

N° d'ordre : 3758

# THÈSE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

**Centre de recherche :** Centre de Recherche en Energie

**Structure de recherche :** Unité Nanoscience et Nanotechnologie

**Discipline :** Physique Chimie des matériaux

**Spécialité :** Nanomatériaux pour conversion d'énergie.

Présentée et soutenue le : 11/03/2023

Par :

**OULHAKEM OUSSAMA**

**Amélioration des propriétés photocatalytiques des oxydes  
semiconducteurs : Synthèse, caractérisation et évaluation  
des performances photo catalytiques**

## JURY

Mohammed GAROUM	PES, Université Mohammed V, Ecole Supérieur de Technologie de Rabat	Président
Abdelkader OUTZOURHIT	PES, Université Cadi Ayyad, Faculté des sciences Semlalia de Marrakech	Rapporteur/Examineur
El Hassan SAÏDI	PES, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Rapporteur/Examineur
Rachid AHL LAAMARA	PH, Université Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat	Rapporteur/Examineur
Khalid RAHMANI	PH, Université Mohammed V, Ecole Normale supérieure Rabat	Examineur
Kawtar BELRHITI ALAOUÏ	Chef de groupe, responsable de laboratoire couches minces, (GEP /UM6P) Benguerir	Invitée
Mohammed BELAICHE	PES, Université Mohammed V, Ecole Normale supérieure de Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2022/2023

## *Dédicace à ceux qui m'ont soutenu dans l'ombre :*

*A la mémoire de ma grand-mère « Aïcha » et mon grand-père « Omar »*

*A mes très chers parents « Khadouj » et « Mh'ammed »*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Ce mémoire est le fruit de vos sacrifices indénombrables que vous avez consentis pour que je puisse aboutir à mes attentes.*

*A mes frères,*

*J'aspire pour vous un avenir radieux et plein de succès sur tout ce que vous entreprendrez durant votre vie personnelle et professionnelle. Je vous dédie ce travail en témoignage de ma grande affection.*

*A ma famille et à mes amis*

*Je vous dédie ce travail en guise de reconnaissance de votre support, de l'estime et de l'affection que vous m'avez accordé durant toutes ces années et qui ont été à mon égard une force motrice pour aboutir à la réalisation de ce travail.*

*Merci à tous !*

## *Remerciement*

Le présent travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat à l'école normale supérieure de Rabat, Université Mohammed V (Unité Nanoscience et Nanotechnologie) financé par le Green Energy Park (IRESEN/UM6P) dans le cadre du projet FuelWater.

Je tiens d'abord à exprimer ma sincère gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur **Mohammed BELAICHE**, Professeur d'enseignement supérieur à l'école normale supérieure-Université Mohammed V de Rabat, pour m'avoir accueilli en tant que doctorant dans son équipe, pour son grand soutien, ses conseils et son inspiration tout au long de ces années de recherches qui ont rendu possible l'achèvement de ce travail.

Je remercie chaleureusement Monsieur **Mohammed GAROUM**, Professeur de l'enseignement supérieur à l'école supérieure de technologie-salé et directeur de l'école normale supérieure de Rabat, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes profonds remerciements vont également à Monsieur **Abdelkader OUTZOURHIT**, Professeur d'enseignement supérieur à la faculté des sciences Semlalia-Marrakech, Université Cadi Ayyad pour m'avoir honoré et accepté la tâche de rapporteur et examinateur de cette thèse malgré tous ses engagements et la distance qui le sépare de Rabat.

Mes vifs remerciements vont aussi au Monsieur **El Hassan SAÏDI**, Professeur de l'enseignement supérieur à la faculté des sciences de Rabat, Université Mohammed V de Rabat, d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteur et examinateur et d'avoir consacré le temps d'évaluer avec attention mon travail.

Ma profonde gratitude est également transmise au Monsieur **Rachid AHL LAAMARA**, Professeur habilité à la faculté des sciences de Rabat, Université Mohammed V de Rabat, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur et examinateur.

Je voudrais remercier Monsieur **Khalid RAHMANI**, Professeur Habilité à l'école normale supérieure de Rabat, Université Mohammed V de Rabat qui m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie de jury en tant qu'examineur.

Ma gratitude va également au Madame **Kawtar BELRHITI ALAOUI**, la responsable du laboratoire couches minces au sein du Green Energy Park pour m'avoir fourni les moyens

## **Remerciement**

---

nécessaires pour le bon déroulement de mes recherches et à son soutien dans les différents aspects de ce travail.

### Résumé

Cette thèse est une contribution à l'effort scientifique visant à relever les défis auxquels est confronté le processus photocatalytique, principalement : **(i)** l'élargissement de l'absorption visible de la lumière, **(ii)** la séparation rapide des charges et la prévention de la recombinaison, **(iii)** l'amélioration de la réactivité de surface, et **(iv)** la stabilité chimique et la résistance à la photocorrosion. À cet égard, trois approches ont été proposées pour améliorer les performances photocatalytiques de deux oxydes semi-conducteurs (oxyde de tungstène et ferrite de cobalt). Dans la première approche, l'intercalation de molécules d'eau dans la structure de l'oxyde de tungstène a été utilisée pour élargir l'absorption de la lumière visible et améliorer la séparation et la mobilité des charges. Dans la deuxième approche, nous nous sommes concentrés sur l'amélioration de la réactivité de surface par l'imprégnation d'oxyde de tungstène photoactif dans une surface de silice microporeuse/mésoporeuse par la méthode sol-gel. La dernière approche concernait l'activation des propriétés photocatalytiques de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  via la substitution des cations par  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$ . Les nanomatériaux et composites obtenus dans chaque alternative ont été caractérisés par TGA-DSC, PXRD, XPS FT-IR, spectroscopie Raman et SEM-EDS, leurs structures ont été affinées par la méthode Rietveld et les propriétés électroniques telles que l'énergie de gap, les énergies de conduction et de valence ont été estimées par spectroscopie de réflectance UV-visible. L'efficacité photocatalytique des matériaux obtenus a été étudiée par des tests de réaction d'évolution de l'oxygène en présence d'accepteur d'électrons ( $\text{Ag}^+$ ) et la photodégradation oxydative du colorant orange G. Nous avons constaté que les alternatives proposées sont efficaces en termes d'amélioration de la performance photocatalytique de tous les matériaux étudiés, ce qui pourrait ouvrir la porte à une application à grande échelle des oxydes semi-conducteurs dans les processus photocatalytiques.

### Mots-clés :

Photocatalyse, bande interdite, photocorrosion, intercalation, oxyde de tungstène, imprégnation, silice amorphe, spinelle, dopage.

### Abstract

This thesis is a contribution to the scientific effort to address challenges facing photocatalytic process, mainly; **(i)** widening the visible absorption of light, **(ii)** fast charge separation and preventing recombination, **(iii)** enhancement of surface reactivity, and **(iv)** chemical stability and resistance to the photo corrosion. In this regard, three approaches were proposed to enhance the photocatalytic performance of two semiconductor oxides (tungsten oxide and cobalt ferrite). In the first approach, the intercalation of water molecules into tungsten oxide structure was used to widen the visible light absorption and enhance charge separation and fast mobility. While in the second approach, we focus on the enhancement of surface reactivity by the impregnation of photoactive tungsten oxide into microporous/mesoporous silica surface via sol-gel method. The last approach was dealing with the activation of photocatalytic proprieties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  via cation substitution by  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$ . The obtained nanomaterials and composites in each alternative were characterized by TGA-DSC, PXRD, XPS FT-IR, Raman spectroscopy and SEM-EDS, their structures were refined using Rietveld method and the electronic proprieties such as gap energy, CB and VB edges were estimated form UV-visible reflectance spectroscopy. The photocatalytic efficiency of the obtained materials was studied through oxygen evolution reaction tests in the presence of electron acceptor ( $\text{Ag}^+$ ) and the oxidative photodegradation of orange G dye, we found that the proposed alternatives are efficient in term of enhancing the photocatalytic performance of all the studied materials which could open the door to large-scale application of semiconductor oxides in photocatalytic processes.

### Keywords:

Energy, Environment, photocatalysis, semiconductor, tungsten oxide, intercalation, oxygen evolution reaction, band gap, photo corrosion, impregnation, spinel, doping, rare-earth.

## Liste des publications

Cette thèse de doctorat a fait l'objet de plusieurs publications scientifiques, énumérées ci-dessous, qui ont été présentées lors de conférences internationales, publiées dans des revues scientifiques ou en cours de rédaction/soumission.

### Publications scientifiques :

1. I. Guetni, M. Belaiche, C.A. Ferdi, **O. Oulhakem**, K.B. Alaoui, Z. Naimi, Engineering the photocatalytic efficiency of nanoscale TiO<sub>2</sub> anatase with doped (Nd/Y) and co-doped (Nd–Y/Nd–Sm) lanthanides to decompose the azo dye orange G under UV-VIS irradiation, **New Journal Of Chemistry**. 46 (2022) 10162–10183. <https://doi.org/10.1039/D2NJ01167K>. (IF:3.925 Q1)
2. **O. Oulhakem**, H. Zahdi, M. Belaïche, S. Laalioui, Z. Naimi, B. Ikken, K.B. Alaoui, Z. Sekkat, One-step immobilization of tungsten oxide on microporous silica surface as a photocatalyst for water pollutant removal, **Microporous Mesoporous Materials**. 335 (2022) 111784. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111784>. (IF:5.876 Q1)
3. **O. Oulhakem**, I. Guetni, M. Elansary, Y. Mouhib, M. Belaiche, K. Belrhiti Alaoui, Characterization and magnetic study of new oleic acid-coated Gd–Sm–Er-doped Co-Nanoferrite CoFe<sub>1,6</sub>Er<sub>0,1</sub>Gd<sub>0,2</sub>Sm<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub>, **Applied Physics A : Materails Science Processing**. 127 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04941-8>. (IF: 2.983 Q1)
4. **O. Oulhakem**, M. Belaiche, M. Elansary, O.M. Lemine, B. Salameh, A.K.M. Asmadi, K. Belrhiti Alaoui, Y<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> cation substitution in nanoscale CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalyst for UV-Visible-Driven photocatalytic water treatment with magnetic recovery. **Au cours de soumission**.
5. **O. Oulhakem**, B. Rezki, M. Belaiche, M. Elansary, B. Salameh, A.K.M Alsmadi, K. Belrhiti Alaoui, Effect of water intercalation into tungsten trioxide structure (WO<sub>3</sub>. xH<sub>2</sub>O) (x=0,1,2): Correlation between structure and photocatalytic performances. **Au cours de soumission**.
6. **O. Oulhakem**, B. Rezki, M. Belaiche, K.A. Belrhiti, In-situ impregnation of WO<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O on the surface of amorphous (mesoporous/microporous) silica as an efficient and stable photocatalyst for Z-Scheme water splitting. **Au cours de rédaction**.

### Communications scientifiques orales :

1. **O. Oulhakem**, M. Belaiche, K.A. Belrhiti "The effect of water intercalation into tungsten oxide structure on photocatalytic properties: Connection between crystallographic structure and band structure". **Tunisian Powder Diffraction School 2022**, Tunisia-Monastir, 27-30 March 2022.
2. **O. Oulhakem**, M. Belaiche, K.A. Belrhiti "immobilization of tungsten oxide on the

surface of mesoporous silica: structural investigation of the role of crystalline water on photocatalyst stability" **XXV General Assembly and Congress of the international Union of Crystallography**. Czech Republic-Prague, 14-22 August 2021.

3. **O. Oulhakem**, S. Briche, S. Rafqah, E. Elmouchtari, M. Belaiche. "Study of photocatalytic properties of hexadexyltrimethylammonium decatungstate". **The international conference on materials and environmental science**, Agadir-Morocco, 18-20 December 2019.

### **Communications scientifiques posters :**

1. **O. Oulhakem**, S. Briche, S. Rafqah, E. Elmouchtari, M. Belaiche. "photocatalytic degradation of pharmaceutical products by decatungstate-based photocatalyst". **International conference on materials and environmental science**, Saidia-Morocco 26-28 April 2018.
2. **O. Oulhakem**, B. Rezki, M. Belaiche, K.A. Belrhiti, "Enhancement of photocatalytic performances and stability of tungsten trioxide via water intercalation: toward Orange G degradation and oxygen evolution reaction under UV-visible irradiation" **Solar2Chem winter school: materials and methods for solar chemical production**, Valencia-Spain 22-24 February.

### Nomenclature

<b>IUPC</b>	Union International de chimie pure et appliquée
<b>PEC</b>	Photo Electro chimique
<b>PV</b>	Photovoltaïque
<b>SC</b>	Semi-conducteur
<b>DTI</b>	Direct Technologie
<b>BC</b>	Bande de conduction
<b>BV</b>	: Bande de valence
<b>ENH</b>	Electrode Normale à hydrogène
<b>REH</b>	Réaction d'évolution d'hydrogène
<b>REO</b>	Réaction d'évolution d'oxygène
<b>UV</b>	Ultra-Violet
<b>POA</b>	Procédé d'oxydation avancé
<b>EOR</b>	Espèces oxydants réactives
<b>RCC</b>	Réacteur collecteur à concentration
<b>RP</b>	Réacteurs Paraboliques.
<b>PSA</b>	Plataforma Solar de Almeria
<b>COT</b>	Carbon organique Totale
<b>ATG</b>	Analyse Thermique Gravimétrique
<b>DSC</b>	Calorimètre à balayage
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>IR-TF</b>	Infrarouge à transformé de Fourier
<b>VSM</b>	Magnétomètre à échantillon Vibrant
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>XPS</b>	Spectroscopie photo électronique X
<b>EVA</b>	Echelle de vide absolue
<b>PEO</b>	Poly (oxyde d'éthylène)
<b>TEOS</b>	Orhtosilicate de tétraéthyle

Liste des tableaux

**Tableau 1:** Similitudes et différences entre les systèmes photo catalytiques et photoélectrochimiques [43]. .....8

**Tableau 2:** Potentiels thermodynamiques de la réduction du CO<sub>2</sub> en divers produits [52]... 14

**Tableau 3:** Positions atomiques affinées de WO<sub>3</sub>.....52

**Tableau 4:** Distances des liaisons et les angles dans la structure de WO<sub>3</sub>.....53

**Tableau 5:** Positions atomiques obtenus de l’affinement de Rietveld de WO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O.....54

**Tableau 6:** Distance des liaisons et les angles dans la structure de WO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O.....54

**Tableau 7:** Positions atomiques obtenus du raffinement de Rietveld de WO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O.....56

**Tableau 8:** Distance des liaisons et les angles dans la structure de WO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O.....57

**Tableau 9:** Résumé des données cristallographique obtenue de l’affinement de Rietveld. ...58

**Tableau 10:** Fréquences infrarouge et Raman caractéristiques des matériaux WO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O.... 60

**Tableau 11:** Band interdite, électronégativité absolue, band de conduction et band de valence. ....67

**Tableau 12:** Quantité des réactifs utilisée dans la synthèse..... 79

**Tableau 13:** Paramètres structuraux obtenus à partir de l’affinement Rietveld de la phase cristalline dans les composites. ....82

**Tableau 14:** Positions atomiques obtenus de l’affinement de Rietveld .....84

**Tableau 15:** Paramètres structuraux obtenus à partir de l’affinement Rietveld de la phase cristalline dans les composites recuit à 350°C.....85

**Tableau 16:** Comparaison des valeurs de surface BET dans la littérature. ....92

**Tableau 17:** Tableaux des nanomatériaux préparés.....99

**Tableau 19:** Paramètres structuraux affinés par la méthode de Rietveld. .... 104

**Tableau 20:** Positions atomiques obtenues par l’affinement de Rietveld des échantillons calcinés à 900°C..... 106

**Tableau 21:** Positions atomiques obtenues par le raffinement de Rietveld des échantillons calcinés à 800°C..... 107

**Tableau 22:** Sommaires de distribution cationique trouvées dans la littérature. .... 108

**Tableau 23:** Paramètres magnétiques mesurés de tous les échantillons étudiés..... 111

**Tableau 24:** Distances intra-atomiques dans tous les spinelles. .... 113

**Tableau 25:** Angles entre les liaisons dans toutes les spinelles étudiés..... 114

**Tableau 26:** Positions des modes Raman déconvoluées à partir des spectres Raman des nano ferrites obtenues à 900°C..... 120

**Tableau 27:** Transitions électroniques et leurs attributions pour tous les échantillons recuits à 900°C. .... 122

Liste des figures

**Figure 1:** Diagrammes énergétiques de réactions photo-activées (a) exothermiques et (b) endothermiques. Suite à la photoexcitation du réactif R, les deux réactions deviennent énergétiquement favorables, représentées par des flèches rouges pointillées [42]..... 7

