC}$  caractérise la sensibilité d'un semi-conducteur au pH du milieu réactionnel et détermine la nature des charges distribuées sur sa surface. En règle générale, l'adsorption des cations est plus favorisée dans un milieu basique ( $pH > pH_{PZC}$ ), alors que l'adsorption des anions est favorisée dans un milieu acide à un pH inférieur à  $pH_{PZC}$ . Cependant, notre étude montre que les interactions électrostatiques ne sont pas les responsables de l'adsorption de BM sur la surface poreuse des microsphères de SrWO<sub>4</sub>.

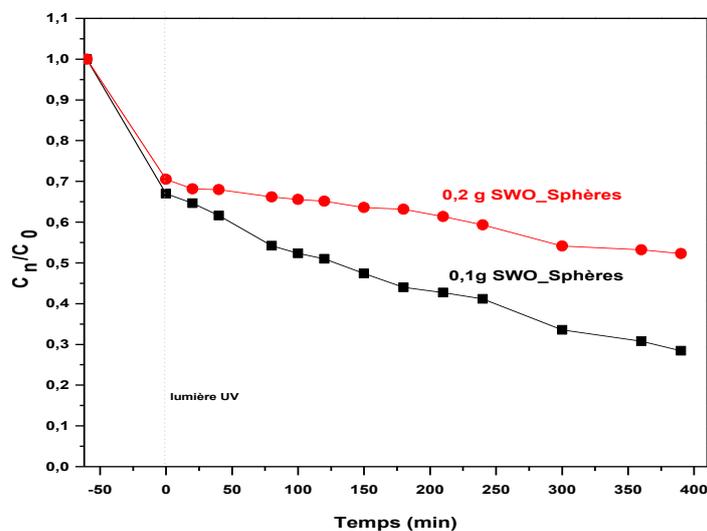
Lorsque le pH de la solution est fixé à 4,5, la répulsion électrostatique entre les charges positives de la surface de SrWO<sub>4</sub> et la molécule de BM a conduit probablement à l'adsorption (piégeage) du colorant dans les pores de la surface du SrWO<sub>4</sub><sup>43</sup>. En outre, les molécules BM ont tendance à interagir efficacement sur la surface de SrWO<sub>4</sub> avec leurs deux groupes amines non chargés. Dans les conditions basiques, supérieur à  $pH=7,8$  et à  $pH=10$ , le BM existe sous sa forme zwitterion dans la solution aqueuse. Cette structure zwitterion favorise l'agrégation de la molécule BM en formant un assemblage moléculaire plus grand, ce qui limite l'entrée de BM (encombrement stérique) dans les pores de la surface des sphères du SWO et diminue son adsorption<sup>44</sup>. La faible adsorption du bleu de méthylène dans le milieu basique ( $pH=10$ ) peut être due aussi à la présence d'un excès d'ions OH<sup>-</sup> qui entrent en compétition avec les cations BM<sup>+</sup> sur les sites d'adsorption de la surface de SrWO<sub>4</sub>. À partir des résultats obtenus, on peut conclure que l'adsorption de BM joue un rôle très important dans le processus de photodégradation. Plus la quantité de BM adsorbée augmente, plus la performance photocatalytique de SrWO<sub>4</sub> augmente.

Le meilleur rendement photocatalytique ayant été observé dans les conditions acides à  $pH=4,5$ , nous avons adopté ce pH pour étudier l'effet de la quantité de SrWO<sub>4</sub> sur la dégradation de BM et l'influence de la morphologie et la température de calcination du SrWO<sub>4</sub> sur son activité photocatalytique.

#### **4.1.3. Effet de la quantité de SrWO<sub>4</sub> sur la photodégradation de BM**

L'effet de la quantité de photocatalyseur SrWO<sub>4</sub> sur le taux de dégradation du bleu de méthylène a été étudié en présence de deux quantités de SrWO<sub>4</sub> non traité, ayant la morphologie sphère, avec des masses de 100 mg et 200 mg mises en solution. La réaction

photocatalytique a été réalisée pendant 6 h 30 min dans le milieu acide de pH=4,5 et les résultats obtenus sont présentés dans la **figure 11**.



**Figure. 11** : Effet de la quantité de SWO\_S non traité sur la photodégradation du bleu de méthylène.

La **Figure 11** montre que l'augmentation de la quantité de SrWO<sub>4</sub> conduit à la diminution du pourcentage de dégradation de BM de 72 % à 48 %, tout en gardant le même taux d'adsorption obtenu dans le noir (~33 %). La diminution du rendement photocatalytique de BM est due à l'agglomération et la sédimentation (décantation) des particules de SrWO<sub>4</sub>, résultant de l'excès de la quantité présente dans la solution aqueuse. La formation des agglomérats de SrWO<sub>4</sub> provoque la diminution de la surface spécifique du photocatalyseur, ce qui conduit à la diminution du nombre de sites catalytiques actifs <sup>45-46</sup>. En outre, la concentration élevée du photocatalyseur augmente la turbidité et l'opacité de la suspension, ce qui augmente la diffusion de la lumière en bloquant sa pénétration à travers les particules de SrWO<sub>4</sub>. Par conséquent, le taux d'espèces photogénérées réactives diminue en provoquant la diminution de l'activité photocatalytique. Pour ces raisons, la masse de 100 mg du photocatalyseur a été retenue pour la suite des expériences photocatalytiques.

#### **4.1.4. Influence de la morphologie et de la température du traitement des microstructures SrWO<sub>4</sub> sur la photodégradation de BM**

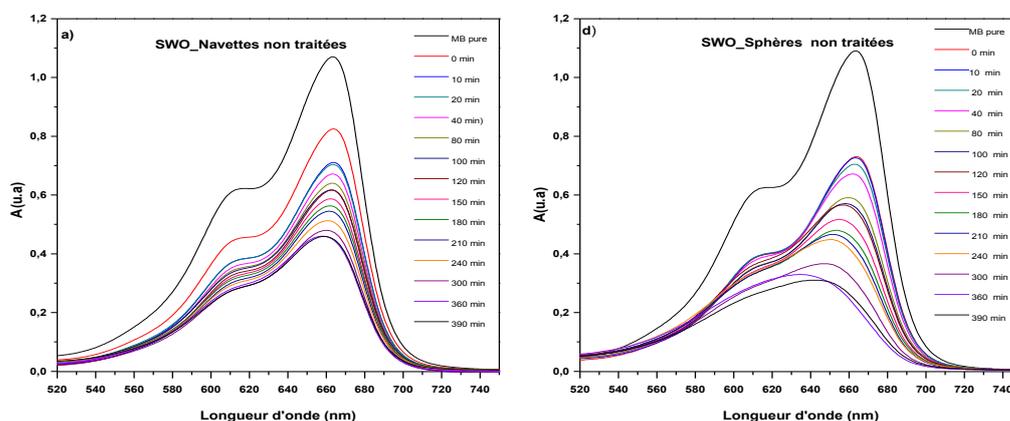
##### **A. Effet du traitement thermique**

La **figure 12** montre les spectres d'absorption de BM photodégradé en présence de 100 mg de SrWO<sub>4</sub> avec les morphologies « navette et sphère », coprécipitées à température ambiante et calcinées à 300°C et 500°C.

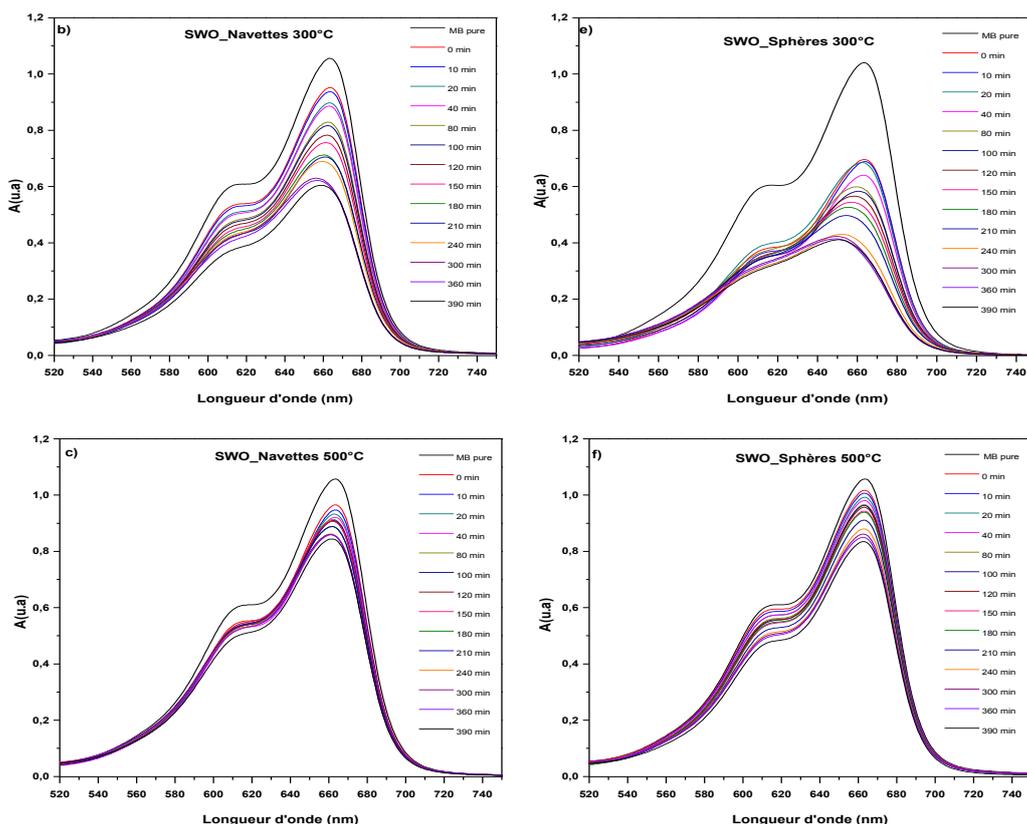
*Étude des microstructures scheelite de SrWO<sub>4</sub> avec des morphologies contrôlées 3D et leurs propriétés photocatalytiques.*

Cette figure montre une diminution progressive de l'intensité de la bande d'absorption de BM durant le processus photocatalytique. Avant l'irradiation UV, BM présente une bande d'absorption caractéristique centrée à 664 nm. Cette diminution traduit la dégradation de BM en présence des navettes de SrWO<sub>4</sub>. Un faible décalage vers les basses longueurs d'onde est observé, de 664 nm vers 659 nm, 657 nm et 661 nm respectivement pour SWO\_N non traitée, SWO\_N 300 et SWO\_N 500. Par contre dans le cas des sphères, la bande principale se déplace de 664 nm à 635 et à 649 nm pour SWO\_S non traite et SWO\_S 300. Ce type de décalage est caractéristique du processus de N-déméthylation de BM et de la formation des composés intermédiaires C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>SCl (Azure B) et C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>SCl (Azure A) respectivement<sup>47-49</sup>. Ce décalage n'a pas été observé en présence de SWO\_S 500, ce qui montre que la dégradation de BM par les sphères, calcinées à 500°C, se fait par physisorption *via* la destruction de la structure phénothiazine de BM<sup>50, 51</sup>.

À partir de la **figure 12**, on peut observer aussi une diminution de l'intensité de la bande d'absorption lorsque SrWO<sub>4</sub> a été ajouté à la solution de BM pur, agitée durant 60 min dans le noir. Cette diminution est due à l'adsorption des molécules de colorant sur la surface des différents échantillons. Lorsque la température de traitement thermique augmente, l'efficacité d'adsorption des surfaces de SrWO<sub>4</sub> diminue.



*Étude des microstructures scheelite de SrWO<sub>4</sub> avec des morphologies contrôlées 3D et leurs propriétés photocatalytiques.*



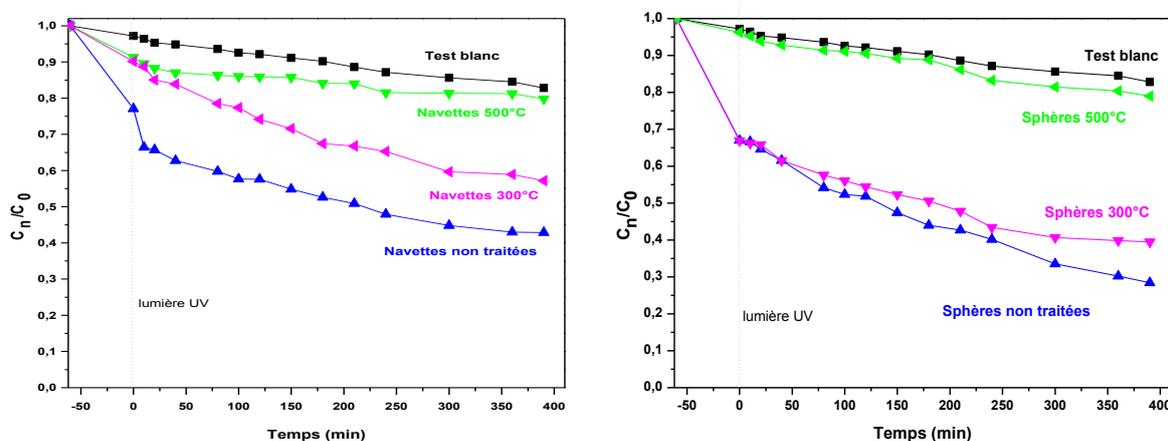
**Figure. 12 :** Spectre d'absorption de BM photodégradé en présence de navettes de SrWO<sub>4</sub> pendant 6 h 30 min d'irradiation UV. **a)** SWO\_N non traité ; **b)** SWO\_N 300°C ; **c)** SWO\_N 500°C ; **d)** SWO\_S non traité ; **e)** SWO\_S 300°C et **f)** SWO\_S 500°C.

Le taux d'adsorption de BM est de 23 % dans le cas des navettes non traitées ; il est deux fois moins important pour les échantillons traités à 300°C et 500°C, pour lesquels on observe des taux respectifs de 10 % et 9 %. Les sphères synthétisées à température ambiante et celles traitées à 300°C ont un taux d'adsorption de 33 %, alors que l'adsorption de BM par les sphères traitées à 500°C est négligeable (4 %).

Cette diminution est due à la réduction de la porosité présente à la surface des navettes, qui résulte du traitement thermique. Ce dernier provoque la coalescence des grains élémentaires, et induit la diminution de la surface spécifique et de la porosité. Durant la durée d'irradiation UV, l'intensité de la bande principale de BM continue à diminuer et l'efficacité de dégradation atteint 57% en présence des navettes non traitées. Par contre, le rendement de dégradation de BM est de 43% en présence des navettes recuites à 300°C, et devient très faible en présence des navettes calcinées à 500°C. Dans le cas des sphères, la dégradation optimale est obtenue avec SWO\_S non traité, où 72 % du colorant est décomposé. Cette

dégradation diminue de la même manière que les navettes, avec la température de calcination, en atteignant 61 % à 300°C, puis 21 % à 500°C.

Les rendements de photodégradation se traduisent par la concentration du bleu de méthylène restante dans la solution aqueuse par rapport à sa concentration initiale ( $C_n/C_0$ ) sous irradiation UV. Les variations de ( $C_n/C_0$ ) en présence des navettes de SrWO<sub>4</sub> non traitées et traitées thermiquement sont représentés graphiquement sur la **figure 13**. On observe que les navettes et les sphères calcinées à 500°C présentent une activité photocatalytique négligeable (20 %) par rapport à la dégradation native sans catalyseur, 17% après 6 h 30 min d'exposition à l'UV. Par contre, les morphologies non traitées possèdent une activité photocatalytique nettement supérieure par rapport à celles recuites à 300°C.



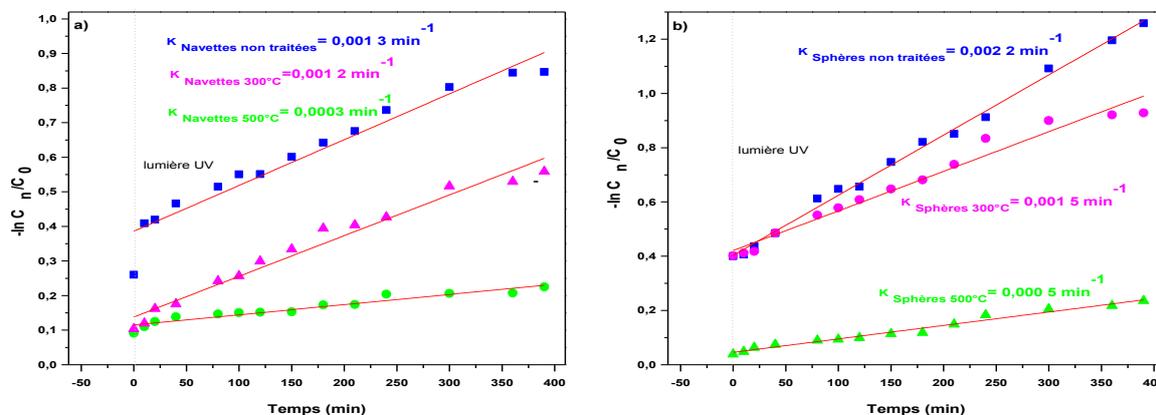
**Figure. 13 :** Rendement photocatalytique des différents échantillons SrWO<sub>4</sub> de forme navette et sphère, coprécipitées à température ambiante, et calcinées à 300°C et 500°C.

Afin d'approfondir l'activité photocatalytique de SWO, la cinétique de dégradation photocatalytique de BM a été étudiée en suivant le modèle de Langmuir-Hinshelwood. La **figure 14** montre l'évolution de  $-\ln(C_n/C_0)$  en fonction du temps d'irradiation. Cette figure indique que le processus de dégradation de BM suit une cinétique de premier ordre ( $R^2 \geq 0,918$ ) avec une constante de vitesse apparente  $K_{app}$  définie par l'équation suivante :

$$-\ln C_n/C_0 = K_{app}t$$

Les constantes de vitesses apparentes déduites des courbes de la **figure 14** sont  $1,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  et  $3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  pour les navettes non traitées et les navettes calcinées à 300°C et 500°C respectivement. De la même manière pour les sphères, les vitesses diminuent en fonction de la température de traitement, avec des valeurs de  $2,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $1,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

et  $5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , pour les photocatalyseurs SWO\_S non traités, SWO\_S 300 et SWO\_S 500 respectivement.



**Figure. 14 :** Cinétique de dégradation photocatalytique de BM pour les différents échantillons de SWO sous irradiation UV : **a)** navettes et **b)** sphères.

À partir des données ci-dessus, on peut conclure que la morphologie combinée à une faible taille de cristallites, donc à une grande surface spécifique, constitue le paramètre déterminant lors de ce processus photocatalytique. En outre il faut remarquer qu'une grande surface spécifique a le double avantage d'offrir un grand nombre de sites actifs pour les molécules adsorbées et d'absorber un plus grand flux de photons capables de générer des paires électron/trou.

La majorité des trous  $h^+$  réagit avec les  $OH^-$  adsorbés en surface pour former les espèces hautement réactives  $OH^\bullet$ . De plus, les  $e^-$  réagissent avec l'oxygène dissous pour former les espèces réactives  $O_2^\bullet$ . Ces deux espèces sont à l'origine de la dégradation des colorants organiques à la surface du photocatalyseur *via* les mécanismes d'oxydoréduction. Les paires électron/trou étant captées par ces espèces réactives en grand nombre, l'activité photocatalytique en est alors améliorée<sup>52, 53</sup>.

Au regard des résultats obtenus (**figures 12, 13 et 14**), les sphères non traitées, traitées à 300°C et les navettes non traitées présentent les meilleures activités photocatalytiques. Alors que les navettes et les sphères traitées à 500°C sont moins efficaces. Le traitement thermique favorise la coalescence des grains et par conséquent la diminution de la porosité : ceci conduit à la réduction du nombre de sites d'adsorption sur la surface et à la diminution du taux d'adsorption de BM.

**B. Comparaison de l'activité de photodégradation des navettes et des microsphères**

Le taux d'adsorption de BM dans le noir, l'activité photocatalytique et la taille des cristallites des deux morphologies de SrWO<sub>4</sub> non traitées et traitées thermiquement à 300°C et 500°C, les constantes apparentes des réactions photocatalytiques et les coefficients de régression (R<sup>2</sup>) correspondants sont résumés dans le **tableau 5**.

**Tableau. 5** : Comparaison des différentes contributions à l'efficacité de dégradation de BM des navettes et des sphères de SrWO<sub>4</sub> non calcinées et calcinées à 300°C et 500°C et de leurs tailles des cristallites.

SrWO <sub>4</sub>		Taux de dégradation total %	Taux d'adsorption dans le noir %	Taux de dégradation Sous lumière	Constante K <sub>app</sub> 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Taille des cristallites nm
Forme	Température						
Navettes	non traitées	57	23	34	1,3	0,936	51
	300°C	43	10	33	1,2	0,969	53
	500°C	20	9	11	0,3	0,918	74
Sphères	non traitées	72	33	39	2,2	0,995	44
	300°C	61	33	28	1,5	0,971	53
	500°C	20	4	16	0,5	0,978	112

L'analyse de l'activité photocatalytique des différents échantillons de SWO montre que les sphères non traitées présentent l'activité de dégradation la plus importante par rapport aux autres structures de SWO, selon l'ordre suivant :

SWO\_S non traité > SWO\_S 300 > SWO\_N non traité > SWO\_N 300 > SWO\_N 500 ≅ SWO\_S 500.

Les navettes traitées et les sphères de SWO traitées à 500°C présentent le même rendement photocatalytique (20 %). Comme le montre le **tableau 5**, l'activité photocatalytique de BM dépend de la taille de cristallites, de la capacité d'adsorption des structures SWO au cours du processus photocatalytique.

L'analyse détaillée des taux de dégradation montre dans un premier temps une forte adsorption observée dans le cas des sphères et navettes non traitées et celles traitées à 300°C, avec une contribution de 50% ; cette contribution diminue fortement pour les mêmes morphologies traitées à 500°C, en même temps que la dégradation totale. On remarque aussi qu'à la même température, les sphères présentent des taux de dégradation et d'adsorption nettement meilleurs que les navettes. Les différentes activités catalytiques reposent

principalement sur les états de surface qui varient d'une forme à une autre et en fonction de la température.

Les sphères constituées de nanoparticules, présentent une surface fortement poreuse. La faible taille des cristallites induit une surface spécifique plus élevée, donc une activité de photodégradation plus élevée. Ainsi, il est apparu que l'adsorption dépend principalement de la porosité et de la surface spécifique qui sont plus importantes à température ambiante. Ce mécanisme d'adsorption devient faible après un traitement à haute température, particulièrement à 500°C dans le cas présent, du fait d'une porosité de surface moins importante. Il en est de même de la réactivité photocatalytique qui diminue lorsque la surface spécifique diminue.

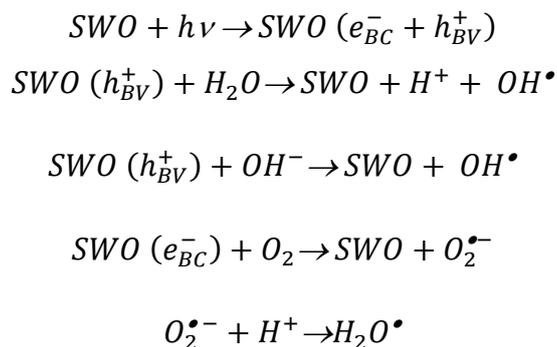
#### **4.1.5. Mécanisme de photocatalyse**

Le bleu de méthylène est un composé aromatique hétérocyclique ayant la formule moléculaire C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl. D'après la littérature, la dégradation photocatalytique de BM se fait par deux voies concurrentes<sup>47-49</sup> : la N-déméthylation et la destruction de la structure phénothiazine de la molécule. Les analyses des spectres d'absorption UV-Vis du bleu de méthylène ont montré que la diminution de l'intensité de la bande d'absorption de cette molécule était couplée à un décalage de longueur d'onde de 664 à 635 nm, en présence des photocatalyseurs SWO synthétisés. Ce décalage vers le bleu des spectres d'absorption est caractéristique de la présence d'éléments intermédiaires N-déméthylés de BM<sup>47-49</sup>. Il indique aussi que la dégradation du colorant en présence du SrWO<sub>4</sub> se fait à la fois par le processus de déméthylation et avec le processus de décomposition de la structure phénothiazine de BM. L'absence de déplacement spectral de la bande principale de BM en présence des sphères de SWO traitées à 500°C révèle une dégradation qui se fait uniquement par la décomposition de BM.

À partir des données de la littérature, on suppose que la dégradation de BM commence par le processus de déméthylation, en présence des navettes non traitées et traitées à 300°C et 500°C et des sphères non calcinées et calcinées à 300°C.

Lorsque SWO est irradié par la lumière UV avec une énergie supérieure à son gap, des paires électron/trou sont générées. Ces paires migrent à la surface de l'oxyde pour réagir avec les espèces actives à base d'oxygène et avec les anions hydroxyles OH<sup>-</sup> adsorbés sur la surface de SWO. Les électrons photogénérés peuvent réagir avec l'oxygène dissous pour donner les

radicaux superoxydes  $O_2^{\bullet-}$  et les trous réagissent avec les ions hydroxyles pour former des espèces  $OH^{\bullet}$  de forte réactivité, selon les réactions suivantes :



Les radicaux formés attaquent essentiellement la molécule BM en provoquant quatre déméthylations successives des groupes méthyles. Cependant, dans notre cas, on estime que ce processus de déméthylation de BM en présence de nos matériaux est limité à la deuxième déméthylation comme le montrent les spectres UV-Vis. Probablement d'autres intermédiaires déméthylés existent en quantité faible, et ne sont pas détectables par la spectroscopie UV-vis, surtout dans les premières heures de l'irradiation UV à cause de la concentration élevée de BM non dégradé.

D'autre part, la rupture de la structure phénothiazine de BM se produit continuellement au cours du processus photocatalytique. D'ailleurs, c'est le mécanisme prédominant en présence des sphères calcinées à 500°C. Les espèces actives générées, particulièrement les trous photoinduits et les radicaux  $OH^{\bullet}$ , sont les principaux agents oxydants impliqués dans le processus de dégradation. Les trous photogénérés interviennent principalement dans les étapes avancées de la dégradation et sont responsables de la décarboxylation des petites molécules intermédiaires formées lors des dernières étapes de dégradation (réaction photo- Kolbe). Les radicaux  $OH^{\bullet}$  sont connus comme espèces très oxydantes et à forte réactivité lors de la dégradation de BM, mais ils sont des agents oxydants non sélectifs<sup>54</sup>.

Sous l'action des radicaux  $OH^{\bullet}$  et/ou des trous photoinduits, la structure du bleu de méthylène, ou de l'un des dérivés déméthylés, se dégrade en formant des produits intermédiaires. L'attaque des  $OH^{\bullet}$  provoque la dissociation définitive des deux noyaux benzéniques et conduit à la production de groupes sulfoniques et de groupes diamines. Les intermédiaires formés sont attaqués successivement de nouveau par les radicaux  $OH^{\bullet}$  pour former des molécules plus petites. En continuant le processus de dégradation photocatalytique, les intermédiaires finaux sont décarboxylés par l'attaque des trous photogénérés et se minéralisent en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sup>50, 51, 54</sup>.

## **4.2. Photodégradation de la Rhodamine B**

La rhodamine B (RhB) est un colorant cationique de référence qui est couramment utilisée pour évaluer l'activité photocatalytique des oxydes semi-conducteurs. Cette molécule est utilisée dans la présente étude pour tester l'activité photocatalytique des deux microstructures de SrWO<sub>4</sub> obtenues à des températures différentes.

### **4.2.1. Préparation du milieu photocatalytique**

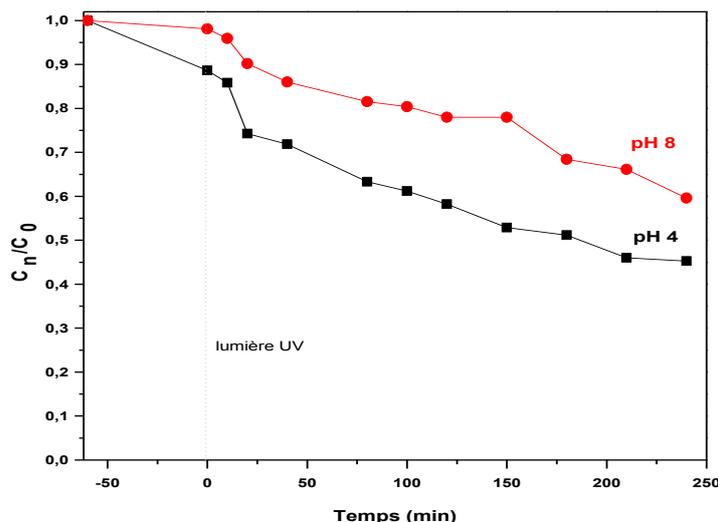
Le protocole utilisé pour la dégradation photocatalytique de la rhodamine B est identique à celui utilisé dans le cas du bleu de méthylène. Cependant, le pH de la suspension obtenu après l'ajout des poudres de SrWO<sub>4</sub> est de 8 (identifié comme pH naturel de la suspension native).

### **4.2.2. Effet du pH sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique de la RhB**

Le pH peut être considéré comme l'un des paramètres les plus importants qui peuvent affecter le processus de photo-oxydation dans les systèmes photocatalytiques<sup>55</sup>. L'influence du pH sur la réaction de photodégradation de la RhB par les microsphères SrWO<sub>4</sub> coprécipitées à température ambiante est présentée dans la **figure 15**.

Afin de tester l'effet du pH sur l'activité photocatalytique des sphères de SWO non traitées, le pH naturel de la suspension SWO/RhB a été ajusté à 4, sachant que le pH naturel du milieu réactionnel est autour de 8.

Au vu de la **figure 15**, on remarque qu'après 4 h d'irradiation UV, les sphères non traitées présentent une meilleure activité photocatalytique en milieu acide qu'en milieu basique. Dans les conditions acides à pH=4, le pourcentage de dégradation de RhB est de 55 %, puis diminue à 40 % dans les conditions basiques (pH naturel). En outre, la nature du milieu modifie les interactions lors de l'équilibre (adsorption-désorption dans le noir) de la suspension avant l'étape d'irradiation UV. Le taux d'adsorption de RhB par les sphères non calcinées a augmenté de 15% en diminuant le pH du milieu réactionnel, ce qui confirme que l'adsorption est un facteur clé durant le processus photocatalytique et contribue à la photodégradation.



**Figure. 15 :** Effet du pH sur l'activité photocatalytique des microsphères de SrWO<sub>4</sub> coprécipitées à températures ambiante.

L'amélioration de l'activité photocatalytique des sphères de SrWO<sub>4</sub> dans le milieu acide est liée à la modification de la nature et de la distribution des charges sur la surface de SWO. La rhodamine B est un colorant cationique diacide qui se présente sous forme cationique dans les conditions acides à pH<3.2 et sous forme zwitterion au-delà de ce pH<sup>56, 57</sup>, dans nos expériences. Étant donné que le taux d'adsorption à pH=8 dans le noir est négligeable par rapport à celui du milieu acide, les molécules RhB ne peuvent pas entrer dans les pores de la surface des sphères à pH = 8, en raison de sa forme zwitterion. Dans ce cas, l'interaction électrostatique attractive entre -COO<sup>-</sup> et -N<sup>+</sup> de la molécule RhB conduit à un assemblage moléculaire plus grand, impossible à être piégé dans les pores<sup>58</sup>. À pH=4, l'excès de cations H<sup>+</sup> peut générer une compétition entre les groupes -COO<sup>-</sup> et -N<sup>+</sup>, ce qui diminue l'agrégation amphorique de la molécule RhB, en favorisant le piégeage de ces molécules dans les pores, et par conséquent l'augmentation du taux d'adsorption. Compte tenu de leur caractère amphiprotique, la surface des photocatalyseurs semi-conducteurs a tendance à se charger positivement dans les conditions acides et négativement dans les milieux basiques : les molécules RhB sous formes zwitterion peuvent être liées à la surface chargée positivement par leur groupement carboxylate *via* une attraction électrostatique.

L'amélioration de l'activité photocatalytique dans les conditions acides pH=4 est due à l'adsorption qui a permis d'augmenter le nombre de molécules RhB sur les sites catalytiques de SrWO<sub>4</sub>. Ainsi, la vitesse de dégradation augmente. L'étude de l'influence de la

morphologie et du traitement thermique des microstructures SWO sur la dégradation de la RhB a été réalisée dans des conditions acides (pH=4), là où la photodégradation est meilleure.

#### **4.2.3. Influence de la morphologie et de la température du traitement thermiques des microstructures de SrWO<sub>4</sub> sur la photodégradation de la RhB.**

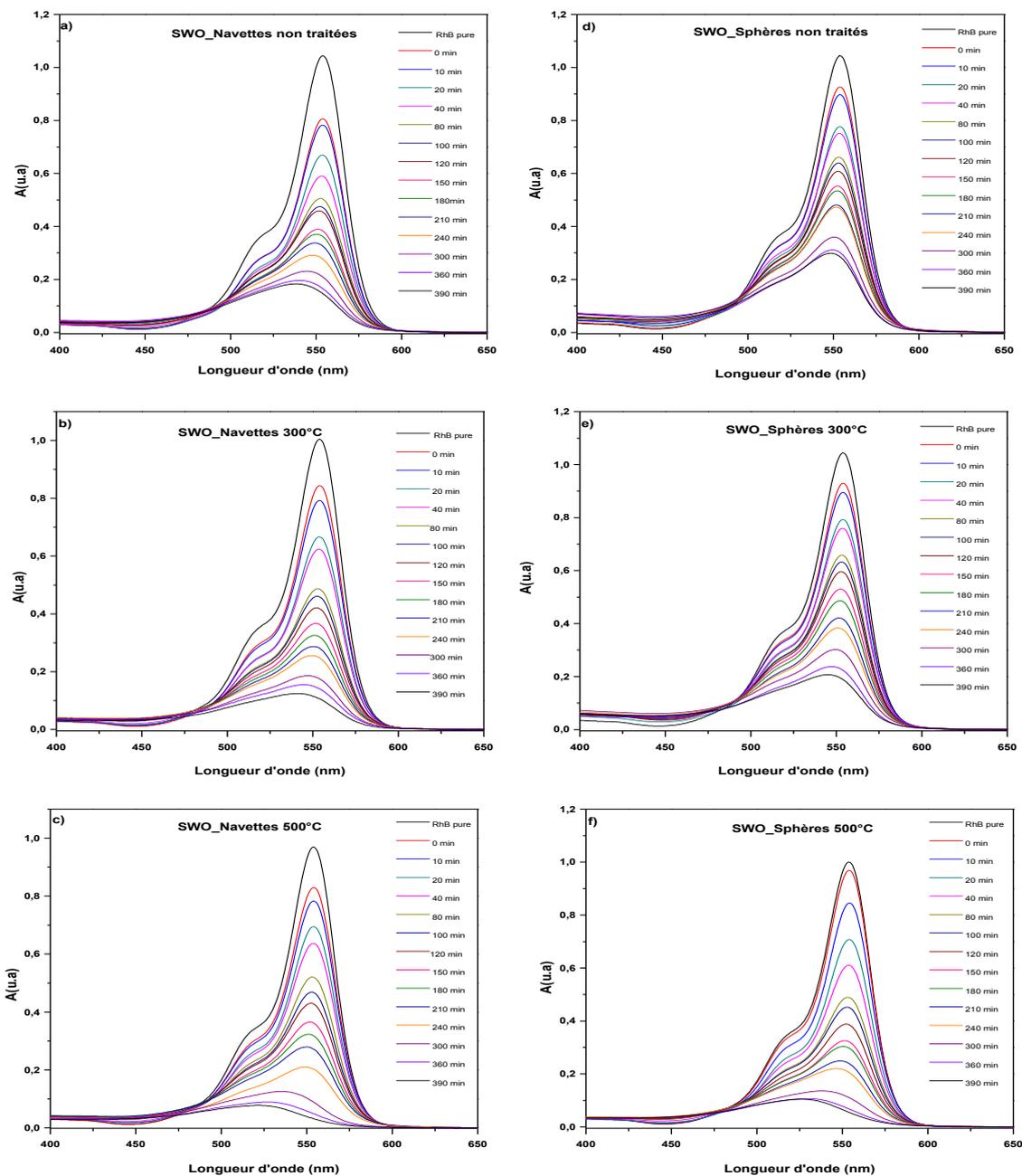
##### ***A. Influence de la température du traitement thermique***

La rhodamine B a été utilisée pour évaluer l'activité photocatalytique des navettes et des sphères de SWO obtenues à températures ambiantes et calcinées à 300°C et 500°C.