**Figure 2:** Structures typiques des deux systèmes photo catalytiques et photoélectrochimiques [43]. ..... 8

**Figure 3:** (a) Processus photocatalytiques sur le semi-conducteur impliquant la photoexcitation et la formation d'une paire électron-trou dans le semi-conducteur. Les charges diffusent séparément vers la surface, où elles peuvent participer aux réactions de réduction et d'oxydation, respectivement ; (b) Diagramme énergétique du même processus pour un semi-conducteur avec une bande de conduction et une bande de valence séparées par une bande interdite. Le surpotentiel, représenté en bleu, fournit la force motrice pour le transfert des charges vers les molécules cibles [42]. ..... 9

**Figure 4:** (a) Position de la bande de conduction ( $E_c$ ), de la bande de valence ( $E_v$ ) et du niveau de Fermi intrinsèque ( $E_f$ ) d'un semi-conducteur par rapport au vide comme référence d'énergie. ( $A$ ) est l'affinité électronique ; ( $\chi$ ) est l'électronégativité ; ( $I$ ) est l'énergie d'ionisation ; ( $E_f$ ) est la bande interdite. (b) Position des niveaux d'énergie à l'interface d'un semi-conducteur de type n et d'un électrolyte aqueux sur l'échelle d'énergie du vide absolu et par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Les  $E_{cs}$  et  $E_{vs}$  représentent la bande de conduction et la bande de valence à l'interface ;  $U_{ft}$  est le potentiel de bande plate,  $V_h$  est la chute de potentiel de la couche de Helmholtz ;  $V_b$  est la flexion de bande ;  $\Delta E_f$  est la différence entre le niveau de Fermi et la bande de conduction ;  $E_{r,redox}$ , est le niveau de Fermi standard du couple redox,  $E_{unoc}$  et  $E_{oc}$ , sont les énergies des états inoccupés et des états occupés du couple redox, et  $\lambda$  est l'énergie de réorganisation [46]. ..... 11

**Figure 5:** Positions des bandes de semi-conducteurs typiques pour la séparation de l'eau dans le visible par voie photocatalytique [3]. ..... 13

**Figure 6:** (a) Illustration schématique du mécanisme et (b) niveaux d'énergie relatifs de la réduction photocatalytique du  $CO_2$  sur un photocatalyseur semi-conducteur [4]. ..... 15

**Figure 7:** Positions des bandes de semi-conducteurs typiques pour la production de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'eau par voie photocatalytique [5]. ..... 16

**Figure 8:** Stabilité chimique d'un semiconducteur sans aucun biais de point de vue thermodynamique (a) stable, (b) corrosion anodique, (c) corrosion cathodique, (d) instable [63]. ..... 18

**Figure 9:** Potentiel d'oxydation  $\phi_{ox}$  (barres rouges) et potentiel de réduction  $\phi_{red}$  (barres noires) calculés par rapport à l'électrode normale à hydrogène et par rapport au vide pour une série de semi-conducteurs en solution à  $pH = 0$ , à la température ambiante 298,15 K et à la pression 1 bar. Les potentiels d'oxydoréduction de l'eau  $\phi(O_2/H_2O)$  et  $\phi(H^+/H_2)$  (lignes pointillées) et les positions des bandes de valence (colonnes vertes) et de conduction (colonnes bleues) à  $pH = 0$  sont également tracés [50]. ..... 19

**Figure 10:** Paramètres associés à la photocatalyse [66]. ..... 20

**Figure 11:** Absorption de photons dans (a) un semi-conducteur à bande interdite directe pour un photon incident ayant une énergie  $h\nu = E_2 - E_1 > E_g$ , et (b) un semi-conducteur à bande interdite indirecte pour un photon ayant une énergie  $h\nu$  pour un photon d'énergie  $h\nu < E_2 - E_1$  et un photon d'énergie  $h\nu > E_2 - E_1$  [68]. ..... 22

**Figure 12:** Profil d'énergie des électrons pour un semi-conducteur de type n en équilibre avec l'électrolyte [68]. .....23

**Figure 13:** éléments chimiques construisant les semi-conducteurs photo catalyseurs. ....24

**Figure 14:** Variété cristallographique de dioxyde de Titan **(a)** Anatase, **(b)** Rutile and **(c)** Brookite (les atomes en rouges O, les atomes en gris Ti). .....25

**Figure 15:** Représentation schématique des éventuels défauts ponctuels présents sur le réseau du  $TiO_2$  [79]. .....27

**Figure 16:** Structure cristallographique de l'oxyde de tungstène à la température ambiante (les atomes rouges O, les atomes bleu W). .....28

**Figure 17:** Types de collections d'irradiation solaire utilisés dans le réacteur photo catalytique solaire : a) auge en V, b) rainure en V et c) composé parabolique. ....34

**Figure 18:** Schéma générale de la méthodologie expérimental. ....37

**Figure 19:** Réaction de polymérisation par condensation sol-gel [150]. .....39

**Figure 20:** pastilles utilisées dans les mesures des propriétés optiques. ....43

**Figure 21:** mécanisme de formation de  $WO_3 \cdot xH_2O$  et d'intercalation de  $H_2O$  à l'intérieur de la structure de  $WO_3$ . .....49

**Figure 22:** Changement de couleur lors de l'intercalation de l'eau. ....49

**Figure 23:** Courbes d'analyse thermique gravimétrique **(a)** et d'analyse à balayage différentiel **(b)** de  $WO_3$ ,  $WO_3 \cdot H_2O$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$ . .....50

**Figure 24:** **(a)** Diffractogramme des rayons X sur poudre de  $WO_3 \cdot H_2O$  recuit à  $350^\circ C$ , **(b)** Comparaison de diffractogramme observé avec celui calculé issu de l'affinement de Rietveld  $\chi^2=3.773$ ,  $R_p=10.4$ ,  $R_{wp}=12.3$  and  $R_B=2.46$ . .....52

**Figure 25:** Illustration schématique de la modification des structures cristallines lors de l'intercalation de l'eau. ....52

**Figure 26:** **(a)** Diffractogramme des rayons X sur poudre de  $WO_3 \cdot H_2O$ , **(b)** Comparaison de diffractogramme observé avec celui calculé issu de l'affinement de Rietveld  $\chi^2=6.466$ ,  $R_p=8.437.4$ ,  $R_{wp}=11.087$  and  $R_B=4.684$ . .....54

**Figure 27:** **(a)** Diffractogramme des rayons X sur poudre de  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , **(b)** Comparaison de diffractogramme observé avec celui calculé issu de raffinement de Rietveld :  $\chi^2=6.097$ ,  $R_p=7.898.4$ ,  $R_{wp}=10.191$  and  $R_B=4.244$ . .....55

**Figure 28:** Spectres infrarouge a transformé de fourrier (IR-TF) des matériaux  $WO_3 \cdot xH_2O$  ( $x=0,1,2$ ). .....59

**Figure 29:** Spectres RAMAN des matériaux  $WO_3 \cdot xH_2O$  ( $x=0,1,2$ ). .....61

**Figure 30:** **(a), (e) et (i)** : Spectres XPS de balayage complet de  $WO_3 \cdot xH_2O$  ( $x=0,1,2$ ). **(b), (f) et (j)** : spectres XPS à haute résolution de W 4f. **(c), (g) et (k)**, spectres XPS à haute résolution de O 1s. **(d), (h) et (l)**, spectres XPS à haute résolution de C 1s. ....63

**Figure 31:** Spectres UV-Visible-proche infrarouge des oxides étudiés  $WO_3 \cdot xH_2O$  ( $x=0,1,2$ ) .....64

**Figure 32:** Détermination de l'énergie de gap par la méthode de Tauc. La partie linéaire de la courbe est interpolée avec l'axe des x. ....65

**Figure 33:** Spectre UV-Visible de l'orange G dans différents traitements pendant 120 minutes : **(a)** photolyse, **(b)**  $WO_3$ , **(c)**  $WO_3 \cdot H_2O$ , **(d)**  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , **(e)** taux de dégradation en fonction du temps, **(f)** tracés cinétiques de photolyse et de photocatalyse, **(g)** taux de minéralisation de de chaque traitement photocatalytique, **(h)** quantité molaire d'oxygène produit en fonction du temps en présence de  $WO_3$ ,  $WO_3 \cdot H_2O$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$ . ....69

**Figure 34:** Images MEB des oxides de tungstène étudiés. ....70

**Figure 35:** Cycle de photodégradation de l'Orange G en présence de  $WO_3 \cdot xH_2O$  ( $x=0,1,2$ ). ..... 71

**Figure 36:** Potentiel de réduction calculé par rapport au ENH pour les oxydes étudiés en solution à pH=0, à la température ambiante et à la pression de 1 bar. Les positions de la bande de conductance et de la bande de valence sont également tracées. .... 72

**Figure 37:** Diagrammes de stabilité photochimiques. .... 73

**Figure 38:** Structures moléculaires des agents structurants utilisés dans la synthèse de silice. .... 78

**Figure 39:** Diffractogrammes des rayons X des matériaux obtenus. .... 80

**Figure 40:** Diffractogramme des rayons X des composites recuit à 350°C. .... 80

**Figure 41:** Affinement de Rietveld des diffractogrammes (a) SiOHW F127 :  $\chi^2=6.285$ ,  $R_p=4.704.4$ ,  $R_{wp}=6.999$  and  $R_B=6.988$ . (b) SiOHW P123:  $\chi^2=1.884$ ,  $R_p=4.590.4$ ,  $R_{wp}=6.448$  and  $R_B=4.341$ . (c) SiOHW PEO:  $\chi^2=2.346$ ,  $R_p=0.912.4$ ,  $R_{wp}=15.649$  and  $R_B=13.070$ . .... 83

**Figure 42:** Spectres infrarouge a transformé de Fourier (a) SiO<sub>2</sub> F127 and SiOHW F127, (b) SiO<sub>2</sub> P123 and SiOHW P123, (c) SiO<sub>2</sub> PEO and SiOHW PEO. .... 86

**Figure 43:** Analyses thermique gravimétrique des trois composites et de WO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O. .... 87

**Figure 44:** images de MEB des silices amorphes et composites obtenus. .... 89

**Figure 45:** MEB-EDS cartographie des surfaces des matériaux obtenus. .... 90

**Figure 46:** Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (a) WO<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O, (b) SiO<sub>2</sub> P123 and SiOHW P123, (c) SiO<sub>2</sub> F127 and SiOHW F127, (d) SiO<sub>2</sub> PEO and SiOHW PEO. .... 91

**Figure 47:** Spectre UV-Visible de l'orange G dans différents traitements pendant 120 minutes : (a) photolyse, (b) SiOHW PEO, (c) SiOHW P123, (d) SiOHW F127, (e) taux de dégradation en fonction du temps, (f) tracés cinétiques de photolyse et de photocatalyse, (g) taux minéralisation de chaque échantillon, (h) quantité molaire d'oxygène produit en fonction du temps en présence de  $WO_3 \cdot H_2O$  et des composites élaborés. .... 93

**Figure 48:** Cycle de photodégradation de l'Orange G en présence des composites élaborés. 94

**Figure 49:** Diffractogrammes des rayons X des nano ferrites préparés (a) échantillons calcinés à 900°C, (b) échantillons calcinés à 800°C. .... 100

**Figure 50:** Spectres infrarouges a transformé de fourrier, (a) échantillons calcinés à 900°C, (b) échantillons calcinés à 800°C. .... 100

**Figure 51:** Spectres XPS à haute résolution de Co 2p, Fe 2p, O 1s, Y3d et Sm 3d pour les nanomatériaux obtenus à 900°C. .... 102

**Figure 52:** Spectres XPS à haute résolution de Co 2p, Fe 2p, O 1s, Y3d et Sm 3d pour les nanomatériaux obtenus à 800°C. .... 102

**Figure 53:** Affinement de Rietveld de diffractogrammes des rayons X. .... 105

**Figure 54:** Images MEB des nano ferrites obtenues. .... 109

**Figure 55:** MEB-EDS cartographie des surfaces des nano ferrites obtenues. .... 110

**Figure 56:** Magnétisation en fonction du champ magnétique (a) pour les échantillons recuits à 900°C, (b) pour les échantillons recuits à 800°C. .... 110

**Figure 57:** Variation du moment théorique ( $n_{cal}$ ), du moment expérimental ( $n_{obs}$ ), et de l'angle d'inclinaison ( $\theta Y - K$ ). .... 116

**Figure 58:** Variation des paramètres magnétiques à température ambiante en fonction des éléments de dopage. .... 116

**Figure 59:** Affinement Lorentziens multi-pics des spectres Raman des ferrites obtenues à 900°C, (a) CoFe900°C ( $R^2=0.93$ ), (b) CoFeSm900°C ( $R^2=0.98$ ), (c) CoFeY900°C ( $R^2=0.98$ ), (d) CoFeSmY900°C ( $R^2=0.93$ ). .... 118

**Figure 60:** Spectres UV-Visible des nanomatériaux obtenus à 900°C. .... 121

**Figure 61:** Spectre UV-Visible de l'orange G sous différents traitements pendant 60 minutes :  
(a) photolyse, (b) CoFe900°C, (c) CoFeSm900°C, (d) CoFeY900°C, (e) CoFeSmY900°C, (f)  
taux de dégradation en fonction du temps, (g) courbes cinétique de la photolyse et la  
photocatalyse de chaque matériau. .... 123

**Figure 62:** Tests de stabilité et de réutilisabilité. .... 125

## Table des matières

Dédicace.....	i
Remerciement .....	ii
Résumé.....	iv
Abstract.....	v
Liste des publications.....	vi
Nomenclature.....	viii
Liste des tableaux.....	ix
Liste des figures .....	x
Table des matières.....	xiv
Introduction générale .....	1
Chapitre 1.....	5
Principes fondamentaux de la photocatalyse .....	5
1.1 Introduction du chapitre .....	6
1.2 Énergétique des interfaces semi-conducteurs/électrolytes .....	9
1.3 Thermodynamique de la photocatalyse.....	12
1.3.1 Craquage photo catalytique de l'eau .....	12
1.3.2 Thermodynamique de la réduction photo catalytique du CO <sub>2</sub> .....	13
1.3.3 Réduction photo catalytique de N <sub>2</sub> .....	15
1.3.4 Oxydation photo catalytique des polluant dans l'eau .....	16
1.3.5 Photo corrosion .....	17
1.3.6 Facteurs influençant les performances photo catalytique d'un semi-conducteur.....	20
1.4 Oxydes semiconducteurs photo catalytiques.....	24
1.4.1 Dioxyde de Titane TiO <sub>2</sub> .....	25
1.4.2 Trioxyde de Tungstène WO <sub>3</sub> .....	27
1.5 Conception de photo réacteurs pour des applications en photocatalyse .....	29
1.5.1 Réacteurs collecteurs à concentration (RCC) .....	30
1.5.2 Réacteurs collecteurs non-concentrant .....	31
1.5.3 Réacteurs collecteurs paraboliques composés (RCPC) .....	32
1.6 Conclusion du chapitre.....	34
Chapitre 2.....	35
Méthodologie expérimentale .....	35

## Table des matières

---

2.1	Introduction du chapitre .....	36
2.2	Préparation des matériaux .....	38
2.2.1	Méthode de sol-gel.....	38
2.2.2	Coprécipitation.....	39
2.3	Techniques de caractérisation des matériaux .....	41
2.3.1	Analyse Thermique gravimétrique (ATG) et Calorimétrie à balayage (DSC) ..	41
2.3.2	Diffraction des rayons X sur poudre .....	41
2.3.3	Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF).....	42
2.3.4	Spectroscopie Raman.....	43
2.3.5	Spectroscopie UV-Visible-proche infrarouge.....	43
2.3.6	Magnétisme.....	43
2.3.7	Microscopie électronique à balayage.....	43
2.3.8	Spectroscopie photoélectrique X (XPS) .....	43
2.3.9	Mesure photo catalytique.....	44
2.4	Conclusion du chapitre.....	44
Chapitre 3.....		46
Etude de l'effet d'intercalation d'eau dans la structure d'oxyde de tungstène sur les propriétés photo catalytiques .....		46
3.1	Introduction du chapitre .....	47
3.2	Intercalation d'eau dans la structure de l'oxyde de tungstène .....	48
3.3	Analyse thermique de $WO_3 \cdot xH_2O$ ( $x=0,1,2$ ).....	50
3.4	Etude structurale.....	51
3.4.1	Structure cristalline du $WO_3$ .....	51
3.4.2	Structure cristalline de $WO_3 \cdot H_2O$ .....	53
3.4.3	Structure cristalline de $WO_3 \cdot 2H_2O$ .....	55
3.5	Caractérisation vibrationnelle de $WO_3 \cdot xH_2O$ ( $x=0,1,2$ ).....	58
3.5.1	Spectroscopie Infrarouge a transformé de fourrier .....	58
3.5.2	Spectroscopie Raman.....	60
3.6	Spectroscopie photo-électronique X (XPS) .....	62
3.7	Propriétés optiques de électroniques de $WO_3 \cdot xH_2O$ ( $x=0,1,2$ ) .....	63
3.8	Performances photocatalytiques.....	68
3.8.1	Dégradation photocatalytique de polluant organique et génération d'oxygène.68	
3.8.2	La stabilité photochimique et la réutilisabilité.....	70
3.9	Conclusion du chapitre :.....	74
Chapitre 4.....		76

## Table des matières

---

Imprégnation in-situ de nanoparticules de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans la surface de la silice microporeuse/mésoporeuse.....	76
4.1 Introduction du chapitre .....	77
4.2 Préparation des composites .....	78
4.2.1 Préparation de la silice microporeuse/mésoporeuse .....	78
4.2.2 Imprégnation d'oxyde de tungstène monohydraté dans la surface de la silice poreuse .....	78
4.3 Caractérisation structurale, thermique et morphologique .....	79
4.3.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	79
4.3.2 Spectroscopie infrarouge a Transformé de Fourier .....	85
4.3.3 Analyse Thermique gravimétrique .....	87
4.4 Etude morphologique et texturale .....	88
4.5 Etude photo catalytique.....	93
4.6 Conclusion du chapitre.....	94
Chapitre 5.....	96
Amélioration des propriétés photo catalytique de nano ferrite de cobalt dopée et co-dopée ( $\text{Sm}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ ) .....	96
5.1 Introduction du chapitre .....	97
5.2 Préparation of nano $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ dopé et co-dopé ( $\text{Sm}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ ) .....	98
5.3 Caractérisation structurale et morphologique .....	99
5.4 Propriétés magnétiques .....	110
5.5 Spectroscopie Raman .....	118
5.6 Propriétés Optiques .....	120
5.7 Etude photo-catalytique.....	122
5.8 Conclusion du chapitre.....	125
Conclusion générale et perspectives .....	127
ANNEXES.....	131
Références.....	135

# Introduction générale

Les problèmes environnementaux liés à l'expansion de l'industrialisation et à la contamination de l'eau par les polluants organiques, ainsi qu'à ceux liés à la crise énergétique appelés "Terawatt Challenge" [1], deviennent de sérieux défis pour la société, en présentant un risque majeur pour la faune, la flore et la santé publique, et bloquent ainsi la croissance économique. En effet, l'augmentation constante de la consommation d'énergie est l'un des plus grands défis auquel les êtres humains seront confrontés au cours des prochaines années. Le recours à l'exploration de ressources énergétiques sans carbone, combiné au design de matériaux efficaces pour le traitement des eaux et pour la production de molécules à hautes valeurs ajoutées, est primordial pour remédier à ces problèmes [2]. En effet, les énormes quantités de déchets industriels sous forme liquide contenant des polluants organiques, tels que les colorants toxiques ayant des structures aromatiques complexes, nécessitent une urgente attention pour assurer leurs éliminations à l'aide de procédés efficaces et écologiques. De même, la production de molécules de grand intérêt en utilisant des techniques qui se basent sur l'exploitation de l'énergie renouvelable, représente un atout à la fois environnemental et économique.

Parmi les techniques les plus prometteuses à cet égard, on trouve la photocatalyse, qui est une technique d'oxydation/réduction avancée, fondée sur l'adsorption de l'énergie provenant de l'irradiation lumineuse, comme l'irradiation solaire qui est une source d'énergie propre et abondante, par un matériau semi-conducteur et son application, en décontamination des eaux polluées ainsi qu'en production de l'énergie. En effet, au cours des 50 dernières années, la photocatalyse a trouvé de nombreuses applications environnementales telles que : le craquage de l'eau pour la production de l'hydrogène et de l'oxygène [3], la réduction du dioxyde de carbone en carburants ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$ ) [4], la production d'ammoniac à partir d'eau et d'azote gazeux [5], et la décomposition des contaminants pour la purification de l'eau [6]. Plus précisément, la photocatalyse convertit la lumière en énergie chimique à l'aide d'un matériau semi-conducteur (photocatalyseur ou photoabsorbant), dans lequel plusieurs processus physico-chimiques se produisent, commençant par **(i)** l'absorption de la lumière, **(ii)** la création des électrons-trous paires et **(iii)** la diffusion à la surface, jusqu'à **(iv)** la réaction des charges photo-induites avec les réactifs cibles [4,7,8]. En fait, un processus photocatalytique efficace dépend fortement de l'absorption efficace de la lumière, de la densité élevée des porteurs de charge et de la réactivité efficace à la surface du photo catalyseur [9]. Tous ces

facteurs sont directement liés aux propriétés physico-chimiques du matériau semi-conducteur. Grâce à des activités de recherche importantes et continues, un grand nombre d'oxydes semi-conducteurs a été étudié en tant que candidats potentiels pour la photocatalyse [10,11]. Cependant, plusieurs limitations pour leurs déploiements à grande échelle ont été reportées telle que la large bande interdite et la faible surface spécifique de ces oxydes qui limitent leurs absorptions optiques, et par conséquent, leurs efficacités photocatalytiques. En plus de leur rareté et de leur coût relativement élevé, par rapport aux autres oxydes de métaux de transition [12].

Ces dernières années, l'oxyde de tungstène a attiré une attention accrue de la communauté des sciences des matériaux. Il présente une importante absorption de la lumière solaire, jusqu'à 500 nm par rapport aux autres oxydes semi-conducteurs avec une bande interdite de 2,75 eV [13]. Il s'agit d'un semi-conducteur de type n, qui a trouvé une utilisation pratique en tant que photo catalyseur pour le craquage de l'eau [14], la réduction du dioxyde de carbone [15] ainsi que le traitement de l'eau [16], ce qui place l'oxyde de tungstène parmi les principaux prétendants à la recherche sur la photocatalyse. Ses propriétés optoélectroniques appropriées découlent de sa configuration électronique particulière, le tungstène dans son état d'oxydation élevé ( $W^{6+}$ ), adoptant une configuration électronique  $5d^0$ , ouvrant la porte à une chimie captivante à multiples facettes, motivée par sa capacité à intercaler plusieurs molécules dans sa structure cristallographique, et d'engendrer une forte activité photocatalytique. En conséquence, des études DFT ont rapporté que l'intercalation de molécules comme  $N_2$ , Xe, CO et  $H_2O$  dans la structure de l'oxyde de tungstène, conduit à un rétrécissement de la bande interdite [17,18]. Par exemple, Mi et. al. ont réussi la préparation de  $WO_3$  intercalé par  $N_2$  avec une plus grande absorption de la lumière visible ( $E_g \sim 1,9$  eV) [19], tandis que Shi et. al. ont comparé l'activité photocatalytique de  $WO_3$  avec celle de  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , ces auteurs ont constaté que  $WO_3 \cdot 2H_2O$  présente une meilleure activité envers la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B [20].

D'autre part, d'autres type d'oxydes à base des éléments abondants ont été étudiés en tant que photo-catalyseurs potentiels, pour la décontamination des polluants organiques en milieu aqueux [7,21–24], notamment les ferrites spinelles telles que :  $Fe_3O_4$  [25],  $ZnFe_2O_4$  [26],  $MgFe_2O_4$  [27],  $NiFe_2O_4$  [28–30],  $CuFe_2O_4$  [31,32] et  $CoFe_2O_4$  [33]. Par exemple, le semi-conducteur  $CoFe_2O_4$ , étant un semi-conducteur de type p, et ayant une petite énergie de bande interdite ( $\sim 1,6$  eV), [37] fait actuellement l'objet d'intenses recherches en tant que photo catalyseur potentiel [33,36,38–40], fait actuellement l'objet d'intenses recherches en tant que

photo catalyseur potentiel [33,36,38–40], hautement qualifié pour être utilisé comme photo-absorbant dans une cellule photocatalytique ou photoélectrochimique. Cependant, une efficacité photocatalytique plus élevée est encore nécessaire pour proposer le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  à grande échelle dans un processus de photocatalyse.

### Objectifs de la thèse :

Pour surmonter les défis qui limitent le déploiement à grande échelle des procédés photocatalytiques, les objectifs de cette thèse sont les suivants :

- Proposer une alternative pour réduire l'énergie de la bande interdite du  $\text{WO}_3$ , en intercalant des molécules d'eau à l'intérieur de sa structure, afin de former un composé intercalé de formule chimique  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0,1,2$ ), et de comprendre l'effet de l'intercalation sur les propriétés structurales, et optiques, et leurs conséquences sur la performance photo-catalytique en termes de décontamination de l'eau polluée et en génération d' $\text{O}_2$ .
- Étudier la stabilité photochimique des composés intercalés sous illumination UV-Visible, et établir les diagrammes de stabilité.
- Améliorer la réactivité de surface par imprégnation in-situ d'oxyde de tungstène, sur la surface d'une silice poreuse et amorphe, et comprendre le rôle de l'interaction entre l'oxyde de tungstène et la surface de la silice sur la stabilité et la réutilisabilité des nanocomposites obtenus.
- Proposer une alternative pour activer et stimuler les propriétés photo-catalytiques de la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  à l'échelle nanométrique, par dopage et co-dopage par des lanthanides ( $\text{Sm}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ ).

### Descriptions des chapitres :

La thèse est organisée en cinq chapitres. Le premier chapitre couvre les bases et les fondamentaux de la photocatalyse, son objectif est d'établir l'état actuel de la compréhension du phénomène global et des concepts impliqués dans ce processus. Le deuxième chapitre de la thèse sera dédié à la méthodologie adaptée pour atteindre les objectifs de ce travail, y compris la justification des techniques de synthèse des matériaux, les méthodes de caractérisations physico-chimiques et les mesures photo-catalytiques adoptées.

Dans le troisième chapitre, nous rapportons que l'intercalation des molécules d'eau dans la structure de l'oxyde de tungstène conduit à un photo catalyseur très efficace pour le traitement de l'eau et pour la réaction d'évolution de l'oxygène en milieu acide ( $\text{pH}=3$ ). La préparation

réussie de trois composés représentés par la formule chimique de  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=0,1,2$ ) a été assurée par plusieurs méthodes de caractérisation incluant : ATG-DSC, DRX, IR-TF, spectroscopie Raman, XPS et spectroscopie UV-Visible-PIR. Les structures cristallines ont été analysées en détail en utilisant la méthode de Rietveld. Nous proposerons une explication soutenue par des preuves expérimentales, en allant des changements structuraux survenant lors de l'intercalation de l'eau, des modifications sur la structure électronique, des propriétés optiques obtenues jusqu'à l'activité photo-catalytique et la stabilité photochimique.

Le quatrième chapitre sera consacré à la synthèse et à la caractérisation des nanocomposites obtenus par l'imprégnation in-situ de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sur différents types de silices poreuses et amorphes, l'objectif de ce chapitre est d'améliorer la réactivité de surface. L'effet de l'imprégnation sur les performances photo-catalytiques en dégradation de polluant et en génération d'oxygène a été investigué également.

Dans le chapitre 5, nous présentons la synthèse et la caractérisation des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopés et co-dopés par les lanthanides ( $\text{Sm}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ ), pour explorer les propriétés structurales, magnétiques, optiques, vibrationnelles et photo-catalytiques. Ainsi, une étude détaillée de l'effet du dopage et du co-dopage ( $\text{Sm}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ ) sur les propriétés physicochimiques qui en résultent. Une compréhension de la relation entre ces propriétés obtenues et la forte activité photo-catalytique a été établie.

En fin de notre mémoire, un résumé des principaux résultats de ce travail sera présenté dans une conclusion générale ainsi que les futures perspectives.

---

# **Chapitre 1**

## **Principes fondamentaux de la photocatalyse**

---

## 1.1 Introduction du chapitre

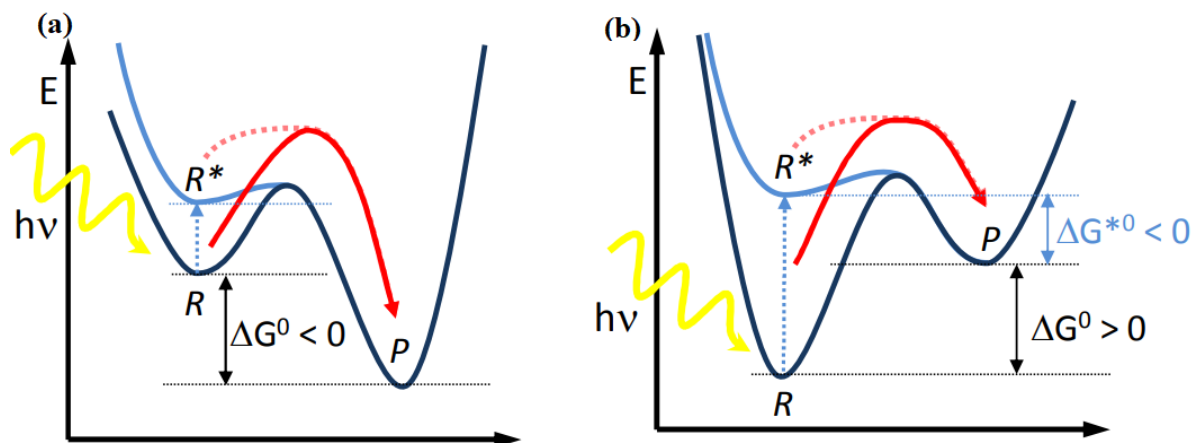
L'IUPAC définit la photocatalyse comme, "*une modification de la vitesse d'une réaction chimique ou son déclenchement sous l'action d'un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge en présence d'une substance - le photocatalyseur - qui absorbe la lumière et participe à la transformation chimique ou aux partenaires de la réaction*" [41], tandis qu'un photocatalyseur est une "*substance capable de produire, par absorption de rayonnements ultraviolets, visibles ou infrarouges, des transformations chimiques des partenaires de la réaction, en entrant avec eux de façon répétée dans des interactions chimiques intermédiaires et en régénérant sa composition chimique après chaque cycle de ces interactions*"<sup>1</sup> [41]. Ces deux définitions incluent les réactions exothermiques et endothermiques. La barrière cinétique est abaissée par l'excitation du photocatalyseur et son interaction avec les réactifs, et pourtant la réaction est thermodynamiquement possible. Les exemples les plus courants de ces réactions sont l'élimination oxydative des polluants [42]. Dans le cas des réactions endothermiques telles que la réduction du CO<sub>2</sub>, le craquage de l'eau et la réduction de l'azote, l'énergie photonique utilisée pour inverser le signe de l'énergie de Gibbs en négatif, n'est pas récupérée à la fin de la réaction (**Figure 1**). Il est fréquemment suggéré que ce type de réaction devrait être nommé photosynthèse plutôt que photocatalyse car la définition de l'IUPAC ne mentionne pas l'énergie photonique [42]. Cependant, dans cette thèse, la définition IUPAC de la photocatalyse sera étendue pour couvrir également la réaction de craquage de l'eau, la réduction du dioxyde de carbone et la réduction de l'azote, car la distinction entre la photocatalyse et la photosynthèse est plutôt confuse dans les réactions impliquant des agents sacrificiels [42].

En outre, il est également important de faire la distinction entre le système photocatalytique et le système photoélectrochimique, car les deux systèmes utilisent un matériau semi-conducteur comme principal composant actif [43]. Le **tableau 1** présente une comparaison des similitudes et des différences entre les deux systèmes. La **figure 2** illustre la conception schématique des deux systèmes. Dans un système photoélectrochimique (PEC) typique, l'une ou les deux électrodes sont excitées par la lumière pour induire les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent dans des parties distinctes de la cellule, principalement dans la photoanode et la photocathode respectivement, la photocathode doit être un semi-conducteur de type p et, d'autre part, la photoanode doit être un semi-conducteur de type n. Une deuxième cellule PV peut être ajoutée au circuit externe par lequel elles sont électriquement attachées

---

<sup>1</sup> Les deux définitions sont traduites de l'anglais.

afin d'offrir plus de polarisation potentielle [42]. Les cellules de la technologie PEC ont montré des rendements de conversion de l'énergie solaire en hydrogène aussi élevés que 12,4 % et 18,3 %, tandis que les cellules PEC au silicium à jonctions multiples ont produit des rendements de l'ordre de 4,7 % à 7,8 % selon le type de catalyseur utilisé [44]. Contrairement au système photocatalytique qui utilise un seul semi-conducteur effectuant à la fois l'absorption de la lumière et les réactions chimiques sans utiliser de circuit ou de polarisation externe, le semi-conducteur se présente généralement sous la forme d'une poudre suspendue dans une solution aqueuse ou déposée dans un substrat ou un support [42,43]. Selon les évaluations technico-économiques pour la production d'hydrogène solaire par photocatalyse et photoélectrochimie, réalisées par Direct Technologies Inc. (DTI) en faveur du département de l'énergie des États-Unis, le rapport [31] révèle que le système photocatalytique a des coûts d'investissement nettement inférieurs avec une moyenne de 1,60-3,20 \$ par kg de H<sub>2</sub> contre 4,10-10,40\$ par kg de H<sub>2</sub> pour le système photoélectrochimique [30,31].