L'interaction du colorant avec les différentes microstructures est suivie par la variation de l'absorption optique de la rhodamine B avant et après exposition à la lumière UV en présence de 100 mg de SWO (navettes et sphères). L'évolution des spectres UV en fonction du temps d'irradiation est montrée sur la **figure 16**. On observe que l'intensité de la bande d'absorption caractéristique de RhB diminue progressivement avec le temps d'exposition aux rayonnements UV sous l'action catalytique des deux microstructures SWO, navettes et sphères. Cette décroissance traduit la diminution de la concentration de RhB dans la solution. Cette diminution se manifeste dès la dispersion des catalyseurs dans la solution de RhB maintenue sous agitation pendant 60 min dans l'obscurité, traduisant l'adsorption du colorant sur la surface des microstructures SrWO<sub>4</sub> lors de l'établissement de l'équilibre, d'adsorption-désorption. Avant irradiation, la bande d'absorption 554 nm diminue approximativement de 23 %, 16 % et 15,5 % après la dispersion des navettes non calcinées et calcinées à 300°C et 500°C, respectivement, alors que les sphères présentent des taux d'adsorption de 12 %, 11 % et 3 % pour celles non calcinées et calcinées à 300°C et 500°C respectivement. La diminution de l'adsorption en fonction de la température du traitement thermique est due à la modification de l'état de surface des structures traitées à 300°C et 500°C, où la taille des cristallites a parfois doublé par rapport aux échantillons non traités. En conséquence, la surface spécifique et la porosité éventuellement disponibles diminuent.

Sous l'action du rayonnement UV, la dégradation est plutôt photo-induite. Dans le cas des navettes, les taux de photodégradation sont *quasi* identiques, alors que les sphères traitées à 500°C sont nettement meilleures que celles non traitées ou traitées à 300°C.

*Étude des microstructures scheelite de SrWO<sub>4</sub> avec des morphologies contrôlées 3D et leurs propriétés photocatalytiques.*

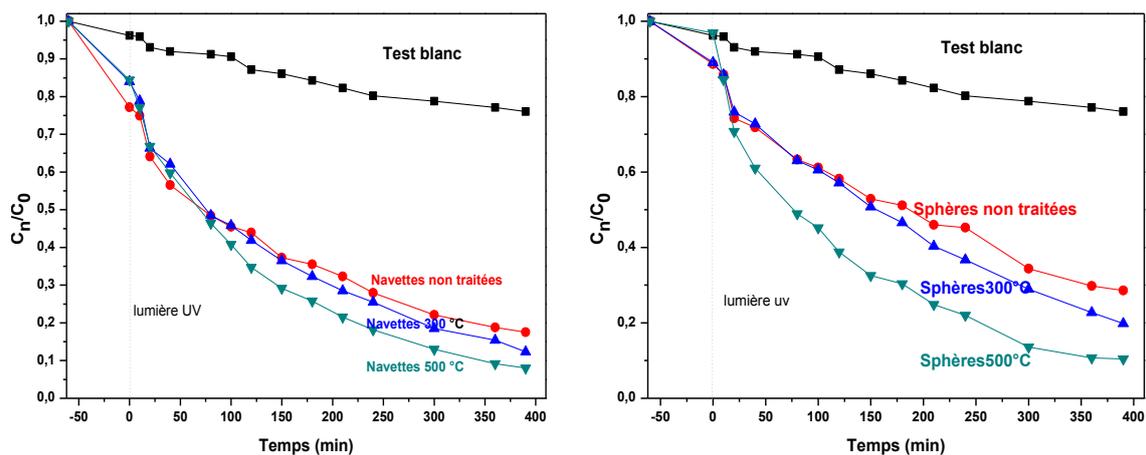


**Figure. 16 :** Spectre UV-Vis de la solution de Rh B décomposée sous irradiation UV en présence de : **a)** SWO\_S non traitées ; **b)** SWO\_S 300 et **c)** SWO\_S 500; **d)** SWO\_S non traité ; **e)** SWO\_S 300°C et **f)** SWO\_S 500°C.

La diminution de l'intensité de la bande principale de la RhB s'accompagne d'un décalage du maximum d'absorption vers les faibles longueurs d'ondes résultant du processus de N-dééthylation (élimination des groupements éthyles) de la Rh B<sup>59, 60</sup>. La bande d'absorption principale 554 nm se déplace vers 538 nm, 539 nm et 522 nm en présence des navettes non calcinées et calcinées à 300°C et 500°C respectivement ; alors qu'en présence des sphères le

décalage se fait vers 548 nm, 545 nm et 526 nm en présence des sphères non traitées et des sphères traitées à 300°C et 500°C respectivement.

Le taux de dégradation de la RhB est exprimé par le rapport  $C_n/C_0$  des concentrations avant et après illumination UV. Les courbes relatives de la variation de ( $C_n/C_0$ ) en fonction du temps de prélèvement de la solution de RhB en présence des différentes microstructures SWO, non calcinées et calcinées à 300°C et 500°C, sont représentées graphiquement sur la **figure 17**.



**Figure. 17 :** Effet de la température de traitement thermique des navettes (a) et des sphères (b) de SrWO<sub>4</sub> sur leur efficacité de dégradation de la Rh B.

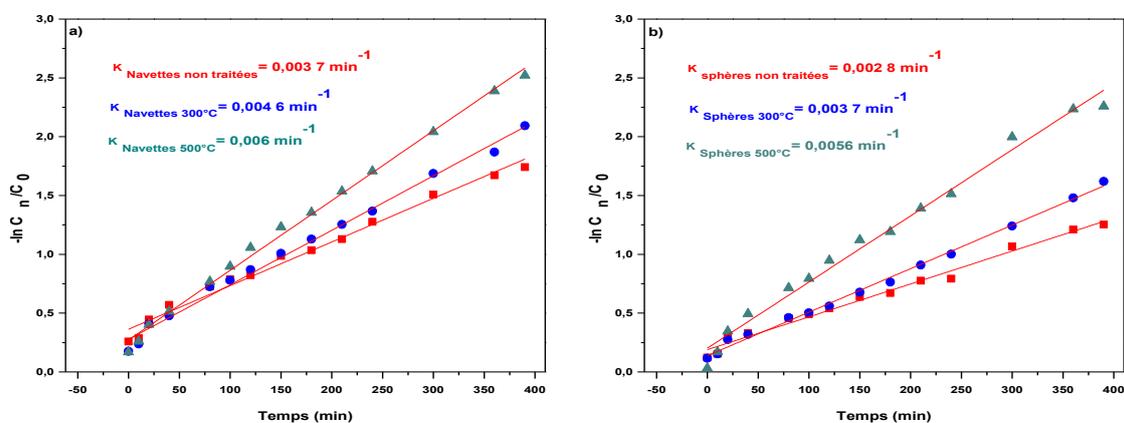
Comme le montre la **figure 17**, la dégradation observée en l'absence de photocatalyseurs atteint un taux de 24 % après 6h 30 min d'irradiation UV. Les taux de dégradation observés pour les navettes non traitées, traitées à 300°C et à 500°C sont quasi identiques à 10 % près. Alors que les taux de décomposition des sphères évoluent en fonction de la température, avec 72 %, 80 % et 90 % de dégradation respectivement pour les sphères non traitées, traitées à 300°C et à 500°C. L'activité photocatalytique des navettes augmente au cours du temps de prélèvement mais peu avec la température de traitement thermique, une variation 10 %. Le taux de dégradation des sphères présente une variation plus significative que celui des navettes.,

Généralement, le traitement thermique permet une meilleure cristallisation, induisant ainsi un effet de taille à la fois sur le taux d'adsorption et sur l'activité photocatalytique. Lors de la première phase d'interaction RhB/catalyseurs, un équilibre se produit *via* le processus d'adsorption sur la surface. Bien que l'adsorption dans le cas des navettes est plus important que dans les sphères, mais diminue avec la température.

La cinétique de dégradation est suivie comme une réaction du premier ordre pour déterminer les constantes de vitesse apparentes de la photodégradation de la RhB en utilisant l'équation suivante :

$$-\ln C_n / C_0 = K_{app} t$$

où  $C_n$ ,  $C_0$  et  $K_{app}$  représentent respectivement, la concentration de RhB à un temps donné, la concentration initiale de la rhodamine B et la constante de vitesse apparente de la réaction photocatalytique. Les variations de  $-\ln (C_n/C_0)$  de RhB photodégradée par les navettes de SrWO<sub>4</sub> en fonction du temps d'irradiation sont illustrées par la **figure 18**.



**Figure. 18 :** Les constantes de vitesse de la réaction photocatalytique de la rhodamine B en présence des : **a)** navettes non calcinées, calcinées à 300°C et 500°C et **b)** des sphères de SWO non calcinées, calcinées à 300°C et 500°C.

Les constantes de vitesse de la dégradation photocatalytique des différents échantillons de SrWO<sub>4</sub> sont déduites à partir de la pente des droites  $-\ln C_n / C_0$  vs temps d'irradiation. Une bonne corrélation avec la cinétique de la réaction de pseudo-premier ordre a été trouvée ( $R^2 > 0,971$ ), ce qui est en accord avec le modèle général de Langmuir–Hinshelwood. Les constantes de la réaction de photodégradation des navettes non calcinées et calcinées à 300°C et 500°C sont respectivement  $3,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $4,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  et  $6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Dans le cas des sphères non traitées et traitées à 300°C et 500°C, les constantes sont respectivement  $2,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $3,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  et  $5,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . On constate ainsi que ces vitesses augmentent avec la température de traitement thermique, telle qu'à 500°C la vitesse est deux fois plus rapide qu'à basse température. En d'autres termes les échantillons traités à 500°C présentent une meilleure efficacité catalytique par rapport aux autres échantillons.

## *Étude des microstructures scheelite de SrWO<sub>4</sub> avec des morphologies contrôlées 3D et leurs propriétés photocatalytiques.*

Au vu des analyses structurales présentées précédemment, le traitement thermique jusqu'à 500°C n'a pas modifié fondamentalement les microstructures, ni la forme et ni la taille des cristallites qui n'a pas changé d'une manière significative. Ainsi, l'état de surface, la forte porosité et la surface spécifique, des échantillons constitués de navettes sont maintenus *quasi* inchangés, ce qui a donné une activité photocatalytique semblable pour les trois échantillons.

Contrairement au cas des navettes, le traitement thermique des sphères a permis à la fois d'augmenter le rendement mais aussi d'accélérer le processus de photodégradation. Avec l'augmentation de la température, l'état de surface est modifié en termes de tailles de cristallites et de porosité. Dans ce cas, les grains élémentaires deviennent plus gros donnant lieu à une mise en ordre local de la structure.

L'amélioration du degré de cristallisation, suite au traitement thermique, diminue le nombre des défauts cristallins, ce qui réduit le taux de recombinaison des paires électrons /trous photogénérées et favorise leur séparation et leur migration à la surface du photocatalyseur. Donc des porteurs de charges libres favorisant les radicaux (OH• et O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>). Par conséquent, l'activité photocatalytique devient plus importante.

### ***B. Comparaison de l'activité photocatalytique des navettes et des microsphères du SrWO<sub>4</sub>***

Les différentes contributions à la dégradation photocatalytique de la rhodamine B dans un milieu acide de pH=4 après 6 h 30 min d'irradiation UV en présence des deux microstructures de SrWO<sub>4</sub> obtenues à différentes températures (non calcinées et calcinées à 300°C et 500°C) sont résumées dans le **tableau 6**.

Les données du **tableau 7** montrent que l'efficacité de dégradation de la rhodamine B des différentes structures de SWO non calcinées et calcinées suit l'ordre suivant :

*SWO\_N 500 > SWO\_S 500 > SWO\_N 300 > SWO\_N non traitées > SWO\_S 300 > SWO\_S non traitées.*

Le processus de photodégradation comporte deux étapes. La première étape concerne la partie adsorption, qui dépend particulièrement de la surface spécifique (taille des grains) et de la porosité. Ainsi, les navettes qui ont des tailles de cristallites plus faibles, présentent en général un taux d'adsorption relativement supérieur à celui des sphères. De grandes surfaces spécifiques présentent un nombre élevé de sites catalytiques et améliorent le nombre des molécules de RhB adsorbées sur la surface des microstructures SWO. Dans le cas des navettes non traitées, le taux d'adsorption est plus élevé par rapport à celui des sphères non traitées,

*Étude des microstructures scheelite de SrWO<sub>4</sub> avec des morphologies contrôlées 3D et leurs propriétés photocatalytiques.*

alors que leur taille de cristallite est plus grande. Ce comportement est dû à la morphologie ; les navettes ont plus de sites d'accroche que les sphères. Cette différence est plus prononcée dans le cas des échantillons traités à 500°C.

**Tableau 6 :** Comparaison de l'activité photocatalytique des navettes et des sphères de SrWO<sub>4</sub> non calcinées et calcinées à 300°C et 500°C.

SrWO <sub>4</sub>		Taux de dégradation total %	Taux d'adsorption dans le noir %	Taux de dégradation Sous lumières %	Constante apparente K <sub>app</sub> (x10 <sup>-3</sup> ) min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Taille des cristallites nm
Navettes	non traitées	83	23	60	3,7	0,984	51
	300°C	88	16	72	4,6	0,991	53
	500°C	92	15	77	5,9	0,995	74
Sphères	non traitées	72	12	60	2,8	0,996	44
	300°C	80	11	69	3,7	0,971	53
	500°C	89	3	86	5,6	0,978	112

La seconde étape porte sur le processus réactionnel photoinduit, de photocatalyse, et intervient dans un second temps. Ce processus repose sur l'activation des porteurs de charges au niveau des semi-conducteurs sous l'action d'un rayonnement UV.

Dans ce cas, le degré de cristallinité et la surface du photocatalyseur sont des paramètres qui ont un rôle déterminant dans l'activité photocatalytique. Cependant, ces deux facteurs évoluent dans des directions opposées : le traitement thermique améliore la cristallisation (mise en ordre structural) des échantillons mais il provoque la diminution de leurs surfaces spécifiques.

La forte capacité d'adsorption du colorant organique peut influencer négativement l'efficacité photocatalytique lorsqu'elle dépasse une valeur critique propre à chaque surface<sup>55</sup>. D'ailleurs, l'analyse des différentes contributions à la dégradation montre une adsorption plus importante pour les navettes par rapport aux sphères, alors que la contribution photo-induite est meilleure dans le cas des microsphères.

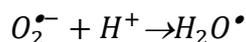
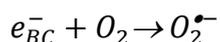
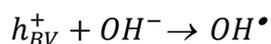
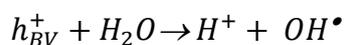
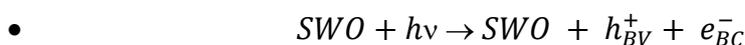
#### 4.2.4. Mécanisme de photocatalyse de la rhodamine B

D'après les résultats rapportés dans la littérature<sup>61, 62</sup> via l'analyse des spectres d'absorption UV-Vis de la rhodamine B, deux processus compétitifs se produisent simultanément au cours

de la photodégradation de la RhB : la N-dééthylation et la décomposition de la structure chromophore de la RhB. Les spectres d'absorption de la rhodamine B, dégradée sous irradiation UV en présence des différents échantillons de SrWO<sub>4</sub>, ont montré que la diminution de l'intensité de la bande caractéristique de la Rh B à 554 nm s'accompagne d'un décalage vers le bleu révélant la formation des produits N-dééthylés de la rhodamine B. Ce processus n'est pas prononcé au premier stade de la photodégradation à cause de la forte concentration de la RhB et du faible rendement des intermédiaires N-dééthylés formés<sup>63</sup>. La diminution de la concentration de la rhodamine B au cours du procédé photocatalytique, correspond à une augmentation progressive du nombre de structures N-dééthylées de RhB. Par conséquent, le processus de N-dééthylation devient plus important et induit un déplacement de la bande principale vers le bleu du spectre d'absorption de la Rh B. Toutefois, la forte diminution de l'intensité de la bande d'absorption est suivie d'un changement de couleur de la solution, du rose foncé en rose très clair, indiquant que l'ensemble des structures chromophores conjuguées de la molécule de RhB ont été décomposées par un processus de photo-oxydation.

Le mécanisme de dégradation de la rhodamine B proposé sous irradiation UV en présence des diverses structures de SrWO<sub>4</sub> est le suivant :

- Après l'adsorption des molécules RhB sur la surface de SWO, et la génération des paires h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> par excitation UV des oxydes, les e<sup>-</sup> réagissent avec les molécules O<sub>2</sub> adsorbées pour former les radicaux O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et les trous photogénérés forment des radicaux hydroxyles très réactifs par réaction avec les molécules d'eau et les ions OH<sup>-</sup> selon les réactions suivantes :



- Ces réactions qui se produisent durant le processus photocatalytique entraînent une séparation efficace des paires électrons /trous photogénérés, qui jouent un rôle central dans la photodégradation de la RhB.

- Après la formation des radicaux, la première étape est probablement la N-dééthylation de la rhodamine B, où les radicaux  $OH^\bullet$  sont nécessaires à ce processus, telle que rapporté par Qu *et al.* <sup>64</sup>. À partir des spectres UV-Vis de la rhodamine B, deux produits intermédiaires N-dééthylés ont été identifiés par leur longueur d'onde : le N,N,N'- rhodamine (545 nm, 539 nm, 526 nm et 548 nm ) et le N,N' rhodamine (522 nm)<sup>59, 62</sup>. En raison de l'encombrement autour de l'atome d'azote par les deux groupes éthyle, l'attaque des radicaux actifs de l'atome azote dans le groupe diéthylamine est stériquement gênée. Ainsi, on estime que les espèces réactives produites durant le processus de la photocatalyse, attaquent les groupes éthyloxy et conduisent à sa séparation de la molécule de Rh B. D'autres N-dééthylations peuvent se réaliser donner lieu à la formation des intermédiaires suivants : N-rhodamine B (510 nm) et rhodamine (498)<sup>59, 61</sup>.
- Un processus d'oxydation a lieu en même temps durant la photocatalyse où les espèces actives photogénérées telles que :  $OH^\bullet$ ,  $O_2^{\bullet-}$  où les trous photogénérés peuvent attaquer directement le carbone central de la molécule de rhodamine B conduisant à la destruction de la structure conjuguée des chromophores. La rupture des groupes chromophores se traduit en spectroscopie UV-visible par une diminution de la bande d'absorbance caractéristique de la rhodamine B à 554 nm. En outre, il est très probable pour que ces espèces réactives attaquent n'importe quel intermédiaire N-dééthylé formé pendant que le processus de N-dééthylation se poursuivrait.
- Au cours de ce processus, un ensemble de produits intermédiaires résultants de l'oxydation de la rhodamine B est formé. L'attaque successive de ces produits par les espèces réactives photogénérées surtout par  $OH^\bullet$  à forte réactivité conduit à la formation de molécules plus petites, ainsi à leur minéralisation en formant CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

On peut conclure que la dégradation de la rhodamine B, en utilisant nos six types de photocatalyseurs, implique deux processus concurrentiels : la N-dééthylation et la destruction des chromophores conjugués. Savoir de quel processus se produit principalement (N-dééthylation ou la destruction des chromophores par oxydation) dépend des différents modes d'adsorption de la RhB sur la surface du photocatalyseur, modes qui affectent les réactions de déprotonation et d'hydrolyse subies par la molécule organique <sup>61</sup>.

## 5. Conclusion

Dans ce travail, deux microstructures de SrWO<sub>4</sub> ayant les morphologies « sphère » et « navette » ont été synthétisées *via* un processus de coprécipitation simple à température ambiante, en changeant la concentration initiale de [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> et de [Sr]<sup>2+</sup>. La stabilité thermique des deux morphologies a été étudiée en fonction de la température de calcination, jusqu'à 500°C. Le mécanisme possible de croissance proposé, a montré que la croissance de ces deux morphologies se fait par l'auto-assemblage de nanocristaux. Les analyses par diffraction de rayons X et par spectrométrie Raman ont confirmé la cristallisation des microstructures synthétisées selon une structure quadratique de type scheelite. Les mesures de réflectance diffuse ont montré que les différentes microstructures SrWO<sub>4</sub> possèdent une large bande interdite, faiblement dépendante de la morphologie et/ou des températures de traitement thermique. La dégradation photocatalytique des deux morphologies (navettes et sphères) de SWO a été étudiée en utilisant deux colorants de référence : le bleu du méthylène (BM) et la rhodamine B (RhB). Les résultats ont montré que les deux microstructures possèdent une activité photocatalytique plus importante pour la rhodamine B que pour le bleu du méthylène, sous irradiation UV (254 nm). Le processus de photodégradation est décrit à partir de deux mécanismes complémentaires. Un premier mécanisme d'adsorption, dû à la morphologie et à la porosité des structures, qui se produit lors de l'équilibre de la suspension avant illumination, puis un mécanisme photo-induit, dû au radicaux actifs induits par la génération des paires h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> sous excitation UV.

Le pH de la suspension SWO/colorant organique (MB et Rh B), la température de calcination et la morphologie ont montré une influence significative sur l'efficacité photocatalytique de SrWO<sub>4</sub>. La surface spécifique et la porosité sont aussi des paramètres déterminants, qui affectent l'activité photocatalytique.

## 6. Références Bibliographiques

1. J. Huang, X. Xu, C. Gu, G. Fu, W. Wang and J. Liu, *Materials Research Bulletin*, 2012, **47**, 3224-3232.
2. G. Jia, C. Huang, C. Zhang, S. Ding and L. Wang, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2013, **13**, 611-616.
3. L. Xu, X. Yang, Z. Zhai, D. Gu, H. Pang and W. Hou, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 7330-7337.
4. D. Portehault, S. Cassaignon, N. Nassif, E. Baudrin and J. P. Jolivet, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 6441-6444.

5. M. Arab, A. L. Lopes-Moriyama, T. R. dos Santos, C. P. de Souza, J. R. Gavarrri and C. Leroux, *Catalysis Today*, 2013, **208**, 35-41.
6. L. Cavalcante, J. Sczancoski, N. Batista, E. Longo, J. A. Varela and M. O. Orlandi, *Advanced Powder Technology*, 2013, **24**, 344-353.
7. Y. Zheng, J. Lin and Q. Wang, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2012, **11**, 1567-1574.
8. J. Fan, H. Zhang, J. Wang, M. Jiang, R. Boughton, D. Ran, S. Sun and H. Xia, *Journal of applied physics*, 2006, **100**, 3513.
9. T. Thongtem, S. Kungwankunakorn, B. Kuntalue, A. Phuruangrat and S. Thongtem, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **506**, 475-481.
10. J. Sczancoski, L. Cavalcante, M. Joya, J. Espinosa, P. Pizani, J. A. Varela and E. Longo, *Journal of colloid and interface science*, 2009, **330**, 227-236.
11. L. Sun, Q. Guo, X. Wu, S. Luo, W. Pan, K. Huang, J. Lu, L. Ren, M. Cao and C. Hu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 532-537.
12. J. Sczancoski, M. Bomio, L. Cavalcante, M. Joya, P. Pizani, J. A. Varela, E. Longo, M. S. Li and J. Andrés, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 5812-5822.
13. L. Cavalcante, F. Batista, M. Almeida, A. Rabelo, I. Nogueira, N. Batista, J. A. Varela, M. Santos, E. Longo and M. S. Li, *Rsc Advances*, 2012, **2**, 6438-6454.
14. Z. Ling, H. Xia, D. Ran, F. Liu, S. Sun, J. Fan, H. Zhang, J. Wang and L. Yu, *Chemical physics letters*, 2006, **426**, 85-90.
15. A. Priya, E. Sinha and S. Rout, *Solid State Sciences*, 2013, **20**, 40-45.
16. C. Shivakumara, R. Saraf, S. Behera, N. Dhananjaya and H. Nagabhushana, *Materials Research Bulletin*, 2015, **61**, 422-432.
17. L. Cavalcante, J. Sczancoski, L. Lima Jr, J. Espinosa, P. Pizani, J. A. Varela and E. Longo, *Crystal Growth and Design*, 2008, **9**, 1002-1012.
18. J. Sczancoski, W. Avansi, M. Costa, M. S. Li, V. Mastelaro, R. Santos, E. Longo and L. Cavalcante, *Journal of Materials Science*, 2015, **50**, 8089-8103.
19. T. Basiev, A. Sobol, P. Zverev, L. Ivleva, V. Osiko and R. Powell, *Optical materials*, 1999, **11**, 307-314.
20. A. Jayaraman, B. Batlogg and L. VanUitert, *Physical Review B*, 1983, **28**, 4774.
21. L. Cavalcante, V. Longo, J. Sczancoski, M. Almeida, A. Batista, J. A. Varela, M. O. Orlandi, E. Longo and M. S. Li, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 853-868.
22. T. Basiev, A. Sobol, Y. K. Voronko and P. Zverev, *Optical Materials*, 2000, **15**, 205-216.
23. S. Porto and J. Scott, *Physical Review*, 1967, **157**, 716.
24. T. Basiev, S. Vassiliev, V. Konjushkin, V. Osiko, A. Zagumennyi, Y. Zavartsev, S. Kutovoi and I. Shcherbakov, *Laser Physics Letters*, 2004, **1**, 237-240.
25. L. Gracia, V. M. Longo, L. S. Cavalcante, A. Beltran, W. Avansi, M. S. Li, V. R. Mastelaro, J. A. Varela, E. Longo and J. Andres, *Journal of Applied Physics*, 2011, **110**, 043501.
26. V. Kavitha, R. R. Krishnan, R. S. Sreedharan, R. J. Bose, N. V. Pillai, V. Ganesan, P. Sreenivasan, V. Ragavendran, S. Muthunatesan and V. M. Pillai, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, **37**, 159-170.
27. D. Chen, Z. Liu, S. Ouyang and J. Ye, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 15778-15784.
28. S. H. Yu, B. Liu, M. S. Mo, J. H. Huang, X. M. Liu and Y. T. Qian, *Advanced Functional Materials*, 2003, **13**, 639-647.
29. Y. Tian, B. Chen, H. Yu, R. Hua, X. Li, J. Sun, L. Cheng, H. Zhong, J. Zhang and Y. Zheng, *Journal of colloid and interface science*, 2011, **360**, 586-592.
30. D. Chen, K. Tang, F. Li and H. Zheng, *Crystal growth & design*, 2006, **6**, 247-252.

31. L. Cavalcante, J. Sczancoski, M. S. Li, E. Longo and J. A. Varela, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, **396**, 346-351.
32. M. L. Moreira, J. Andrés, V. R. Mastelaro, J. A. Varela and E. Longo, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 5818-5824.
33. E.-K. Ryu and Y.-D. Huh, *Materials Letters*, 2008, **62**, 3081-3083.
34. S. Busch, H. Dolhaine, A. DuChesne, S. Heinz, O. Hochrein, F. Laeri, O. Podebrad, U. Vietze, T. Weiland and R. Kniep, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1999, **1999**, 1643-1653.
35. G. Xing, Y. Li, Y. Li, Z. Wu, P. Sun, Y. Wang, C. Zhao and G. Wu, *Materials Chemistry and Physics*, 2011, **127**, 465-470.
36. V. Marques, L. Cavalcante, J. Sczancoski, A. Alcântara, M. O. Orlandi, E. Moraes, E. Longo, J. A. Varela, M. Siu Li and M. Santos, *Crystal Growth & Design*, 2010, **10**, 4752-4768.
37. I. S. Cho, D. W. Kim, S. Lee, C. H. Kwak, S. T. Bae, J. H. Noh, S. H. Yoon, H. S. Jung, D. W. Kim and K. S. Hong, *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**, 2154-2162.
38. P. Kubelka, *Z tech Phys*, 1931, **12**, 593-603.
39. R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, D. Martínez-García and A. Segura, *EPL (Europhysics Letters)*, 2008, **83**, 37002.
40. X. Yang, Z. Fu, G. Liu, C. Zhang, Y. Wei, Z. Wu and T. Sheng, *RSC Advances*, 2015, **5**, 70220-70228.
41. A. P. Alivisatos, *Science*, 1996, **271**, 933.
42. V. Longo, E. Orhan, L. Cavalcante, S. Porto, J. Espinosa, J. A. Varela and E. Longo, *Chemical physics*, 2007, **334**, 180-188.
43. G. Hisarli, *Journal of colloid and interface science*, 2005, **281**, 18-26.
44. C. O. Ijagbemi, J. I. Chun, D. H. Han, H. Y. Cho, S. J. O and D. S. Kim, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2010, **45**, 958-967.
45. Z. M. El-Bahy, A. A. Ismail and R. M. Mohamed, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**, 138-143.
46. D. Zhao, J. Wang, Z. Zhang and J. Zhang, *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2009, **3**, 206-210.
47. R. Azmat and A. Saeed, *European Chemical Bulletin*, 2014, **3**, 417-421.
48. T. Zhang, T. ki Oyama, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Zhao and N. Serpone, *Solar energy materials and solar cells*, 2002, **73**, 287-303.
49. D. P. DePuccio, P. Botella, B. O'Rourke and C. C. Landry, *ACS applied materials & interfaces*, 2015, **7**, 1987-1996.
50. H. Hassena, *Mod Chem appl*, 2016, **4**, 2.
51. J. Luan and Z. Hu, *International Journal of Photoenergy*, 2012, **2012**, 11.
52. S. Ge, H. Jia, H. Zhao, Z. Zheng and L. Zhang, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 3052-3058.
53. S.-Q. Guo, M.-M. Zhen, M.-Q. Sun, X. Zhang, Y.-P. Zhao and L. Liu, *RSC Advances*, 2015, **5**, 16376-16385.
54. A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard and J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, **31**, 145-157.
55. R. J. Tayade, T. S. Natarajan and H. C. Bajaj, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**, 10262-10267.
56. C. Preininger, G. J. Mohr, I. Klimant and O. S. Wolfbeis, *Analytica chimica acta*, 1996, **334**, 113-123.
57. Lavergne, M.A, *Thèse de l'université Pierre et Marie Curie*, 2014.

*Étude des microstructures scheelite de SrWO<sub>4</sub> avec des morphologies contrôlées 3D et leurs propriétés photocatalytiques.*

58. Y. Guo, J. Zhao, H. Zhang, S. Yang, J. Qi, Z. Wang and H. Xu, *Dyes and Pigments*, 2005, **66**, 123-128.59. K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu and Y. Ju, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, **113**, 10024-10032.
59. T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka and N. Serpone, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 5845-5851.
60. Chen and J. Ye, *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**, 1922-1928.
61. K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu and Y. Ju, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, **113**, 10024-10032.
62. S. Horikoshi, A. Saitou, H. Hidaka and N. Serpone, *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**, 5813-5822.
63. K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu and Y. Ju, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, **113**, 10024-10032
64. P. Qu, J. Zhao, T. Shen and H. Hidaka, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1998, **129**, 257-268

## **Chapitre V :**

### **Étude de l'élaboration du système $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ hiérarchisé3D pour la photo-dégradation**



## **1. Introduction**

Au cours des dernières années, des efforts considérables dans le domaine de la science des matériaux ont été progressivement consacrés pour la conception et la construction des matériaux inorganiques ayant des structures hiérarchisées homogènes et auto-assemblées en trois dimensions (3D). Ces efforts ont été déployés non seulement pour leur intérêt scientifique fondamental, mais aussi pour les applications technologiques dans différents domaines de recherche, et pour la réalisation de dispositifs nanométriques fonctionnels <sup>1</sup>. Plusieurs travaux ont été rapportés sur les micro/nanostructures hiérarchisées en tant que structures de dimensions supérieures. Elles sont assemblées à partir des blocs de construction à faible dimensionnalité, tels que des nanoparticules 0D, des nanofils 1D et des nanoplaquettes/nanofeuillets 2D <sup>2</sup>. Une telle structure hiérarchisée ordonnée, peut conserver certaines propriétés des entités élémentaires constitutives inexploitées <sup>3</sup>, et révéler de nouvelles propriétés dues aux effets de couplage <sup>4</sup>. Ces nouvelles propriétés ont une corrélation très étroite avec la morphologie, la distribution de la taille, et la dimensionnalité des matériaux, qui sont particulièrement importantes dans le domaine de la science des matériaux <sup>5-7</sup>. Outre leur forme, ces structures hiérarchisées sont poreuses ; elles possèdent de grandes surfaces qui favorisent une forte réactivité et une bonne diffusion <sup>8</sup>. C'est la raison pour laquelle de nombreux travaux ont été effectués dans le but d'explorer des voies innovantes de synthèse à basse température pour élaborer des matériaux inorganiques 3D hiérarchisés. Parmi les divers procédés de synthèse en milieux aqueux, la méthode *hydrothermale* se présente comme une méthode de choix pour sa grande facilité et sa flexibilité <sup>9</sup>. La morphologie et la structure cristalline du produit final peuvent être modifiées en changeant les conditions de synthèse, comme la nature des précurseurs, les additifs organiques (surfactants), la valeur du pH, la température de la réaction et le temps de maturation au cours du processus de synthèse <sup>10-13</sup>. La croissance des microcristaux inorganiques peut être contrôlée en fonction de la nature et de la concentration du surfactant utilisé, qui constituent un moyen efficace pour réguler la nucléation, la croissance et la morphologie des produits. Ce surfactant permet d'orienter le mécanisme d'assemblage en impliquant l'auto-organisation spontanée des particules le long d'une orientation cristallographique commune des micro/nanoparticules <sup>11, 14, 15</sup>. Dans le cadre général du développement des nouvelles nanotechnologies utilisant des micro/nanostructures 3D hiérarchisées, basées sur l'auto-assemblage des blocs de construction, et ayant de nouvelles propriétés conditionnées par leur morphologie et la distribution de tailles, nous présentons

pour la première fois une étude du tungstate double de cérium trivalent et de sodium NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Il faut noter en effet qu'à ce jour aucune étude structurale détaillée de ce composé n'a été publiée.

Notre principal objectif est de développer une nouvelle voie de synthèse permettant la préparation de morphologies diversifiées de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, et d'établir des corrélations entre ces morphologies et les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques du tungstate élaboré. Ce tungstate appartient à la famille NaLn(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln étant un élément lanthanide). Il est d'un grand intérêt, car il bénéficie des caractéristiques des anions tungstates WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et des cations Ce<sup>3+</sup>.

## **2. Synthèse hydrothermale des structures auto-assemblées de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Dans notre étude, les produits chimiques ont été utilisés, tels qu'ils sont fournis, sans aucune transformation. Les précurseurs utilisés sont : le tungstate de sodium dihydraté (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich™ >99%) et le nitrate de cérium hexahydraté (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich™ >99%). L'éthylène diamine tétra-acétique est le surfactant utilisé (EDTA, Alpha Aesar™ > 90%). Les microcristaux de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sont préparés en utilisant la synthèse hydrothermale en présence d'EDTA selon le protocole suivant :

- 0,9996 g de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O et une quantité prédéterminée de l'EDTA (0.2g-0.35g) sont séparément dissous dans 14 mL d'eau distillée sous agitation. Ensuite, 2 mmoles de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O sont ajoutées à la solution d'EDTA pour former les complexes EDTA-Ce<sup>3+</sup>. Après une agitation de 20 min, la solution de tungstate est ajoutée à la solution précédente et maintenue sous agitation continue. Une solution homogène jaune est ainsi formée. Ensuite, le pH de la solution colloïdale obtenue est ajusté entre 7 et 8, en ajoutant les quantités nécessaires de solutions aqueuses de NaOH (1M) et de HNO<sub>3</sub> (1M). Après une agitation supplémentaire de 30 min, la suspension jaune a été transférée dans un autoclave en acier inoxydable de 45 mL, et chauffée dans une étuve à 200°C pendant 24 h. Une fois la température de l'autoclave ramenée à la température ambiante, le précipité est recueilli par centrifugation (7 000 tr/min), lavé plusieurs fois à l'eau distillée et à l'éthanol absolu, et enfin séché dans l'étuve à 60°C pendant 24 h. La poudre recueillie est calcinée dans une gamme de température de 500 à 800°C pendant 5 h sous atmosphère ambiante. Ces températures sont atteintes avec une vitesse de chauffage de 5°C /min.

Le contrôle de la morphologie et de la taille des différentes micro/nanostructures 3D synthétisées est obtenu en modifiant la quantité d'EDTA et le pH de la solution colloïdale, tout en fixant le temps et la température de la réaction hydrothermale. Les paramètres expérimentaux optimisés pour la synthèse des différentes morphologies sont résumés dans le **tableau 1**.

**Tableau. 1** : Paramètres expérimentaux optimisés et morphologies

	Les paramètres de synthèse hydrothermale optimisés				
	Masse d'EDTA	pH de la solution	Température	Temps	Morphologies obtenues
$\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$	Sans EDTA	8	200°C	24 h	Nanoplaquettes irrégulières
	0,2g	8	200°C	24 h	Mélange de bâtonnets + navettes hiérarchiques
	0,3g	8	200°C	24 h	Navettes hiérarchiques
	0,3g	7	200°C	24 h	Sphères
	0,35g	8	200°C	24 h	Fleurs hiérarchiques

### 3. Caractérisations des microcristaux de $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$

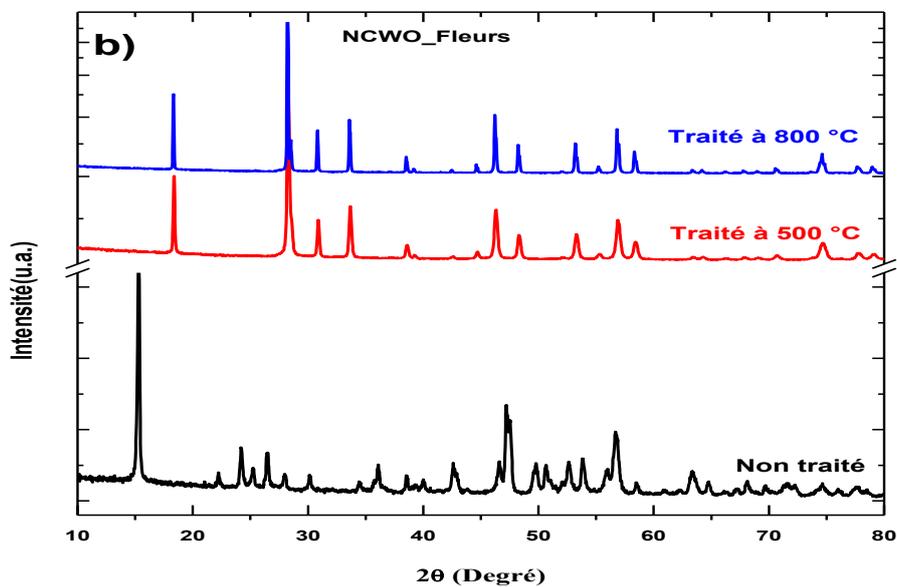
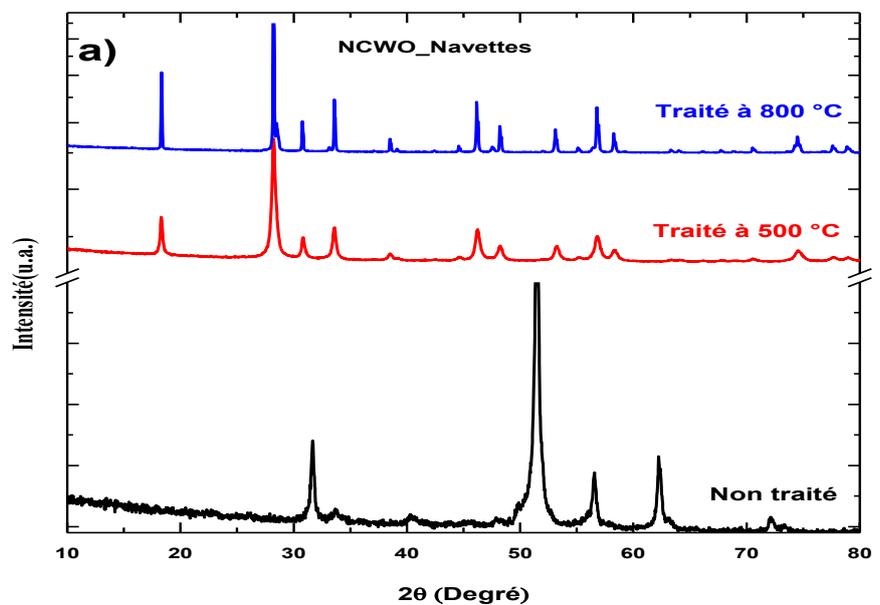
#### 3.1. Identification des phases par DRX et affinement Rietveld

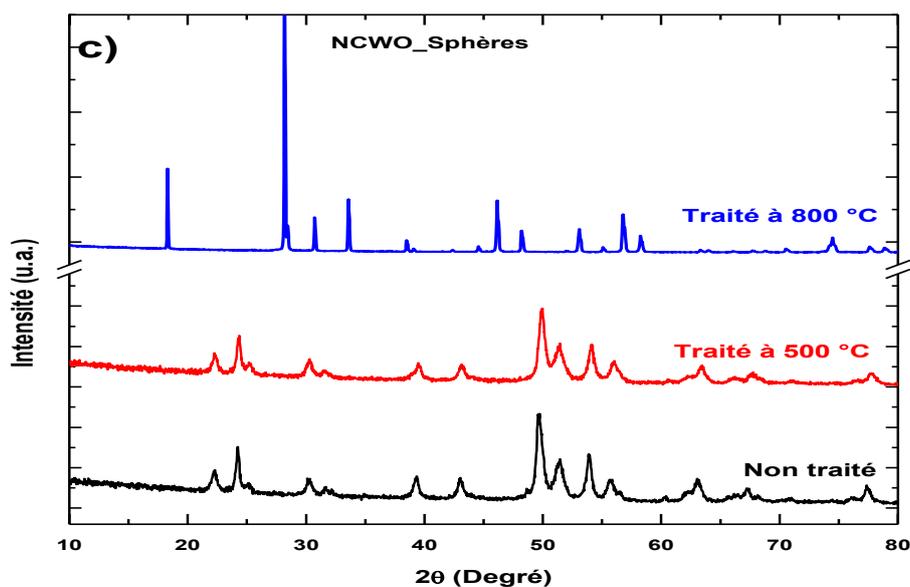
Dans le procédé hydrothermal, la valeur du pH et la quantité d'EDTA utilisée sont des facteurs importants influençant la composition de la phase, la pureté et la morphologie du produit final. La structure quadratique pure et bien cristallisée ne s'obtient que dans une plage de pH et une quantité d'EDTA précises, dans le milieu réactionnel.

La **figure 1** montre le diagramme de diffraction des rayons X des échantillons préparés avec différentes morphologies, traités et non traités thermiquement.

Comme aucune étude structurale de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  n'avait jamais été rapportée dans la littérature, et qu'aucune fiche ICSD (Inorganic Crystal structure Data) de référence de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  n'était disponible, il était nécessaire d'utiliser les données des phases cristallines de type scheelite similaires, disponibles, des composés  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  ou  $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$  (cartes ICSD: N° 66090 et 67493 respectivement). La structure des microcristaux obtenus de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  (NCWO) a ainsi été identifiée comme étant de type scheelite «  $\text{AWO}_4$  » ayant

un groupe d'espace  $I4_1/a$ . Il convient de noter que la formule chimique  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  peut être exprimée sous la forme  $\text{Na}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{WO}_4$ , compte tenu du désordre des sites Na et Ce, ce composé peut être considéré comme un élément d'une solution solide  $\text{Na}_{1-x}\text{Ce}_x\text{WO}_4$  avec  $x = \frac{1}{2}$ . Cela laisse en suspens la possibilité d'une phase ordonnée où chaque atome Na et Ce occuperait un site bien déterminé.



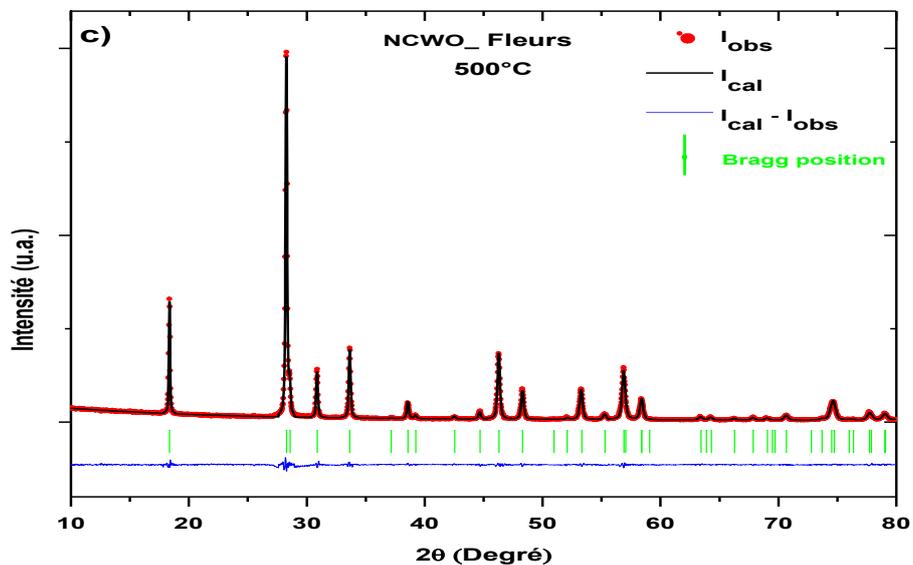
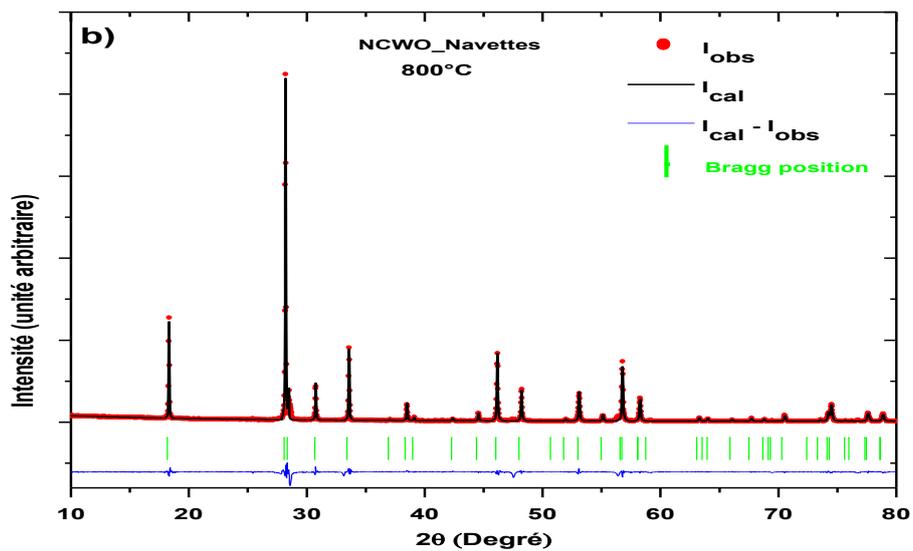
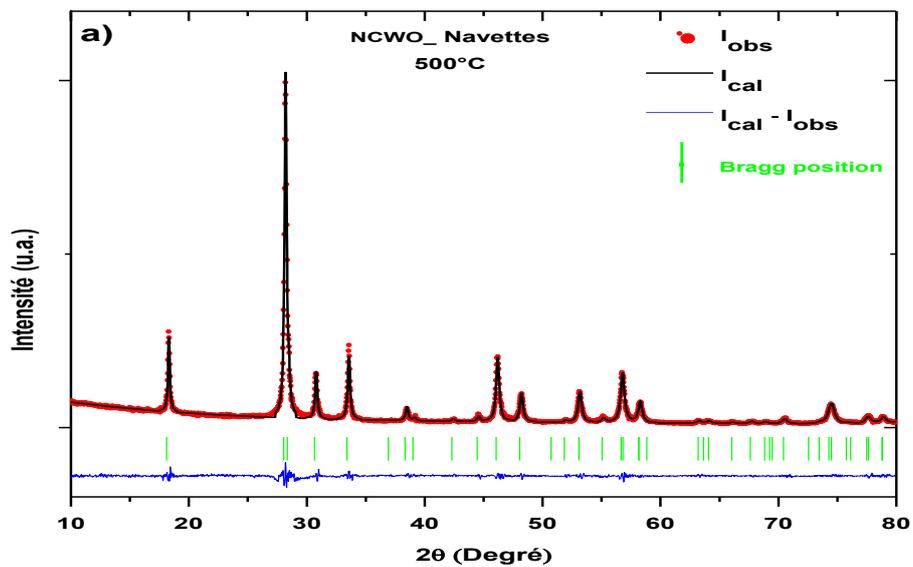


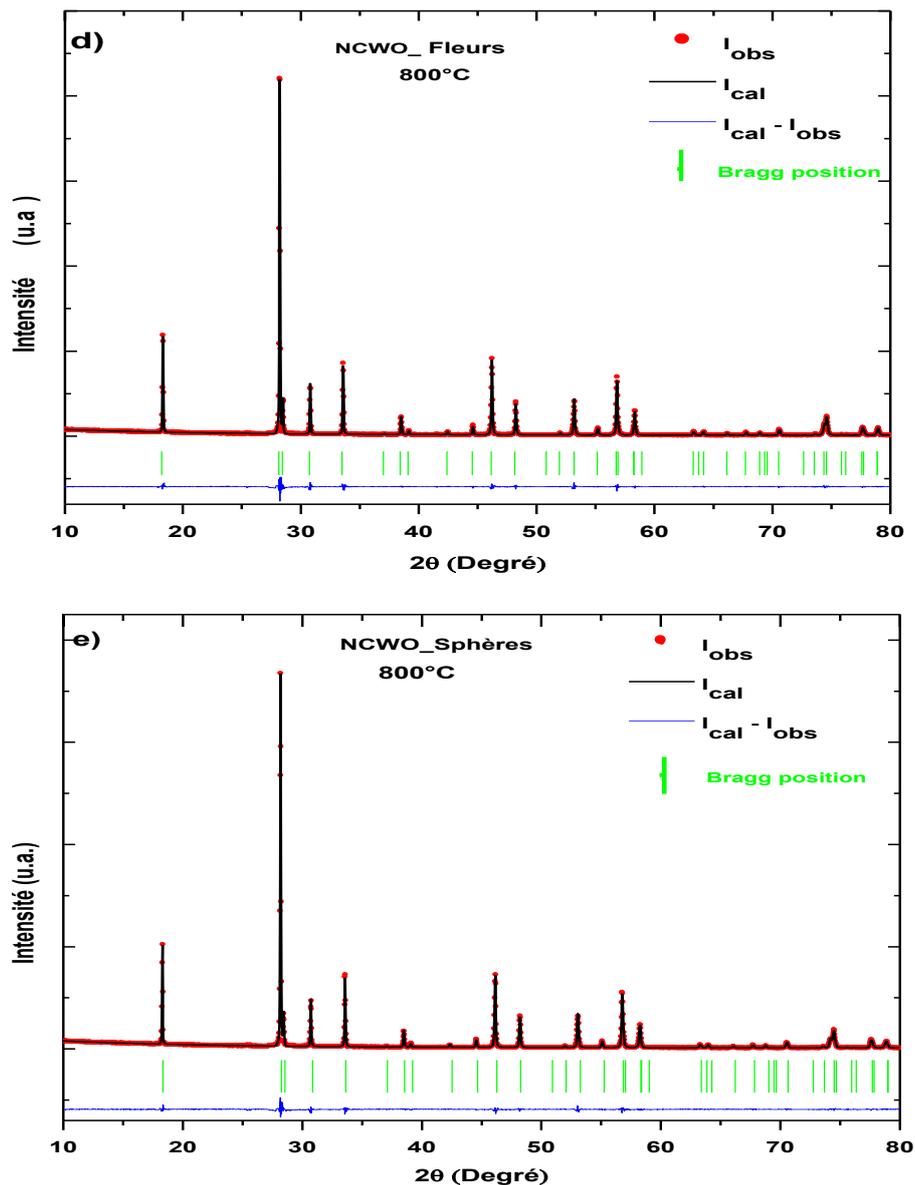
**Figure. 1 :** Digrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons non traités et traités thermiquement à 500°C et 800°C : **a)** navettes ; **b)** fleurs et **c)** sphères.

Au cours du processus de traitement thermique, nous avons constaté que la phase pure scheelite de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  a été obtenue sous des formes morphologiques « navettes » et « fleurs », après une calcination à 500°C pendant 5 h. Il faut noter que la cristallisation de microsphères n'a été obtenue qu'après une calcination à 800°C. Cette différence peut être due à la réorganisation des grains élémentaires des différentes structures auto-assemblées de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  et à leur coalescence.

Dans le cas des échantillons non traités (appelés précurseurs de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ ) (**fig. 1**), les phases cristallisées n'ont pu être identifiées. Ceci est dû à la présence des composés hydratés issus du milieu réactionnel <sup>16</sup>. Cependant, après une calcination à 500°C pour les navettes et les fleurs, et à 800°C pour les sphères pendant 5 h, tous les pics de diffraction sont parfaitement indexés dans une structure quadratique, similaire à celles indiquées par les fiches ICSD des oxydes  $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$  avec un même groupe spatial  $I4_1/a$ . L'absence de pics résiduels d'impureté indique que les différents précurseurs ont été entièrement transformés en une seule phase NCWO. Les pics de diffraction de Bragg des différentes micro/nanostructures de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ , traitées à 500°C et à 800°C, sont intenses et relativement étroits, ce qui témoigne d'un fort degré de cristallisation. On remarque aussi que les intensités relatives sont du même ordre pour tous les tungstates traités. Les légères différences dans les intensités maximales peuvent être dues aux différentes orientations préférentielles de croissance provenant des différentes conditions de synthèse <sup>17</sup>. Comme le montrent les images MEB des microsphères NCWO (**fig. 6e** et **6f**), cette morphologie semble

être constituée de cristallites agglomérées nécessitant de hautes températures pour transformer les composés hydratés en oxydes.





**Figure. 2** : Profils de diffraction X observés et calculés, et affinements Rietveld des différentes structures de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  obtenues à 500 °C et 800 °C : **a, b**) navettes ; **c, d**) fleurs et **e**) sphères.

Afin de conforter et valider la phase scheelite obtenue, l'affinement des paramètres structuraux et des profils DRX a été réalisé par la méthode Rietveld<sup>18, 19</sup> (**fig. 2**). Tous les profils théoriques présentent un très bon accord avec les diagrammes expérimentaux, excepté l'affinement du diagramme DRX des navettes obtenues à 800°C. Les facteurs de fiabilité sont largement inférieurs à 10 % et les accords d'ajustement inférieurs à 2 %.

Les résultats d'affinement sont résumés dans le **tableau 2** avec les paramètres de maille, les coordonnées atomiques affinés et les facteurs de fiabilité. Les coordonnées des atomes

d'oxygène évoluent d'une structure à une autre et également en fonction de la température de traitement. Ces modifications peuvent traduire les distorsions possibles au sein des polyèdres WO<sub>4</sub> et MO<sub>8</sub>. Par contre, les paramètres de mailles évoluent peu.

Pour initier l'affinement des différentes structures, nous avons utilisé les coordonnées atomiques et les paramètres du composé NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Les profils de diffraction correspondant aux différents échantillons laissent apparaître un faible décalage des pics de Bragg ( $\Delta_{2\theta} = 0,04^\circ$ ) par comparaison avec le profil de diffraction de la phase NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, choisie comme référence. Ce résultat s'explique par les valeurs voisines des rayons ioniques de La<sup>3+</sup> et de Ce<sup>3+</sup>, respectivement de 115 et 117 pm<sup>20, 21</sup>. Les tracés obtenus de la différence entre les diagrammes observés/calculés de toutes les morphologies de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sont présentés dans la **figure 2** ; ils montrent une bonne concordance entre les diagrammes observés et calculés. Les coordonnées des atomes lourds Na, Ce et W sont fixées en raison de leurs positions Wyckoff spécifiques. Après avoir affiné les paramètres de profil et le facteur Debye Waller global, il a été procédé à des relaxations des coordonnées (x,y,z) des atomes d'oxygène de la structure de la phase de référence NaLa(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, pour démarrer les calculs d'affinement. Les facteurs de fiabilité obtenus ( $R_{wp}$ ,  $R_p$ ,  $R_{exp}$  et  $\chi^2$ ) sont caractéristiques d'un bon accord entre les profils calculé et observé. La différence entre les profils observés/calculés associés à chaque morphologie peut être aussi liée au degré de cristallisation, à l'ordre et au désordre des polyèdres (WO<sub>4</sub> et MO<sub>8</sub>).

Les résultats de l'affinement confirment que ces micro/nanostructures sont bien cristallisées selon la structure scheelite de groupe d'espace I4<sub>1</sub>/a (type CaWO<sub>4</sub>). Cependant, de petites variations dans les coordonnées atomiques des oxygènes ont été observées. Ces petites variations peuvent traduire l'existence de distorsions dans les structures polyédriques, selon les distances M-O et W-O et les angles O-M-O et O-W-O.

**Tableau. 2 :** Paramètres structuraux affinés de la phase scheelite NCWO.

Morphologies	Navettes		Fleurs		Sphères
	500°C	800°C	500°C	800°C	800°C
Paramètres structuraux					
a (Å)	5,338 0(2)	5,339 2(1)	5,332 6(1)	5,334 0(1)	5,336 7(4)
b (Å)	5,338 0(2)	5,339 2(1)	5,332 6(1)	5,334 0(1)	5,336 7(4)
c (Å)	11,613 3(3)	11,639 2(3)	11,598 8(2)	11,634 3(9)	11,607 2(2)
Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	330,915 5(3)	331,801 4(3)	329,832 5(0)	331,017 7(3)	330,582 8(3)
Facteur de Debye Waller $B_{\text{Dw}}$	0,300 (1)	0,577 (7)	0,533 (9)	0,531 (9)	0,312 (8)
	Position de Wyckoff		X	Y	Z
Na*	4b		0,000 0	0,250 0	0,125 0
Ce*	4b		0,000 0	0,250 0	0,125 0
W*	4a		0,000 0	0,250 0	0,625 0
O (x, y, z)	x: 0,248 2(8) y: 0,099 5(6) z: 0,546 5(6)	x: 0,234 6(8) y: 0,106 1(1) z: 0,541 9(9)	x: 0,239 0(0) y: 0,100 2(2) z: 0,541 9(9)	x: 0,237 6(4) y: 0,100 7(1) z: 0,541 4(4)	x: 0,239 5(3) y: 0,101 5(6) z: 0,541 7(9)
Facteurs de fiabilité	$R_p = 5,468 \%$ $R_{wp} = 7,863 \%$ $R_{exp} = 6,948 \%$ $\chi^2 = 1,28$	$R_p = 7,462 \%$ $R_{wp} = 12,923 \%$ $R_{exp} = 6,014 \%$ $\chi^2 = 4,617$	$R_p = 4,191 \%$ $R_{wp} = 6,152 \%$ $R_{exp} = 6,517 \%$ $\chi^2 = 0,891$	$R_p = 5,590 \%$ $R_{wp} = 7,508 \%$ $R_{exp} = 5,986 \%$ $\chi^2 = 1,573$	$R_p = 5,082 \%$ $R_{wp} = 6,810 \%$ $R_{exp} = 6,250 \%$ $\chi^2 = 1,187$

Les principales distances interatomiques et les angles correspondants sont résumés dans le **tableau 3**. La distance W-O varie de 1.758 à 1.786 Å ( $\pm 0.009$  Å) et les angles O-W-O sont identifiés avec deux valeurs caractéristiques de 107° et 114°. Également, le polyèdre  $\text{MO}_8$  possède deux différentes longueurs de liaison M-O et différents angles O-M-O (voir **tableau 3**).

**Tableau. 3:** Distances et angles interatomiques dans les différentes microstructures de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ .

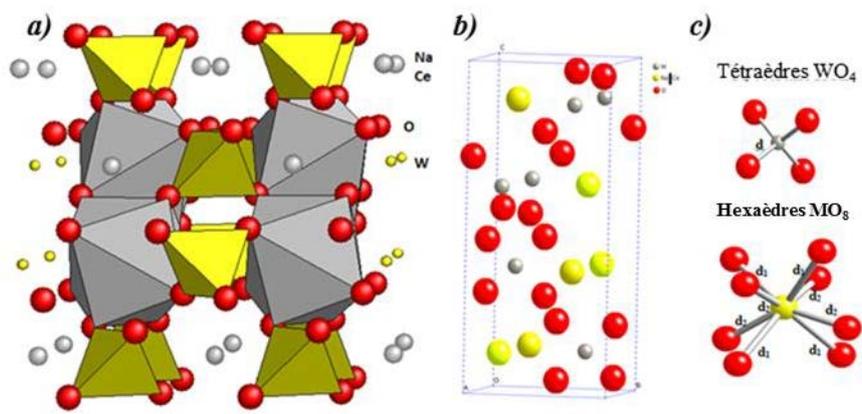
Polyèdres $\text{XO}_n$		Navettes		Fleurs		Sphères	CN*
		500°C	800°C	500°C	800°C	800°C	
		$\text{WO}_4$					
Liaison (Å) Erreur: 0.009 (Å)	d: W-O	1,798	1,758	1,786	1,786	1,789	4
Angle (°)	$\text{O}_1\text{-W-O}_1$	104,9	107,5	106,9	107,2	107,1	4
	$\text{O}_1\text{-W-O}_2$	119,1	113,3	114,8	114,2	114,4	2
		$\text{MO}_8$ (M : Na or Ce)					
Liaison (Å) Erreur: 0.009 (Å)	$d_1$ : M- $\text{O}_1$	2,473	2,525	2,515	2,517	2,515	4
	$d_2$ : M- $\text{O}_2$	2,534	2,560	2,520	2,526	2,528	4
Angle (°)	$\text{O}_1\text{-M-O}_1$	97,8	98,2	98,5	98,5	98,5	4
		136,8	135,7	135,1	134,9	134,9	2
	$\text{O}_2\text{-M-O}_2$	76,1	79,3	79,3	79,7	79,0	2
		128,2	126,3	126,5	126,1	126,5	4
	$\text{O}_1\text{-M-O}_2$	70,2	67,9	68,6	68,4	68,5	4
		73,6	72,8	73,1	72,9	73,3	4
		76,2	78,5	77,1	77,2	76,9	4
		149,5	151,1	151,6	155,9	155,5	4
	M-O-W	97,8	93,9	91,2	93,2	94,4	
		128,2	120,9	121,3	121,1	120,9	
136,8		126,3	131,9	125,8	125,2		
Liaison O-O, Tétraèdres (tet) et polyèdres (pol)	O-O	2.847	1,828	2.839	1,874	1,861	
		2,879	2,843	2,869	2,835	2,839	
		3,133	3,224	3,209	3,855	3,199	

CN\* : Multiplicité

Les paramètres, obtenus après affinement, ont été traités avec le logiciel Carine<sup>©</sup> pour la représentation géométrique de la structure de NCWO. La structure des microcristaux  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  est représentée dans le schéma 1.

Ce schéma présente une configuration à plusieurs couches alternées de chaînes linéaires des polyèdres des divers atomes. Dans la structure scheelite de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ , les atomes W forment les tétraèdres  $\text{WO}_4$ , tandis que les atomes M (Ce et Na) forment les hexaèdres  $\text{MO}_8$ ,

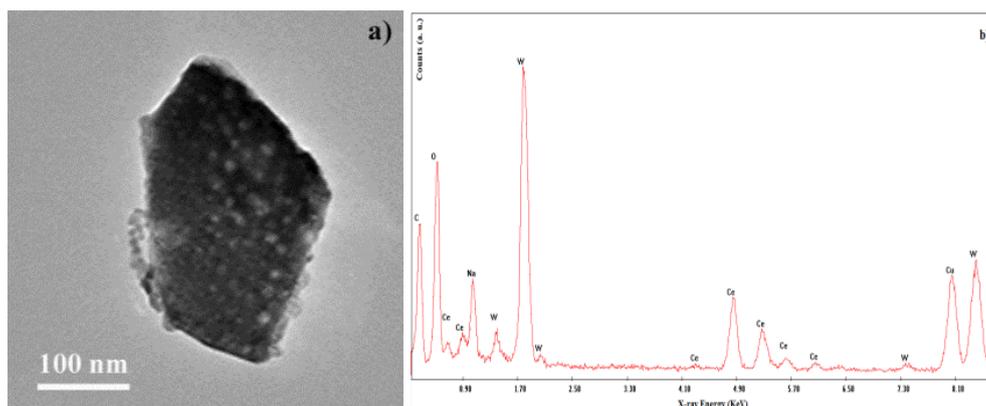
comme indiqué sur le **schéma 1c**. Les tétraèdres  $\text{WO}_4$  et les hexaèdres  $\text{MO}_8$  partagent un sommet, alors que certains des groupes  $\text{MO}_8$  sont reliés par le côté d'un autre hexaèdre.



**Schéma. 1** : Structure typique de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  : **a)** Représentation 3D basée sur des polyèdres ; **b)** maille quadratique et **c)** tétraèdres  $\text{WO}_4$  et hexaèdres  $\text{MO}_8$  avec leur environnement d'oxygène.

Dans le but de valider la composition atomique locale de la phase  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  et confirmer la structure cristalline locale, nous avons effectué des analyses chimiques locales EDX sur des nanofeuillets de navettes de précurseurs NCWO traités à  $800^\circ\text{C}$ . Ces nanofeuillets ont été isolés après un traitement aux ultrasons des navettes pendant 30 min.

Comme le montre la **figure 3**, les analyses couplées MET-EDX ont permis de déterminer les fractions atomiques de Na, Ce et W présentes dans les différentes zones des cristaux et de vérifier les compositions chimiques des produits obtenus.



**Figure. 3** : **a)** Image MET du nanofeuillet irrégulier, isolé à partir de micronavettes après un traitement par ultrasons pendant 30 min. **b)** un exemple de spectre EDX des nanoparticules.

Les analyses indiquent que les éléments Na / Ce / W sont dans des proportions relatives de 0,48 / 0,53 / 1,1, très proches des proportions stœchiométriques 0,5 / 0,5 / 1 de Na<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>WO<sub>4</sub>. Compte tenu des erreurs expérimentales, la composition nominale attendue est confirmée par ces analyses.

### 3.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est utilisée ici pour évaluer le degré d'ordre-désordre structural à courte portée dans ces structures de type oxydes<sup>22</sup>. Les spectres Raman ont de même permis d'identifier leurs modes de vibration.

Les calculs de la théorie des groupes d'un matériau de type scheelite montrent qu'il possède 26 modes fondamentaux IR et Raman. La représentation vibrationnelle des divers modes est la suivante  $\Gamma$  :

$$\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u$$

Ces modes vibratoires ont déjà été signalés par Priya *et al.*<sup>23</sup>, Ling *et al.*<sup>24</sup> et Crane *et al.*<sup>25</sup>. Dans ce travail, la classification des modes est étudiée en fonction des polyèdres [WO<sub>4</sub>] et [MO<sub>8</sub>], ce qui permet la description des vibrations à l'intérieur du tétraèdre [WO<sub>4</sub>], et la description des vibrations liées aux phonons du réseau qui correspondent au mouvement et la rigidité du polyèdre [MO<sub>8</sub>]<sup>26</sup>. Toutes les bandes vibrationnelles ont été identifiées comme des modes d'élongation (*stretching modes*) et des modes de déformation (*bending modes*), avec les vibrations symétriques et asymétriques des polyèdres selon l'environnement cationique.