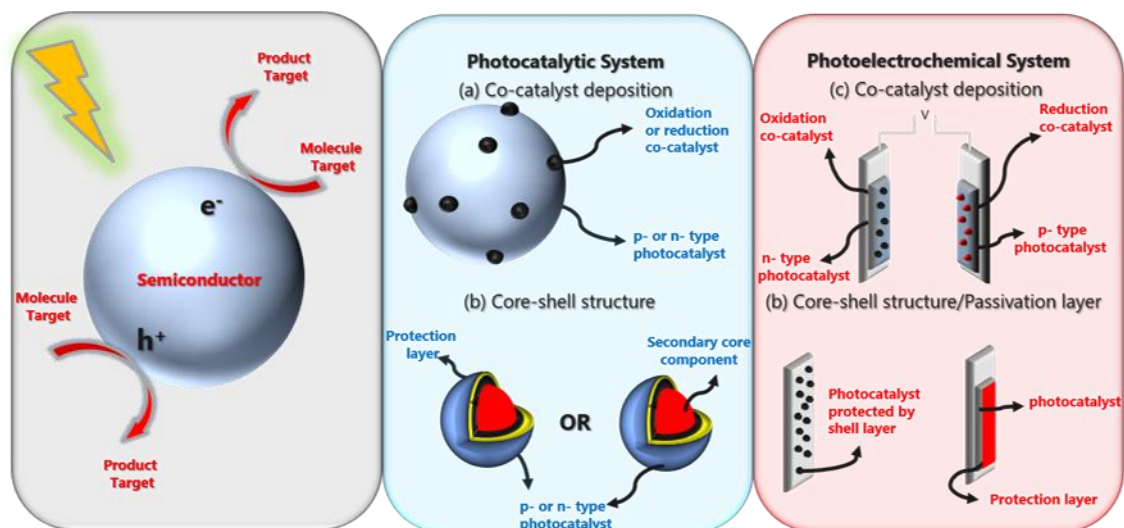
**Figure 1:** Diagrammes énergétiques de réactions photo-activées (a) exothermiques et (b) endothermiques. Suite à la photoexcitation du réactif R, les deux réactions deviennent énergétiquement favorables, représentées par des flèches rouges pointillées [42].

Le système photocatalytique avec semi-conducteur en suspension est le sujet principal de cette thèse. En prêtant attention aux éléments énergétiques et spatiaux du mouvement des porteurs de charges, nous expliquons d'abord les limites thermodynamiques et le mécanisme de perte d'énergie des réactions photocatalytiques. Puis nous abordons les processus successifs d'absorption de la lumière, de séparation/transport des charges et enfin la réaction interfaciale, couvrant quatre applications : la décontamination et le craquage de l'eau, la production d'ammoniac et la réduction du dioxyde de carbone. On finira ce chapitre en abordant les

dernières avancés concernant la conception et l'ingénierie des photo-réacteurs pour des applications en photocatalyse.

**Tableau 1:** Similitudes et différences entre les systèmes photo catalytiques et photoélectrochimiques [43].

	<i>System photo catalytique</i>	<i>Système photo électrochimique</i>
<i>Lumière incidente</i>	Toutes les directions	Direction unique
<i>Pénétration de la lumière</i>	Limitée	Efficace
<i>Courbure de bande du catalyseur</i>	Limitée	Efficace
<i>Hydrophilie du photo catalyseur</i>	Hydrophile	Hydrophile ou hydrophobe
<i>Possibilité de récupérer le catalyseur of photo catalyseur</i>	Consommation d'énergie et de temps, sauf en cas d'utilisation d'une couche mince de particules.	Relativement longue
<i>Configuration</i>	Simple avec une chambre de réaction, mais un médiateur de charge est nécessaire lorsque le schéma Z est utilisé.	Complexe à deux chambres séparées par une membrane
<i>Collection de produits</i>	Séparateur de produits requis	Produits redox directement recueillis dans les chambres séparées
<i>Consommation d'énergie</i>	Énergie solaire	Énergie solaire avec ou sans polarisation externe
<i>Efficacité</i>	Faible	Relativement élevé
<i>Coût</i>	Faible	Relativement élevé

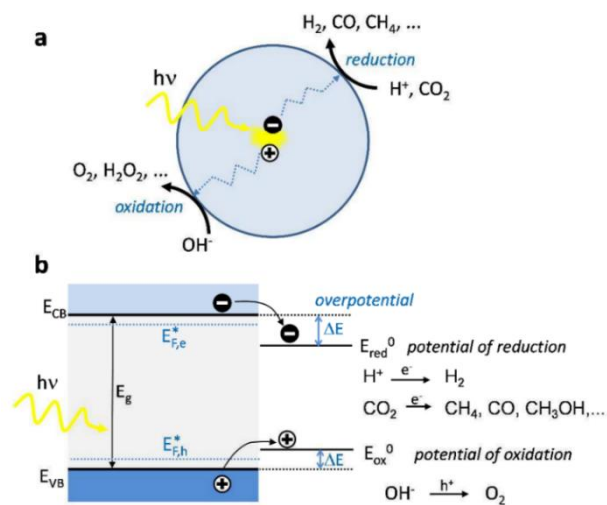


**Figure 2:** Structures typiques des deux systèmes photo catalytiques et photoélectrochimiques

[43].

## 1.2 Énergétique des interfaces semi-conducteurs/électrolytes

En général, lorsqu'un semi-conducteur est excité par un photon d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite du semi-conducteur, il se produit une paire électron-trou liée par les forces de Coulomb [42,45], qui peut donner lieu à l'apparition d'électrons dans la bande de conduction (BC), laissant derrière eux des vacuités appelées "trous" dans la bande de valence (BV) du semi-conducteur. Ensuite, les charges photoinduites diffusent à la surface du matériau pour participer à des réactions chimiques si la structure électronique du semi-conducteur le permet (**figure 3**). En fait, cette dernière présente une condition cruciale pour que les étapes suivantes puissent se dérouler. La bande de valence et la bande de conduction présentent chacune une grande densité d'états, la structure électronique du semi-conducteur est caractérisée par la présence d'une bande interdite, qui est effectivement un intervalle d'énergie comportant relativement peu d'états électroniques (c'est-à-dire une faible densité d'états) (**figure 4**). Les niveaux électroniques occupés (la bande de valence) et inoccupés (la bande de conduction) dans le semi-conducteur doivent être identifiés car ce sont les niveaux d'énergie impliqués dans le transport des électrons.



**Figure 3:** (a) Processus photocatalytiques sur le semi-conducteur impliquant la photoexcitation et la formation d'une paire électron-trou dans le semi-conducteur. Les charges diffusent séparément vers la surface, où elles peuvent participer aux réactions de réduction et d'oxydation, respectivement ; (b) Diagramme énergétique du même processus pour un semi-conducteur avec une bande de conduction et une bande de valence séparées par une bande interdite. Le surpotentiel, représenté en bleu, fournit la force motrice pour le transfert des charges vers les molécules cibles [42].

Dans la majorité des semi-conducteurs, les niveaux de la bande de conduction sont vides alors que tous les niveaux de la bande de valence sont occupés. Par conséquent, le sommet de la bande de valence et le plus haut niveau électronique occupé sont congruents. L'énergie de la bande de valence est caractérisée par le potentiel d'ionisation d'un matériau, abrégée  $E_v$ . Dans la plupart des semi-conducteurs, le niveau bas de la bande de conduction correspond à l'état électronique vacant le plus bas. Alors que, l'affinité électronique du matériau est mesurée par l'énergie de la bande de conduction  $E_c$  [46]. Le potentiel chimique des électrons dans un semi-conducteur est représenté par le niveau de Fermi ou  $E_f$ . Le niveau de Fermi, qui est essentiellement l'énergie à mi-chemin entre les limites de la bande de conduction et de la bande de valence, peut être défini comme l'électronégativité absolue,  $-\chi$ , d'un semi-conducteur pur. Les énergies des bandes de conduction et de valence et l'électronégativité ont les relations suivantes :

$$E_c = -\chi + 0.5E_g \quad (\text{eq.1.a})$$

$$E_v = -\chi - 0.5E_g \quad (\text{eq.1.b})$$

$$E_g = E_c - E_v \quad (\text{eq.2})$$

L'introduction d'impuretés dans une structure semi-conductrice entraîne la présence de niveaux d'état accepteurs d'électrons et/ou de niveaux d'état donneurs dans la bande interdite. La position de  $E_f$  est modifiée par la présence de niveaux d'état donneur ou accepteur,  $E_f$  se situant juste au-dessus de  $E_v$  pour un semi-conducteur de type p (présence d'un état accepteurs) et juste en dessous de  $E_c$  pour un semi-conducteur de type n (présence d'états donneurs) [46]. Pour compléter notre analyse, nous devons définir le niveau d'énergie des sorbates (réactifs possibles). Lors de l'échange d'électrons avec un semi-conducteur, les espèces redox aqueuses peuvent soit accepter (éq.3) soit donner (éq.4) des électrons.



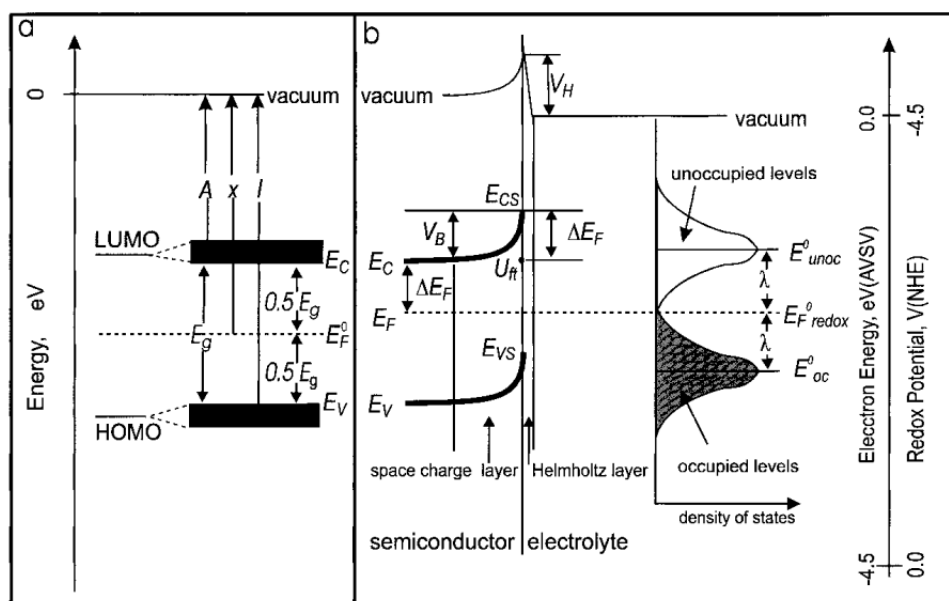
La structure électronique d'une substance aqueuse change lorsque des électrons se déplacent depuis ou vers elle. Lorsqu'un électron est accepté, il est transféré d'un niveau déjà occupé ; à l'inverse. Le niveau d'énergie occupé le plus élevé est important pour les donneurs d'électrons ( $D/D^+$ ), tandis que le niveau d'énergie inoccupé le plus bas est important pour les

accepteurs d'électrons ( $A/A^-$ ). Le dipôle  $H_2O$  de la sphère de solvation entouré d'une espèce redox se réoriente lorsqu'une espèce redox change en raison de la polarité des molécules d'eau. Chaque fois qu'un électron est transporté depuis ou vers une espèce redox aqueuse, la sphère de solvation se déplace, ce qui entraîne un gain ou une perte d'énergie supplémentaire. La réorganisation fait référence au déplacement de l'énergie libre ( $\lambda$ ) qui est associé à ce processus de réorientation. De plus, la fluctuation thermique de la structure de solvation entraîne une distribution thermique correspondante des niveaux d'énergie [46,47]. Il est utile d'appliquer l'idée que le potentiel redox, ( $E_{redox}$ ), d'un couple redox, subissant une transition à un électron (par exemple :  $A/A^-$  ou  $D/D^+$ ), se situe à mi-chemin entre les maxima de  $E_{oc}$  et  $E_{unoc}$  pour ces espèces, malgré le fait que ces distributions d'énergie soient difficiles à mesurer. Sur l'échelle d'énergie absolue, le potentiel redox des couples redox aqueux ( $E_{redox}$ ) est équivalent au niveau de Fermi d'un couple redox ( $E_{f,redox}$ ), ce qui peut donc s'écrire comme suit [34,46]:

$$E_{F,A/A^-} = E_{A/A^-} = E_{A/A^-}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{a_{A^-}}{a_A} \right) \quad (\text{eq.5})$$

$$E_{F,D/D^+} = E_{D/D^+} = E_{D/D^+}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{a_{D^+}}{a_D} \right) \quad (\text{eq.6})$$

Où  $E^{\circ}$  représente le potentiel redox standard du couple redox aqueux par rapport à l'électrode normal à hydrogène (ENH), qui a un niveau de Fermi de -4,5 eV à 25°C par rapport au niveau du vide [46].



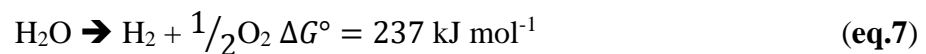
**Figure 4:** (a) Position de la bande de conduction ( $E_c$ ), de la bande de valence ( $E_v$ ) et du niveau de Fermi intrinsèque ( $E_f$ ) d'un semi-conducteur par rapport au vide comme référence

d'énergie. (A) est l'affinité électronique ;( $\chi$ ) est l'électronégativité ;(I) est l'énergie d'ionisation ; ( $E_f$ ) est la bande interdite. (b) Position des niveaux d'énergie à l'interface d'un semi-conducteur de type n et d'un électrolyte aqueux sur l'échelle d'énergie du vide absolu et par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Les  $E_{cs}$  et  $E_{vs}$  représentent la bande de conduction et la bande de valence à l'interface ;  $U_{ft}$  est le potentiel de bande plate,  $V_h$  est la chute de potentiel de la couche de Helmholtz ;  $V_b$  est la flexion de bande ;  $\Delta E_f$  est la différence entre le niveau de Fermi et la bande de conduction ;  $E_{r,redox}$ , est le niveau de Fermi standard du couple redox,  $E_{unoc}$  et  $E_{oc}$ , sont les énergies des états inoccupés et des états occupés du couple redox, et  $\lambda$  est l'énergie de réorganisation [46].

### 1.3 Thermodynamique de la photocatalyse

#### 1.3.1 Craquage photo catalytique de l'eau

La réaction (eq.7) illustre la séparation de l'eau en hydrogène ( $H_2$ ) et en oxygène ( $O_2$ ). Il s'agit d'une réaction endothermique dont le changement d'énergie libre de Gibbs standard est de  $237 \text{ kJ mol}^{-1}$ . C'est la somme de deux demi-réactions : la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) et la réaction d'évolution de l'oxygène (REO).