En spectroscopie Raman, treize modes de vibration sont actifs dans le cas d'une structure scheelite selon la représentation suivante<sup>27-29</sup> :

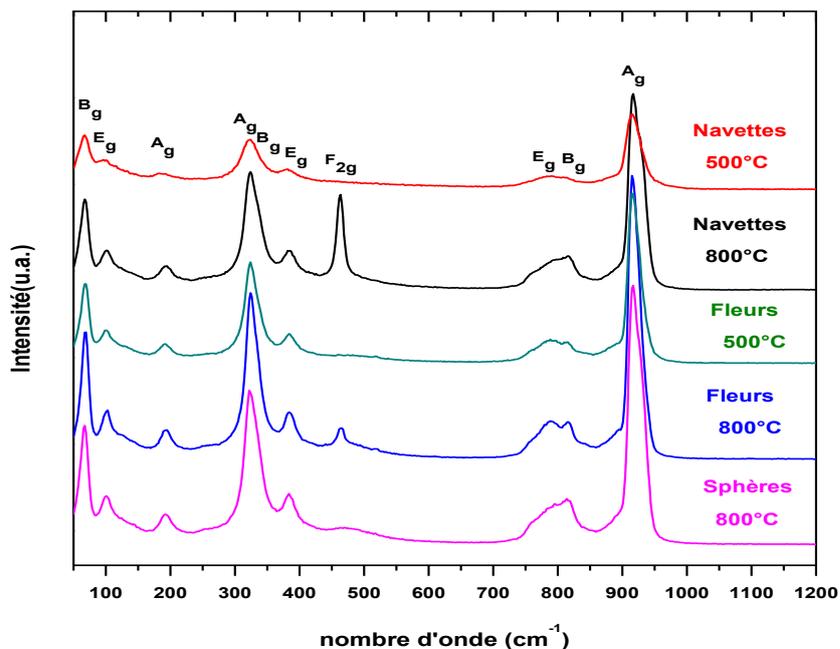
$$\Gamma_{Raman} = 3A_g + 5B_g + 5E_g$$

$A_g$  et  $B_g$  sont des modes non dégénérés et les modes  $E_g$  sont des modes doublement dégénérés. Les modes actifs Raman peuvent être divisés en deux groupes : modes internes et modes externes<sup>30</sup>. Les modes internes correspondent à des oscillations à l'intérieur du tétraèdre [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ayant un centre de masse immobile. Ces oscillations génèrent sept modes internes composés de :

- i) vibrations d'élongation :  $\nu_1(A_g)$ ,  $\nu_3(B_g)$ ,  $\nu_3(E_g)$
- ii) vibrations de déformation :  $\nu_2(A_g)$ ,  $\nu_2(B_g)$ ,  $\nu_4(A_g)$ ,  $\nu_4(E_g)$ .

Ces modes comprennent aussi des modes de rotation et de translation libres. Les modes de vibration externes sont liés aux phonons, et correspondent aux mouvements des polyèdres  $[\text{MO}_8]$  dans la cellule unitaire rigide<sup>29</sup>. Ils comprennent deux rotations<sup>31, 32</sup>.

La **figure 4** montre les spectres Raman enregistrés à la température ambiante des différentes microstructures traitées thermiquement à 500°C et 800°C.



**Figure. 4** : Spectres Raman des microstructures synthétisées, calcinées à 500°C et 800°C.

Ces spectres sont caractéristiques des tungstates ayant une structure de type scheelite, caractérisée par le groupe spatial  $I4_1/a$  (phase quadratique)<sup>33</sup>.

L'analyse de la **figure 4** révèle la présence de douze modes de vibration. Selon les données de la littérature sur les modes de vibration détectés dans les structures scheelite de tungstate<sup>26, 34</sup>, la première bande **Bg** ( $70 \text{ cm}^{-1}$ ) est due à la déformation symétrique des liaisons  $\text{O} \leftarrow \text{Ce} \rightarrow \text{O}$  et  $\text{O} \leftarrow \text{Na} \rightarrow \text{O}$  dans les polyèdres  $[\text{CeO}_8]$  et  $[\text{NaO}_8]$ .

Le mode actif **Eg** à  $104 \text{ cm}^{-1}$  est lié aux vibrations symétriques d'élongation des liaisons ( $\text{O} \leftarrow \text{Ce} \rightarrow \text{O}$ ) et ( $\text{O} \leftarrow \text{Na} \rightarrow \text{O}$ ). La bande de vibration à  $129 \text{ cm}^{-1}$  présente une intensité faible, un profil large, et recouvre la bande située à  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Le mode de vibration **Ag** localisé à  $196 \text{ cm}^{-1}$  est attribué aux rotations libres des groupements  $\text{WO}_4$ .

Les modes **Ag / Bg** situés à  $325$  et  $337 \text{ cm}^{-1}$  sont liés à la déformation asymétrique des groupes  $[\text{WO}_4]$ , en interaction avec les cations  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$ . Les modes **Bg / Eg** qui se chevauchent à  $387 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations de déformation symétriques des groupes  $[\text{WO}_4]$ . La bande située à  $465 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode d'élongation symétrique de Ce-O et

Na-O. Cette bande n'a pas été observée dans d'autres structures scheelite et encore moins pour les échantillons cristallisés à 500°C. C'est un mode  $F_{2g}$  actif dans les structures cubiques type fluorine.

Les modes observés aux fréquences plus élevées, par exemple, les bandes  $E_g/B_g$  (792 et 819  $\text{cm}^{-1}$ ) sont liées à des vibrations d'élongation asymétriques de W-O qui impliquent le mouvement des atomes d'oxygène dans le groupe  $\text{WO}_4$ . Les bandes de haute fréquence correspondant aux modes  $A_g$  (917 et 928  $\text{cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons W-O. Elles sont conditionnées par les constantes de force élevées des liaisons W-O, et correspondent en général aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons courtes métal-oxygène dans les groupes anioniques<sup>35</sup>. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature<sup>35-37</sup>.

Selon Marques *et al.*<sup>38</sup> et Rosa *et al.*<sup>39</sup>, les modifications des nombres d'ondes, des intensités et des profils des bandes vibrationnelles peuvent être attribuées à des modifications de longueurs des liaisons W-O, Ce-O et Na-O, mais aussi à des effets de tailles de cristallites. Les trois phases  $\text{NaCe(WO}_4)_2$  de morphologies différentes sont caractérisées par des bandes Raman similaires, mais dont les profils diffèrent selon la morphologie. Par exemple, les modes  $E_g$  localisés à 129  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent comme un large épaulement du pic situé à 100  $\text{cm}^{-1}$ . Le mode  $F_{2g}$  localisé à 465  $\text{cm}^{-1}$  lié au mode d'élongation de la liaison Ce-O, est clairement observé dans le cas des navettes et des fleurs obtenues à 800°C, mais il apparaît comme une bande large dans le cas des navettes NCWO, des fleurs NCWO cristallisées à 500°C et des sphères NCWO traitées à 800°C.

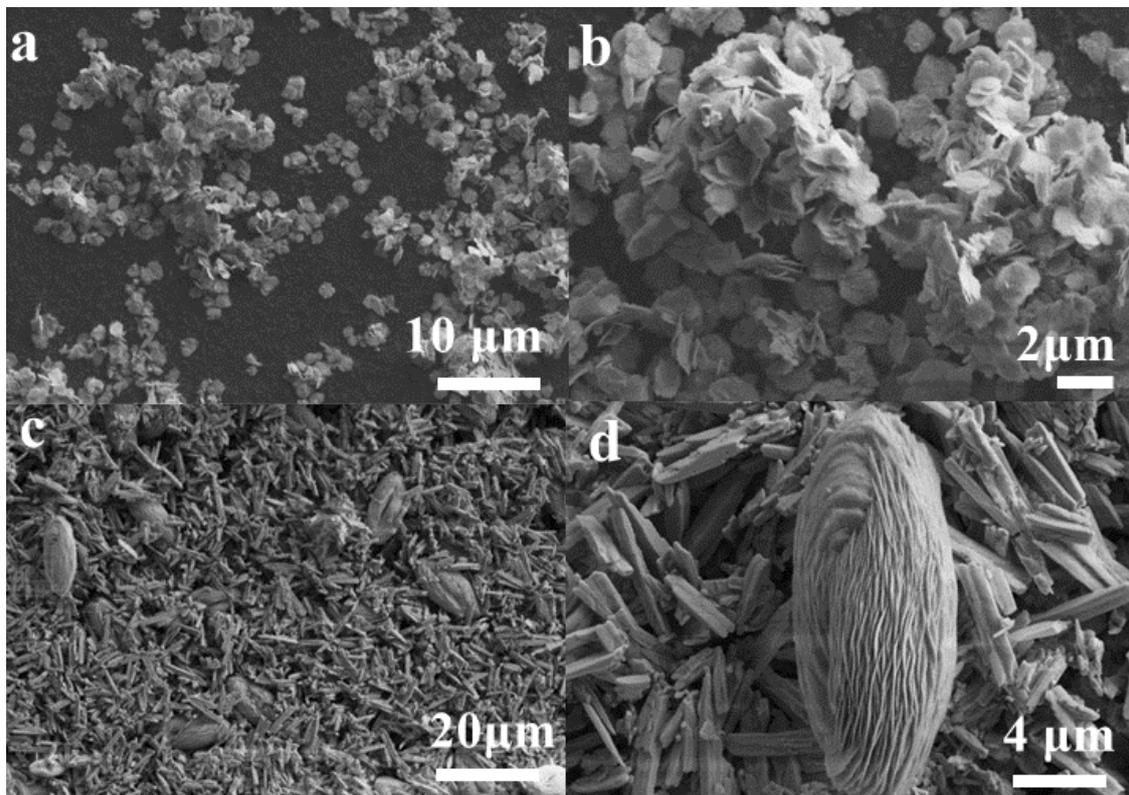
L'analyse du mode  $A_g$  (917 et 928  $\text{cm}^{-1}$ ) montre une largeur à mi-hauteur des pics un peu plus élevée (+10  $\text{cm}^{-1}$ ) pour les échantillons traités à 800°C, par rapport à ceux obtenus à 500°C. De la même manière, la large bande de 750 à 850  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à des doublets  $E_g/B_g$  mieux séparés pour les spectres obtenus à 800°C qu'à 500°C. L'ensemble de ces modifications est justifié par le degré de cristallisation induit par les différents traitements thermiques, et qui a donné lieu un ordre/désordre microstructural local au niveau des polyèdres.

### **3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

#### **3.3.1. Effet de la quantité d'EDTA sur la formation des différentes micro-nanostructures de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

La **figure 5** illustre les images MEB prises à différents agrandissements des phases (précurseurs) non traitées issues des synthèses par voie hydrothermale. À partir de cette

figure, on peut constater que les morphologies obtenues dépendent fortement de la quantité du ligand EDTA, utilisée dans chaque synthèse.

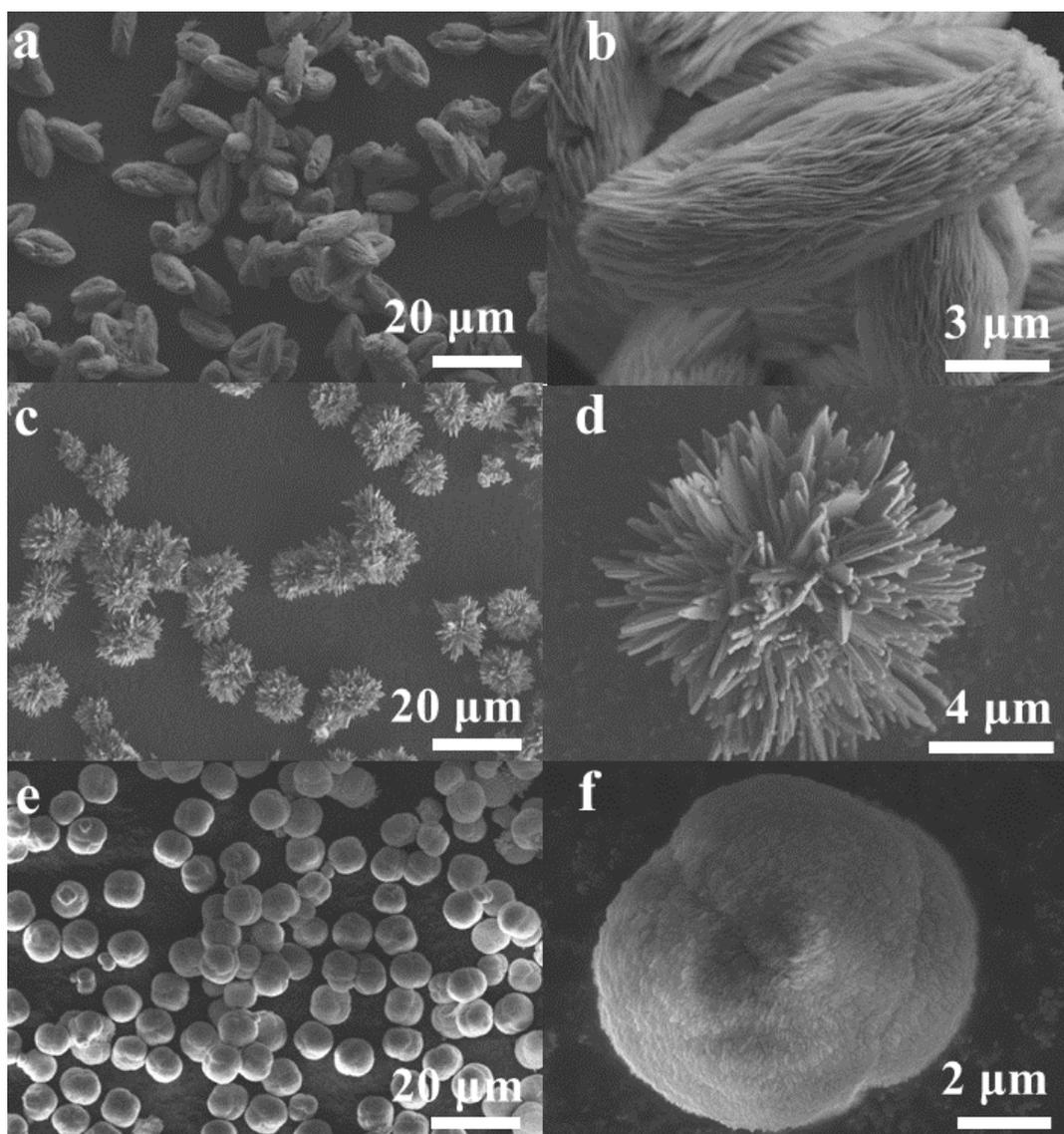


**Figure. 5 :** Images MEB à différents agrandissements des précurseurs non traités de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  obtenus à un pH = 8, sans EDTA (**a, b**), et en présence de 0,2 g d'EDTA (**c, d**) à 200 °C pendant 24 h.

Les images MEB des précurseurs préparés en absence d'EDTA à pH = 8 sont présentées dans les **figures 5a** et **5b**. Ces images montrent que le produit final obtenu est principalement composé des nanoplquettes, individuelles et irrégulières, avec une épaisseur moyenne de 50 nm et une longueur moyenne de 1,8 µm. Cependant, l'ajout de 0,2 g du ligand EDTA dans le milieu réactionnel, pour les mêmes conditions expérimentales, affecte la forme finale de l'échantillon, comme indiqué dans les images MEB typiques (**fig. 5c** et **5d**) : le produit est formé de microcristaux bien dispersés avec deux morphologies différentes. Il est composé principalement de bâtonnets et de navettes hiérarchisées, avec des longueurs moyennes de 5 et 16 µm, respectivement. Ces microstructures semblent être obtenues à partir de la croissance et la coalescence des cristallites dans une direction préférentielle.

Les **figures 6a** et **6b** montrent que la morphologie du produit est fortement influencée par l'augmentation de la quantité d'EDTA de 0,2 g à 0,3 g. L'image MEB de la **figure 6a** montre que le produit final est homogène et entièrement composé de microstructures sous forme de

navettes. Ces navettes présentent une structure hiérarchisée basée sur l'assemblage des nanofeuillets, avec des diamètres de  $6 \mu\text{m}$  et des longueurs de  $15 \mu\text{m}$  (en moyenne). La **figure 6b** révèle que les micronavettes sont construites à partir d'un grand nombre de nanofeuillets superposés et d'épaisseur moyenne de  $20 \text{ nm}$ . Cette configuration implique donc une porosité entre les nanofeuillets conduisant, *a priori*, à une surface spécifique élevée des micronavettes. En outre, ces navettes se caractérisent par la présence de grandes cavités de surface.



**Figure. 6 :** Images MEB des microstructures hiérarchisées (précurseurs) non traitées de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  préparées à différentes valeurs de pH et à différentes quantités d'EDTA. **(a-b)** pH = 8, 0,3 g d'EDTA. **(c-d)** pH = 7, 0,3 g d'EDTA. **(e-f)** pH = 8, 0,35 g d'EDTA.

Pour confirmer l'effet de la quantité du surfactant sur les morphologies des produits préparés, une autre poudre de précurseur de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  a été synthétisée en conservant les mêmes conditions expérimentales, en présence de 0,35 g d'EDTA. Lorsqu'on augmente la quantité de

l'EDTA de 0,3 g à 0,35 g, les microstructures ainsi obtenues se transforment en microfleurs 3D hiérarchisées. La **figure 6c** indique la formation des microfleurs monodispersées avec un diamètre moyen de 12  $\mu\text{m}$ . L'image MEB (**fig. 6d**) montre que les microfleurs sont construites par l'assemblage de nanoplaques 2D. Cette image montre que chaque microfleur individuelle (semblable à un oursin) est obtenue par auto-assemblage des plaques par l'une de leurs extrémités à partir d'un point central, et dirigées vers l'extérieur. Ces sous-unités ayant un aspect plat et lisse ont des longueurs allant jusqu'à 5  $\mu\text{m}$ , et présentent une épaisseur moyenne d'environ  $240 \pm 10$  nm.

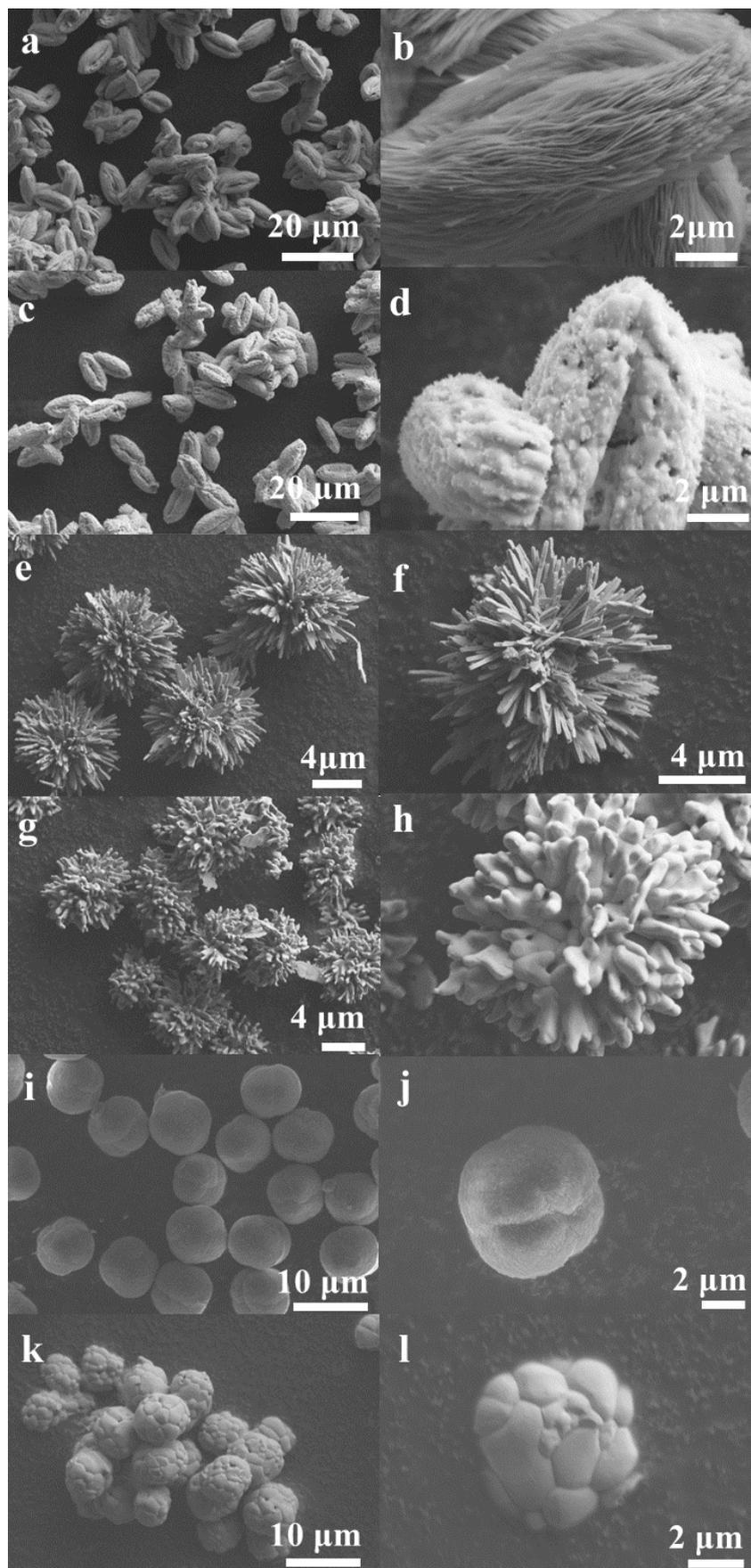
### **3.3.2. Effet du pH sur la formation des micro/nanostructures de $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$**

En plus du rôle décisif de l'EDTA sur la forme du produit final, le pH de la solution de précurseur est également un facteur important affectant la morphologie du produit<sup>40</sup>. Dans ce procédé hydrothermal, on a constaté que, lorsque le pH de la solution colloïdale diminue, la morphologie obtenue est une microsphère 3D hiérarchisée comme le montre l'imagerie MEB. L'échantillon préparé (**fig. 6e**) est majoritairement constitué de microsphères ayant des dimensions et des formes relativement uniformes. Chaque microsphère a quatre lobes, séparés par des rainures donnant lieu à une porosité élevée. La **figure 6f** présente une microsphère individuelle de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ , mettant en évidence une surface rugueuse et rainurée. Chaque microsphère est construite à partir de nanoplaquettes 2D auto-assemblées ayant une taille moyenne de 200 nm. Le diamètre moyen des microsphères est d'environ 8  $\mu\text{m}$ .

### **3.3.3. Stabilité thermique des différentes micro/nanostructures de $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$**

Comme indiqué précédemment, toutes les morphologies des précurseurs ont été obtenues juste après la synthèse hydrothermale. La phase scheelite  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  correspondante a été obtenue suite à un traitement thermique à différentes températures comprises entre 500°C et 800°C, pendant 5 h.

La **figure 7** montre des images MEB typiques des divers microcristaux de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  obtenus après calcination à 500°C et à 800°C pendant 5 h.



**Figure. 7 :** Images MEB représentatives des différentes microstructures de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  obtenues après calcination pendant 5 h à 500°C (a-b-e-f-i-j) et à 800°C (c-d-g-h-k-l).

La phase scheelite obtenue à partir de précurseurs en forme de navettes, traités à 500°C, présente une morphologie en forme de navettes uniformes et homogènes, similaires aux navettes hiérarchisées des précurseurs non traités (**fig. 7a**). La calcination à 500°C n'a pas entraîné de changements significatifs dans la morphologie ou la taille des navettes élaborées (**fig. 7b**). La stabilité de ces morphologies peut s'expliquer par le fait que ces structures hiérarchisées sont très certainement caractérisées par des énergies de dissociation très élevées<sup>41, 42</sup>. Un traitement à 800°C a certes permis une meilleure cristallisation, mais la forme des navettes a été maintenue. Comme on le voit sur les **figures 7c** et **7d**, l'état de la surface est modifié. Les navettes recuites sont devenues rugueuses et poreuses avec la présence de nanoparticules sur leur surface. Le traitement à une température plus élevée a permis la coalescence des nanofeuillets en petits grains submicroniques. Cette transformation a généré une macroporosité et une cavité principale de l'ordre de 100 nm de diamètre. Ces caractéristiques peuvent être très utiles pour certaines applications liées à la réactivité de surface : adsorption, diffusion ou piégeage.

Dans le cas des microfleurs, la calcination à 500°C a contribué à la cristallisation de l'échantillon dans la phase scheelite. Les microfleurs de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  obtenues sont représentées dans les **figures 7e** et **7f**. Elles présentent une structure hiérarchisée formée par l'auto-assemblage des nanoplaques 2D considérées comme des blocs de construction. Ces fleurs sont similaires à celles des précurseurs non traités, sans aucun changement ni de forme ou de taille.

Par contre, leur calcination à 800°C a donné lieu à une modification de la forme originale : la coalescence des plaques constituant les microfleurs a été observée. Dans un premier temps, on voit l'apparition de tiges avec une épaisseur moyenne de 350 nm, puis la formation de coraux construits par l'assemblage de ces tiges, comme le montrent les **figures 7g** et **7h**. La surface des tiges formées apparaît alors très lisse et de faible porosité.

Dans le cas des microsphères, la phase  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  n'a pas été obtenue après une première calcination à 500°C. Sa cristallisation a nécessité un traitement à plus haute température, jusqu'à 800°C. Les microsphères traitées à 500°C ressemblent, en termes de forme et de taille, aux microsphères non traitées. Comme on le voit sur les **figures 7i** et **7j**, leur structure est constituée des nanoplaquettes, densément assemblées, après le traitement thermique. Les microsphères traitées à 800°C conservent leur morphologie quasi-sphérique. Cependant, cette température de calcination de 800°C a entraîné la perte de la structure hiérarchisée basée sur l'assemblage des nanoplaquettes (**fig. 7k** et **7l**). Encore une fois, nous observons le phénomène de coalescence des sous-unités où les nanoplaquettes se transforment en grains

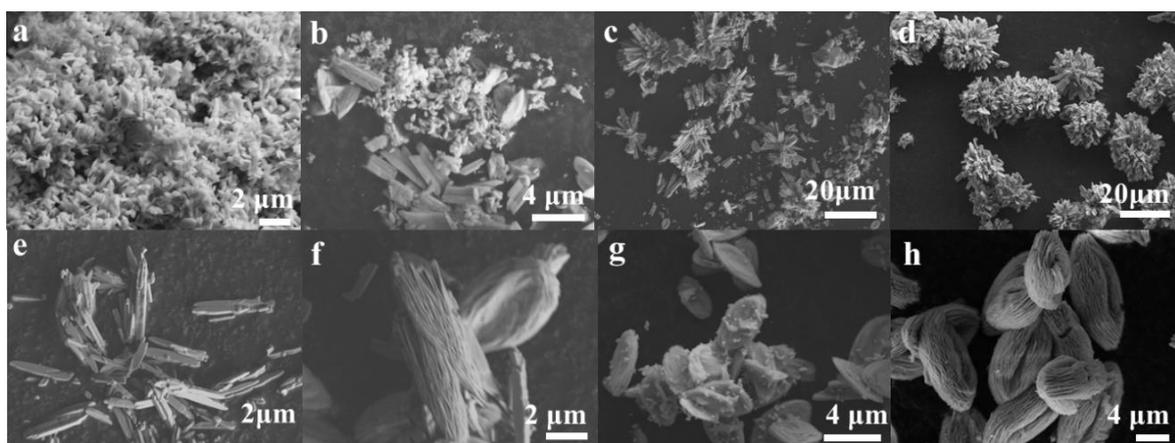
lisses, voire facettés dans certains cas. Cette modification se traduit par une diminution des tailles des microsphères après traitement, avec des diamètres diminuant jusqu'à 6,5 µm. En outre, la macroporosité de leur surface devient beaucoup moins importante.

### **3.3.4. Mécanismes de croissance des différentes structures hiérarchisées**

Afin d'étudier le processus de croissance des différentes architectures hiérarchisées de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, une série d'expériences a été effectuée en fonction du temps de synthèse. Les morphologies des produits intermédiaires sont illustrées par les images MEB des **figures 8, 9** et **10**.

L'étape initiale de la synthèse des diverses microstructures (précurseurs) de NCWO implique la solubilisation dans un milieu aqueux des réactifs Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O et Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, en présence du ligand EDTA. Après la dissociation rapide du sel, la charge négative partielle des molécules d'eau est électrostatiquement attirée par les cations Na<sup>+</sup> et Ce<sup>3+</sup>, tandis que la charge positive partielle est attirée par les anions WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Selon le pH du milieu et par l'intermédiaire du ligand, la réaction s'effectue par des liaisons polaires ioniques, par exemple : Na<sup>+</sup> ↔ WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et Ce<sup>3+</sup> ↔ WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. En conséquence, les fortes interactions électrostatiques entre les cations et les anions donnent lieu à la première germination et à la précipitation. Après cette étape, l'interaction entre les germes favorise la formation des nanocristaux. En fonction des paramètres de synthèse (pH et concentration d'EDTA), la croissance dans l'autoclave hydrothermale donne naissance aux différentes morphologies : les navettes, les sphères et les fleurs. Fondamentalement, toutes les morphologies obtenues présentent les mêmes étapes de nucléation ; leur croissance est favorisée spontanément par l'agrégation mutuelle des nanocristaux. La température et la pression hydrothermique favorisent les interactions des nanocristaux et donc leur coalescence. À ce stade, des nanoparticules 2D ont été obtenues avec des tailles différentes en fonction des paramètres de synthèse. La croissance ultérieure se manifeste par l'auto-assemblage de ces nanocristaux, ce qui constitue le squelette sur lequel les diverses superstructures complexes se forment.

### A. Les navettes



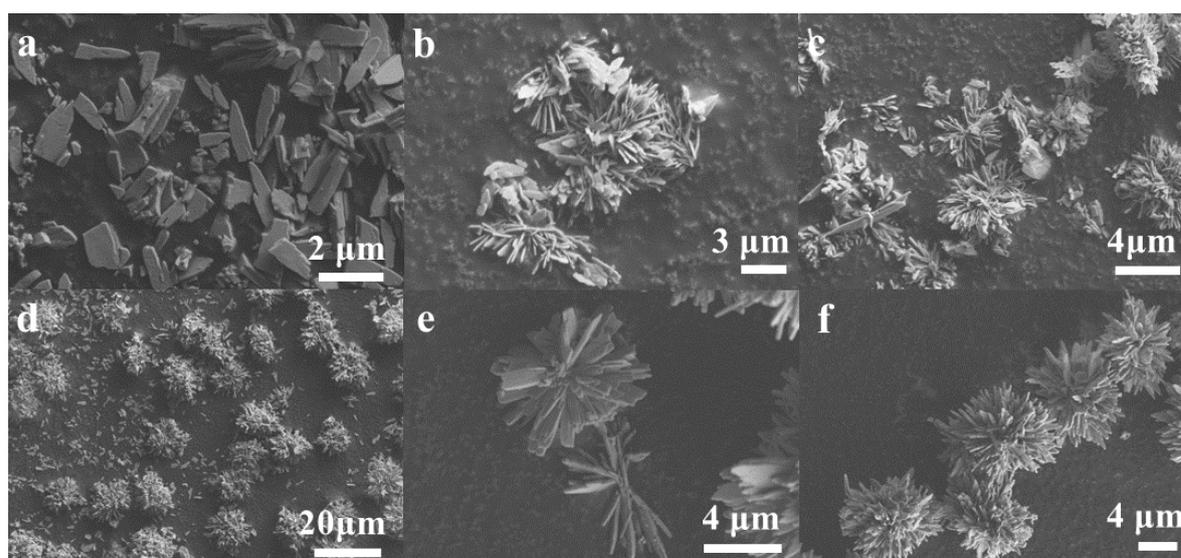
**Figure. 8:** Images MEB des micronavettes (précurseurs) de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ , non traitées, recueillies à différents moments de réaction en utilisant 0,3 g d'EDTA à pH 8. **a)** 2 h ; **b)** 3 h ; **c)** 4 h ; **d)** 5 h ; **e)** 8 h ; **f)** 10 h ; **g)** 12 h et **h)** 24h.

La **figure 8** illustre l'évolution de la morphologie au cours de la formation des navettes hiérarchisées obtenues par voie hydrothermale, à un  $\text{pH} = 8$ , et en présence de 0.3 g d'EDTA. À l'issue de l'étape initiale, au bout de 2 h, le produit recueilli se compose de nombreuses particules semblables à des feuillets, avec des tailles caractérisées par une dispersion inférieure à  $1 \mu\text{m}$  (**fig. 8a**). Lorsque le traitement hydrothermal s'étend à 3 h, nous observons un mélange de bâtonnets de tailles micrométriques, et de feuillets déjà formés lors de l'étape initiale à 2 h. Ceci suggère que ces microbâtonnets, ayant des épaisseurs différentes et une longueur moyenne de  $3,5 \mu\text{m}$ , peuvent être formés par l'assemblage et l'empilement de ces feuillets initiaux. Lorsque le temps de réaction atteint 4 h, un certain nombre de fleurs avec une taille moyenne de  $13,5 \mu\text{m}$  se sont formées. L'augmentation de la durée de réaction jusqu'à 5 h permet d'avoir des microstructures en fleurs, uniformes et homogènes. Ces ensembles sont formés *via* l'auto-organisation des bâtonnets, préalablement formés après 3 h de réaction.

Compte tenu de l'action chélatante et des capacités de fixation de l'EDTA, la croissance se fait dans la direction axiale des bâtonnets. En outre, la présence du groupe fonctionnel carboxyle ( $-\text{COOH}$ ) dans l'EDTA permet la formation des liaisons hydrogène et facilite l'auto-assemblage des bâtonnets en partageant un centre commun<sup>43</sup>. À ce stade, les microfleurs obtenues conservent leur forme et cristallisent selon la phase scheelite  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  après une calcination à  $500^\circ\text{C}$  (**fig. 8d**). Lorsque le temps de la réaction augmente jusqu'à 8 h, les ensembles de fleurs se dissocient en bâtonnets individuels ayant une surface rugueuse et des bords irréguliers. Leur taille varie de 2 à  $6 \mu\text{m}$  en longueur et de 400 à  $600 \text{ nm}$  en épaisseur.

L'observation des extrémités des bâtonnets irréguliers révèle une construction par superposition de feuillets, les uns sur les autres, pour former plusieurs couches, ainsi que l'illustre la **figure 8e**. Pour un temps de réaction de 10 h, un mélange de bâtonnets et de nanofeuillets, irrégulièrement empilés en couches dans des microstructures de navettes, est observé (**fig. 8f**). Par conséquent, à ce stade, tous les nanofeuillets élémentaires de base se regroupent et s'assemblent pour donner lieu à des micronavettes hiérarchisées. Lorsque le temps de réaction atteint 12 h, les bâtonnets irréguliers se décomposent en feuillets pour se transformer complètement en micronavettes, structurées par l'empilement des nanofeuillets. Des nanoparticules résiduelles ayant une taille moyenne de 50 nm apparaissent sur les surfaces des nanofeuillets (**fig. 8g**). Après la prolongation de la durée de réaction jusqu'à 24 h, des navettes compactes et denses se sont formées, indiquant la fin de la croissance de ces microstructures (**fig. 8h**).

### **B. Les fleurs**



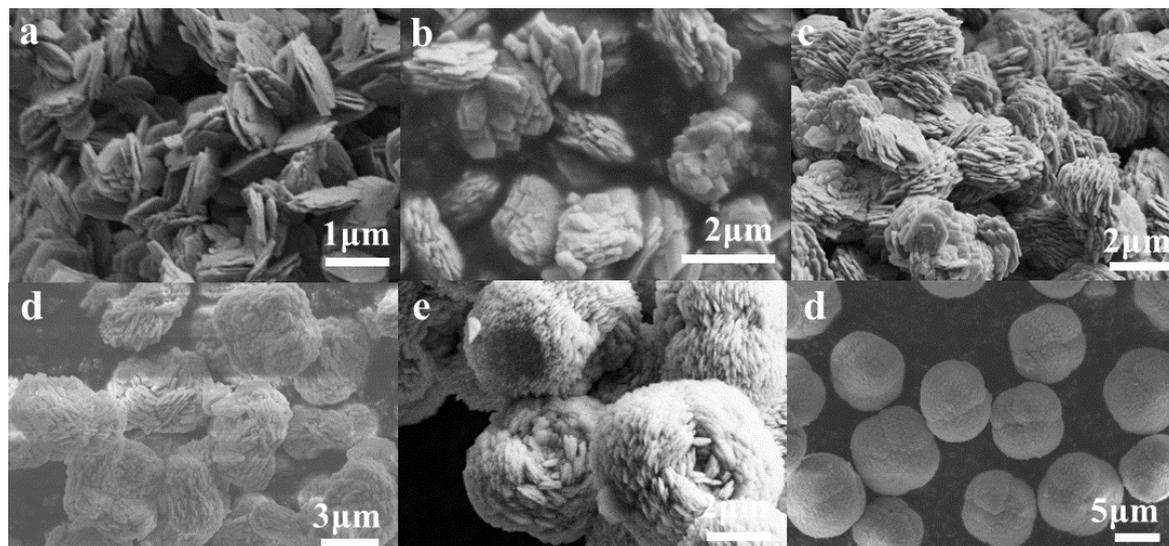
**Figure. 9:** Images MEB des microfleurs non traitées obtenues à 200°C en présence de 0,35 g d'EDTA, à un pH = 8, pour différents temps de réaction. **a)** 30 min ; **b)** 2 h ; **c)** 6 h ; **d-e)** 8h et **f)** 12 h.

Les microstructures en fleurs ont été obtenues par voie hydrothermale à un pH=8 et en présence de 0,35 g d'EDTA. Le processus de formation des fleurs dépend principalement du temps de réaction. Après 30 min de procédé hydrothermal, un grand nombre de nanoplaques irrégulières apparaissent avec une épaisseur d'environ 100 nm, comme le montre la **figure 9a**. Après 2 h de réaction, de nombreuses nanoplaques commencent à s'auto-assembler, donnant

naissance à une nouvelle organisation structurale (**fig. 9b**). Lorsque le temps de réaction augmente jusqu'à 6 h, les nanoplaques continuent à s'auto-agréger.

Après 8 h de réaction, de nombreuses plaques existent encore et des fleurs incomplètes apparaissent progressivement. L'agrégation résulte des interactions attractives entre les bords des plaques. La croissance inachevée des fleurs indique que le processus d'auto-assemblage se poursuit encore pendant une durée plus longue. La **figure 9e** montre un exemple, après 8 h de réaction, de microfleurs sous-développées. Elles sont formées par l'assemblage de nombreuses nanoplaques (blocs de construction) qui partagent un centre commun et semblent s'être développées à partir d'un noyau<sup>44</sup>. Pour un temps de réaction de 12 h, le mécanisme d'auto-assemblage est terminé et des microfleurs denses se sont formées. L'absence de nanoplaques indique que toutes les sous-unités structurales 2D sont regroupées dans l'architecture de la fleur en 3D. La prolongation du temps de réaction jusqu'à 24 h donne les mêmes microfleurs hiérarchisées.

### **C. Les sphères**



**Figure. 10:** Images MEB des microsphères (précurseurs) de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ , non traitées, élaborées dans un milieu neutre en présence de 0,3g d'EDTA pour différents temps: **a)** 1h ; **b)** 3h ; **c)** 4h ; **d)** 8h ; **e)** 12h et **f)** 24h.

La modification des conditions de synthèse hydrothermale, en travaillant dans un environnement neutre à un pH= 7 et en présence de 0,3 g d'EDTA, a permis de fabriquer des microsphères 3D hiérarchisées, homogènes et auto-assemblées. La **figure 10** présente les images MEB des différentes étapes de croissance des microsphères. Dans la première étape à 1 h, le produit est principalement composé de fines nanoplaquettes. La taille moyenne est de

20 nm en épaisseur et de 1  $\mu\text{m}$  en longueur et en largeur. Lorsque le temps de réaction est prolongé jusqu'à 3 h, des agglomérats uniformes de plaquettes de diamètre moyen de 2  $\mu\text{m}$  apparaissent. La **figure 10b** montre clairement que ces nouveaux agglomérats sont formés par des nanoplaquettes assemblées, superposées les unes sur les autres d'une manière quasi-parallèle, formant ainsi une microstructure 2D auto-organisée. Ces nouvelles microstructures sont constituées de plusieurs couches avec une épaisseur d'environ 400 nm. Lorsque le temps de la réaction augmente jusqu'à 4 h, l'empilement des nanoplaquettes 2D devient de plus en plus dense et significatif. La taille de ces agglomérats avoisine les 4  $\mu\text{m}$ , conduisant à la formation des architectures auto-assemblées en multicouches, comme indiqué sur la **figure 10c**.

Après 8h de réaction, une morphologie semblable à celle d'une fleur ouverte constituée d'assemblages de nanoplaquettes 2D apparaît, avec un diamètre de 5  $\mu\text{m}$  (**fig. 10d**). L'empilement des plaquettes génère plusieurs ouvertures poreuses, ce qui favorise ainsi la réactivité (adsorption et piégeage) et la diffusion des molécules dans la microstructure <sup>45</sup>. Lorsque le temps de réaction atteint 12 h, les agglomérats des nanoplaquettes 2D deviennent semblables à des nids d'oiseaux, avec un diamètre moyen de 7  $\mu\text{m}$ . Enfin, après 24 h de traitement hydrothermal, des auto-assemblages uniformes de nanoplaquettes se produisent, donnant lieu à des sphères homogènes avec des surfaces rugueuses et un diamètre moyen de 8  $\mu\text{m}$ . Ces architectures sont construites par empilement continu de nanoplaquettes jusqu'à la fermeture complète des ouvertures pour former les sphères en fin de la réaction.

#### ***D. Évolution des morphologies élaborées***

En se basant sur l'analyse présentée ci-dessus, nous suggérons que la formation des navettes de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  peut résulter d'un mécanisme d'association-dissociation-réassociation. Cependant, la formation des sphères et des fleurs relève uniquement d'un processus d'association. Les étapes d'évolution de la morphologie des diverses formes de NCWO sont illustrées dans le **schéma 2**.

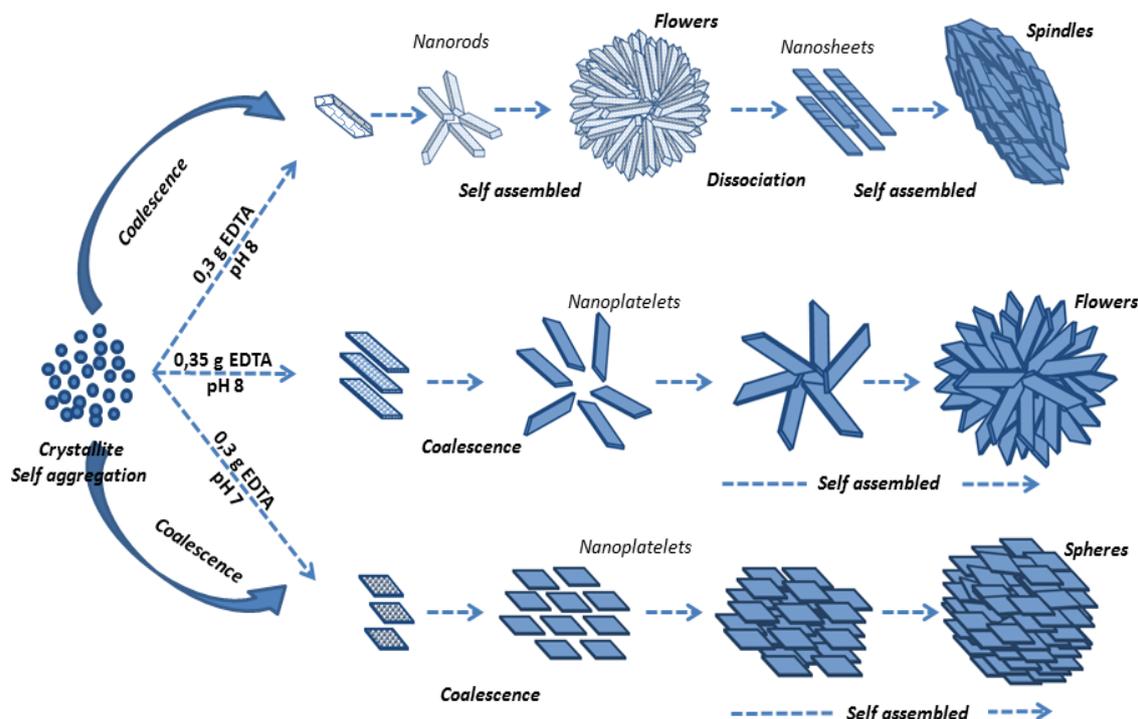
D'après les résultats expérimentaux précédents, des mécanismes de formation des différentes superstructures complexes peuvent être proposés. Initialement, les quantités de 0,3 à 0,35g d'EDTA ajoutées à la solution de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , réagissent avec les cations métalliques  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ce}^{3+}$  par le biais d'une chélation forte, ce qui conduit à une structure complexe où les ions d'hydrogène présents dans l'EDTA seraient remplacés par ces cations <sup>46</sup>. Il est bien connu que l'EDTA est un acide de Lewis, il possède quatre fonctions carboxyliques et deux paires

d'électrons libres sur les deux atomes d'azote, ce qui permet la capture des cations métalliques pour former la structure complexe. De manière générale, l'EDTA forme un complexe avec les ions métalliques <sup>46</sup>. Ainsi, les molécules d'EDTA se lient directement aux cations Ce<sup>3+</sup> et Na<sup>+</sup> et forment un complexe intermédiaire EDTA-Ce<sup>3+</sup> et EDTA-Na<sup>+</sup>, ce qui diminue la concentration des cations Ce<sup>3+</sup> libres. L'introduction de la solution de tungstate conduit à la combinaison des anions WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> avec les cations Ce<sup>3+</sup> et Na<sup>+</sup> par l'intermédiaire des liaisons d'EDTA, et à la formation des germes de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. À ce stade, l'EDTA est adsorbé sélectivement sur les facettes des cristaux et contrôle leur direction de croissance spécifique. Durant l'étape initiale de la réaction, les petits cristallites sont cinétiquement favorisés, et ont tendance à former de plus gros grains du point de vue thermodynamique <sup>47</sup>.

Après un temps de réaction de 2 h, des particules ayant une morphologie anisotrope 2D (nanobâtonnets dans le cas des navettes, nanoplaques dans le cas des microfleurs et nanoplaquettes dans le cas des microsphères) apparaissent *via* la coalescence des nanocristaux avec une énergie minimale de croissance. L'adsorption de l'EDTA sur certaines faces de ces particules 2D change leur comportement et entraîne leur croissance le long de certaines directions spécifiques, conduisant à la morphologie finale.

Dans le cas des micronavettes, nous observons un phénomène d'auto-organisation, suivi d'un phénomène de dissociation et enfin, un mécanisme d'assemblage *via* le processus de maturation d'Ostwald selon la loi de Gibbs-Thomson <sup>48</sup>. Les nanobâtonnets formés après 2 h de réaction ont une énergie de surface élevée et une tendance à s'agréger pour réduire cette énergie et atteindre une stabilité thermodynamique : ainsi des microfleurs se sont formées par auto-assemblage de ces sous-unités. La surface spécifique élevée de ces microfleurs augmente fortement leur énergie de surface totale <sup>49</sup>. Pour réduire cette énergie du point de vue thermodynamique, les microfleurs ont tendance à se dissocier et à s'auto-assembler de nouveau pour former une nouvelle morphologie obtenue par empilement des nanofeuillets en donnant naissance à une structure de navette <sup>49</sup>. Les microstructures, navettes et sphères, sont obtenues après 24 h de réaction hydrothermale, alors que les fleurs ont été formées plus rapidement, en 12 h de réaction. Leur processus de formation est similaire au premier stade de croissance des navettes. Les nanoplaques formées sont thermodynamiquement instables, et par conséquent la structure hiérarchisée des microfleurs est obtenue par les interactions de ces nanoplaques à partir d'un point central commun, par des liaisons d'hydrogène et les forces de Van der Waals. Xu *et al.* ont étudié le même processus de formation des structures hiérarchiques 3D en fleurs de Y<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> préparées par un processus hydrothermal, sans l'utilisation de surfactant <sup>44</sup>.

En réduisant le pH du milieu, ce processus d'auto-assemblage est similaire dans le cas des microsphères. Dans ce cas, les liaisons hydrogène et les effets électrostatiques de l'EDTA permettent un empilement couche par couche des nanoplaquettes<sup>50</sup>. Ensuite, la superposition continue de ces sous-unités permet un assemblage vertical des nanoplaquettes pour former finalement des sphères avec quatre lobes.



**Schéma 2 :** Représentation schématique des mécanismes de croissance et de l'évolution de la morphologie des différentes structures hiérarchisées.

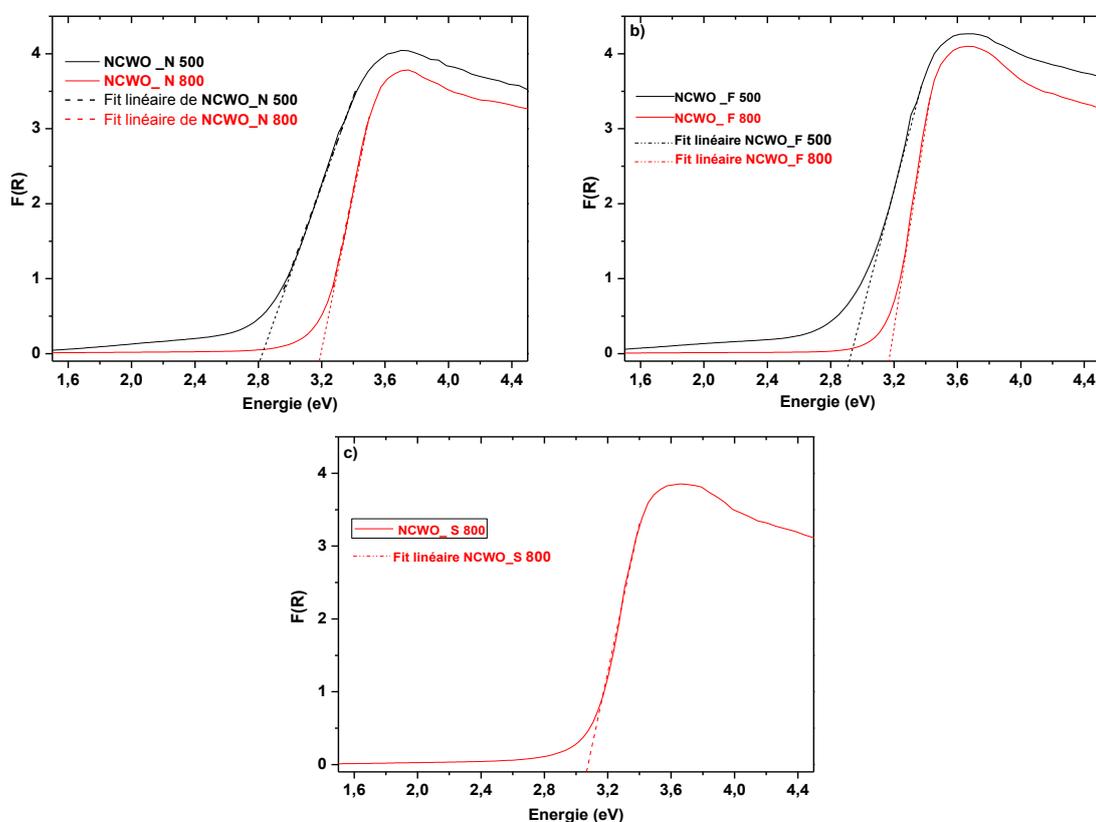
### 3.4. Propriétés optiques : mesures des gaps

Dans le but d'étudier les propriétés photocatalytiques et les applications liées à la photosensibilité, il est nécessaire de déterminer les énergies des bandes interdites (*gap*) des différentes structures de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ . La structure locale, la morphologie et la taille des micro-nanoparticules de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  changent en fonction du pH de la solution colloïdale et de la concentration de surfactant. De ce fait, nous voulons corréliser les modifications de réflectance diffuse UV-Vis, aux structures des trois morphologies obtenues après calcination à 500°C et à 800°C. Afin d'évaluer l'effet de la morphologie sur les propriétés optiques, la spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis (DRS) a été utilisée à température ambiante pour déterminer les énergies de bandes interdites des différentes structures NCWO élaborées.

Le gap de NCWO a été déterminé par la méthode de Kubelka-Munk <sup>51</sup> en utilisant l'équation suivante:

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

où  $R_\infty$  désigne la réflectance absolue d'un échantillon d'épaisseur infinie, K représente le coefficient d'absorption molaire et S est le coefficient de diffusion. La fonction  $F(R_\infty)$  des différents échantillons traités à 500°C et 800°C est représentée sur la **figure 11**.



**Figure 11** : Fonctions de Kubelka-Munk issues des spectres de réflectance UV-Vis des microstructures de différentes morphologies de NCWO **a)** NCWO\_N 500-800 ; **b)** NCWO\_F500-800 et **c)** NCWO\_S 800.

L'énergie de la bande interdite est déterminée en extrapolant le profil  $F(R_\infty)$  par une méthode d'ajustement linéaire. Comme on l'a évoqué dans le chapitre précédent et selon les données de la littérature, la structure  $\text{MWO}_4$  scheelite présente une transition électronique directe <sup>52</sup>. À partir des spectres de réflectance diffuse, il est clairement démontré que la valeur du gap  $E_{\text{gap}}$  varie légèrement avec la forme des échantillons synthétisés, et l'absorption se produit jusqu'à la limite de la région visible de la lumière. Le gap des navettes  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  obtenues après

traitement à 500°C est estimé à 2.83 eV. Il augmente à 3,18 eV lorsque les navettes sont recuites à 800°C. Les valeurs de gap des fleurs de NCWO traitées à 500°C et 800°C sont respectivement 2.86 et 3,16 eV. Les microsphères de NCWO calcinées à 800°C ont un gap de 3.10 eV comme indiqué dans le **tableau 4**. La variation légère de la valeur de l' $E_{\text{gap}}$  peut être attribuée à une combinaison de plusieurs facteurs tels que la forme, la taille des cristallites<sup>53</sup>, les paramètres de maille<sup>54</sup>, le degré d'ordre-désordre de la structure dans le réseau<sup>55</sup> et l'effet de Moss-Burstein<sup>56</sup>. Les variations de ces facteurs sont corrélées à la distorsion des polyèdres. Il est généralement admis que la valeur du gap d'un semi-conducteur augmente avec la diminution de la taille des nanoparticules<sup>53</sup>.

L'évolution des gaps associés aux différentes morphologies de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en termes de taille des cristallites, a été résumée dans le **tableau 4**.

Le **tableau 4** montre qu'il existe une relation quasi-linéaire entre le gap et la taille des cristallites des différentes formes synthétisées, ce qui correspond aux résultats des spectres de réflectance diffuse obtenus par In -Sun Cho *et al.*<sup>57</sup>.

**Tableau. 4 :** Tailles des cristallites D (taille de grain de Scherrer) et énergies de bande interdite caractérisant les différentes structures hiérarchiques de NaCe (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, traitées à 500° C et à 800 °C.

NaCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Taille des cristallites D (nm)	Gap E <sub>g</sub> (eV) Erreur (0,001 eV)
Navettes 500°C	51	2,83
Navettes 800°C	167	3,18
Fleurs 500°C	52	2,86
Fleurs 800°C	113	3,16
Sphères 800°C	87	3,10

En général, la largeur de la bande interdite résulte principalement du recouvrement des orbitales atomiques : 3s de Na, 2p de O et 5d de Ce et W. En conséquence, les variations de la structure cristalline suggérées par les variations des paramètres de maille peuvent affecter les structures de la bande de conduction et de la bande de valence et donc modifier les valeurs des gaps du matériau.

En plus des facteurs mentionnés ci-dessus, d'autres défauts tels que les lacunes d'oxygène et les lacunes cationiques, les pores et les joints de grains sont également des paramètres critiques qui peuvent modifier le gap. Une concentration élevée des défauts peut conduire à la génération de plusieurs niveaux d'énergie intermédiaires au sein de la bande interdite<sup>58</sup>, et par conséquent, l'intensité de la bande d'absorption diminue. Une approche théorique supplémentaire est nécessaire pour élucider au mieux quels facteurs déterminent, dans notre cas, les niveaux d'énergie, et permettent de définir la structure de la bande intrinsèque des matériaux.

#### **4. Activité photocatalytique des microstructures de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Les matériaux auto-assemblés de morphologies spécifiques et ayant différents degrés de porosité, se présentent comme d'excellents candidats pour les applications en photodégradation. Dans le cadre des études de photocatalyse en cours de développement au laboratoire, les différentes structures hiérarchisées NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> élaborées, sont étudiées comme catalyseur ou adsorbeur (piégeage) pour éliminer les déchets organiques qui contaminent les eaux.

Dans ce travail, nous avons choisi le bleu de méthylène (BM) et la rhodamine B (RhB) comme polluants de référence, largement utilisés comme traceurs, pour évaluer l'activité photocatalytique des microstructures élaborées. Ce sont des colorants largement utilisés dans différents domaines industriels, tels que la teinture des cotons, les aliments, etc...

##### **4.1. Photodégradation du bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène est un colorant caractéristique des effluents colorés rejetés dans la nature. La dégradation photocatalytique du BM est suivie par la diminution de sa bande d'absorption caractéristique à 664 nm.

###### **4.1.1. Préparation du milieu catalytique**

Le mode opératoire choisi est identique à celui décrit précédemment pour la scheelite SrWO<sub>4</sub> et WO<sub>3</sub>. Il consiste à disperser une masse constante de 100 mg de particules de photocatalyseur NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dans 100 mL de BM, avec une concentration de  $1,15 \cdot 10^{-5}$  M. La suspension obtenue est agitée dans l'obscurité pendant 90 min, pour atteindre l'équilibre adsorption – désorption entre la surface du photocatalyseur NCWO et les molécules de BM.

La décomposition du colorant se fait sous irradiation UV- visible en utilisant une lampe de tungstène de 300 W. Le pH de la suspension obtenue (dit pH naturel) est de 5,7. Un premier prélèvement correspondant au temps  $t_0$ , est effectué après 90 min d'agitation en absence de lumière. À intervalles périodiques donnés d'irradiation, 2 mL de la suspension sont prélevés, puis centrifugés à 10 000 tr/min pendant 10 min et enfin analysés par un spectromètre UV-Visible, Shimadzu™ UV-24646.

#### **4.1.2. Effets du pH sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique de BM**

L'effet du pH sur la dégradation du colorant BM a été analysé en utilisant un échantillon de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ayant la morphologie navette, traité thermiquement à 800°C (NCWO\_N800) dans trois milieux de pH différent : 5,7 ; 3 et 10. Une première valeur de pH= 5,7 est obtenue en dispersant le photocatalyseur NCWO dans la solution aqueuse de BM ayant un pH initial de 5. L'ajustement aux deux pH de 3 et 10 est effectué, avant l'irradiation, en ajoutant quelques gouttes de solution diluée d'HCl et de NaOH de concentration 1 M. Il faut également noter que le pH n'est pas contrôlé durant le processus photocatalytique et est susceptible d'évoluer.

L'efficacité de décomposition photocatalytique et/ou de l'efficacité d'adsorption (**D**) est définie à partir du rapport suivant :

$$D = \frac{C_0 - C_n}{C_0}$$

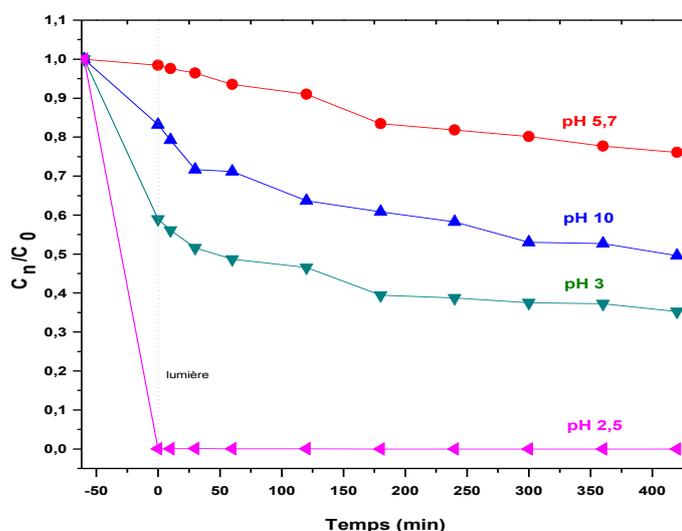
où  $C_0$  et  $C_n$  représentent respectivement la concentration de BM pure et la concentration de BM a un intervalle de temps donné. Les mesures de concentrations sont effectuées par spectroscopie d'absorption UV-visible classique. Les masses de photocatalyseurs étant constantes, ces concentrations dépendent nécessairement des surfaces totales des photocatalyseurs au sein des solutions.

Comme l'indique la **figure 12**, à pH naturel, NCWO\_N800 montre une faible dégradation de BM (24 %) après 7 h d'irradiation, tandis que la dégradation photocatalytique de BM dans les milieux de pH =3 et 10 présente respectivement des rendements de l'ordre de 65 % et 50 %.

L'évolution de la décomposition de BM s'effectue en deux étapes : une première dégradation liée au phénomène d'adsorption et se produit principalement dans l'obscurité (pendant 90 min), puis, une seconde dégradation due à l'activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis. Le processus d'adsorption dépend particulièrement du pH du milieu : à pH naturel on obtient

pour un échantillon NCWO\_N800 (navettes), un taux de fixation négligeable de l'ordre de 2 %, puis 17 % à  $\text{pH}=10$ , pour atteindre un taux de 40 % à  $\text{pH}=3$ . À noter également qu'une dégradation totale de BM par adsorption a été observée pour des  $\text{pH}$  inférieurs ou égaux à 2,5. Il faut noter également que les catalyseurs deviennent bleus après cette étape d'adsorption, telle que la coloration est de plus en plus marquée avec les faibles  $\text{pH}$ . Ces résultats montrent que le  $\text{pH}$  du milieu a une influence sur la cinétique de dégradation de BM et par conséquent sur les taux d'adsorption au cours de la première phase d'interaction du colorant avec le catalyseur.

En général, le  $\text{pH}$  de la solution est un paramètre important qui influe sur l'efficacité de la dégradation de certains composés organiques dans le processus photocatalytique, et il est aussi considéré comme une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux usées<sup>59</sup>. Le  $\text{pH}$  de la solution modifie la charge superficielle des particules de photocatalyseur et du colorant, et décale les potentiels des réactions photocatalytiques. Par conséquent, l'adsorption du colorant sur la surface du photocatalyseur change en provoquant un changement de la vitesse de la réaction de photodégradation<sup>60</sup>.



**Figure.12** : Effet du  $\text{pH}$  sur la performance d'adsorption et de dégradation photocatalytique de BM en présence du NCWO\_Navettes 800. Les temps négatifs sont ceux de la période sans irradiation et dans l'obscurité (adsorption moléculaire).

Compte tenu des résultats obtenus, on remarque que l'activité photocatalytique est nettement meilleure dans des milieux plutôt acides, favorisant ainsi l'adsorption de BM sur le catalyseur avec des taux d'adsorption plus élevés.

Dans un milieu acide, à un  $\text{pH}$  faible, la surface d'un semi-conducteur sera chargée positivement, du fait des propriétés amphiphiles du semi-conducteur. Le bleu de méthylène

est un colorant cationique qui libère des ions BM<sup>+</sup> lors de sa dissolution dans l'eau. Dans des conditions expérimentales de pH=3, BM interagit plus activement à la surface de NCWO\_Navettes 800 avec ses deux groupes amines non chargés, qu'avec le groupe sulfonium chargé positivement. Dans les conditions acides, la surface chargée positivement peut accélérer le transfert des électrons, ce qui facilite la séparation des paires électron-trou. Par conséquent, le nombre d'espèces oxydantes responsables de la dégradation des colorants augmente en accélérant l'activité photocatalytique<sup>61</sup>. Les électrons peuvent réagir avec l'O<sub>2</sub> adsorbé sur la surface du photocatalyseur et avec l'O<sub>2</sub> dissous dans la solution pour produire les radicaux O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. De plus, les trous h<sup>+</sup> deviennent très actifs dans les conditions acides et sont responsables de la dégradation catalytique de BM. D'autre part, les anions tungstates sont des bases de Lewis de nature polyoxométalate ; ils présentent des activités d'adsorption relativement élevées avec les colorants cationiques<sup>62</sup>. Cette activité d'adsorption devient plus importante dans un milieu acide à pH faible (entre 2 et 4). Dans cet intervalle de pH (particulièrement à pH=3), ces bases présentent plus de sites d'adsorption<sup>63</sup>, ce qui augmente le nombre de molécules adsorbées et favorise une meilleure activité photocatalytique. Ainsi, l'adsorption de molécules est une étape cruciale dans un processus de photodégradation. Plus l'adsorption est importante sur la surface du photocatalyseur, plus la dégradation est rapide.

Les essais de photodégradation ont montré une activité photocatalytique dépendante du pH du milieu. La meilleure activité est obtenue pour pH=3. Ainsi, pour étudier l'influence de la morphologie des différentes microstructures de NCWO sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique de BM, les mêmes conditions réactionnelles ont été recréées pour un pH=3.

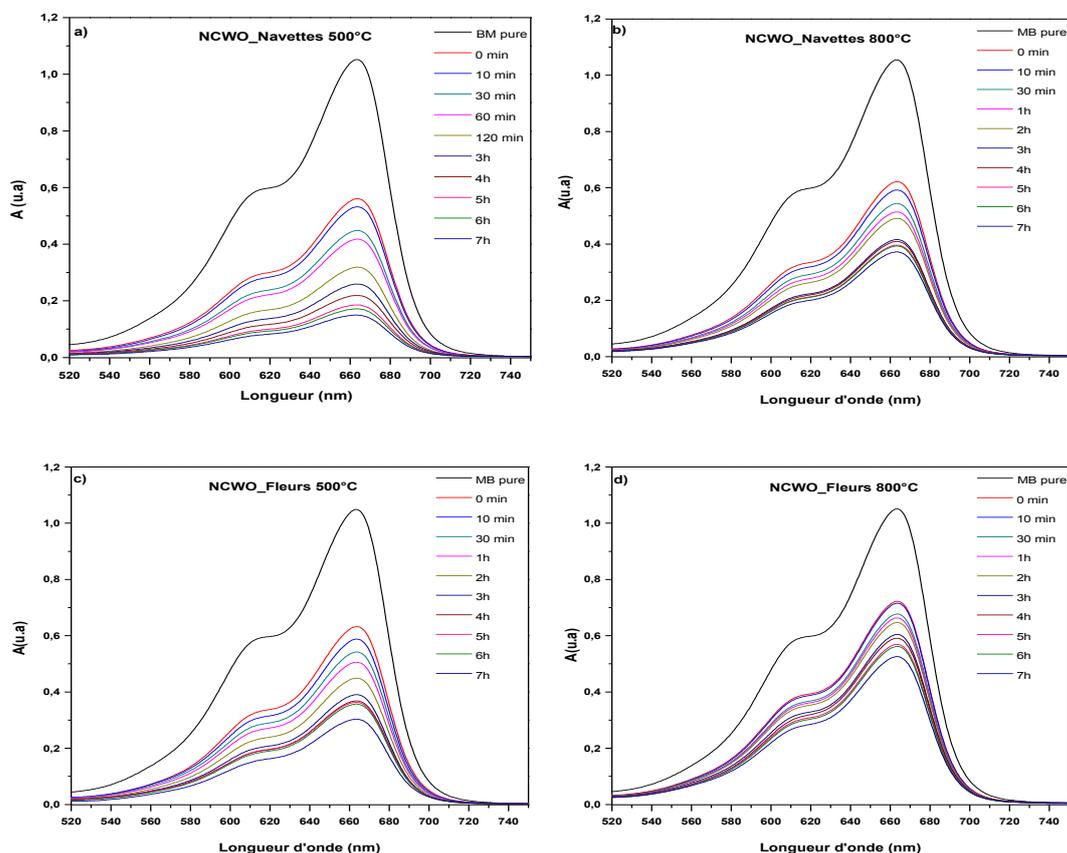
#### **4.1.3. Influence des morphologies de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sur la photodégradation de BM**

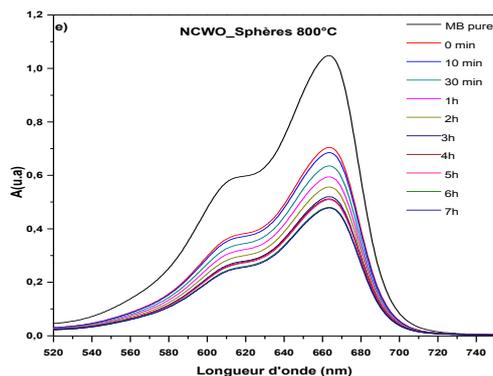
La dégradation photocatalytique de BM par les diverses microstructures de NCWO effectuée à pH=3 est indiquée dans la **figure 13**. Les spectres UV-Vis de décomposition de BM obtenus à différents intervalles de temps présentent une longueur d'onde d'absorption maximale à 664 nm. Les intensités d'absorption diminuent progressivement avec le temps en présence des différentes structures de NCWO. Une forte diminution d'intensité d'absorption est observée dans le cas des navettes NCWO\_Navettes 500, après agitation pendant 90 min dans le noir. Cette diminution montre que BM est fortement adsorbé sur la surface des navettes hiérarchiques calcinées à 500°C où 46 % de BM sont dégradés. Ce phénomène est observé avec toutes les structures de NCWO lorsqu'elles sont ajoutées à la solution de BM. À partir

de la **figure 13**, on peut remarquer qu'on a une dégradation importante par adsorption dans l'obscurité de 41 %, 40 %, 32 % et 33 % de BM par les NCWO\_N800, NCWO\_Fleurs 500, NCWO\_Fleurs 800 et NCWO\_Sphères 800, respectivement.