- Réaction d'évolution d'hydrogène :

Dans une solution aqueuse acide :

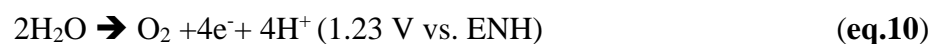


En solution aqueuse alcaline :

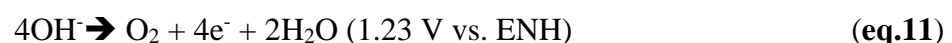


- Réaction d'évolution d'oxygène :

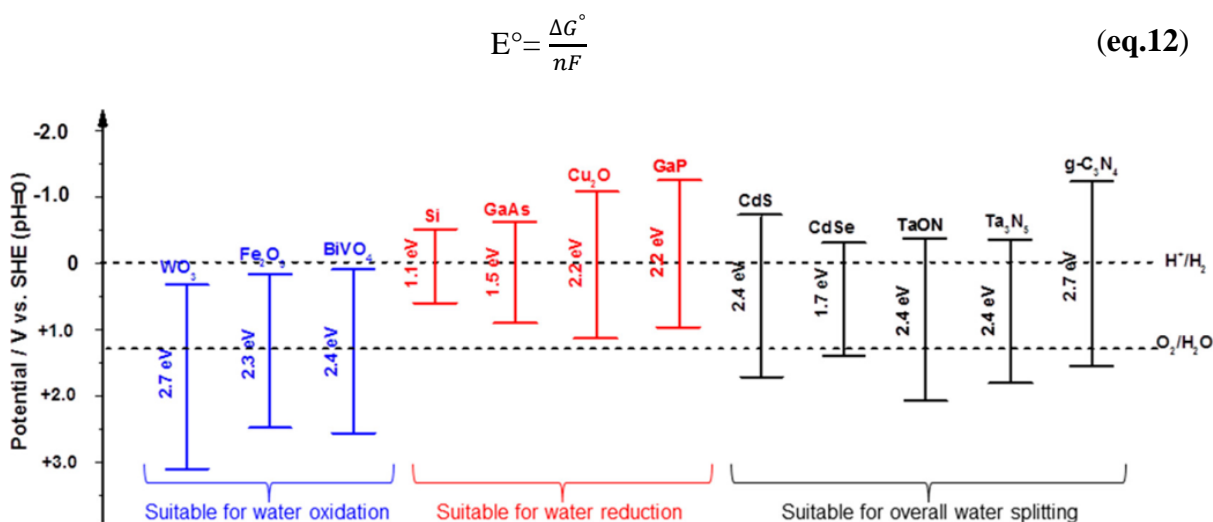
Dans une solution aqueuse acide :



En solution aqueuse alcaline :



La longueur d'onde maximale des photons qui peuvent encore provoquer la réaction (eq.7) est déterminée par l'énergie libre de Gibbs, car la différence de potentiel peut être calculée à partir de l'équation 12 [48,49], lorsque n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction (qui est de 2 électrons) et F est la constante de Faraday. Par conséquent, l'énergie photoélectrique doit être supérieure à 1,23 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde inférieure à 1008 nm ( $\lambda=hc/\Delta E$ ) [42]. Afin de décomposer efficacement l'eau, la bande interdite des matériaux photo catalytiques et les énergies de leurs bandes de conduction et de valence doivent être appropriées [50,51]. La bande de valence doit être plus positif que le potentiel d'oxydation de l'eau  $O_2/H_2O$  (1,23 V vs ENH), et la bande de conduction doit être plus négatif que le potentiel de réduction de l'eau  $H^+/H_2$  (0 vs ENH) [50,51]. **Figure 5** présente un ensemble des semiconducteur adopté à l'oxydation et la réduction de l'eau.

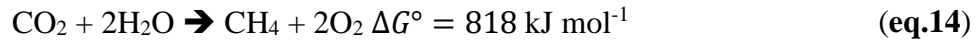
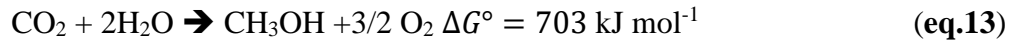


**Figure 5:** Positions des bandes de semi-conducteurs typiques pour la séparation de l'eau dans le visible par voie photocatalytique [3].

### 1.3.2 Thermodynamique de la réduction photo catalytique du $CO_2$

Le dioxyde de carbone peut être réduit aux diverses molécules organiques listées dans le **tableau 2** [4,52]. Si nous considérons le méthanol (eq.13) et le méthane (eq.14) comme les produits cibles, les changements d'énergie libre de Gibbs standard sont respectivement de 703 et 818  $\text{kJ mol}^{-1}$ , ce qui est beaucoup plus élevé que l'énergie de Gibbs du craquage de l'eau, mais le nombre d'électrons impliqués dans les réactions est respectivement 6 et 8 électrons pour (eq.13) et (eq.14). En fait, l'énergie photonique nécessaire est extrêmement comparable à celle nécessaire au craquage de l'eau. En particulier, la réduction du  $CO_2$  en méthanol et en méthane

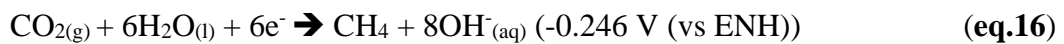
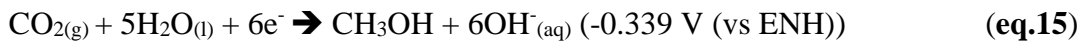
convient aux photons dont la longueur d'onde est respectivement inférieure à 1041 et 1196 nm [42].



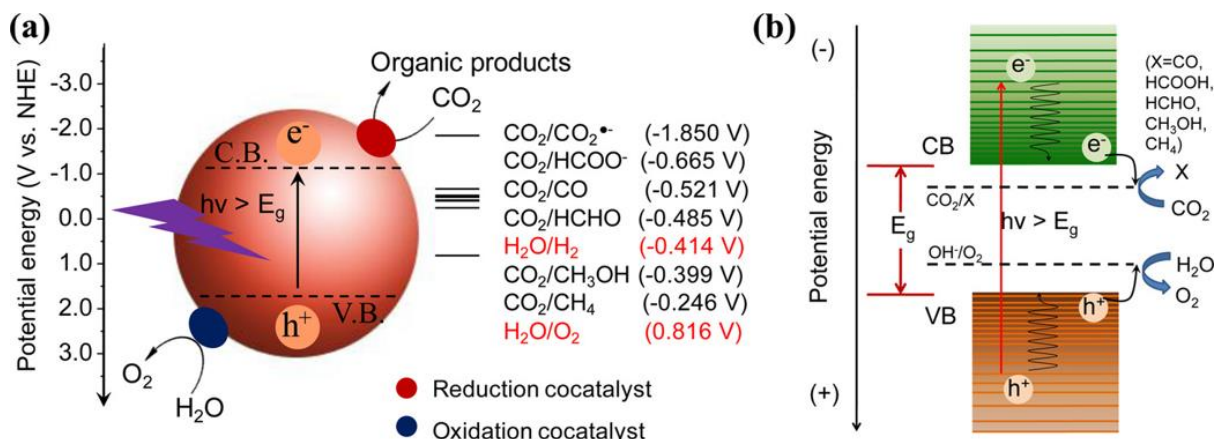
**Tableau 2:** Potentiels thermodynamiques de la réduction du CO<sub>2</sub> en divers produits [52].

Couple redox	Potentiel standard à pH=7 (V)
CO <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-1.9
CO <sub>2</sub> /CO	-0.53
CO <sub>2</sub> /C	-0.20
CO <sub>2</sub> /HCOOH	-0.61
CO <sub>2</sub> /HCHO	-0.48
CO <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub> OH	-0.38
CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	-0.24
CO <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-0.33

La réduction du dioxyde de carbone en éthanol ou en méthane est associée à l'oxydation de l'eau en oxygène (eq.9). En conséquence, les demi-réactions de réduction du dioxyde de carbone avec leur potentiel de réduction sont données dans les équations 15 et 16.



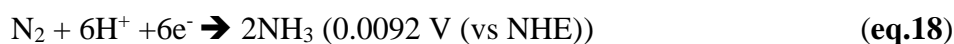
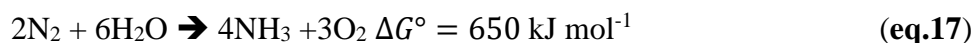
Les conditions dans lesquelles le dioxyde de carbone pourrait être efficacement réduit sont : une bande de conduction négative par rapport au potentiel de réduction de CO<sub>2</sub>/X, (X= CH<sub>3</sub>OH ou, CH<sub>4</sub>) et une bande de valence positive par rapport au potentiel d'oxydation de l'eau (figure 6) [4,42,52].

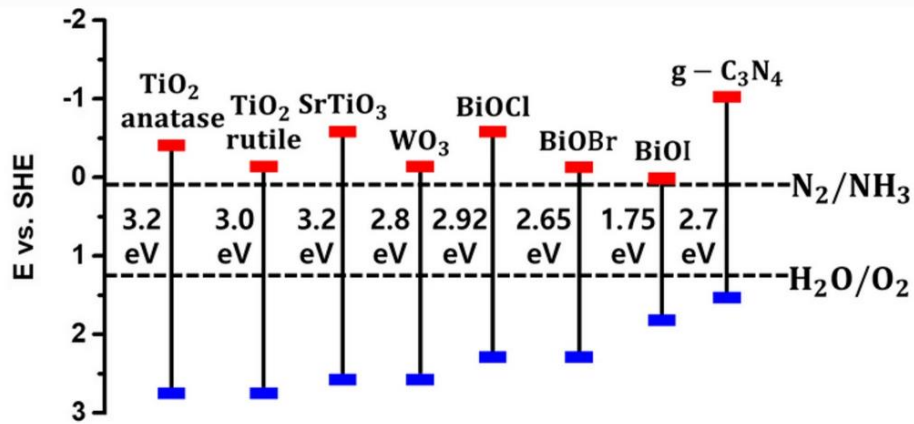


**Figure 6:** (a) Illustration schématique du mécanisme et (b) niveaux d'énergie relatifs de la réduction photocatalytique du CO<sub>2</sub> sur un photocatalyseur semi-conducteur [4].

### 1.3.3 Réduction photo catalytique de N<sub>2</sub>

La réaction de réduction de N<sub>2</sub> en présence de l'eau est également endothermique, par conséquent, un potentiel d'au moins 1,137 eV [5,53,54] par électron est nécessaire pour la déclencher la synthèse de NH<sub>3</sub> par réduction de N<sub>2</sub> et à la génération de O<sub>2</sub> par oxydation de l'eau (eq.17) [45,55]. De plus, selon (eq.10), quatre électrons sont nécessaires pour générer une molécule d'oxygène et trois électrons sont nécessaires pour produire une molécule de NH<sub>3</sub> (eq.18). Les photons dont l'énergie est supérieure à 1,137 eV sont nécessaires pour produire des paires électron-trou photoexcitées, qui effectuent les réactions d'oxydoréduction requises au niveau des sites actifs sur les surfaces des photo catalyseurs, qui sont nécessaires pour la synthèse totale de NH<sub>3</sub>. Un photo catalyseur doit donc avoir une bande d'énergie interdite supérieure à l'énergie nécessaire à la génération totale de NH<sub>3</sub>. En outre, pour conduire les deux demi-réactions ci-dessous en utilisant des électrons et des trous photoexcités sous l'irradiation de la lumière solaire, un photocatalyseur doit également avoir un alignement correct des bandes de conduction et de valence. En pratique, une bande de conduction négative par rapport au potentiel de réduction de N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> et une bande de valence positive par rapport au potentiel d'oxydation de l'eau (Figure 7)



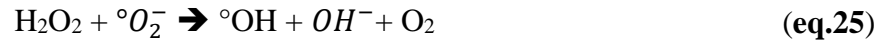


**Figure 7:** Positions des bandes de semi-conducteurs typiques pour la production de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'eau par voie photocatalytique [5].

### 1.3.4 Oxydation photo catalytique des polluant dans l'eau

La dégradation photocatalytique des polluants organiques dans l'eau est différente des exemples mentionnés ci-dessus, en effet la dégradation des composés organiques est une réaction spontanée qui se produit lorsque des espèces hautement réactives (radicaux) envers la dégradation des molécules organiques sont présentes dans l'eau. Par conséquent, aucune condition thermodynamique n'est nécessaire pour déclencher ce type de réactions, il suffit de générer de telles espèces en solution, en utilisant un photocatalyseur semi-conducteur. Après la création de trous d'électrons et leur migration vers la surface du photo catalyseur, les trous oxydent l'eau pour produire un radical hydroxyle ( $\text{OH}^\circ$ ), et les électrons peuvent réduire l'oxygène pour produire un radical superoxyde. Ces radicaux sont des oxydants très puissants, ils peuvent minéraliser toute molécule organique ou colorant dans l'eau [56]. La série de réactions oxydantes-réductrices en chaîne qui se produit à la surface activée par les photons a été largement proposée comme suit [57]:





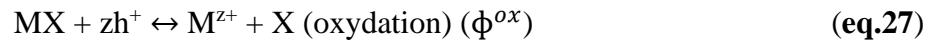
Pour concevoir un photocatalyseur capable d'utiliser efficacement l'énergie solaire d'une façon durable, plusieurs exigences critiques doivent être satisfaites. Tout d'abord, le matériau semi-conducteur doit avoir une bande interdite plus petite pour lui permettre d'absorber l'énergie solaire dans une large gamme de spectre. Simultanément, le semi-conducteur doit avoir une bande de valence relativement positive pour permettre la production abondante des trous  $h^+$  et des radicaux  $\text{OH}^\circ$  [57,58]. Deuxièmement, le photocatalyseur doit posséder une plateforme/un système particulier pour la séparation et le transport efficaces des charges. De plus, le matériau semi-conducteur doit avoir une bonne stabilité photoélectrochimique en milieu aqueux [57].

En général, en plus des structures de bandes électroniques, d'autres caractéristiques telles que le choix du matériau, l'architecture morphologique, la cristallinité et les propriétés de surface, doivent également être prises en considération lors de la construction d'un système photocatalytique efficace et stable répondant à la lumière visible [57,59]. Le choix des matériaux semi-conducteurs est particulièrement important, car il détermine le niveau de la réponse à la lumière visible et, par conséquent, l'efficacité globale. Une architecture morphologique appropriée avec une courte distance entre la jonction générant les porteurs de charges et le centre de réaction redox peut améliorer efficacement la séparation et le transport des porteurs [60]. De plus, un degré élevé de cristallinité avec des défauts cristallins minimiserait la recombinaison à l'interface, améliorant ainsi l'efficacité des électrons et des trous photogénérés pour participer aux réactions souhaitées [61]. La surface des photocatalyseurs, qui dépend de la porosité et de la forme géométrique des matériaux, exerce également un effet crucial sur l'activité photocatalytique, du fait que l'adsorption des polluants est une étape critique [57,62].

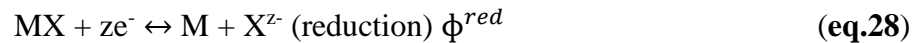
### 1.3.5 Photo corrosion

Un semi-conducteur MX doit être capable de résister à la corrosion photo-induite (dégradation ou décomposition) lorsqu'il est irradié par la lumière. Cette circonstance rend le développement de nouveaux semi-conducteurs absorbant la lumière pour la photocatalyse beaucoup plus difficile que pour une autre application. Le potentiel d'oxydation d'un photocatalyseur de type n peut être inférieur à celui d'un potentiel redox  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , mais les trous

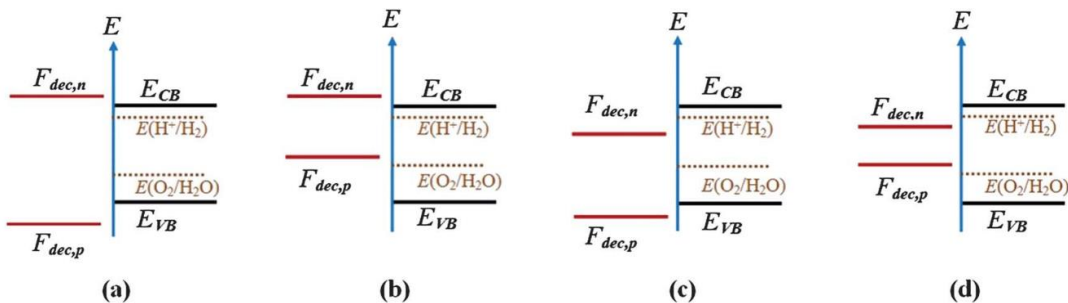
photo-générés peuvent oxyder le semi-conducteur avant l'eau ou le produit cible, conduisant à la décomposition du composé MX selon la réaction (eq.27) [50,63,64].



De la même manière, les électrons photo générés ( $e^-$ ) dans le semi-conducteur de type p MX pourraient se réduire eux-mêmes par opposition à l'eau, ou au produit cible par la réaction suivante (eq.28) [50,63,64]:



Les deux potentiels pour le trou et l'électron ( $\phi^{\text{ox}}$  et  $\phi^{\text{red}}$ ) sont définis par les réactions mentionnées ci-dessus. Lorsque l'énergie de Fermi des électrons (ou des trous) photo-générés est supérieure (ou inférieure) à ce potentiel, la réaction se produit [46], entraînant la corrosion du photo catalyseur [50,64]. Lorsque l'énergie de Fermi des électrons (ou des trous) est égale à ce potentiel, les réactions sont en équilibre, c'est-à-dire que le changement d'énergie de Gibbs est égal à zéro. Ces potentiels sont connus sous le nom de potentiel d'oxydation thermodynamique du semi-conducteur ( $\phi^{\text{ox}}$ ) et de potentiel de réduction thermodynamique ( $\phi^{\text{red}}$ ) [10].