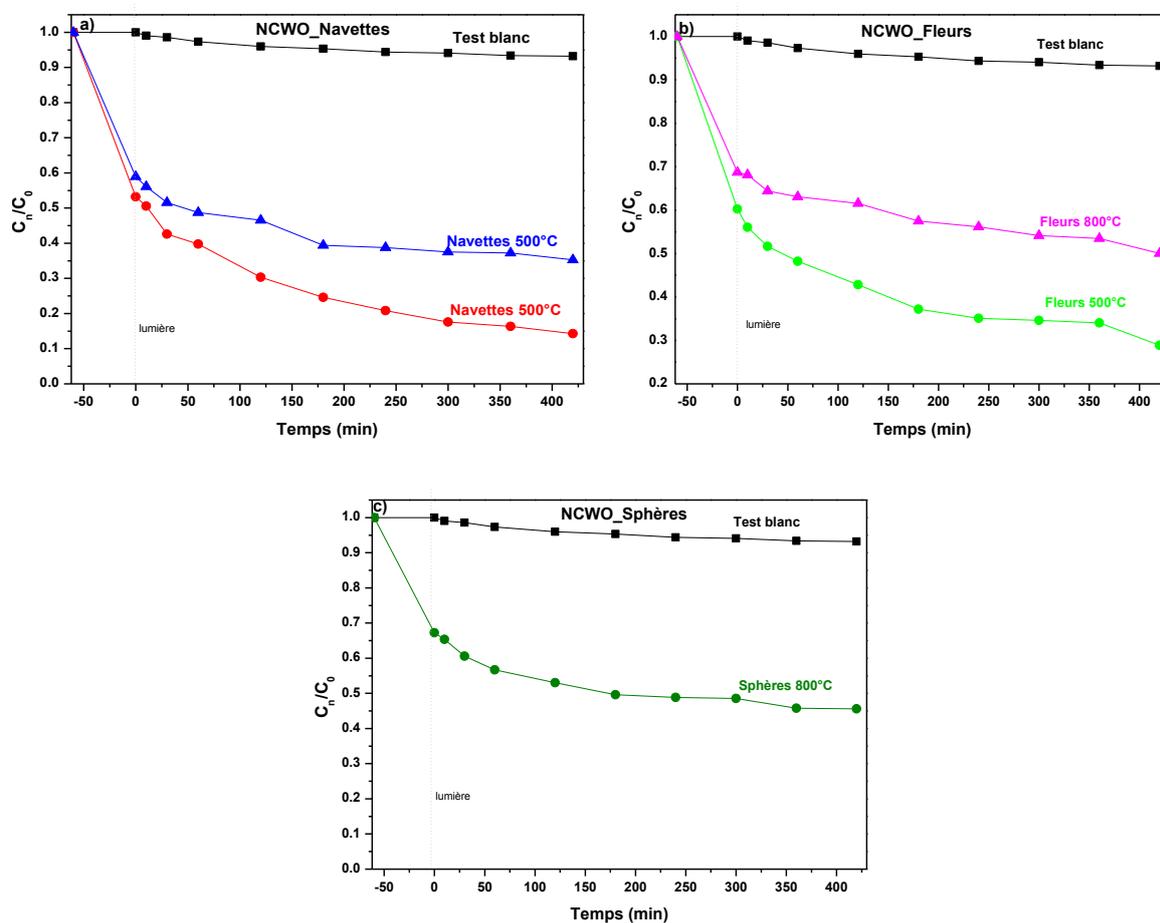
Après 7 h d'irradiation, on observe encore une diminution progressive de l'intensité du pic d'absorption du BM. La couleur de la solution change du bleu foncé vers un bleu très clair indiquant la dégradation du BM. Les efficacités de décomposition totale obtenues par des navettes de NCWO traitées à 500°C et 800°C, des fleurs de NCWO traitées à 500°C et 800°C et des sphères traitées à 800°C, sont respectivement de 86 %, 65 %, 71 %, 50 % et 54 %.

L'absence d'une nouvelle bande d'absorption dans le spectre UV-visible (**fig.13**) lors de la décomposition de BM pendant 7 h montre que le BM est éliminé principalement par le biais d'un processus de physisorption<sup>3, 43, 49</sup> puis de décomposition en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>64</sup>.





**Figure. 13 :** Performance photocatalytique des différentes microstructures hiérarchisées de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ . **a)** NCWO\_Navettes 500°C ; **b)** NCWO\_Navettes 800°C ; **c)** NCWO\_Fleurs 500°C ; **d)** NCWO\_Fleurs 800°C et **e)** NCWO\_Sphères 800°C.



**Figure.14 :** Taux de dégradation du BM par les différentes microstructures hiérarchisées : **a)** NCWO\_Navettes ; **b)** NCWO\_Fleurs et **c)** NCWO\_Sphères.

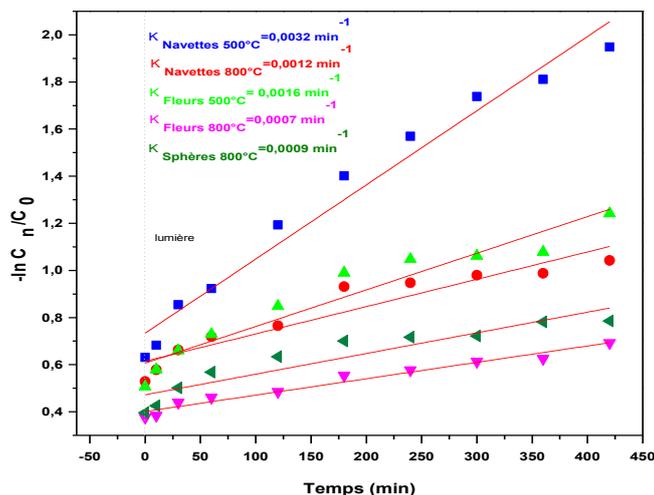
La **figure 14** montre les changements de concentration de BM  $C_n / C_0$  en fonction du temps d'irradiation en utilisant les différents photocatalyseurs de NCWO.  $C_n$  et  $C_0$  représentent respectivement la concentration de la solution de BM, avant et en cours d'irradiation. Le test

blanc montre que la dégradation du BM à pH=3 est négligeable (7%) en absence du photocatalyseur  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ .

Comme l'indique la **figure 14**, tous les photocatalyseurs  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  présentent une efficacité pour la dégradation du BM par rapport au test blanc effectué. La cinétique de la réaction de dégradation du BM est présentée dans la **figure 15**. La vitesse d'adsorption et de dégradation du BM suit une réaction du premier ordre, en accord avec le mécanisme général de Langmuir-Hinshelwood.

$$-\ln \frac{C_n}{C_0} = K_{app} t$$

où  $C_0$  et  $C_n$  représentent respectivement la concentration de BM pure et la concentration de BM à un instant  $t$  donné d'irradiation.



**Figure. 15 :** Cinétique de dégradation photocatalytique des différentes microstructures de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$

À partir du tracé de  $-\ln(C_n/C_0)$  en fonction de la durée d'irradiation ( $t$ ) en min (**fig. 15**), on peut estimer la constante cinétique apparente du premier ordre des différentes microstructures. Les taux d'adsorption et de dégradation de BM par les différentes structures de NCWO, les valeurs de  $K_{app}$  correspondantes et les tailles des cristallites des photocatalyseurs utilisés sont rassemblés dans le **tableau 5**.

À partir des **figures 13, 14 et 15** et des données du **tableau 4**, on peut remarquer que l'activité photocatalytique dépend fortement de la morphologie. La dégradation est due, dans un premier temps, à l'adsorption des molécules sur les différents sites de surface, puis, dans un

second temps, à la décomposition sous irradiation *via* les processus d'oxydoréduction. Ainsi l'adsorption est une étape très importante dans la réaction photocatalytique : les résultats observés indiquent que l'efficacité de dégradation du BM dépend fortement du taux d'adsorption par les microstructures de NCWO. Plus le taux d'adsorption de BM est élevé, plus sa décomposition est importante et rapide.

**Tableau. 5 :** Efficacité photocatalytique et constantes apparentes de cinétique de dégradation de BM par les différentes microstructures de NCWO, et tailles des cristallites.

NaCe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>		Taux totale de dégradation %	Taux d'adsorption dans le noir %	Taux de décomposition sous lumière %	Constante apparente $K_{app}$ sous lumière $10^{-3} \text{ min}^{-1}$	R <sup>2</sup>	Taille des cristallites <b>nm</b>
Navettes	500°C	86	46	40	3,2	0,969	51
	800°C	65	41	24	1,2	0,886	167
Fleurs	500°C	71	40	31	1,6	0,919	52
	800°C	50	32	18	0,7	0,963	113
Sphères	800°C	54	33	21	0,9	0,858	87

Les navettes de NCWO calcinées à 500°C présentent l'activité photocatalytique la plus importante (86 %) et la plus rapide ( $K_{app}= 0,003 2 \text{ min}^{-1}$ ) par rapport aux autres structures de NCWO. Les fleurs NCWO\_F 500 montrent aussi une efficacité de dégradation relativement importante, de 71 %. Les microstructures NCWO cristallisées à 500°C (Navettes et fleurs) présentent une activité photocatalytique supérieure à celle des échantillons recuits à 800°C (fleurs, navettes et sphères).

L'évolution de l'activité photocatalytique dépend particulièrement de deux facteurs, résumés dans le **tableau 5** :

- la morphologie et les états de surface des différents auto-assemblages.
- la taille des cristallites due à l'effet de traitement thermique.

Les taux de photodégradation ont montré deux tendances, une première due aux processus d'adsorption et le deuxième due à la dégradation photocatalytique. Ce mécanisme repose principalement sur la nature et le nombre de sites d'adsorption que peut avoir chaque microstructure *via* la hiérarchisation. La structuration par auto-assemblage donne lieu à différents états de surface avec une forte microporosité qui diffère d'une morphologie à une

autre. Elle constitue généralement des sites actifs de piégeage pour les réactions catalytiques<sup>65</sup>, ce qui renforce l'activité photocatalytique de ces structures. Les microstructures, constituées d'assemblage de nanograins élémentaires (nanoplaquettes, nanobâtonnets et nanofeuillets), présentent des cavités larges et profondes. En plus de la réactivité classique de surface, la porosité permet une forte adsorption (piégeage/confinement) et une diffusion rapide des molécules.

Dans cette configuration, les navettes obtenues à 500°C présentent une activité photocatalytique meilleure par rapport à celle des sphères et fleurs. Cela est attribuable au grand nombre de feuillettes, et à leur faible épaisseur ( $\leq 50$  nm), alors que les plaquettes et les bâtonnets ont des tailles à peu près quatre fois plus grandes. Cette différence favorise l'apparition de cavités étroites mais avec une profondeur qui peut atteindre la largeur des feuillettes. Dans le cas des fleurs, l'auto-assemblage des plaquettes a donné lieu à de grands espaces ouverts, favorables à l'adsorption, mais avec effet de confinement moindre. Il en résulte des capacités d'adsorption (40 %) et de photo-décomposition (31 %) un peu faibles par rapport à celles des navettes. Les sphères présentent une structuration dense de plaquettes, mais un état de surface peu poreux. Néanmoins, cet auto-assemblage génère des sphères très rugueuses, avec de nombreuses rainures comme sites actifs, qui apparaissent entre les plaquettes.

Le traitement thermique à 800°C a conduit à une modification des morphologies de départ mais aussi de leur taille. Les morphologies sont maintenues dans leur forme générale, de navettes, fleurs et sphères. Cependant, la température de calcination élevée a entraîné la perte de l'aspect hiérarchisé des microstructures comme la montre la **figure 7**. Par contre, les états de surface ont évolué, et le phénomène de coalescence a donné lieu à des gains submicroniques. La surface de ces structures apparaît très lisse et dépourvue de pores, voire moins nombreux qu'avant, ce qui provoque la diminution de leur capacité d'adsorption *i.e.* de leur activité photocatalytique.

La taille des grains élémentaires obtenus après synthèse, en fonction du traitement thermique, a donc une influence sur les propriétés catalytiques et les réactions de surface. Cette taille conditionne en général la surface spécifique. Dans le cas des navettes et des fleurs traitées à 500°C, la taille des cristallites observée par MEB est de l'ordre de 50 nm. Or, l'imagerie révèle l'existence de nanofeuillets constituant les navettes, beaucoup plus fins que les plaquettes des fleurs. Dans le cas des échantillons obtenus à 800°C, qui présentent un taux de

dégradation plus faible, les tailles de cristallites sont plus grandes : 167 nm pour les navettes, 113 nm pour les fleurs et 87 nm pour les sphères. Toutefois, on observe systématiquement un meilleur taux de décomposition pour les navettes, par rapport aux autres morphologies à la même température. Enfin, l'activité de photodégradation est meilleure avec les échantillons obtenus à basse température, où la taille des cristallites est faible.

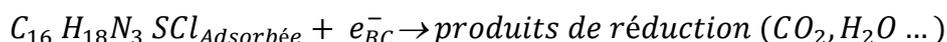
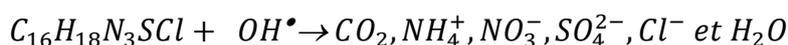
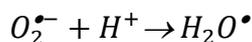
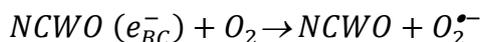
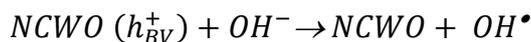
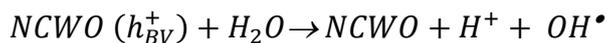
Généralement, les structures poreuses (ou cavernueuses) réduisent la réflexion de la lumière et favorisent son absorption. Elles permettent aussi la fixation puis le transport des molécules de BM vers les sites actifs qui se trouvent sur les parois internes des structures <sup>66</sup>. Ces pores profonds et de grande capacité permettent aux structures hiérarchisées d'être suffisamment imprégnées de la solution de BM favorisant une adsorption élevée. Sous irradiation, les microstructures absorbent plus de photons pour produire des paires électron-trou <sup>65</sup>. Ainsi, il apparaît que la faible épaisseur (< 50 nm) des particules, telle que celle des nanofeuillets, permet de réduire la recombinaison radiative des paires électron-trou <sup>66</sup>, ce qui génère des espèces réactives et permet une efficacité de photodégradation plus élevée, comme dans le cas des navettes avec un taux de 86 %.

#### **4.1.4. Possible mécanisme de photocatalyse**

Dans un processus photocatalytique, les agents oxydants  $OH^\bullet$  et  $O_2^{\bullet-}$  sont responsables de la dégradation des colorants organiques. La génération de ces espèces oxygénées se fait de la manière suivante : lorsque l'énergie de la lumière visible est égale ou supérieure à la largeur de bande interdite des microstructures de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, les électrons sont excités et se transfèrent de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), ce qui conduit à la formation simultanée des trous ( $h^+$ ) dans la BV. Les trous migrent à la surface de NCWO pour réagir avec les molécules d'eau et générer ainsi les radicaux  $OH^\bullet$  qui peuvent alors oxyder le BM. L'électron excité migre aussi à la surface de NCWO et réagit avec l'oxygène dissous pour former les radicaux  $O_2^{\bullet-}$  dans un processus de réduction. Les  $O_2^{\bullet-}$  formés peuvent aussi réduire le BM. Ces deux processus d'oxydation et de réduction sont responsables de la dégradation des polluants organiques sous irradiation de la lumière visible.

Les possibles réactions qui se produisent à la surface du semiconducteur NCWO et qui entraîne la dégradation du MB sont les suivantes <sup>67</sup> :





## 4.2. Activité photocatalytique de $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ pour la photodégradation de la RhB

La rhodamine B (RhB) est un colorant rose cationique du type xanthène, largement utilisé dans les textiles, l'impression et l'industrie photographique. Elle est caractérisée par une bande d'absorption à 554 nm qui est utilisée pour suivre sa dégradation photocatalytique.

### 4.2.1. Préparation du milieu réactionnel

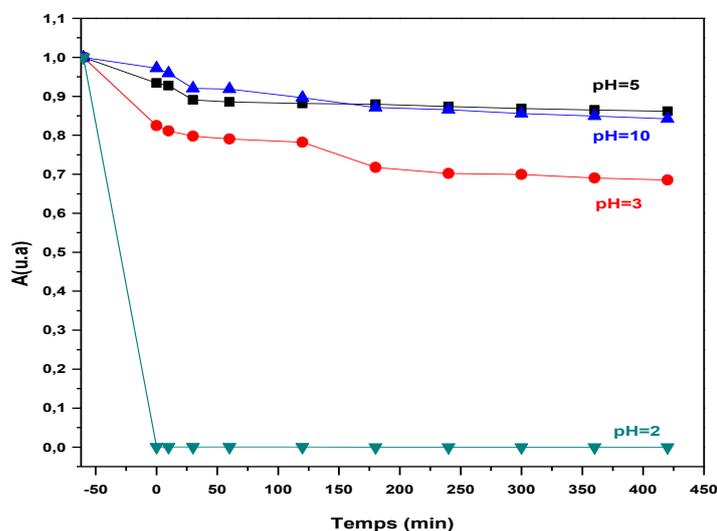
L'activité photocatalytique des navettes et des fleurs de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  calcinées à 500°C a été évaluée par la dégradation de la RhB sous irradiation en utilisant la lampe de tungstène de 300 W. Le protocole expérimental utilisé est identique à celui utilisé dans le cas du bleu de méthylène. Le pH de la suspension obtenu est de 5 ; il est identifié comme étant un pH naturel. Ce dernier est ajusté en ajoutant une solution d'HCl dilué (1M) et de NaOH de faible concentration (1M).

### 4.2.2. Effet du pH

L'influence du pH sur l'efficacité de la dégradation de la rhodamine B, après 7 h d'irradiation, a été mise en évidence en présence des divers photocatalyseurs.

En présence des navettes traitées à 800°C, l'influence du pH sur la photodégradation est suivie, en fonction de trois milieux (acide, neutre et basique).

L'activité photocatalytique, telle qu'elle est représentée sur la **figure 16**, montre des taux de décomposition variables en fonction du pH. L'efficacité de dégradation de la rhodamine B est beaucoup plus élevée dans un milieu acide, de l'ordre de 35 %. Elle est deux fois plus importante que celles obtenues dans un milieu aqueux neutre ou basique à pH=10. On remarque aussi que le phénomène d'adsorption est également significatif en milieu acide, avec une cinétique plus rapide que celles observées dans les autres milieux. Il faut noter qu'une dégradation totale uniquement par adsorption de la Rhodamine B a été observée pour des pH inférieur ou égal à 2. Il faut noter également que les catalyseurs deviennent roses après cette étape d'adsorption, telle que la coloration est de plus en plus marquée avec les pH acides.



**Figure. 16** : Effet du pH sur la dégradation de la RhB en présence d'un photocatalyseur.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption de colorant est une étape cruciale et importante dans le procédé de photodégradation et dépend du pH du milieu réactionnel. La variation du pH de la suspension modifie les charges, que ce soit sur la surface du colorant RhB et/ou sur l'oxyde  $\text{NCWO}_2$ , et modifie aussi leurs interactions. Plus la capacité de photocatalyseur à adsorber le colorant est élevée, plus la dégradation de la Rh B est rapide et importante. Plusieurs auteurs ont montré que l'influence du pH de la solution sur la photocatalyse est due à la quantité de molécules adsorbées sur la surface du photocatalyseur, et que la dégradation a lieu principalement sur la surface du photocatalyseur, plutôt que dans la solution <sup>59, 68</sup>.

L'amélioration de l'activité de dégradation dans le milieu acide (pH=3) est associée à la protonation de la rhodamine B. La RhB est connue sous deux formes principales : forme

cationique (RhB<sup>+</sup>) et forme de zwitterion (RhB<sup>±</sup>). Elles présentent le même spectre UV avec une bande d'absorption caractéristique à 554 nm. Pour des valeurs de pH supérieures au pK<sub>a</sub> (RhB) = 3,2<sup>69</sup>, le groupement carboxyle de forme cationique (RhB<sup>+</sup>) est déprotoné : ainsi la RhB se transforme sous forme de zwitterion (RhB<sup>±</sup>)<sup>70, 71</sup>. Dans les conditions de nos expériences, à pH=3, les ions de RhB ont été adsorbés sur la surface de NCWO. A pH=5 et 10, la forme zwitterion de RhB est prédominante dans l'eau, ce qui favorise l'agrégation de la RhB en formant une molécule plus grande (dimère) et inhibe ainsi son entrée dans les pores des navettes NCWO.

Dans des conditions de très faible pH (<3,2), la RhB sous forme cationique présente un caractère hydrophile très faible, ce qui permet d'améliorer l'interaction des molécules RhB avec des espèces actives, à l'interface des catalyseurs. De plus, la concentration des radicaux OH• est maximale, favorisant ainsi une forte dégradation de la RhB.

Lorsque la RhB se présente sous sa forme zwitterion, elle s'accrocherait peu à l'interface des catalyseurs, et, par conséquent, elle serait difficilement attaquant par les radicaux OH•. C'est un mécanisme qui serait alors en accord avec nos observations, avec des taux de dégradation relativement faibles<sup>72</sup>.

La diminution du pH a amélioré l'adsorption et donc la photodégradation des molécules RhB. À pH =3 <3,2, le photocatalyseur NCWO\_N800 interagit plus activement avec le groupe acide carboxylique non chargé de la RhB, qu'avec le groupe amine chargé positivement<sup>73</sup>, ce qui conduit à une adsorption beaucoup plus importante. De plus, la RhB existe en concentrations plus élevées à l'interface du catalyseur et réagit plus facilement avec les radicaux OH• formés durant le processus de photodégradation. Cependant, lorsque le pH de la suspension augmente à 5 et 10, la dégradation de la RhB par les microstructures NCWO est très faible, particulièrement son adsorption, à cause de sa forme zwitterion.

Compte tenu de cette forme zwitterion, la surface de l'oxyde NCWO\_N800 a une tendance à se charger négativement à cause de son caractère amphotère. La charge négative du groupe carboxyle déprotoné empêche les molécules de RhB de s'approcher de la surface du photocatalyseur, chargée négativement à cause de la répulsion électrostatique. Ceci explique l'adsorption négligeable de la RhB dans le milieu alcalin, ce qui a conduit à une faible activité photocatalytique à pH=10.

Nous avons reproduit les mêmes conditions pour étudier l'influence de la morphologie sur la dégradation de la rhodamine B.

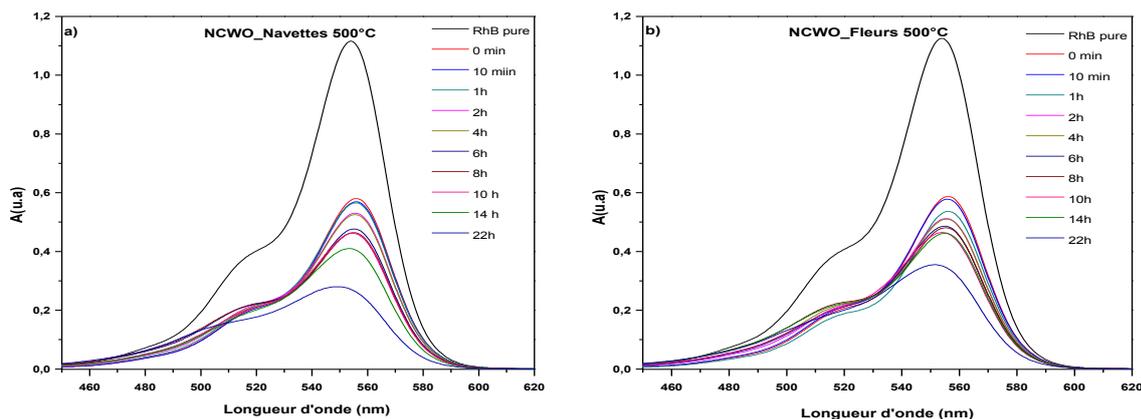
Comme les meilleures adsorptions et performances photocatalytiques ont été observées dans les conditions acides (pH=3) pour le NCWO\_N 800. De plus, les échantillons constitués de navettes et de fleurs, obtenus après calcination à 500°C, ont montré la plus haute efficacité photocatalytique pour la dégradation du BM. Alors nous avons choisi d'étudier l'influence de la morphologie de ces deux échantillons (NCWO\_N 500 et NCWO\_F 500) sur la dégradation de la rhodamine B, dans des conditions acides à pH=3.

#### **4.2.3. Influence des morphologies de $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ sur la photodégradation de Rh B**

Les microstructures de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  obtenues après calcination des précurseurs à 500°C ayant la morphologie navettes et fleurs ont déjà montré une excellente efficacité photocatalytique pour la dégradation du bleu de méthylène. Pour confirmer l'influence de la morphologie sur l'activité photocatalytique de NCWO, la rhodamine B a été utilisée pour évaluer la performance photocatalytique de ces deux structures hiérarchisées.

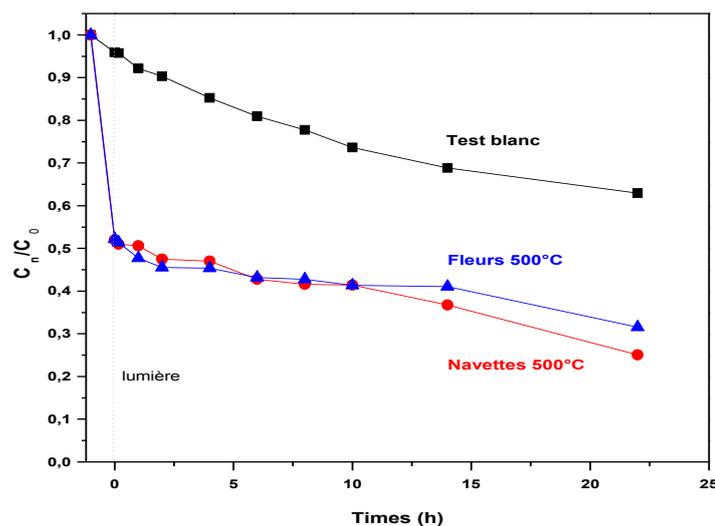
La **figure 17** montre les spectres d'absorbance UV-visible de la solution aqueuse de RhB photodégradée au cours du temps, par les deux photocatalyseurs NCWO\_N 500 et NCWO\_F 500 dans un milieu acide de pH= 3.

L'intensité de la bande d'absorption de la RhB, à 554 nm, diminue fortement après 90 min d'agitation dans l'obscurité, en présence des deux morphologies de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ . Cette diminution est due à la dégradation de la RhB principalement par adsorption, après un équilibre établi entre la solution et les sites actifs des catalyseurs. Les navettes et les fleurs présentent une capacité d'adsorption de la RhB très élevée, de 48 % et 47 % respectivement. Après irradiation de la solution de RhB, les intensités des bandes d'absorption du colorant diminuent graduellement pendant 22 h. La couleur de la solution passe du rose foncé au rose clair, puis en solution translucide, traduisant la dégradation de la rhodamine B. Généralement, la photodégradation de la rhodamine B se fait selon deux processus compétitifs : la N-déméthylation et la destruction de la structure conjuguée<sup>74</sup>. Dans le cas présent, l'absence d'un décalage de la longueur d'onde associée au maximum d'absorbance de la solution RhB, vers des longueurs d'onde plus courtes, indique que la dégradation se fait par la destruction de la structure conjuguée<sup>75</sup> sans apparition de produits intermédiaires.



**Figure. 17 :** Spectre d'absorption de la Rh B à différents intervalles de temps en présence de 100 mg de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  traités à  $500^\circ\text{C}$ , **a)** navettes et **b)** fleurs.

L'évolution de la concentration de la rhodamine B, en absence et en présence des deux microstructures de NCWO\_500, dans un milieu acide ( $\text{pH}=3$ ), est représentée sur la **figure18**.



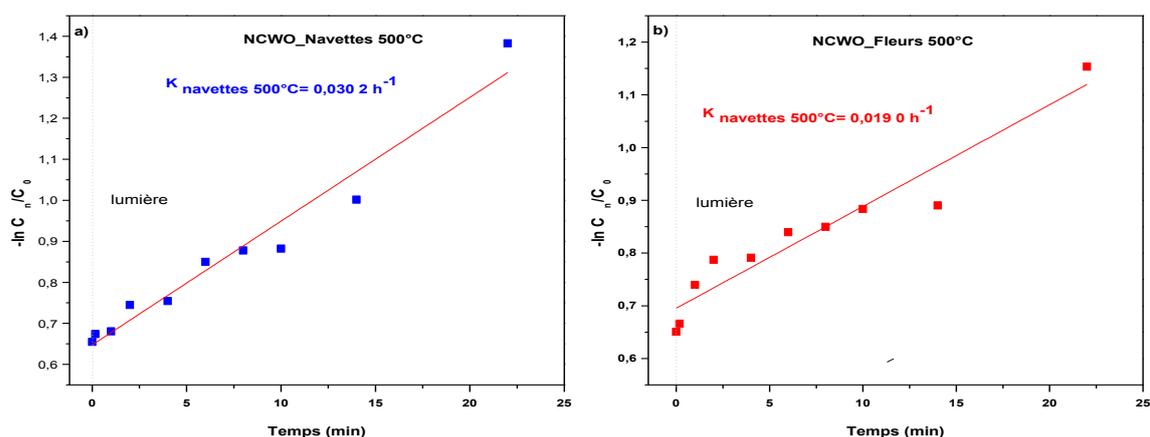
**Figure. 18:** Dégradation photocatalytique de la rhodamine B en présence et en absence de NCWO\_N500 et NCWO\_F500, avant et après irradiation.

La capacité d'adsorption et de dégradation de la RhB a été évaluée en déterminant la concentration du colorant avant et après irradiation, en présence et en absence des photocatalyseurs à  $\text{pH}=3$ . Le taux de dégradation, exprimé par  $C_n/C_0$  est rapporté en fonction du temps d'exposition sous lumière visible, où  $C_n$  et  $C_0$  représentent respectivement la concentration de la Rh B dégradée et la concentration de la RhB initiale.

Comme le montre la **figure 18**, le test « blanc » en absence de photocatalyseurs montre une dégradation de 37 % de la rhodamine B.

Les microstructures  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  en navettes présentent un taux de dégradation plus élevé (75 %) par rapport à celui des fleurs (68 %), bien que les capacités d'adsorption des deux échantillons dans l'obscurité soient presque identiques. Cette différence de la capacité de dégradation de la RhB est liée aux différentes hiérarchisations (navettes et fleurs) et à la porosité générée.

La **figure 19** représente la cinétique de dégradation de la rhodamine B par les microstructures NCWO, sous la forme  $-\ln C/C_0$  en fonction du temps. L'activité catalytique des deux microstructures peut être évaluée aussi en comparant les constantes de vitesse apparentes du premier ordre de la réaction photocatalytique. La constante obtenue dans le cas des navettes ( $K_{app} = 0,0302 \text{ h}^{-1}$ ) est 1,6 fois plus grande que celle des fleurs ( $K_{app} = 0,0190 \text{ h}^{-1}$ ), ce qui traduit une vitesse de dégradation plus importante dans le cas des navettes par rapport aux fleurs.



**Figure. 19:** Cinétique de dégradation de la rhodamine B par les navettes (a) et les fleurs (b) de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  calcinée à 500°C.

Les caractéristiques de photodégradation de la RhB, en présence des deux photocatalyseurs navettes et fleurs, sont reportées dans le **tableau 6**. Les divers taux de dégradation, d'adsorption et les constantes de vitesse y sont reliés aux tailles de cristallites.

En première analyse, le tableau suggère que les tailles de cristallites seules ne peuvent expliquer la grande différence de vitesse de dégradation  $K_{app}$ . L'efficacité photocatalytique des microstructures NCWO est généralement conditionnée par la surface spécifique et par les caractéristiques microstructurales. Tel qu'il a été rapporté dans **la partie 4.3**, les navettes hiérarchiques (**Fig. 7a** et **7b**) sont formées par l'auto-assemblage d'un grand nombre de nanofeuillets superposés. Ceci permet la génération d'un grand nombre de micropores ou

microcavités, donnant lieu à une grande surface spécifique. Cette porosité favorise la diffusion des molécules, mais aussi celle de la lumière visible, et par conséquent améliore l'efficacité de la photodégradation <sup>76</sup>.

**Tableau. 6 :** La performance et la cinétique de dégradation de la Rh B par les NCWO\_N 500 et NCWO\_F 500 et leurs tailles des cristallites relatives.

$\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$	Taux de dégradation totale %	Taux d'adsorption dans le noir %	Taux de décomposition Sous lumière %	Constante apparente $K_{app}$ sous lumière $\text{h}^{-1}$	$R^2$	Taille des cristallites nm
Navettes 500°C	75	48	27	0,030 2	0,955	51
Fleurs 500°C	68	47	21	0,019 0	0,910	52

Dans le cas des fleurs, l'auto-assemblage des plaquettes donne lieu à des espaces inter-plaques beaucoup trop grands pour être considérés comme des canaux microporeux ; néanmoins l'adsorption des molécules y reste favorable. En conséquence, la vitesse de photodégradation est moins grande que celle des navettes.

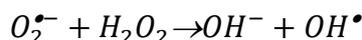
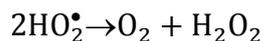
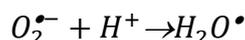
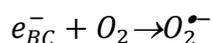
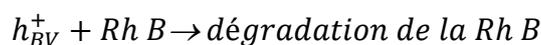
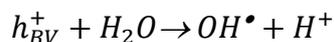
La structuration des navettes en nanofeuillets plus fins leur permet de générer plus des paires  $h^+e^-$ , ce qui favorise les radicaux  $OH^\bullet$  et  $O_2^{\bullet-}$ , et par conséquent, favorise l'activité photocatalytique qui devient meilleure que celle des fleurs.