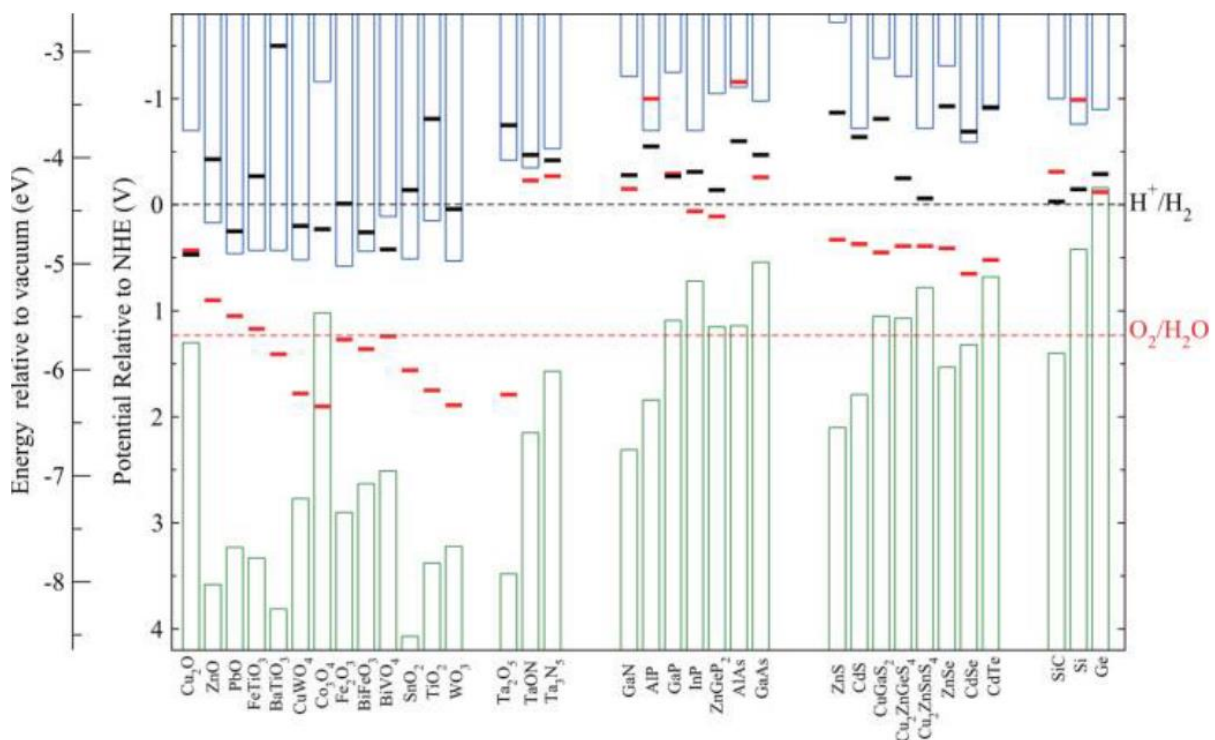


**Figure 8:** Stabilité chimique d'un semiconducteur sans aucun biais de point de vue thermodynamique (a) stable, (b) corrosion anodique, (c) corrosion cathodique, (d) instable [63].

Une fois le photo catalyseur est en contact avec l'électrolyte (l'eau), les électrons photo générés dans la bande de conduction (trous dans la bande de valence) peuvent soit réduire (oxyder) l'eau ou le photo catalyseur. L'alignement de  $\phi^{\text{ox}}$  par rapport à  $\phi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  pour les photo catalyseurs de type n et de  $\phi^{\text{red}}$  par rapport à  $\phi(\text{H}^+/\text{H}_2)$  pour les photo catalyseurs de type p détermine si le semi-conducteur est résistant à la photo corrosion comme illustré dans la figure 8 [50,63]. En général, un semi-conducteur est stable contre l'oxydation du trou si son  $\phi^{\text{ox}}$  est inférieur soit à  $\phi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  soit à l'énergie de sa bande de valence, et stable contre la

réduction de l'électron si son  $\phi^{red}$  est supérieur, soit à  $\phi(H^+/H_2)$  et soit à l'énergie de sa bande de conduction [50].

Chen et Wang ont proposé une approche pour évaluer la stabilité de trente semi-conducteurs en milieu aqueux, l'approche est basée sur la détermination des énergies des bandes de conduction et de valence, en plus des potentiels thermodynamiques d'oxydation et de réduction du semi-conducteur [50]. Leurs résultats sont représentés dans la **figure 9** et ils montrent que la plupart des oxydes semi-conducteurs sont résistants à l'oxydation par les trous, à l'exception de quatre oxydes :  $Cu_2O$ ,  $ZnO$ ,  $PbO$  et  $FeTiO_3$  [50]. Leur instabilité est due à l'oxydation des métaux vers un état d'oxydation plus élevé (exemple  $Cu^+$  vers  $Cu^{2+}$  [65]). Concernant la stabilité de l'oxyde semi-conducteur contre la réduction par les électrons ;  $WO_3$ ,  $PbO$ ,  $CuWO_4$  et  $BiFeO_3$  ont un potentiel de réduction supérieur à l'énergie de la bande de conduction et inférieur à  $\phi(H^+/H_2)$  à  $pH=0$ , ils sont donc stables. Contrairement à  $Cu_2O$ ,  $Co_3O_4$  et  $BiVO_4$  qui sont instables à cause des mauvais alignements de leur potentiel de réduction par rapport à l'énergie de valence [50].



**Figure 9:** Potentiel d'oxydation  $\phi^{ox}$  (barres rouges) et potentiel de réduction  $\phi^{red}$  (barres noires) calculés par rapport à l'électrode normale à hydrogène et par rapport au vide pour une série de semi-conducteurs en solution à  $pH = 0$ , à la température ambiante 298,15 K et à la pression 1 bar. Les potentiels d'oxydoréduction de l'eau  $\phi(O_2/H_2O)$  et  $\phi(H^+/H_2)$  (lignes

pointillées) et les positions des bandes de valence (colonnes vertes) et de conduction (colonnes bleues) à  $pH = 0$  sont également tracés [50].

### 1.3.6 Facteurs influençant les performances photo catalytique d'un semi-conducteur

Dans tout système photo catalytique, la conversion de l'énergie solaire est produite en trois processus fondamentaux à savoir : (i) l'absorption de la lumière, (ii) la séparation et la diffusion des charges, et enfin (iii) la réactivité de la surface [4,7,8]. Par conséquent, l'efficacité de l'opération globale dépend de l'efficacité de chaque processus selon l'équation (eq.29) [67,68]:

$$\eta_{total} = \eta_{absorption} \times \eta_{separation} \times \eta_{reaction} \quad (\text{eq.29})$$

Alors que,  $\eta_{absorption}$ , est l'efficacité d'absorption de photon, définie comme la fraction de paires électron-trou excitées par le flux de photons incidents,  $\eta_{separation}$  est l'efficacité de séparation qui est la fraction de porteurs de charge photo générés qui se séparent et migrent vers l'interface solide-liquide,  $\eta_{reaction}$ , est l'efficacité de réaction définie comme l'efficacité de la réaction de surface impliquant les porteurs de charge à l'interface solide-liquide [68]. La **Figure 10** illustre les trois concepts, qui représente le processus photocatalytique se déroulant séquentiellement à différentes échelles de temps.

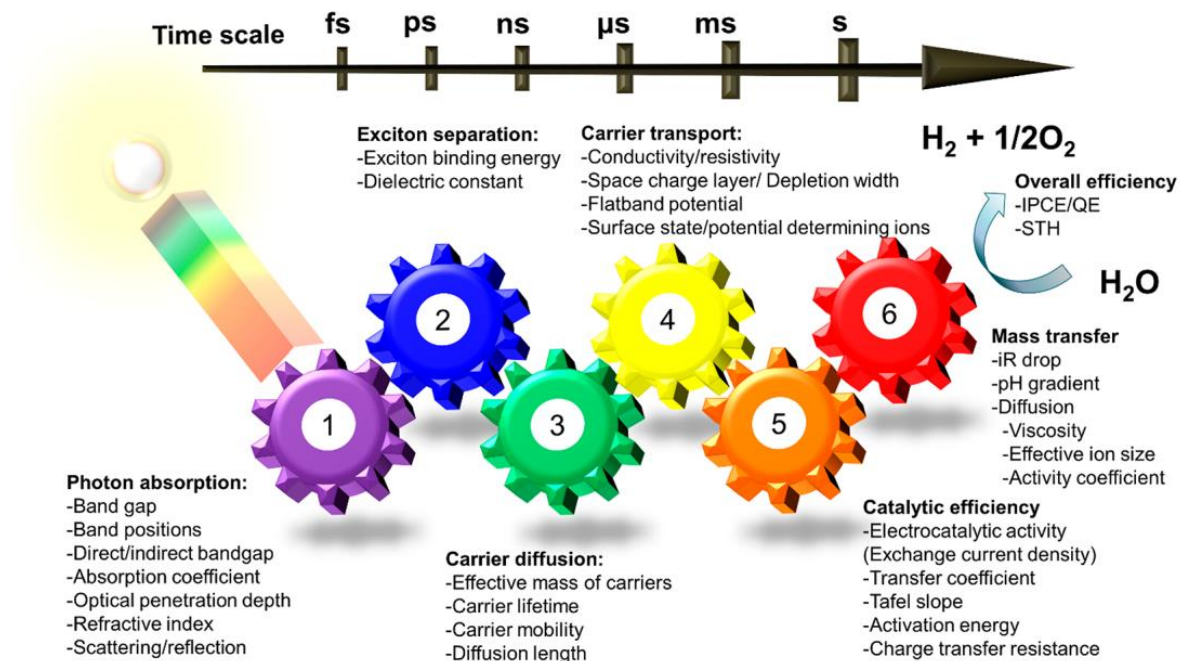
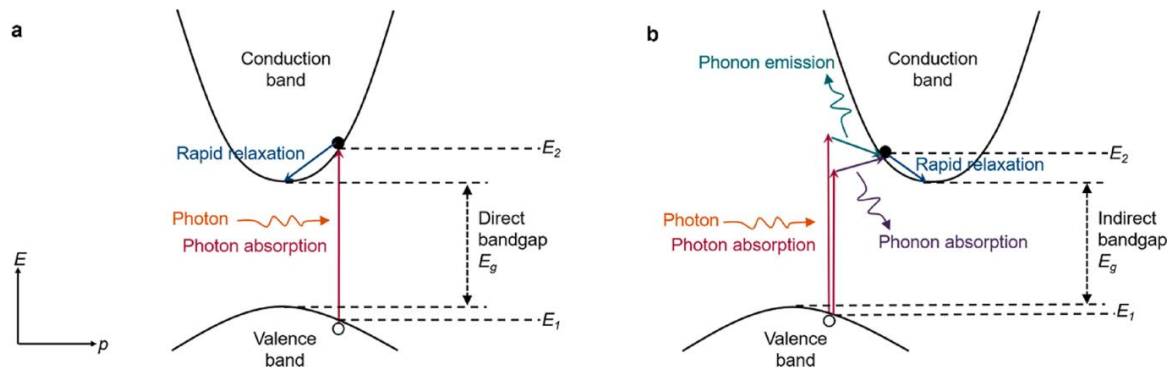


Figure 10: Paramètres associés à la photocatalyse [66].

### 1.3.6.1 Absorption de la lumière

L'utilisation efficace de la lumière solaire est liée à la capacité du semi-conducteur à absorber la lumière soleil, qui est déterminée par la loi de Beer Lambert et le coefficient d'absorption [8,67,68]. L'absorption de la lumière est une tâche difficile, car la plupart des oxydes semi-conducteurs possèdent une large bande interdite, ce qui signifie une absorption limitée de la lumière solaire à la région des UV (jusqu'à 350 nm), alors que la partie la plus importante du spectre solaire se situe dans la région visible (jusqu'à 800 nm). La question la plus importante concernant l'absorption de la lumière par un semi-conducteur est dérivée de la théorie du transfert d'électrons de Marcus, selon laquelle, plus la surtension est grande, plus le transfert d'électrons est rapide [42,69]. Comme la bande interdite plus large se traduit par des surtensions plus grandes, donc un transfert de charge plus rapide, une bande interdite plus étroite conduira à une perte du taux de transfert de charge [42], ce qui démontre que le choix d'un photocatalyseur est une tâche compliquée. Cependant, plusieurs stratégies ont été développées pour améliorer et élargir l'absorption de la lumière, notamment : la conception de la structure, l'hydrogénation de la surface, l'hybridation de la surface [8], l'utilisation d'un sensibilisateur et l'ingénierie de la bande interdite [42].

En fonction de la structure électronique du matériau, l'excitation d'un semi-conducteur donne lieu à deux types de transitions : directe et indirecte. Dans une bande interdite directe, le vecteur d'onde de l'électron excité dans la bande de valence est égal à celui dans la bande de conduction, ce qui signifie que l'électron est transféré de la bande de valence à la bande de conduction avec une variation minimale de sa quantité de mouvement comme illustré dans la **figure 11** [68]. Contrairement à une transition indirecte dans laquelle la quantité de mouvement de l'électron dans la bande de conduction et dans la bande de valence n'est pas la même, l'électron excité interagit avec plusieurs photons et phonons qui augmentent ou diminuent sa quantité de mouvement. La transition indirecte se déroule avec une probabilité plus faible et beaucoup plus lente que la transition directe. De plus, le coefficient d'absorption pour les transitions indirectes est relativement faible et la pénétration de la lumière est plus profonde par rapport à la transition directe [68].



**Figure 11:** Absorption de photons dans (a) un semi-conducteur à bande interdite directe pour un photon incident ayant une énergie  $h\nu = E_2 - E_1 > E_g$ , et (b) un semi-conducteur à bande interdite indirecte pour un photon ayant une énergie  $h\nu$  pour un photon d'énergie  $h\nu < E_2 - E_1$  et un photon d'énergie  $h\nu > E_2 - E_1$  [68].

### 1.3.6.2 Séparation des charges

Après la création des paires électron-trou, les charges photoinduites doivent atteindre les sites actifs sur la surface du semi-conducteur, afin de participer aux réactions d'oxydoréduction ciblées [42,68]. Le temps moyen nécessaire à la recombinaison des porteurs photoexcités est appelé ; durée de vie des porteurs de charges ( $\tau$ ) [68]. Cependant, en raison de la courte durée de la majorité des porteurs de charges, qui se situe entre quelques picosecondes et quelques nanosecondes pour les oxydes semi-conducteurs [70–72], contre des millisecondes pour que les réactions chimiques [9,42], les porteurs électrons-trous se recombinent avant d'atteindre la surface, ce qui entraîne une perte de l'efficacité photocatalytique. Pour surmonter ce problème, deux approches sont utilisées ; l'extension de la durée de vie en utilisant des hétérojonctions métal-semiconducteur, ou semiconducteur-semiconducteur [42].

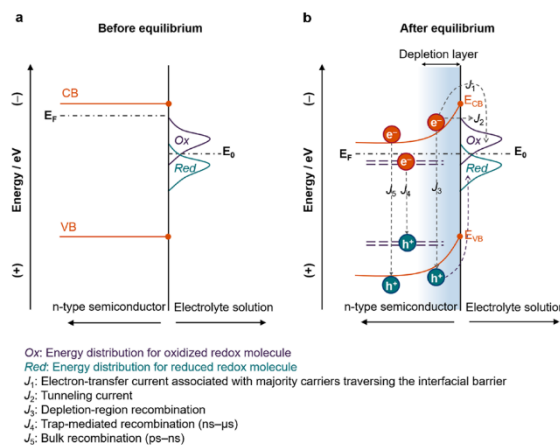
De plus, lorsque les charges atteignent les interfaces solide-liquide, un transfert de charge doit se produire pour extraire et séparer les charges [68], il est bien connu que dans les semi-conducteurs inorganiques, le transfert est dominé par le modèle de Mott-Wannier, qui implique des énergies de liaison représentatives inférieures à 0,01 eV, ainsi une séparation efficace des électrons et des trous est obtenue lorsque l'énergie de liaison des excitons est inférieure à ces valeurs [68,73]. L'énergie de liaison des excitons est déterminée par la masse effective et les constantes diélectriques, qui à leur tour sont liées à la structure électronique du matériau. Les oxydes ont des énergies de liaison des excitons extrêmement faibles en raison de leurs constantes diélectriques plus élevées. En effet, la dynamique des oxydes est dominée par les charges libres.

Le coefficient de diffusion représente la capacité du porteur photogénérée à diffuser vers la surface du semi-conducteur, il est lié à la mobilité, ( $\mu$ ), d'un semi-conducteur par la relation d'Einstein (eq.30), tandis que, la longueur de diffusion, ( $L$ ), traversée par une particule avant sa recombinaison est donnée par (eq.31) [68] :

$$D = \frac{k_B T}{q} \mu \quad (\text{eq.30})$$

$$L = (D\tau)^{1/2} \quad (\text{eq.31})$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue, et  $q$  est la charge électrique d'une particule. La durée de vie des porteurs et la longueur de diffusion sont affectées par la nature de la structure électronique et la concentration des porteurs de charge [66,68]. La diffusion des porteurs de charge a tendance à se déplacer des régions à forte vers la région à faible concentration. A l'interface solide-liquide, la majorité des charges vont sauter dans l'électrolyte jusqu'à ce que le  $E_f$  du semi-conducteur atteigne la même valeur que le potentiel redox de l'électrolyte tout en préservant les positions des bandes de valence et de conduction [46,68]. En fait, ce mouvement entraîne un champ électrique interfacial près de l'interface, connu sous le nom de couche de charge de surface (ou région d'appauvrissement) [46,68,74]. La **figure 12** illustre un exemple de semi-conducteur de type n dans lequel les porteurs de charge minoritaires libres (trous) se déplacent dans l'électrolyte en raison de la flexion de bande vers le haut. Ce phénomène (flexion de bande) augmente la durée de vie des porteurs de charges [68].



**Figure 12:** Profil d'énergie des électrons pour un semi-conducteur de type n en équilibre avec l'électrolyte [68].

### 1.4 Oxydes semiconducteurs photo catalytiques

Les oxydes semi-conducteurs photocatalytiques qui sont actifs sous irradiation UV-visible peuvent être classés en deux catégories : les oxydes basés sur des cations métalliques qui n'ont pas d'électrons d dans leurs orbitales externes (c'est-à-dire ceux qui ont des configurations électroniques  $d^0$ ), et ceux basés sur des cations métalliques dont les orbitales d externes sont entièrement occupées (c'est-à-dire ceux qui ont des configurations électroniques  $d^{10}$ ) [75–77]. Cependant, d'autres éléments chimiques peuvent être utilisés pour construire le réseau cristallin ou pour le dopage. La **figure 13** montre les types d'éléments chimiques du tableau périodique qui se sont avérés actifs pour des applications photocatalytiques. Il existe quatre types de groupes : les métaux de transition  $d^0$  et les métaux de transition  $d^{10}$  utilisés pour construire la structure cristalline et la structure énergétique, le troisième groupe d'éléments utilisés pour construire la structure cristalline mais pas la structure énergétique. Le dernier groupe pour la création du niveau d'impureté (dopants). Les structures électroniques des oxydes semi-conducteurs tels que ( $WO_3$ ,  $TiO_2$  et  $ZrO_2$ ) dérivées des prédictions DFT révèlent que les orbitales d forment généralement la bande de conduction tandis que les orbitales 2p de l'oxygène forment la bande de valence [46,75]. Sauf dans certains cas où des cations tels que :  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Bi^{3+}$  sont incorporés, la bande de valence est composée d'orbitales remplies 3d (Cu), 4d (Ag), 5s (Sn), 6s (Pb) ou 6s (Bi), puisque leurs orbitales se trouvent à des énergies inférieures à celles des orbitales 2p de l'oxygène [75].

■  $d^0$  métaux de transition:  $Ti^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $W^{6+}$   
■  $d^{10}$  métaux de transition:  $Cu^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Sb^{5+}$   
■ Eléments de structure cristallographique :  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $N^{3-}$ ,  $O^{2-}$   
■ Eléments dopants:  $Y^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$

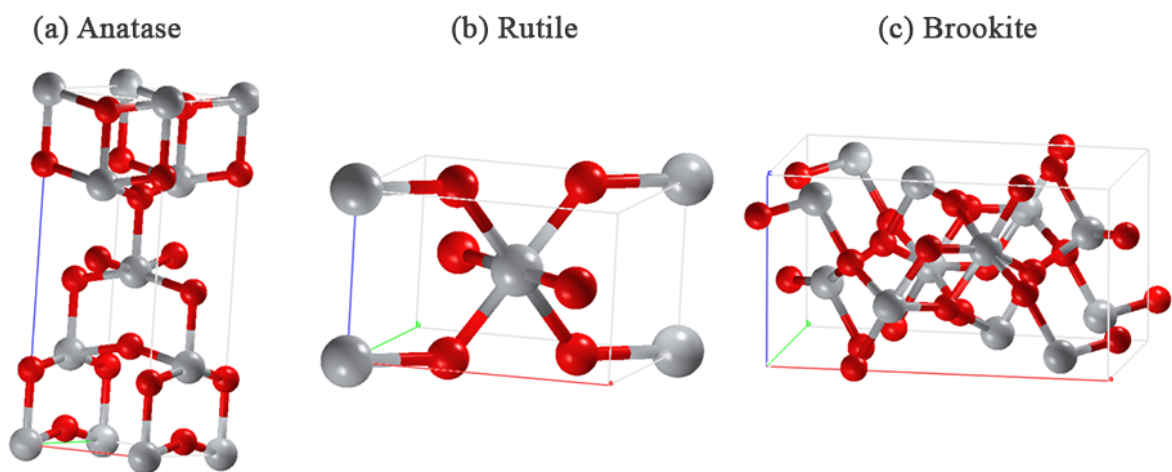
PERIODE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
GRUPE	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	IX A	X A	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H	He																
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne										
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu

**Lanthanides**  
 6 La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu  
**Actinides**  
 7 Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

Figure 13: éléments chimiques construisant les semi-conducteurs photo catalyseurs.

### 1.4.1 Dioxyde de Titane $\text{TiO}_2$

Depuis la célèbre découverte par Fujisima et Honda de l'effet de photosensibilisation du  $\text{TiO}_2$  pour le craquage de l'eau [78], le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est considéré comme le semi-conducteur le plus étudié en photocatalyse ainsi que dans les applications photovoltaïques [79,80], en raison de ses avantages bien connus, notamment sa résistance à la photocorrosion [11], son caractère écologique et sa rentabilité [5,23,81]. La **figure 14** montre les structures cristallographiques des trois variétés allotropiques de l'oxyde de titane qui sont : Anatase, Rutile et Brookite [23]. Leur structure est construite à partir de chaînes de  $\text{TiO}_6$ . Les distances Ti-Ti dans la phase Anatase sont plus grandes que dans la phase Rutile, alors que les distances Ti-O sont plus courtes [79,82]. La différence de réseau cristallin entre l'Anatase et le Rutile conduit à des densités de masse différentes qui, à leur tour, entraînent une structure électronique différente. Les orbitales d'hybridation O 2p -Ti 3d sont différentes dans les deux structures. De plus, l'anatase est moins dense que le rutile par un facteur de 9%, il possède une localisation prononcée des états Ti 3d [79]. L'anatase est la phase la moins stable d'un point de vue thermodynamique, cependant, certaines études rapportent que l'anatase est la phase la plus stable lorsque la taille des cristallites est inférieure à 10-20 nm [83,84]. En termes d'applications photocatalytiques, l'anatase est également la phase la plus étudiée car elle présente une meilleure mobilité des charges lors de l'excitation lumineuse avec une bande interdite indirecte [23,79], il existe plusieurs  $\text{TiO}_2$  commerciaux largement utilisés pour les applications photocatalytiques tels que le Millennium PC500 et le Degussa P25 [85,86], ce dernier est composé d'anatase et de rutile dans un rapport pondéral de 75 :25.

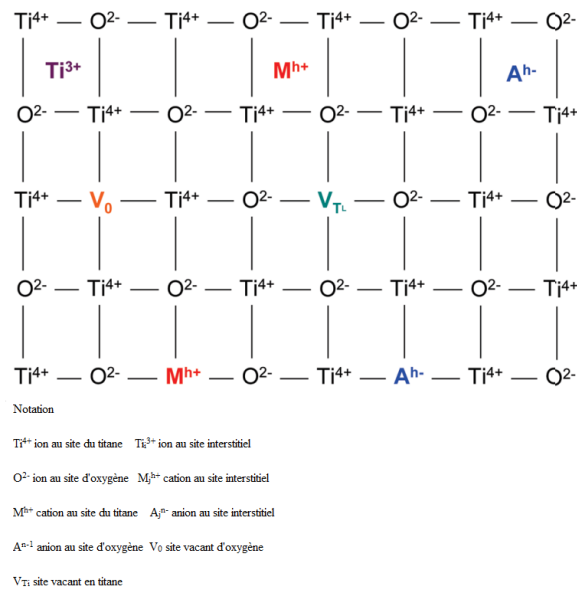


**Figure 14:** Variété cristallographique de dioxyde de Titan (a) Anatase, (b) Rutile and (c) Brookite (les atomes en rouges O, les atomes en gris Ti).

En raison de ses nombreux inconvénients comme la recombinaison rapide des électrons et des trous, et sa large bande interdite d'environ 3,2 eV [23,81]. De nombreuses études se concentrent sur l'amélioration de l'absorption de la lumière et de la séparation des charges afin d'accroître les performances photocatalytiques. En fait, le dopage cationique et anionique a été étudié comme une alternative pour réduire l'énergie de la bande interdite du TiO<sub>2</sub> ou pour créer des niveaux actifs donneur/accepteur [75]. Le chargement de métaux nobles tels que Pt, Rh, Pd, Ru, Ir, Au et Ag à la surface du TiO<sub>2</sub>, en tant que cocatalyseurs, peut agir comme piège à électrons et sites catalytiques actifs. De plus, le TiO<sub>2</sub> a été utilisé à côté d'autres oxydes semi-conducteurs afin d'atteindre une durée de vie plus élevée des charges électron-trou.

Dans leur article de 1982, Gratzel et ses collègues ont rapporté que le dopage du TiO<sub>2</sub> par le Cr<sup>5+</sup> favorise la séparation de l'eau sous irradiation de lumière visible [51,87]. Par la suite, Kang et ses collègues ont découvert que le dopage du TiO<sub>2</sub> par Ga augmentait le taux de réaction d'évolution de l'hydrogène par rapport au TiO<sub>2</sub> pur [51]. Cependant, le dopage cationique ne conduit pas toujours à de bons résultats, ainsi, le TiO<sub>2</sub> dopé au Rh conduit à la création de centres de recombinaison, donc à une absence d'activité photocatalytique. Pour surmonter ce problème, le co-dopage avec Sb<sup>5+</sup> et Rh<sup>3+</sup> crée des niveaux de donneurs actifs en raison de la compensation de charge, ce qui donne lieu à une évolution photocatalytique de l'oxygène sous irradiation de lumière visible [75,77]. De plus, la même observation est notée lorsque le TiO<sub>2</sub> est co-dopé avec des espèces anioniques (N<sup>3-</sup> et F<sup>-</sup>) [75,88]. En outre, on a constaté que le dopage du TiO<sub>2</sub> par Er<sup>3+</sup> active l'absorption de la lumière dans la région proche de l'IR, ce qui favorise l'augmentation de l'absorption de la lumière [89]. En ce qui concerne le chargement de co-catalyseurs, la première étude a été rapportée en 1980 par Sato et White, qui ont découvert que le Pt chargé sur la surface du TiO<sub>2</sub> augmentait l'activité photocatalytique vers les évolutions de l'hydrogène et de l'oxygène [51]. Les systèmes à hétérojonction mélangeant le TiO<sub>2</sub> avec d'autres oxydes semi-conducteurs ont récemment été largement étudiés, en particulier avec le ZnO [90], le CuO [91,92], le NiO [23,93], le WO<sub>3</sub> [94], le SnO<sub>2</sub> [95] et le ZrO<sub>2</sub> [66,79].

Un dernier mot sur le TiO<sub>2</sub> dit noir (1,54 eV) qui a été signalé comme étant très actif sur le plan catalytique, en raison de la présence d'un défaut ponctuel du réseau (lacunes d'oxygène, sites interstitiels Ti<sup>4+</sup> et Ti<sup>3+</sup>) qui crée des états inter bandes individuels et augmente l'absorption de la lumière visible [96,97]. La **figure 15** illustre tous les défauts ponctuels probables dans le TiO<sub>2</sub>.



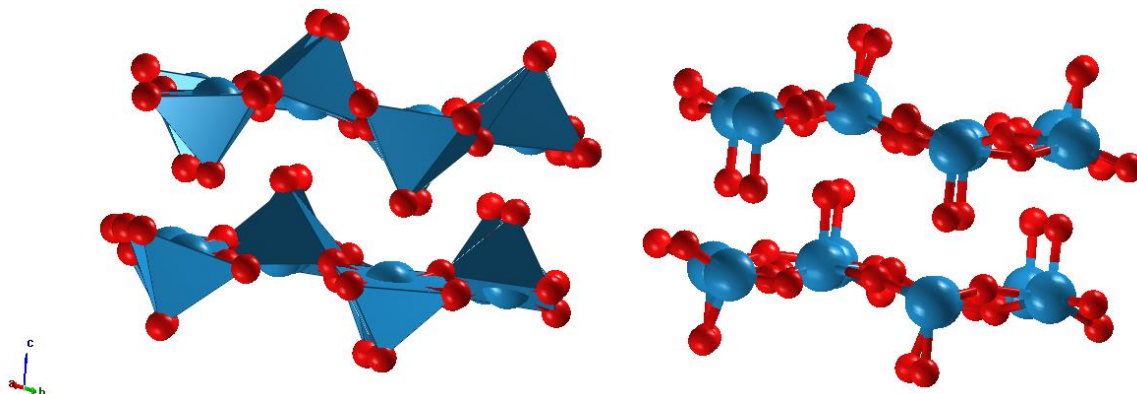
**Figure 15:** Représentation schématique des éventuels défauts ponctuels présents sur le réseau du  $TiO_2$  [79].

### 1.4.2 Trioxyde de Tungstène $WO_3$

Le trioxyde de tungstène est considéré comme le premier concurrent de l'oxyde de titane, c'est un semi-conducteur à bande interdite directe de type n [18] qui a trouvé plusieurs applications non seulement dans la photocatalyse [98] mais aussi dans les capteurs de gaz [99] et l'chromo-chimie [100]. Il possède une bande d'énergie interdite comprise entre 2,4 et 2,8 eV, ce qui lui permet d'utiliser davantage le spectre solaire que le  $TiO_2$ , qui ne peut être activé que par une irradiation UV [101,102]. Parmi les oxydes de tungstène, le  $WO_3$  dans lequel l'atome de tungstène est dans son état d'oxydation le plus élevé, est l'oxyde le plus stable en milieu acide, il donne naissance à  $WO_4^{2-}$  lors de sa dissolution en solution alcaline [102].

Comme est illustré sur la **figure 16**,  $WO_3$  a une configuration atomique de type pérovskite ( $ReO_3$ ) basée sur le partage des coins de l'octaèdre régulier de  $WO_6$ . L'atome de W est situé au centre de chaque octaèdre avec des atomes de O aux coins de la structure. La symétrie de la structure cristalline est déviée par rapport à la structure cubique idéale de  $ReO_3$  par deux distorsions principales : l'inclinaison de l'octaèdre de  $WO_6$  et le déplacement du tungstène du centre de l'octaèdre [102,103]. La distorsion des oxydes de tungstène donne lieu à plusieurs transitions de phase dont l'ampleur dépend de la température et de la pression auxquelles le  $WO_3$  est préparé. La structure  $WO_3$  pure subit des transformations structurales selon la

séquence monoclinique, triclinique, monoclinique, orthorhombique et finalement tétragonale, lorsque la température est augmentée de  $-189$  à  $900^{\circ}\text{C}$  [102,104,105]. Par conséquent, les propriétés optiques et donc photocatalytiques des oxydes de tungstène sont largement influencées par les différentes phases cristallines [102,106]. De plus, l'hydratation ou l'intercalation de molécules d'eau dans la structure de l'oxyde de tungstène donne lieu à quatre hydrates :  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (dihydrate),  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (monohydrate),  $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (hémihydrate) et  $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ . La structure cristalline de ces hydrates dépend fortement de leur teneur en eau.



**Figure 16:** Structure cristallographique de l'oxyde de tungstène à la température ambiante (les atomes rouges O, les atomes bleu W).

Les propriétés électroniques du trioxyde de tungstène sont caractérisées par une bande de valence remplie d'orbitales O 2p et une bande de conduction formée d'orbitales W 5d vides [17,18,107]. Cette structure électronique donne lieu à des propriétés photocatalytiques intéressantes, sous irradiation, les trous photogénérés réagissent avec  $\text{OH}^-$  pour produire le radical  $\text{OH}^\bullet$  responsable de l'oxydation des molécules organiques, tandis que les électrons photogénérés réagissent avec l'oxygène dissous pour former le radical superoxyde, qui dégrade les molécules organiques [102]. Il a été rapporté que l'oxyde de tungstène a une capacité efficace à oxyder les composés organiques tels que les colorants textiles [108] et les polluants bactériens [109]. La remarquable stabilité de l'oxyde de tungstène en milieu acide en fait un candidat prometteur pour le traitement des eaux contaminées par des acides organiques [110].