#### 4.2.4. Mécanisme de photodégradation

Le mécanisme de dégradation de la RhB par les différentes microstructures  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  obtenues à 500°C est similaire à celui du BM.

Lorsque les micronavettes et les microfleurs de NCWO absorbent un photon d'énergie égale ou supérieure à leur gap, un électron de la bande de valence est transféré vers la bande de conduction ( $e_{BC}^-$ ) et libère un trou  $h_{BV}^+$  dans la bande de valence. En l'absence de recombinaison des charges  $h_{BV}^+ / e_{BC}^-$ , les électrons et les trous peuvent migrer vers la surface du photocatalyseur, où ils participent à la réaction d'oxydoréduction avec les espèces adsorbées. Les trous  $h_{BV}^+$  réagissent avec l'eau et les ions hydroxyles adsorbés sur la surface du photocatalyseur pour former des espèces réactives de  $OH^\bullet$ . L' $e_{BC}^-$  réagit avec l' $O_2$  dissous pour former les espèces oxydantes  $O_2^{\bullet-}$ . Ces radicaux sont neutralisés avec les protons pour former l'agent oxydant  $H_2O^\bullet$ , puis ils peuvent réagir entre eux et forment des molécules

de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. L'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> résultant peut se décomposer pour former des radicaux OH• qui réagissent avec la Rh B et la décomposent en espèces inorganiques simples. Les différentes étapes de photodégradation peuvent se produire selon les réactions suivantes :



## 5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse d'un nouveau composé de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> cristallisé selon la structure scheelite, avec différentes morphologies. Les diverses microstructures obtenues résultent d'auto-assemblage et de réorganisation des nanofeuillets, de nanoplaques et de nano-plaquettes dans des architectures plus complexes. En modifiant le pH et la concentration du ligand EDTA, la morphologie de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> peut être changée de micronavettes en microfleurs, ou en microsphères structurées par des nanoparticules 2D. La détermination structurale de ces matériaux a été réalisée à partir des analyses de diffraction des rayons X et en utilisant la méthode de Rietveld pour affiner les paramètres structuraux. La structure cristalline peut être assimilée à une solution solide désordonnée de Na<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>WO<sub>4</sub> dans laquelle les atomes Na et Ce sont statistiquement répartis sur les mêmes sites. Les

mécanismes qui ont donné lieu à diverses morphologies et architectures selon les conditions d'élaboration, sont proposés sur la base des expériences effectuées en fonction de la durée de synthèse. Les résultats de la spectroscopie Raman sont en accord avec les analyses structurales de la structure scheelite avec l'émergence d'une nouvelle bande d'absorption caractéristique à 465cm<sup>-1</sup> (Ce–O). Les mesures de réflectance ont donné lieu à un gap d'énergie proche de 3,1 eV, ce qui place les structures NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> comme matériaux plutôt actifs dans le visible. L'évolution des propriétés optiques a montré une certaine corrélation entre les différentes morphologies, la taille des cristallites et l'énergie de la bande interdite. La performance photocatalytique des différentes microstructures de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a été étudiée avec deux colorants de référence, le bleu de méthylène et la rhodamine B. Les résultats ont montré que l'activité photocatalytique dépendait particulièrement de la morphologie des microstructures NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, de leur capacité d'adsorption et du pH du milieu réactionnel. La photodégradation s'avère plus opérationnelle en milieu acide qu'en milieu naturel ou basique. L'activité photocatalytique est nettement meilleure avec des cristallites de faible taille et des microstructures fortement poreuses. En d'autres termes, le traitement thermique conduit à l'augmentation de la taille des cristallites (diminution de la surface spécifique), à la coalescence des sous-unités structurantes et par conséquent à la diminution de la porosité. Ainsi, les micronavettes de NaCe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> obtenues par calcination à 500°C de précurseurs, constituées par auto-assemblage de nanofeuillets, ont une taille de cristallites de l'ordre de 50 nm, présentent une grande surface spécifique et une forte porosité. Ces caractéristiques ont permis d'obtenir une excellente capacité d'adsorption du bleu de méthylène et de la Rhodamine B et une performance photocatalytique prometteuse pour l'élimination de ces deux colorants. Il faut noter en particulier les performances de ces micronavettes largement supérieures à celles des autres morphologies obtenues à 500°C et à 800°C. L'activité photocatalytique étudiée montre un processus de dégradation constitué dans un premier temps d'un mécanisme d'adsorption, voire de piégeage, puis dans un second temps de décomposition sous irradiation visible. Ce travail permet d'ouvrir de nouvelles voies pour la conception de nouveaux adsorbants photocatalytiques pour le traitement de l'eau.

## **6. Références Bibliographiques**

1. H. Cölfen and M. Antonietti, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**, 5576-5591.
2. J.-H. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, **140**, 319-336.

3. L. Xu, X. Yang, Z. Zhai, D. Gu, H. Pang and W. Hou, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 7330-7337.
4. Z. Nie, A. Petukhova and E. Kumacheva, *Nature nanotechnology*, 2010, **5**, 15-25.
5. Y. Li and W. Shen, *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**, 1543-1574.
6. L. F. Da Silva, A. C. Catto, W. Avansi, L. S. Cavalcante, J. Andrés, K. Aguir, V. R. Mastelaro and E. Longo, *Nanoscale*, 2014, **6**, 4058-4062.
7. M. Li, H. Schnablegger and S. Mann, *Nature*, 1999, **402**, 393-395.
8. B. Liu, J. Zhang, X. Wang, G. Chen, D. Chen, C. Zhou and G. Shen, *Nano letters*, 2012, **12**, 3005-3011.
9. A. M. Kaczmarek and R. Van Deun, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 8835-8848.
10. S. Huang, X. Zhang, L. Wang, L. Bai, J. Xu, C. Li and P. Yang, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 5634-5642.
11. L. Xu, X. Yang, Z. Zhai and W. Hou, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 7267-7275.
12. B. Zhang, P. Xu, X. Xie, H. Wei, Z. Li, N. H. Mack, X. Han, H. Xu and H.-L. Wang, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 2495-2501.
13. H. Qi, J. F. Huang, L. Y. Cao and J. P. Wu, *Key Engineering Materials*, 2012.
14. Z. Xu, X. Kang, C. Li, Z. Hou, C. Zhang, D. Yang, G. Li and J. Lin, *Inorganic chemistry*, 2010, **49**, 6706-6715.
15. L. Qian, J. Zhu, Z. Chen, Y. Gui, Q. Gong, Y. Yuan, J. Zai and X. Qian, *Chemistry–A European Journal*, 2009, **15**, 1233-1240.
16. F. Lei, B. Yan, H. H. Chen and J. T. Zhao, *Inorganic chemistry*, 2009, **48**, 7576-7584.
17. C. Li, J. Yang, Z. Quan, P. Yang, D. Kong and J. Lin, *Chemistry of materials*, 2007, **19**, 4933-4942.
18. H. Rietveld, *Acta Crystallographica*, 1967, **22**, 151-152.
19. H. Rietveld, *Journal of applied Crystallography*, 1969, **2**, 65-71.
20. C. Weingart, N. Spaldin and E. Bousquet, *Physical Review B*, 2012, **86**, 094413.
21. R. t. Shannon, *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 1976, **32**, 751-767.
22. V. Marques, L. Cavalcante, J. Sczancoski, E. Paris, J. Teixeira, J. A. Varela, F. De Vicente, M. Joya, P. Pizani and M. S. Li, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, **74**, 1050-1059.
23. A. Priya, E. Sinha and S. Rout, *Solid State Sciences*, 2013, **20**, 40-45.
24. Z. Ling, H. Xia, D. Ran, F. Liu, S. Sun, J. Fan, H. Zhang, J. Wang and L. Yu, *Chemical physics letters*, 2006, **426**, 85-90.
25. M. Crane, R. L. Frost, P. A. Williams and J. Theo Kloprogge, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2002, **33**, 62-66.
26. S. Desgreniers, S. Jandl and C. Carlone, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1984, **45**, 1105-1109.
27. T. Basiev, A. Sobol, P. Zverev, L. Ivleva, V. Osiko and R. Powell, *Optical materials*, 1999, **11**, 307-314.
28. A. Jayaraman, B. Batlogg and L. VanUitert, *Physical Review B*, 1983, **28**, 4774.
29. L. Cavalcante, V. Longo, J. Sczancoski, M. Almeida, A. Batista, J. A. Varela, M. O. Orlandi, E. Longo and M. S. Li, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 853-868.
30. S. Porto and J. Scott, *Physical Review*, 1967, **157**, 716.
31. M. Liegeois-Duyckaerts and P. Tarte, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1972, **28**, 2037-2051.
32. A. Phuruangrat, T. Thongtem and S. Thongtem, *Journal of Crystal Growth*, 2009, **311**, 4076-4081.
33. A. Durairajan, D. Balaji, K. K. Rasu, S. M. Babu, Y. Hayakawa and M. Valente, *Journal of Luminescence*, 2015, **157**, 357-364.

34. S. Wannapop, T. Thongtem and S. Thongtem, *Ceramics International*, 2011, **37**, 3499-3507.
35. X. Zhao, T. L. Cheung, X. Zhang, D. H. Ng and J. Yu, *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**, 2960-2963.
36. J. Sczancoski, L. Cavalcante, M. Joya, J. Espinosa, P. Pizani, J. A. Varela and E. Longo, *Journal of colloid and interface science*, 2009, **330**, 227-236.
37. E.-K. Ryu and Y.-D. Huh, *Materials Letters*, 2008, **62**, 3081-3083.
38. A. P. A. Marques, F. C. Picon, D. M. Melo, P. S. Pizani, E. R. Leite, J. A. Varela and E. Longo, *Journal of fluorescence*, 2008, **18**, 51-59.
39. I. L. Rosa, A. P. A. Marques, M. T. Tanaka, D. M. Melo, E. R. Leite, E. Longo and J. A. Varela, *Journal of fluorescence*, 2008, **18**, 239-245.
40. Y.-P. Fang, A.-W. Xu, A.-M. Qin and R.-J. Yu, *Crystal growth & design*, 2005, **5**, 1221-1225.
41. J. Yang, Z. Quan, D. Kong, X. Liu and J. Lin, *Crystal growth & design*, 2007, **7**, 730-735.
42. J. Yang, C. Lin, Z. Wang and J. Lin, *Inorganic chemistry*, 2006, **45**, 8973-8979.
43. L. Xu, C. Lu, Z. Zhang, X. Yang and W. Hou, *Nanoscale*, 2010, **2**, 995-1005.
44. L. Xu, J. Shen, C. Lu, Y. Chen and W. Hou, *Crystal Growth and Design*, 2009, **9**, 3129-3136.
45. J. Huang, X. Xu, C. Gu, G. Fu, W. Wang and J. Liu, *Materials Research Bulletin*, 2012, **47**, 3224-3232.
46. R. Krishnan and J. Thirumalai, *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**, 3480-3491.
47. W. Cai, J. Yu and M. Jaroniec, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 4587-4594.
48. J. W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, 2001.
49. X. Yang, Z. Zhai, L. Xu, M. Li, Y. Zhang and W. Hou, *RSC Advances*, 2013, **3**, 3907-3916.
50. L. Xu, X. Yang, Z. Zhai, X. Chao, Z. Zhang and W. Hou, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 4921-4929.
51. P. Kubelka, *Z tech Phys*, 1931, **12**, 593-603.
52. R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea, D. Martínez-García and A. Segura, *EPL (Europhysics Letters)*, 2008, **83**, 37002.
53. A. P. Alivisatos, *Science*, 1996, **271**, 933.
54. X. Yang, Z. Fu, G. Liu, C. Zhang, Y. Wei, Z. Wu and T. Sheng, *RSC Advances*, 2015, **5**, 70220-70228.
55. V. Longo, E. Orhan, L. Cavalcante, S. Porto, J. Espinosa, J. A. Varela and E. Longo, *Chemical physics*, 2007, **334**, 180-188.
56. N. Rajesha, J. Kannanb, T. Krishnakumarc and G. Nerid, 2014.
57. I. S. Cho, D. W. Kim, S. Lee, C. H. Kwak, S. T. Bae, J. H. Noh, S. H. Yoon, H. S. Jung, D. W. Kim and K. S. Hong, *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**, 2154-2162.
58. J. Sczancoski, W. Avansi, M. Costa, M. S. Li, V. Mastelaro, R. Santos, E. Longo and L. Cavalcante, *Journal of Materials Science*, 2015, **50**, 8089-8103.
59. Y. Liu, H. Yu, Z. Lv, S. Zhan, J. Yang, X. Peng, Y. Ren and X. Wu, *Journal of Environmental Sciences*, 2012, **24**, 1867-1875.
60. M. Rauf and S. S. Ashraf, *Chemical engineering journal*, 2009, **151**, 10-18.
61. P. Niu, *Asian Journal of Chemistry*, 2013, **25**, 1103.
62. M. Dong, Q. Lin, H. Sun, D. Chen, T. Zhang, Q. Wu and S. Li, *Crystal Growth & Design*, 2011, **11**, 5002-5009.
63. H. Chen and J. He, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 17540-17545.

64. H. Zhang, J. Yang, D. Li, W. Guo, Q. Qin, L. Zhu and W. Zheng, *Applied Surface Science*, 2014, **305**, 274-280.
65. L. Zhang, H. Yang, J. Yu, F. Shao, L. Li, F. Zhang and H. Zhao, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 5434-5443.
66. G. Tian, Y. Chen, W. Zhou, K. Pan, Y. Dong, C. Tian and H. Fu, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 887-892.
67. C. Shivakumara, R. Saraf, S. Behera, N. Dhananjaya and H. Nagabhushana, *Materials Research Bulletin*, 2015, **61**, 422-432.
68. H. Farsi, Z. Barzgari and S. Z. Askari, *Research on Chemical Intermediates*, 2015, **41**, 5463-5474.
69. K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu and Y. Ju, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, **113**, 10024-10032.
70. S. Woislowski, *Journal of the American Chemical Society*, 1953, **75**, 5201-5203.
71. Y. Guo, J. Zhao, H. Zhang, S. Yang, J. Qi, Z. Wang and H. Xu, *Dyes and Pigments*, 2005, **66**, 123-128.
72. S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi and M. Chiha, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **158**, 550-557.
73. H.-J. Cui, H.-Z. Huang, B. Yuan and M.-L. Fu, *Geochemical transactions*, 2015, **16**, 1.
74. C. Chen, X. Li, W. Ma, J. Zhao, H. Hidaka and N. Serpone, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**, 318-324.
75. S. Sun, W. Wang, H. Xu, L. Zhou, M. Shang and L. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 17835-17843.
76. L. Zhang, W. Wang, Z. Chen, L. Zhou, H. Xu and W. Zhu, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**, 2526-2532.

## **Conclusion générale**



## *Conclusion générale*

Les travaux de cette thèse ont consisté à étudier l'influence de la morphologie sur les propriétés structurales, optiques et photocatalytiques de matériaux à base de tungstates. Ainsi, une nouvelle famille de tungstates de cérium a été développée et identifiée pour la première fois avec des morphologies hiérarchisées auto-assemblées 3D. Au cours de ces travaux, trois systèmes d'oxydes de tungstates avec des morphologies spécifiques ont été élaborés et étudiés :  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SrWO}_4$  et  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ .

**Morphologies de  $\text{WO}_3$ .** Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord élaboré deux morphologies contrôlées de  $\text{WO}_3$  : les nanoplaquettes (NP) et les pseudosphères (PS). Une méthode nouvelle et simple de synthèse par voie humide en absence de surfactant a été mise au point pour l'élaboration des nanoplaquettes. Les pseudosphères considérées comme un échantillon standard ont été préparées en utilisant la méthode sol-gel classique. Les deux morphologies de  $\text{WO}_3$  obtenues ont été observées par microscopie électronique à balayage et en transmission. Les analyses par diffraction des rayons X couplées aux affinements par la méthode Rietveld et les analyses MET en haute résolution ont montré que ces deux morphologies cristallisent selon la structure orthorhombique, avec des paramètres de maille (a, b, c) proches à ceux d'une phase monoclinique. L'analyse microstructurale des plaquettes a montré une orientation préférentielle des grandes faces (en majorité carrées) correspondant à des plans (020) ou perpendiculaires à des directions [020], avec des épaisseurs de l'ordre de 40 nm le long de la direction [020]. Les images de haute résolution ont indiqué la présence de défauts linéaires d'empilements, parallèles au plan principal des plaquettes. Les paramètres structuraux affinés ont permis de déterminer les longueurs des liaisons W-O et O-O et les angles O-W-O ou W-O-W au sein de chaque réseau.

Les différences observées au niveau des modes vibrationnels des spectres Raman, caractéristiques de la structure orthorhombique de  $\text{WO}_3$ , ont été attribuées aux effets de tailles et d'anisotropie. Les valeurs estimées du gap sont proches de celles obtenues dans la littérature (2,65 eV pour les PS et 2,83 eV pour les NP). La différence de gaps peut être attribuée à la présence de défauts (Schottky et lacunes cationiques et anioniques) et à la taille des cristallites des deux échantillons.

L'évaluation de l'activité photocatalytique des deux morphologies a montré que les nanoplaquettes présentent une activité photocatalytique supérieure sous irradiation UV-Vis pour la dégradation de la rhodamine B. L'efficacité photocatalytique des plaquettes est liée à la grande surface d'exposition des facettes (020), favorables à l'absorption de la lumière et à

## Conclusion générale

la création d'espèces réactives oxydantes. Les mesures de photorésistance ont révélé un temps de résidence des porteurs de charges photogénérées beaucoup plus grand pour les plaquettes par rapport aux pseudosphères, ce qui peut justifier leur performance photocatalytique.

**Morphologies de SrWO<sub>4</sub>.** Notre intérêt s'est porté ensuite sur la synthèse des morphologies contrôlées de tungstates double à base de strontium. Des navettes et des sphères de SrWO<sub>4</sub> ont été élaborées avec succès en utilisant un processus de minéralisation simple à température ambiante. La concentration des précurseurs [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> et de [Sr]<sup>2+</sup> a montré une influence sur la morphologie finale des cristaux de SrWO<sub>4</sub>. Le traitement thermique à 300°C et à 500°C a entraîné la coalescence des cristallites de deux morphologies sans affecter la forme finale des deux échantillons. Le mécanisme de croissance possible des navettes et des sphères de SrWO<sub>4</sub> a été expliqué *via* le mécanisme d'auto-assemblage des nanocristaux. L'identification de phase des deux microstructures non traitées et traitées à 300 et 500°C, réalisée par diffraction des rayons X, par la méthode de Rietveld, et par spectroscopie Raman, a révélé une cristallisation dans une structure scheelite type CaWO<sub>4</sub>. La géométrie des polyèdres, les distances et les angles W(Sr)-O et O-W(Sr)-O ont été déterminés d'après les paramètres structuraux affinés en fonction du traitement thermique. Les études réalisées par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse ont montré une forte absorption dans la région UVC, et les gaps obtenus varient autour de 5,1 eV. Une tendance linéaire a été trouvée entre les valeurs de la bande interdite et la taille des cristallites des navettes de SrWO<sub>4</sub> non calcinées et calcinées à 300°C et 500°C.

Les performances photocatalytiques des différents échantillons ont été étudiées sous irradiation UV en fonction du pH du milieu lors de la dégradation des colorants organiques comme le bleu de méthylène (BM) et la rhodamine B (RhB). Les résultats obtenus montrent que les échantillons de SrWO<sub>4</sub> ont une efficacité photocatalytique plus importante dans le milieu acide par rapport au milieu basique. Deux mécanismes complémentaires ont été mis en évidence au cours du processus photocatalytique : le premier est l'adsorption des molécules due à la surface spécifique et à la porosité des deux morphologies ; le deuxième correspond à l'activité photocatalytique due à l'ordre local et à la capacité des microstructures de SrWO<sub>4</sub> de générer des paires e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> pour la production de radicaux actifs (oxydants). Deux tendances ont été observées durant le processus photocatalytique. Lors de la dégradation du bleu de méthylène, la surface des microstructures est le facteur déterminant de leur activité photocatalytique, où l'efficacité des deux morphologies diminue avec le traitement thermique. Un tel traitement provoque la coalescence des cristallites des deux formes, diminuant ainsi

## Conclusion générale

leur surface spécifique. Les sphères non traitées ayant la plus grande surface (taille des cristallites la plus petite) ont montré la meilleure activité photocatalytique, où 72 % de la solution de BM ont été décomposés. Par contre, le degré de cristallisation des deux morphologies (navettes et sphères), a plutôt favorisé la dégradation de la rhodamine B. Le traitement thermique des microstructures de  $\text{SrWO}_4$  diminue le taux de défauts ponctuels, responsable de la recombinaison des charges  $e^-/h^+$  photogénérés. Les performances photocatalytiques des différents échantillons ont augmenté avec le traitement thermique : les navettes et les sphères calcinées à  $500^\circ\text{C}$  se sont ainsi révélées les plus performantes dans le cas de la RhB.

**Morphologies de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ .** Dans la dernière partie de la thèse, une attention particulière a été portée sur le développement d'une nouvelle structure scheelite de tungstate double : un nouveau matériau de tungstate double de cérium et de sodium, assimilable à une composante d'une solution solide notée  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  ou  $\text{Na}_{1/2}\text{Ce}_{1/2}\text{WO}_4$  a été synthétisé par substitution du strontium par du cérium trivalent et du sodium. Trois microstructures 3D hiérarchisées ont été élaborées en utilisant la méthode hydrothermale en présence d'EDTA, comme surfactant. Les diverses morphologies obtenues (micronavettes, microfleurs et microsphères) sont constituées par auto-assemblage d'unités élémentaires bidimensionnelles 2D, tels que des nanofeuillets, nanoplaquettes et nanoplaques, respectivement dans le cas des micronavettes, des microsphères et des microfleurs hiérarchisées. L'évolution de la morphologie est contrôlée en modifiant le pH du milieu réactionnel et la quantité d'EDTA utilisée. Le mécanisme de croissance des différentes architectures a été proposé en fonction de la durée de synthèse. Les navettes sont formées *via* un mécanisme d'association-dissociation-association des nanoparticules. La formation des fleurs et des sphères s'est faite par un processus d'association. La structure cristalline des trois microstructures 3D a été déterminée par diffraction des rayons X et complétée par une étude par spectroscopie Raman. La phase pure scheelite de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  a été obtenue après calcination des navettes et des fleurs à  $500^\circ\text{C}$ , et à  $800^\circ\text{C}$  pour les sphères, pendant 5 h. Les analyses structurales combinées à l'affinement de Rietveld ont confirmé la cristallisation de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  dans une structure quadratique de type scheelite  $\text{AWO}_4$ , désordonnée, avec un groupe d'espace  $I4_1/a$ . La stabilité thermique des trois morphologies 3D a été étudiée jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ . La hiérarchisation des trois microstructures a été conservée lors d'un traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$ . Cependant, la calcination à  $800^\circ\text{C}$  a provoqué la coalescence des particules 2D auto-assemblées, donnant lieu à des microstructures moins poreuses. Toutes les bandes de vibration Raman obtenues sont

## *Conclusion générale*

caractéristiques de la structure scheelite avec l'apparition d'une nouvelle bande à  $465\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de Ce–O.

L'activité photocatalytique des diverses microstructures  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  a été évaluée sous illumination UV-Vis dans des milieux acide et basique, lors de la dégradation du bleu de méthylène et de la rhodamine B. Comme dans le cas de  $\text{SrWO}_4$ , la meilleure activité a été obtenue dans un milieu acide. Au cours des processus de photodégradation, la grande surface spécifique (taille des cristallites) combinée au degré de cristallisation et à la porosité des structures hiérarchisées sont les seuls paramètres affectant les efficacités catalytiques. Les navettes traitées à  $500^\circ\text{C}$  présentent l'activité photocatalytique la plus élevée pour la dégradation de BM et de RhB sous irradiation UV-Vis. Les microfleurs de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  traitées à  $500^\circ\text{C}$  ont aussi montré une importante efficacité de dégradation du BM, mais reste inférieure à celle des navettes recuites à la même température. Toutefois, les morphologies traitées à  $800^\circ\text{C}$  ont montré des activités photocatalytiques moins importantes par rapport aux microstructures recuites à  $500^\circ\text{C}$ .

L'activité de dégradation observée repose sur deux processus complémentaires, d'adsorption et de photocatalyse. Les microstructures obtenues à  $500^\circ\text{C}$  ont une taille de cristallites plus petite que celle des autres microstructures, donc une surface spécifique plus élevée. Les navettes présentent une structure en empilement des nanofeuillets donnant lieu à une forte porosité (cavités), favorisant ainsi le confinement et le piégeage des molécules. La faible activité de photodégradation à  $800^\circ\text{C}$  résulte de l'augmentation de taille des cristallites (diminution de la surface spécifique), conséquence de la coalescence des grains élémentaires durant le traitement thermique. Le mécanisme de dégradation des deux colorants en présence des différents photocatalyseurs de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  résulte de la décomposition de la structure chromophore et phénothiazine, respectivement de RhB et de BM.

Au cours de ce travail, trois systèmes photocatalytiques ont été étudiés pour la dégradation des colorants organiques. Les résultats montrent que les microstructures scheelite de  $\text{SrWO}_4$  et les nanoparticules de  $\text{WO}_3$  peuvent être utilisées pour la dégradation de la rhodamine B. Par contre, les microstructures hiérarchisées de  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  sont plus efficaces pour la dégradation du bleu de méthylène. Les résultats de cette thèse ont aussi permis de montrer la forte corrélation entre la morphologie, la taille et la structure de ces trois matériaux avec leurs propriétés physico-chimiques et leurs propriétés photocatalytiques.

Il nous reste enfin à mieux évaluer le mécanisme d'adsorption au sein des particules photocatalytiques à l'issue de la période avant irradiation et après irradiation: cette étude

## *Conclusion générale*

nécessite une analyse des molécules piégées au sein du matériau et permettrait de mettre en place des protocoles de régénération des particules photocatalytiques après irradiation ou en fin de vie.

**Perspectives.** L'étude des propriétés photocatalytiques des matériaux ainsi élaborés doit également être poursuivie par la détermination des espèces oxydantes responsables de la dégradation des colorants organiques en utilisant des piègeurs des radicaux et des trous spécifiques tels que le méthanol, l'iodure de potassium, l'isopropanol... La contribution photocatalytique de ces microstructures à la dégradation peut être renforcée avant la saturation des sites actifs par adsorption. Cette optimisation peut être réalisée en jouant sur la concentration des colorants. Des mesures de surface spécifique par BET sont envisagées pour mieux corrélérer la microporosité à la photo-dégradation, particulièrement au processus d'adsorption.

L'étude des mécanismes de dégradation photocatalytiques des colorants organiques et l'identification des produits intermédiaires peuvent être menées en utilisant la chromatographie en phase liquide couplée à la spectroscopie de masse CPL/SM. La spectroscopie RMN pourraient également être envisagée.

La vitesse de dégradation des colorants reste relativement lente. Pour améliorer la cinétique de décomposition, deux orientations peuvent être suivies. La première orientation consisterait au niveau technique, à augmenter la puissance d'irradiation, pour permettre la génération des porteurs de charges  $e^-/h^+$  d'une manière suffisante. La seconde orientation reposerait sur la structuration des matériaux, en élaborant des matériaux hiérarchisés mais de taille réduite, submicroniques, comme des nanostructures microporeuses très réactives, ce qui devrait favoriser la diffusion.

Concernant la nouvelle structure  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ , en plus de l'étude microstructurale (MET haute résolution combinée à la diffraction électronique), il serait intéressant d'effectuer des dopages par des cations de terres rares  $\text{Ln}^{3+}$ , permettant un meilleur transfert de charge en surface. Il faudrait aussi envisager une étude détaillée de solutions solides à compositions variables de type  $\text{Na}_{1-x}\text{Ce}_x\text{WO}_4$  afin d'observer les éventuelles relations structures – morphologies - activités photocatalytiques, dans ces systèmes encore inconnus.

**Extension des études vers la photoluminescence.** Les structures scheelites sont connues pour leurs propriétés de luminescence. Pour mieux appréhender le comportement photoinduit des matériaux élaborés, il est intéressant de coupler l'activité de photodégradation à la

### *Conclusion générale*

photoluminescence. Divers résultats de la littérature ont déjà permis de montrer que plus un composé est photoluminescent, plus les paires électron-trous se recombinent et donc moins l'efficacité photocatalytique est grande.

## **Annexes**



## Annexe. 1. Propriétés électriques et catalytiques de WO<sub>3</sub>

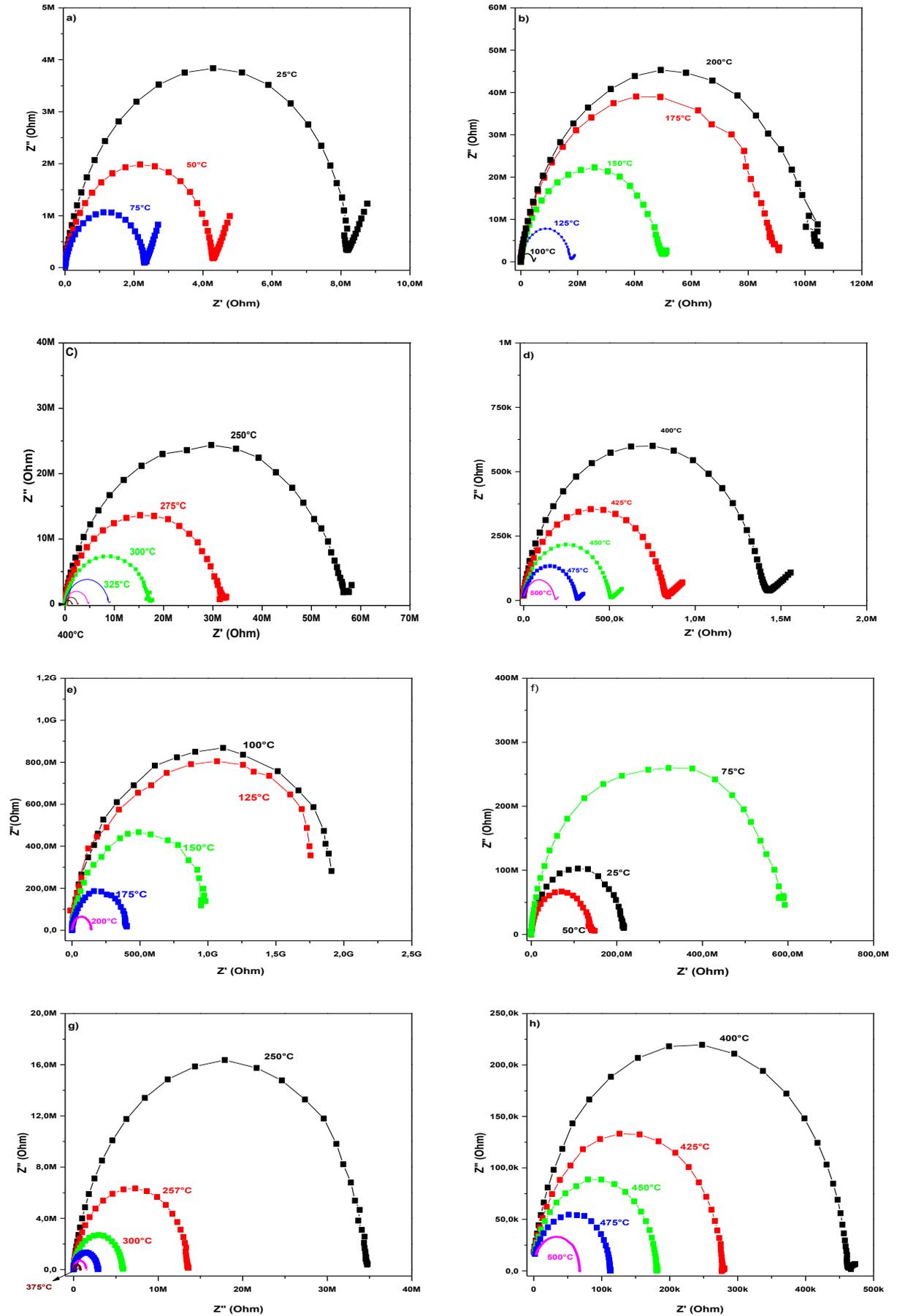
### 1. Propriétés électriques

Les mesures électriques ont été effectuées par spectroscopie d'impédance électrique. Les résultats obtenus pour les différents échantillons sont convertis dans une représentations de Nyquist ( $Z_{rel} = f(-Z_{im})$ ) en fonction de la température, comme le montre la **figure 1**. Pour interpréter les demi-cercles obtenus, un circuit électrique équivalent spécifique a été utilisé pour ajuster les données expérimentales. Ce circuit implique une résistance  $R$  en parallèle avec une capacité équivalente (non idéale), identifiée par la CPE (Élément capacité à phase constante). L'impédance correspondante a la forme  $Z_{CPE} = (jA\omega)^n$ ; où  $A$  a la dimension d'une capacité (Farad) seulement pour  $n = 1$ :

$$1/Z = 1/R + (jA\omega)^n$$

En général, l'exposant  $n$  caractérise l'hétérogénéité de grain et la porosité de l'échantillon. Dans le cas des échantillons hétérogènes ayant une large distribution des tailles des grains, les valeurs de  $n$  sont inférieures à 1. Cependant, dans le cas de la diffusion ionique le modèle CPE peut être utilisé en combinaison avec le modèle classique de Warburg pour représenter le transport au niveau des électrodes <sup>1</sup>. Les résultats obtenus montrent en général un demi-cercle pour les WO<sub>3</sub>-NP et WO<sub>3</sub>-PS (**fig. 1**), correspondant à la conduction électrique du noyau des grains. Dans le cas des nanoplaquettes (**fig. 1a et 1d**), un segment apparaît à basse fréquence, ce qui suggère un comportement typique du modèle Warburg correspondant à la diffusion au niveau des électrodes. Les électrodes utilisées sont à base de platine, elles favorisent plutôt la conduction électronique, et se comportent ainsi comme des électrodes de blocage à la conduction ionique. En réalité, l'observation d'un tel signal est généralement attribuée à l'interaction de gaz avec les électrons échangés au niveau des électrodes. Ceci est probablement lié aux réactions d'oxydoréduction:  $O + e^- \leftrightarrow O^-$  et / ou  $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \leftrightarrow O^{2-}$ . On note également que le diamètre des demi-cercles diminue en fonction de la température. Le segment disparaît entre 150°C et 350°C. À basse température, le comportement de Warburg est dû à l'adsorption et la désorption d'oxygène et de molécules d'eau. Toutefois, à haute température, le comportement de Warburg est principalement dû à la conduction et l'accumulation d'électrons à l'interface des matériaux avec les électrodes.

Annexe. 1. Propriétés électriques et catalytiques de WO<sub>3</sub>

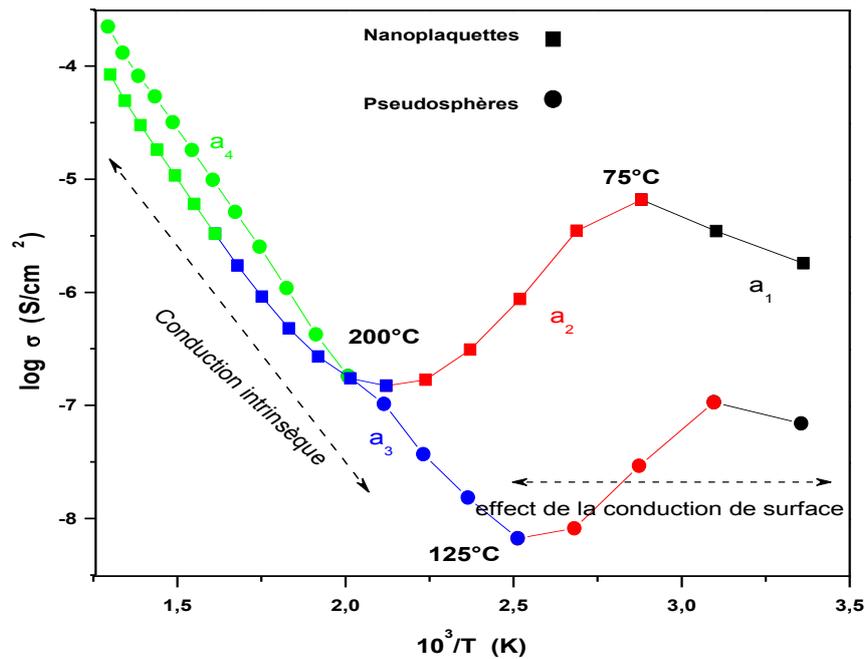


**Figure. 1:** Représentations Nyquist de l'impédance électrique  $Z = Z' + jZ''$  obtenu pour : WO<sub>3</sub>-NP (a, b, c et d) et WO<sub>3</sub>-PS (e, f, g et h), en fonction de la température compris entre 25°C et 500°C.

L'intersection des demi-cercles et l'axe des abscisses  $Z'$  correspond à la résistance  $R$ . Les énergies d'activation ont été calculées à partir du tracé d'Arrhenius (fig. 2) de la conductivité en fonction de la température, en utilisant l'équation suivante:

$$\sigma = K \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $K$  est un facteur pré-exponentiel et  $T$  la température de l'échantillon en kelvin. Dans cette expression, la conductivité  $\sigma$  est obtenue à partir de la relation classique:  $\sigma = l/RS$ , où  $l$  et  $S$  sont respectivement l'épaisseur et la surface de la pastille cylindrique en contact avec les électrodes. Cette conductivité dépend de la porosité et de la microstructure de la pastille compactée. Cette expression est valable uniquement pour une conduction électronique pure, et elle est généralement utilisée comme une bonne approximation dans le cas de conduction mixte. En effet, il est nécessaire de déterminer ces énergies d'activation dans différentes plages de température. Ces variations des énergies d'activation peuvent être associées à des évolutions électriques induites par la structure du réseau ou les modifications des porteurs de charges dans les solides. Les énergies d'activation ont été calculées en tenant compte de la résistance totale  $R$ .



**Figure. 2:** La conductivité  $\sigma$  des deux morphologies de WO<sub>3</sub> en fonction de la température réciproque

La **figure 2** montre l'évolution du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température. Les courbes de conductivité peuvent être divisées en deux parties en fonction de la température. A basse température, on observe une première augmentation de  $\log(\sigma)$  lorsque la température  $T$  augmente jusqu'à 75°C. Cette augmentation peut être associée à la diffusion et au transport extrinsèque des impuretés, y compris les gaz adsorbés. Ensuite, lorsque la température augmente jusqu'à 125°C pour l'échantillon WO<sub>3</sub>-PS et jusqu'à 200°C pour l'échantillon WO<sub>3</sub>-NP, on observe une forte diminution de la conductivité due à la désorption du gaz et à l'élimination des molécules d'eau. Le processus de désorption est plus rapide pour un système isotrope PS en comparaison avec les nanoplaquettes ayant une forme anisotrope. Finalement, la conductivité augmente de nouveau, suite au comportement semi-conducteur des échantillons. A une température proche de 300°C, un petit changement de pente apparaît, ce qui donne lieu à une modification électrique continue. Cette tendance particulière peut être due à une modification des porteurs de charge, ou à une transformation structurelle. Un phénomène similaire a été rapporté par un autre groupe lors des mesures de résistance du WO<sub>3</sub> pur <sup>2, 3</sup>. Ce changement est expliqué par une transition de phase du WO<sub>3</sub> d'une phase monoclinique à une phase orthorhombique <sup>4, 5</sup>, accompagné d'une expansion ou relaxation du réseau. Nous rappelons que les énergies d'activation ont été calculées en tenant compte de la résistance totale  $R$ . Les énergies d'activation à chaque étape sont résumées dans le **tableau 1**.

**Tableau 1** : Energies d'activation des deux échantillons de WO<sub>3</sub> à différentes gammes de température

<i>WO<sub>3</sub></i>	Énergie d'activation (eV)			
	<i>E<sub>a1</sub></i>	<i>E<sub>a2</sub></i>	<i>E<sub>a3</sub></i>	<i>E<sub>a4</sub></i>
<i>NP</i>	0,855	0,572	-0,560	0,222
<i>PS</i>	0,823	0,526	-0,511	-

A une température élevée ( $T > 500$  K), les énergies d'activation peuvent être reliées à la formation des défauts intrinsèques (défauts de Schottky, lacunes d'oxygène) dans l'oxyde. A basse température ( $T < 400$  K), les défauts extrinsèques résultants des molécules adsorbées ou des impuretés dûs aux constituants de départ, sont dominants dans les processus de transport. Si le matériau est maintenu sous une atmosphère d'air, l'échange avec l'oxygène joue un rôle majeur dans sa composition à haute température et sa non-stœchiométrie.

## 2. Propriétés catalytiques

### 2.1. Activité catalytique des structures de WO<sub>3</sub>

#### 2.1.1. Procédé catalytique

Les études catalytiques ont été effectuées en utilisant un dispositif mis en place au laboratoire IM2NP permettant la réaction catalytique à une température constante, cela en présence d'une poudre et d'un flux gazeux contenant un polluant (monoxyde de carbone) dilué dans une atmosphère d'air/argon. Le produit résultant de l'interaction solide-gaz est analysé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Bruker-Tensor™ 27) couplée à un spectromètre de masse (MKS). Les deux expériences catalytiques ont été réalisées en utilisant 150 mg de catalyseur sous un flux constant de 10mL/min, avec un mélange de 1 250 ppm de CO dans l'air. Les détails de l'expérience sont présentés dans l'annexe 2.

#### 2.1.2. Comparaison de la réactivité catalytique des structures de WO<sub>3</sub>

L'activité catalytique des deux échantillons de WO<sub>3</sub> a été étudiée en utilisant la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier couplée à un spectromètre de masse. À l'issue des analyses, on obtient un spectre FTIR caractéristique de l'oxydation des gaz mis en jeu dans le processus catalytique

En présence du matériau réactif, les spectres sont caractérisés par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption attribuée à l'émission de CO<sub>2</sub>. La présence de cette dernière résulte de l'oxydation de CO en dioxyde de carbone selon la réaction globale suivante :



La **figure 3** représente les évolutions de l'intensité des bandes FTIR de CO et de CO<sub>2</sub> en fonction du temps et à différentes températures pour l'échantillon WO<sub>3</sub>-NP. L'augmentation de l'intensité des bandes de CO<sub>2</sub> est clairement corrélée à la diminution de l'intensité des bandes de CO résultante de la conversion de CO en CO<sub>2</sub>. Lorsque la température augmente, la conversion de CO augmente et atteint un niveau maximum à 350°C.

Les interactions solide-gaz sont basées sur trois étapes physicochimiques principales: l'adsorption du gaz suivi par les réactions de surface puis du processus de désorption du gaz. Ce processus a été observé sur les deux échantillons de WO<sub>3</sub>, où des réactions entre les molécules de CO adsorbées et l'oxygène de l'air adsorbé (O<sub>2</sub>) ont eu lieu sur sa surface. Ces interactions ont été décrites par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood<sup>6</sup>. En règle générale,

le processus catalytique est relié aux nombres de sites actifs associés à des espèces oxygénés ( $O_2^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $O^-$ ) présent sur la surface du catalyseur. Ces espèces oxygénées interagissent avec le gaz adsorbé et provoque son oxydation <sup>7</sup>.

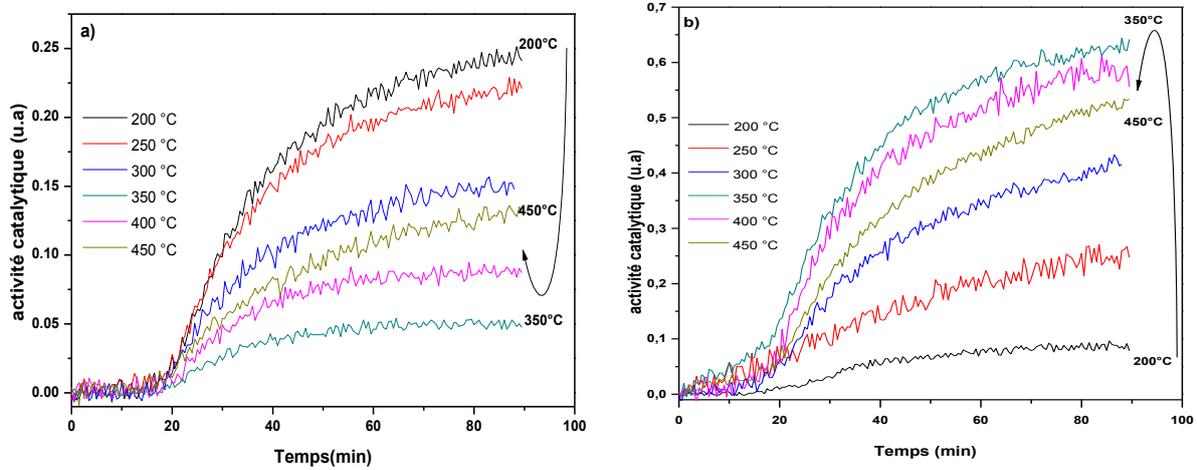


Figure. 3: L'activité catalytique des nanoplaquettes (a et b).

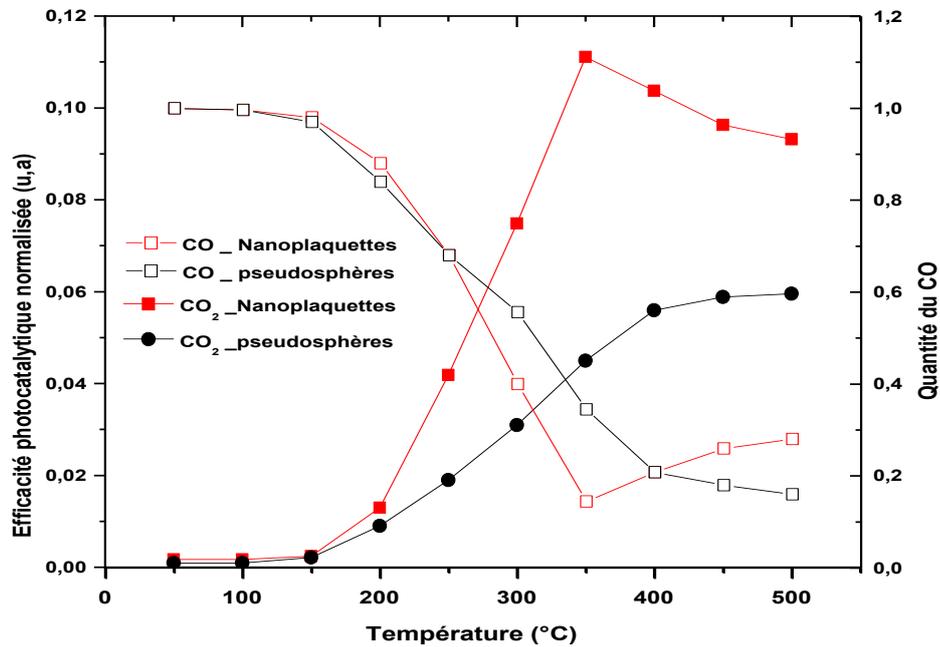
Pour comparer les efficacités catalytiques des différents échantillons, leurs activités ont été normalisées par rapport à leur surface spécifique calculée.

La surface spécifique calculée des nanoplaquettes et des pseudosphères est  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivement. Le calcul de la surface spécifique permet d'exprimer les activités catalytiques des deux catalyseurs de WO<sub>3</sub> par unité de surface.

La **figure 4** montre l'efficacité catalytique normalisée par rapport à la surface spécifique de chaque échantillon. À partir de cette figure, on peut voir clairement que l'efficacité de conversion de CO par les nanoplaquettes est beaucoup plus importante que celle des pseudosphères et qu'elle se stabilise à partir de 450°C pour les deux structures. La performance catalytique des plaquettes est au moins deux fois plus élevée que celle des sphères.

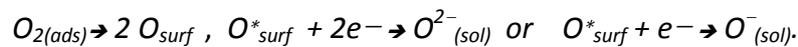
Généralement, l'activité catalytique s'améliore avec l'augmentation de la surface spécifique des échantillons. Or, ce n'est pas le cas pour nos échantillons. La réactivité catalytique normalisée à l'unité de surface dépend à la fois de la morphologie et de la nature des surfaces exposées. On a démontré que le plan (020) du nanoplaquette présente d'avantage de sites actifs oxygénés que ceux d'autres plans<sup>8</sup>. Les orientations (200) et (002) présentent un état de surface constitué par un mélange de sites d'atomes W et O, donc elles sont moins réactives. D'autre part, la surface des pseudosphères de WO<sub>3</sub> présentent une répartition égale des sites

actifs en raison de leur forme isotrope. Par conséquent, les PS possèdent un nombre moins important de sites oxygénés par rapport aux nanoplaquettes.



**Figure. 4 :** L'efficacité catalytique normalisée à la surface spécifique des deux structures de WO<sub>3</sub>.

En observant les réponses électriques des deux échantillons de WO<sub>3</sub>, la conductivité augmente avec la température, caractéristique d'un comportement semi-conducteur. Dans la même gamme de température, on constate que l'oxydation significative en phase gazeuse est à partir de 200°C. Ainsi, CO se transforme grâce aux ions oxygène, favorisés par adsorption et dissociation en surface des dioxygènes atmosphérique. Dans ce cas, la surface a pu fournir les électrons nécessaires pour la formation des ions O<sup>-</sup> et O<sup>2-</sup>, tel que :



Toutefois, la conduction est due au déplacement des porteurs de charge dans les grains de l'oxyde et à travers les barrières aux interfaces générées. La capacité des nanoplaquettes anisotropes, avec une grande surface d'exposition (010), à échanger les électrons avec les molécules externes (CO et O<sub>2</sub>) est à l'origine de leur activité catalytique élevée.

### 3. Références Bibliographiques

1. Z. Li, R. Liu, J. Wang, Z. Xu, Y. Xie and B. Wang, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, **8**, 566-570.
2. G. Kiss, Z. Pintér, I. Perczel, Z. Sassi and F. Réti, *Thin Solid Films*, 2001, **391**, 216-223.
3. A. Labidi, C. Jacolin, M. Bendahan, A. Abdelghani, J. Guerin, K. Aguir and M. Maaref, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, **106**, 713-718.
4. L. Depero, S. Gropelli, I. Natali-Sora, L. Sangaletti, G. Sberveglieri and E. Tondello, *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, **121**, 379-387.
5. P. Woodward, A. Sleight and T. Vogt, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1995, **56**, 1305-1315.
6. H. Over and M. Muhler, *Progress in surface science*, 2003, **72**, 3-17.
7. H.-S. Roh, K.-W. Jun, W.-S. Dong, S.-E. Park and Y.-S. Baek, *Catalysis letters*, 2001, **74**, 31-36.
8. X. Han, X. Han, L. Li and C. Wang, *New Journal of Chemistry*, 2012, **36**, 2205-2208.

## Annexe.2 Appareils et techniques

### 1. Spectroscopie d'impédances électrique

#### 1.1. Spectroscopie d'impédance électrique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrique (SIE), appelée aussi technique d'analyse par harmonique (AH), est particulièrement utile et efficace pour étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans les matériaux soumis à un champ électrique. Les mesures de conductivité sont en général réalisées en courant alternatif, sur une large bande de fréquence. Le principe de cette technique est basé sur la mesure d'une fonction de transfert suite à une excitation imposée par une tension alternative de la forme  $U(t)=U_0e^{j\omega t}$  avec  $f = \omega/2\pi$ . Sa réponse en régime permanent est de la même forme  $I(t)=I_0e^{j\omega t+\varphi}$ , où  $\varphi$  est le déphasage courant/tension,  $\omega$  est la pulsation,  $f$  la fréquence,  $U_0$  et  $I_0$  sont respectivement la tension et l'intensité maximales, L'impédance complexe se définit par l'équation suivante :

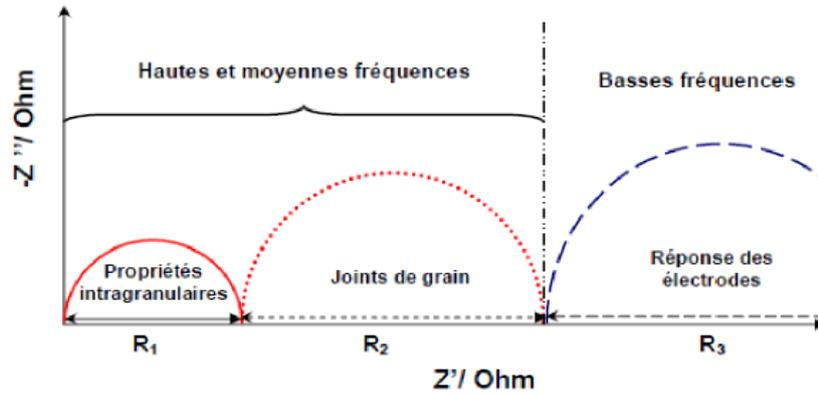
$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{j\varphi} = |Z| e^{j\varphi} = Z' + jZ''$$

La partie réelle  $Z' = |Z| \cos \varphi$  est la résistance et la partie imaginaire  $Z'' = |Z| \sin \varphi$  est la réactance du dipôle. La SIE permet de tracer les réponses électriques sous forme de représentation de Nyquist dans le plan complexe ( $X=Z'$  et  $Y=-Z''$ ). Ce dernier est obtenu en traçant les variations de  $-Z''(\omega)$  en fonction de  $Z'(\omega)$  pour différentes valeurs de la pulsation  $\omega$ .

De nombreuses études ont été réalisées par spectroscopie d'impédance sur des matériaux oxydes ou pour l'étude de l'interface entre un électrolyte et une électrode. En général, le diagramme d'impédance peut se décomposer en trois grandes parties selon l'intervalle de fréquences considéré, comme le montre la **figure 1**.

Le premier demi-cercle, aux plus hautes fréquences, est représentatif des propriétés massiques, en particulier de la conductivité et de la permittivité. Nous rappelons que  $R_1$  représente la résistance intrinsèque du matériau. Le deuxième, aux fréquences intermédiaires, représente la contribution des joints de grains.  $R_2$  correspond à la résistance intergranulaire. Le dernier, aux plus basses fréquences, correspond aux phénomènes de contact avec les électrodes tels le transfert de charge à l'interface, les phénomènes de diffusion... L'impédance résultante peut être définie par  $Z_{tot} = Z_{intrinsèque} + Z_{grain} + Z_{électrode}$ .

Différents paramètres expérimentaux sont à prendre en compte lors de l'identification de ces demi-cercles, tels que : la forme géométrique des grains, la composition et la microstructure du matériau étudié. Expérimentalement, dans le cas des matériaux réels, on remarque que le demi-cercle n'est pas exactement centré sur l'axe des réels, mais il peut être décalé d'un angle, dit angle de dépression et nommé  $\beta$ .



**Figure. 1 :** Diagramme de Nyquist d'impédance représenté dans le plan complexe.

Plusieurs modèles ont été proposés pour interpréter cette rotation dans le plan complexe. Parmi ces modèles, on trouve celui utilisé par Jonsher<sup>1</sup> avec l'approche de Warburg<sup>2</sup>, dans lesquels l'impédance dépend de l'angle de dépression  $\beta$ .

$$Z = \frac{R}{1+(jRC\omega)^n}$$

L'exposant  $n$  dans l'expression de l'impédance est utilisé pour compenser le caractère hétérogène du matériau. Il est lié à l'angle de rotation (ou angle de dépression) par l'équation suivante :  $\beta = (1 - n)\pi/2$

La modélisation avec les diagrammes de Nyquist permet de déterminer les composants du circuit électrique équivalent correspondant (résistance, capacité ou capacité équivalente CPE,  $n, \dots$ ), et ainsi de calculer la valeur de la conductivité  $\sigma$  du matériau à l'aide de l'expression:

$$\sigma = \frac{e}{RS}$$

où  $e$  et  $S$  désignent respectivement l'épaisseur de la pastille et sa surface en contact avec l'électrode.

Dans le cas des matériaux semi-conducteurs, la conductivité intrinsèque se comporte en termes de loi d'Arrhenius<sup>3,4</sup> comme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Avec  $k$  la constante de Boltzman ( $1,38.10^{23} \text{ J.K}^{-1}$ ), et  $E_a$  l'énergie d'activation.

En traçant la variation de  $\ln(\sigma)$  ou  $\ln(\sigma.T)$  en fonction de  $1/T$ , nous pouvons déterminer les valeurs des énergies d'activation.

Dans le cas de la conduction ionique, la conductivité suit généralement une loi du type :

$$\sigma T = QCA_0 \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right)$$

Relation dans laquelle :

$Q$  : la charge de l'espèce,

$C$  : la concentration en porteurs ioniques,

$A_0 = \frac{D_0}{R}$  avec  $D_0$  : terme pré-exponentiel du coefficient de diffusion chimique

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

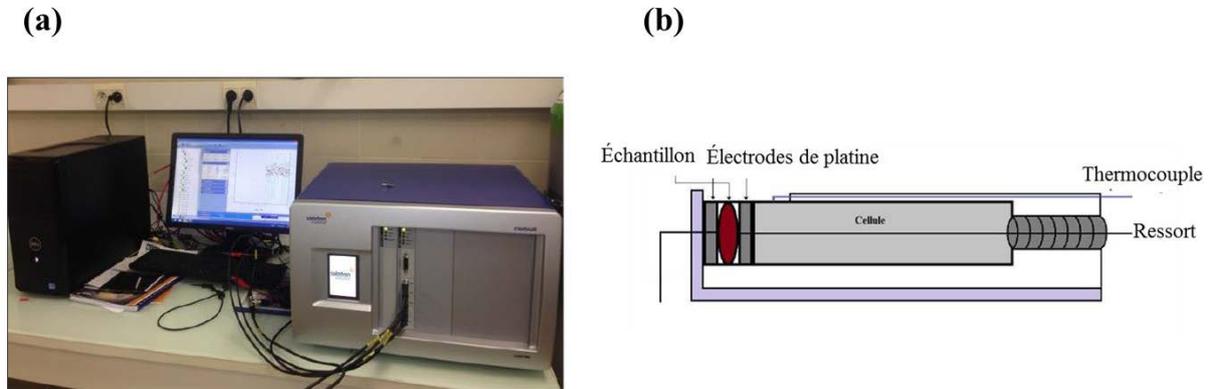
En prenant en considération les incertitudes expérimentales et du domaine limité de température concerné par les mesures, l'application des deux modèles (conduction électronique ou ionique) aux données expérimentales de conductivité conduit souvent à des valeurs de  $E_a$  et  $E'_a$  très voisines, ce qui ne permet pas de différencier les origines électroniques ou ioniques des conductivités mesurées.

## 1.2. Dispositif et conditions expérimentales

Les mesures électriques des deux structures de  $\text{WO}_3$  (nanoplaquettes et pseudosphères) ont été effectuées par un spectromètre d'impédance de type SOLARTRON ANALYTICAL™ Modulab MTS (Materials Test System), qui fonctionne avec un courant alternatif associé à une tension  $V$  dans la gamme de fréquence  $1-10^6$  Hz (**figure 2**). Ce spectromètre est piloté par un ordinateur doté d'un logiciel *Modulab MTS*® permettant de lancer l'acquisition de données et de visualiser les spectres d'impédance sous forme de diagramme de Nyquist. La cellule de mesure est constituée d'un porte échantillon en stumatite (schématisée sur la **figure 2b**), et placée dans un four cylindrique, CARBOLITE™ CTF 12/65/ relié au spectromètre d'impédance électrique.

Les échantillons  $\text{WO}_3$  sont préparés sous forme de pastille cylindrique, puis placés entre deux électrodes de platine. Le contact entre la surface de la pastille et les électrodes utilisées est maintenu à l'aide d'un ressort. Les mesures ont été réalisées en appliquant une tension alternative d'amplitude de 1 V dans un domaine de fréquence variant entre 1 Hz et 1 MHz.

Pour vérifier la reproductibilité des résultats d'analyses SIE des échantillons de l'oxyde, les mesures ont été effectuées sur trois cycles dans la plage de température de 25-500°C avec un pas de 50°C. Les résultats du dernier cycle ont été interprétés en termes de diagrammes de Nyquist.



**Figure. 2 :** a) Dispositif de mesure d'impédance électrique « Solartron analytical™ » et b) Schéma du porte échantillon en stumatite.

## 2. Dispositifs de catalyse

Les tests catalytiques ont été effectués en utilisant un système d'analyse spécifique développé au laboratoire (**fig. 3**). Son principe est basé sur les analyses des gaz émis après leur passage à travers l'échantillon par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF, Bruker™ – Tensor 27), couplé à un spectromètre de masse (MS, MKS – CIRRUS™, détecteur quadripolaire). Cette plateforme de mesure est constituée d'un lit catalytique (réacteur catalytique) placé dans un four horizontal. Le réacteur se compose d'un tube en quartz fonctionnant à haute températures (jusqu'à 1 200°C) et sous la pression normale. Le catalyseur est mis sous forme de poudre à l'intérieur du tube, maintenu par de la laine en quartz permettant la fixation des poudres et favorisant le contact de l'échantillon avec le flux de gaz. Ce réacteur est schématisé dans la **figure 4**. Le four permet de chauffer l'échantillon à une température donnée (de 25°C à 1 000°C). La température de catalyse notée  $T_{cat}$  est mesurée par un thermocouple disposé près de l'échantillon. Le contrôle du débit de gaz à oxyder se fait par un système de débitmètres massiques (de type MKS) variant de 0 à 500 mL.min<sup>-1</sup>. Les gaz toxiques (CO, CH<sub>4</sub>) sont dilués dans différentes atmosphères à une concentration déterminée. Le gaz transformé ou non transformé par le catalyseur poursuit son trajet vers la cellule de mesure d'un spectromètre IRTF couplé à un spectromètre de masse MS. Cette cellule est constituée d'un tube en quartz avec des fenêtres cylindriques de KBr aux extrémités, placée

dans l'axe du faisceau infrarouge du spectromètre à Transformée de Fourier (IRTF). Les spectres infrarouge sont enregistrés toutes les 30 s dans un domaine de nombres d'onde variant entre 4 000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Le traitement et l'analyse des spectres enregistrés ont été réalisés en utilisant le logiciel OPUS<sup>®</sup>.

Dans notre étude, 150 mg de  $\text{WO}_3$  ont placés entre deux séparateurs inertes (zirrane) à l'intérieur de tube en quartz, qui est lui-même introduit dans le four. L'échantillon a été d'abord traité sous flux d'air pour éliminer les traces de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  adsorbés. Après une phase de purge sous air à haute température, des tests « blancs » ont été effectués pour vérifier la présence ou pas de trace résiduelle des contaminants. À l'issue de chaque analyse, le système est purgé pendant 3 h sous un flux de 30mL/min d'air. Le flux CO-air utilisé dans nos conditions expérimentales a une concentration de 1 250 ppm et un débit de 10 mL/min.

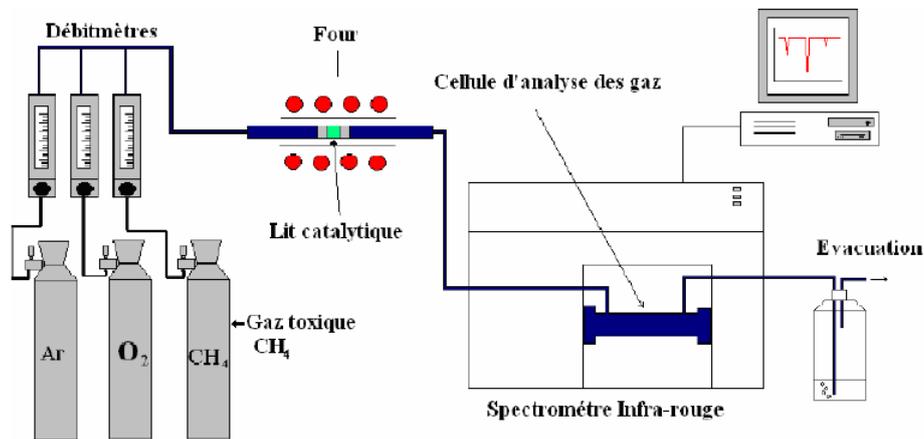


Figure. 3 : Plateforme de mesures catalytiques: spectroscopie infrarouge (IRTF) couplée au spectromètre de masse.

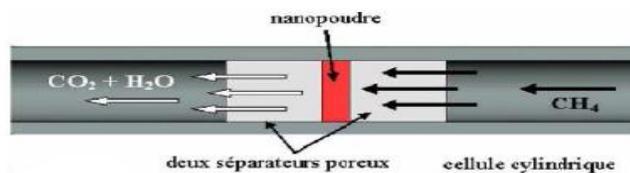


Figure. 4: Réacteur catalytique pour échantillon en poudre.

### 3. Références bibliographiques

1. A. Jonscher, London, 1983.
2. E. Warburg, *Annalen der Physik*, 1899, **303**, 493-499.
3. T. Suzuki, I. Kosacki and H. U. Anderson, *Solid State Ionics*, 2002, **151**, 111-121.
4. M. Mogensen, N. M. Sammes and G. A. Tompsett, *Solid State Ionics*, 2000, **129**, 63-94.

*Annexe. 2. Appareils et techniques*

## **Annexe.3. Production Scientifique**

### **Publications**

1. **N. Dirany**, M. Arab, A. Moreau, J.Ch. Valmalette, J. R. Gavarrri, Hierarchical design and control of  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  crystals : Structural and optical properties. **CrystEngComm** 18 (2016) 6579-6593.
2. **N. Dirany**, M. Arab, V. Madigou, Ch. Leroux and J. R. Gavarrri, A facile one step route to synthesize  $\text{WO}_3$  nanoplatelets for CO oxidation and photodegradation of RhB: microstructural, optical and electrical studies. **RSC Adv** 6 (2016) 69615-69626.
3. **N. Dirany**, M. Arab, Ch. Leroux, S.Villain, V. Madigou, J.R. Gavarrri, Effect of  $\text{WO}_3$  nanoparticules morphology on the catalytic properties. **Materials Today : Proceedings** 3 (2016) 230-234.
4. M. Arab, **N. Dirany**, M. David, BAW resonator as elastic characterization tools of  $\text{WO}_3$  thin films. **Materials Today : Proceedings** 3 (2016) 152-156.
5. **N. Dirany** et al., Morphological and structural evolution of  $\text{SrWO}_4$  scheelite crystals in relationship with electrical conduction and zeta potential (en préparation).
6. **N. Dirany** et al., Influence of the  $\text{SrWO}_4$  morphology on the photocatalytic and photoluminescent properties (en préparation).
7. **N. Dirany** et al., High adsorption and phodegradation capacity of  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  hierarchical microstructures (en préparation).
8. **N. Dirany** et al., Performance  $\text{NO}_2$  gas sensing properties based on nanoplates and nanospheres  $\text{WO}_3$  particles (en préparation).

### **Communications orales**

1. **Nadine Dirany**, Madjid Arab, Christine Leroux, Sylvie Villain, Veronique Madigou, Jean Raymond Gavarrri, Effect of  $\text{WO}_3$  nanoparticles morphology on the catalytic properties. *Advances in Fonctinal Materials (AFM 2015)*, New York, USA.
2. **Nadine Dirany**, Madjid Arab, Christine Leroux, Sylvie Villain, Jean Raymond Gavarrri; Synthèse contrôlée de  $\text{SrWO}_4$  micro-nanostructurés et réactivités catalytiques & photocatalytiques. *Journée de la Chimie Société Chimique de France (SFC 2015)*, Toulon, France.

3. **Nadine Dirany**, Jean Raymond GAVARRI, Madjid ARAB, Various self-assembled hierarchical architectures of  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  : controlled synthesis, growth mechanisms and optical properties. European Materials Research Society (**EMRS 2016**), Lille, France.

### **Communications par affiche**

1. **Nadine Dirany**, Madjid Arab, Christine Leroux, Sylvie Villain, Jean Raymond Gavarri, Nanostructured microsphere Spherical tungstate materials as photocatalyst. International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (**Hybrid Materials 2015**), Sitges, Espagne.
2. **Nadine Dirany**, Madjid Arab, Christine Leroux, Sylvie Villain, Jean Raymond Gavarri, Analyse microstructurale des nanoplaquettes de  $\text{WO}_3$ . Société Française des Microscopies (**SF $\mu$  2015**), Nice, France.
3. **Nadine Dirany**, Sylvie Villain, Jean Raymond Gavarri, Madjid Arab, Effect of  $\text{SrWO}_4$  Micro/Nanostructures morphology on the Photodegradation of RhB. European Conference on Surface Science (**ECOSS 31 2015**), Barcelone, Espagne
4. **Nadine Dirany**, Jean Raymond Gavarri, Madjid Arab, Effect of  $\text{SrWO}_4$  Micro/Nanostructures morphology on the Photodegradation of Rh B. European Materials Research Society (**EMRS 2016**), Lille, France.
5. **Nadine Dirany**, Jean Raymond Gavarri and Madjid Arab,  $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$  microstructures with hierarchical morphologies: EDTA-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanisms, electrical and photocatalytic properties. European Conference on Surface Science (**ECOSS 32 2016**), Grenoble, France.