La bande de conduction de l'oxyde de tungstène est généralement plus positive que les potentiels de réduction de l' $\text{O}_2$  en raison du niveau profondément positif de la bande de valence constituée d'orbitales O 2p, ce qui rend difficile la réduction de l'oxygène par électron unique [102]. En fait, la présence du platine (Pt) à la surface de  $\text{WO}_3$  a été proposée comme une alternative pour piéger les électrons photogénérés de l'oxyde de tungstène afin de réduire l'oxygène [111].

Plusieurs études sur l'oxyde de tungstène se sont concentrées sur les efforts visant à améliorer l'efficacité photocatalytique en utilisant et en contrôlant les architectures des nanostructures, afin de maximiser la surface exposée à l'électrolyte et d'optimiser les voies de transport des électrons. Malgré les avantages prometteurs de l'oxyde de tungstène, le nombre d'études portant sur le contrôle de la structure cristallographique de l'oxyde de tungstène est limité.

### 1.5 Conception de photo réacteurs pour des applications en photocatalyse

Les procédés d'oxydation avancés (POA) peuvent être définis comme une large gamme de technologies étudiées pour dégrader les composés organiques dans l'eau, ils sont basés sur la génération d'espèces oxydantes réactives (EOR) telles que : le radical hydroxyle  $\text{OH}^\cdot$  et le radical superoxyde  $\text{O}_2^\cdot$ , qui sont très réactifs envers la matière organique [56]. Parmi ces technologies, il y a la photocatalyse. Dans cette technologie, le photocatalyseur est l'élément clé qui est responsable de la formation des radicaux après l'excitation. Lorsque le photocatalyseur est immergé dans un environnement aqueux et sous l'effet d'une excitation lumineuse, une séparation des charges se produit et donne naissance à des électrons ( $e^-$ ) et des trous ( $h^+$ ). Selon le matériau, les électrons et les trous possèdent un potentiel électrochimique responsable de l'apparition de réactions réductrices et oxydatives [112]. Cependant, depuis les années 90, un effort considérable a été consacré à la conception et à l'ingénierie de photoréacteurs pour le traitement des eaux usées. Les principaux défis de ces réacteurs sont les suivants : **(i)** le photocatalyseur doit être chargé dans le réacteur ; **(ii)** ce dernier doit utiliser efficacement la lumière du soleil ; **(iii)** il doit être facile à mettre en œuvre dans une station d'épuration classique ; **(iv)** son coût doit être faible [113].

A cet égard, plusieurs types de réacteurs ont été développés. Selon la manière dont l'irradiation de la lumière solaire est concentrée sur le réacteur, on distingue deux types de réacteurs : **(i)** le réacteur à haute concentration (appelé réacteur parabolique) ; **(ii)** le réacteur à faible concentration (appelé réacteur non-concentrant) [113]. En général, le réacteur à haute concentration a été le premier à être utilisé et s'est inspiré du collecteur parabolique à focalisation linéaire utilisé dans les applications thermiques. Par conséquent, les premiers photoréacteurs développés ont beaucoup en commun avec les concentrateurs thermiques [114]. Entre-temps, les autres photoréacteurs ont été développés pour réduire le coût du procédé et ont fait l'objet du même intérêt scientifique. Cette section résume les derniers progrès réalisés dans l'ingénierie des photoréacteurs, en soulignant les avantages et les inconvénients de chaque type de photoréacteur.

### 1.5.1 Réacteurs collecteurs à concentration (RCC)

Le point de départ de la technologie de photocatalyse solaire a été dans les années 90 à travers le développement des réacteurs paraboliques (RP). La préexistence du matériel pour les applications thermiques a facilité l'utilisation de cette installation pour les technologies photocatalytiques solaires. Les RP sont constitués d'un tube en verre borosilicate dans lequel circule du  $\text{TiO}_2$  en suspension dans l'eau contaminée et à traiter. Le tube est situé au milieu d'une surface parabolique réfléchissant la lumière qui est généralement faite d'aluminium. Les réacteurs paraboliques sont équipés d'un dispositif de suivi solaire (azimut et élévation), il est incliné horizontalement afin de maintenir le collecteur perpendiculaire aux rayons solaires et le rapport de concentration moyen est de 10-50 [115–117].

Le réacteur à passage parabolique a été utilisé dans la Plataforma Solar de Almeria (PSA) en Espagne pour la dégradation du pentachlorophénol [56,117,118], et de l'Atrazine [116]. La minéralisation totale a été atteinte dans un temps de séjour moyen de 30 minutes avec une concentration de  $\text{TiO}_2$  de  $140 \text{ mg.L}^{-1}$ , tandis que l'atrazine a été éliminée à 98% de la concentration initiale en 20 minutes et à 40% du carbone organique total (COT) initial en 40 minutes en présence de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\text{TiO}_2$  Degussa P25). Le système de réacteur de PSA est constitué de 4 collecteurs paraboliques (4,50 m x 1,8 m ; ouverture  $70,5^\circ$  ; rapport géométrique de concentration 10,3 ; la longueur totale du réacteur, compris les tubes, était d'environ 400 m et la circulation de l'eau à traiter était assurée par une pression de 6 bars avec un débit maximal de  $3,5 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ ) [117]. L'acide salicylique a été utilisé comme modèle de contaminant dans un réacteur parabolique pour une autre expérience menée au National Solar Thermal Test Facility de Sandia à Albuquerque aux Etats-Unis. Ayant une concentration géométrique de 50 fois ; la longueur totale du réacteur est d'environ 218 m ; la surface d'ouverture totale de  $465 \text{ m}^2$ , en outre aucun système de suivi solaire n'a été utilisé dans ce cas. L'étude rapporte l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) comme photo catalyseur, l'acide salicylique a été éliminé à une concentration inférieure à 5 ppb en 2-4 min [119].

Toutes ces études rapportent un fait : l'augmentation de la concentration du catalyseur augmente le taux d'élimination du polluant. De plus, l'utilisation d'une décontamination assistée par des oxydants tels que le peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente le taux d'élimination. Par ailleurs, il est clair que tous ces résultats dépendent des conditions météorologiques ; ainsi, lorsque la journée est nuageuse, le taux de dégradation diminue.

Un autre type de réacteur collecteur à concentration est appelé réacteur circulaire parabolique. Il a été développé par Zhang et al, fait de verre Pyrex et utilisé pour la dégradation de deux polluants à savoir : Le sulfonate de sodium [120] et le colorant bleu de méthylène [121]. Les deux polluants ont été dégradés dans les conditions suivantes : irradiation solaire concentrée de 70 soleils ; TiO<sub>2</sub> bien dispersé ; diamètre de l'ouverture 1,0 m et surface du miroir 7,85 m<sup>2</sup>. L'efficacité de la dégradation a été assurée en suivant l'évolution du COT (en fonction de l'énergie lumineuse et de la concentration initiale du polluant). Comparé aux réacteurs paraboliques, ce type montre la même efficacité, mais il est difficile à mettre à l'échelle pour la décontamination de grands volumes et les systèmes continus.

Malgré les avantages et les résultats obtenus par les réacteurs collecteurs de concentration, ils présentent certains inconvénients qui limitent leur utilisation dans le traitement pratique des eaux usées. Par exemple, l'utilisation du suiveur solaire et du système de filtration du photo catalyseur à la fin de chaque traitement, augmente le coût total du processus. En outre, la forte concentration de lumière solaire entraîne la surchauffe du réacteur.

### 1.5.2 Réacteurs collecteurs non-concentrant

Un autre type de réacteur, qualifié de réacteur collecteur non-concentrant ou de configuration à un seul soleil, a suscité beaucoup d'intérêt. Le premier grand réacteur non-concentrant développé avait une petite surface d'ouverture de 3,73 m<sup>2</sup> contre 465 m<sup>2</sup> pour les réacteurs paraboliques à concentration. En outre, la configuration à un soleil se caractérise par son débit qui est 8 fois supérieur à celui des RP à concentration [111]. Au cours de la dernière décennie, une diversité de réacteurs non concentrant a été étudiée. Le photocatalyseur utilisé peut-être charger de différentes manières. Par exemple, il peut être mis en suspension dans de l'eau contaminée. Cependant, cette méthode ajoute le coût de filtration et de séparation du photo catalyseur à la fin du traitement [122]. La méthode la plus utilisée pour le photocatalyseur est la forme immobilisée. Il peut être déposé sur une surface support telle que : dans un support à lit de verre [123–125], ou dans un galet [124,126] et dans des mousses β-SiC Alveolar [127]. Le point commun entre tous ces prototypes est qu'ils utilisent tous une surface plate orientée vers le sud et inclinée d'un angle qui dépend de la position géographique. Ces caractéristiques sont incluses pour assurer une collecte optimale. Comme l'oxygène joue un rôle crucial dans le processus photocatalytique, des réacteurs de type cascade ont été développés pour assurer l'oxygénation du système [128,129]. Il est important de noter que certains réacteurs non-concentrant utilisent un tube au lieu d'une plaque plate. Flan et al. ont rapporté un réacteur à un tube dans lequel la lumière solaire était concentrée par un collecteur parabolique, le photo

catalyseur  $\text{TiO}_2$  a été utilisé sous forme de boue et a été chargé de deux manières. La première, il était encapsulé par un biopolymère d'alginate (faisceau d'alginate) et la seconde immobilisé dans des billes de ciment. La cible de polluant modèle était le trihydrate d'amoxicilline et l'efficacité de la dégradation a atteint 80% de la concentration initiale de polluant dans un temps moyen de 4 heures [130].

La diversité des réacteurs non-concentrant rend difficile la comparaison de l'efficacité avec les réacteurs à concentration. Cependant, en termes de coût, les réacteurs non-concentrant sont moins chers et faciles à fabriquer. Du point de vue de l'efficacité de la collecte de la lumière solaire, les réacteurs non-concentrants sont capables de collecter la lumière directe, le rayonnement diffus et ont une meilleure efficacité optique. De plus, dans les réacteurs non-concentrants, la température du système reste pratiquement stable et basse par rapport aux réacteurs à concentration. D'un autre côté, l'inconvénient majeur de ces réacteurs est qu'ils ont un système d'écoulement laminaire qui provoque des phénomènes de transfert de masse, ce qui n'est pas bénéfique pour le processus photocatalytique [131].

### 1.5.3 Réacteurs collecteurs paraboliques composés (RCPC)

Dans les sections précédentes, nous avons souligné les principales caractéristiques des réacteurs à concentration et à non-concentration, ainsi que les avantages et les inconvénients de chaque type. Il semble que les deux types soient loin d'être pratiques pour la fabrication de systèmes solaires de traitement des eaux usées. C'est pourquoi une autre alternative prometteuse, alliant les avantages des deux types, a fait son apparition, à savoir les réacteurs collecteurs paraboliques composés (RCPC). En fait, depuis l'apparition du premier réacteur à l'échelle pilote en 1993 [132], les RCPC présentent un intérêt croissant pour les études à l'échelle pilote ainsi qu'à l'échelle laboratoire.

Le réacteur collecteur parabolique composé est un dispositif stationnaire constitué d'un tube transparent généralement en verre borosilicate situé sur un réflecteur à base d'aluminium, la forme du réflecteur est une intersection de deux demi-paraboles. Le système est généralement orienté vers le sud et incliné d'un angle qui dépend de la position géographique. Généralement, dans ce type de réacteurs, aucun dispositif de suivi solaire n'est utilisé. Mais récemment, un dispositif de poursuite solaire a été inclus pour la dégradation de la carbamazépine par photolyse [133], et pour le traitement des eaux usées des raffineries de pétrole par photo-Fenton [134]. Le premier réacteur à échelle pilote a été fabriqué en PSA et rapporté par Pacheco et al [135]. Il se compose de huit réflecteurs dans lesquels se trouvent des tubes de 48 mm de

diamètre. Les réflecteurs étaient connectés en série, et le débit était compris entre 500 et 3000 L.h<sup>-1</sup>. L'oxygénation du système a été assurée dans un réservoir dans lequel se produit le mélange de TiO<sub>2</sub> et de l'eau polluée [135,136].

Par la suite, de nombreux groupes ont étudié l'efficacité des RCPC pour la dégradation des composés organiques [137–140], la désinfection de l'eau [139,141,142] et le traitement des lixiviats. De plus, les RCPC ont démontré leur efficacité, ce qui permet aux scientifiques d'améliorer l'efficacité du processus en couplant la dégradation photocatalytique solaire au photo-Fenton [143]. Cette alternative est plus efficace mais finit par être plus coûteuse en raison de l'utilisation d'additifs chimiques. De plus, en fin de traitement, l'élimination de ces additifs est nécessaire. Finalement, le photo-Fenton reste une bonne alternative si l'optimisation de la quantité d'additifs est établie.

Outre le photo-Fenton, la modification des propriétés physico-chimiques du photo catalyseur, comme l'augmentation de la surface spécifique et la diminution de l'énergie de la bande interdite du TiO<sub>2</sub> dans le matériau composite TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> [144], est une autre façon d'améliorer l'efficacité du traitement des eaux usées dans les RCPC. En outre, une autre alternative pour améliorer le processus lui-même est d'immobiliser le TiO<sub>2</sub> dans un mélangeur statique introduit dans le tube qui permet de surmonter le problème de la séparation du photocatalyseur à la fin du traitement [145].

L'efficacité de désinfection de l'eau par RCPC a été comparée à d'autres types de réacteurs tels que réacteur de type V (**figure 17 a**) [146], le réacteur parabolique et le type V (**figure 16-b**) [147]. Le premier type consiste en un tube en verre borosilicate focalisé dans un réflecteur en V plat en aluminium et une rainure en V utilise un angle de 45°, le tube est positionné 14 mm au-dessus de la base [147] (**figure 16-c**). En outre, le flux de photons des RCPC est 1,58 fois plus élevé que celui du réacteur en V [146]. Les résultats ont révélé que, sous irradiation solaire et sans utiliser de photo catalyseur, les RCPC montrent une efficacité légèrement supérieure de désinfection de l'eau par rapport au réacteur à passage parabolique et au réacteur à passage en V. Cela indique que le RCPC est le meilleur système de désinfection de l'eau et ils présentent le profil optimal en termes d'efficacité de collecte des photons.



**Figure 17:** Types de collections d'irradiation solaire utilisés dans le réacteur photo catalytique solaire : a) auge en V, b) rainure en V et c) composé parabolique.

## 1.6 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été consacré à une revue bibliographique sur les processus fondamentaux de la photocatalyse. Il a été divisé en cinq grandes parties : **(1)** La première partie s'est intéressée principalement à l'énergétique des interfaces semi-conducteurs/électrolytes d'une manière générale, la définitions des concepts et les paramètres physiques chimiques mises en jeux ; **(2)** La deuxième partie a été consacrée à une analyse thermodynamique détaillée de quelque application en photocatalyse notamment, le craquage de l'eau, la réduction de dioxyde de carbone en méthane et éthanol et finalement la réduction de l'azote en ammonium. **(3)** La troisième partie a été dédiée aux facteurs influençant la photocatalyse principalement l'absorption de la lumière et la séparation de charge, les approches pour améliorer ces deux facteurs ont été également revue. **(4)** La quatrième partie a été dédiée spécifiquement aux oxydes semiconducteurs, leurs histoires, leurs structures cristallographique et électroniques, leurs avantages et inconvénients. D'autant plus, les approches d'amélioration de performance photo catalytique des oxydes ont été également présentée. Finalement, **(5)** L'objet de la cinquième et la dernière partie était la conception et le design des photo réacteurs pour les applications photo catalytique, principalement le traitement des eaux usées. Les différents types des photo réacteur ont été abordés, leurs géométries, leurs caractéristiques, et leurs performances ainsi que leurs avantages et inconvénients. Finalement une comparaison entre les différents types a été établit.

Dans ce contexte, nous proposerons dans les prochains chapitres de mener des études qui feront l'objet d'améliorer les performance photocatalytique de l'oxyde de tungstène et la ferrite de cobalt. Pour ce faire, l'approche expérimentale adoptée à la préparation, caractérisation des ces matériaux ainsi que l'évaluation de leurs performance photocatalytique sera le sujet du prochain chapitre.

---

---

# **Chapitre 2**

## **Méthodologie expérimentale**

---

---

## 2.1 Introduction du chapitre

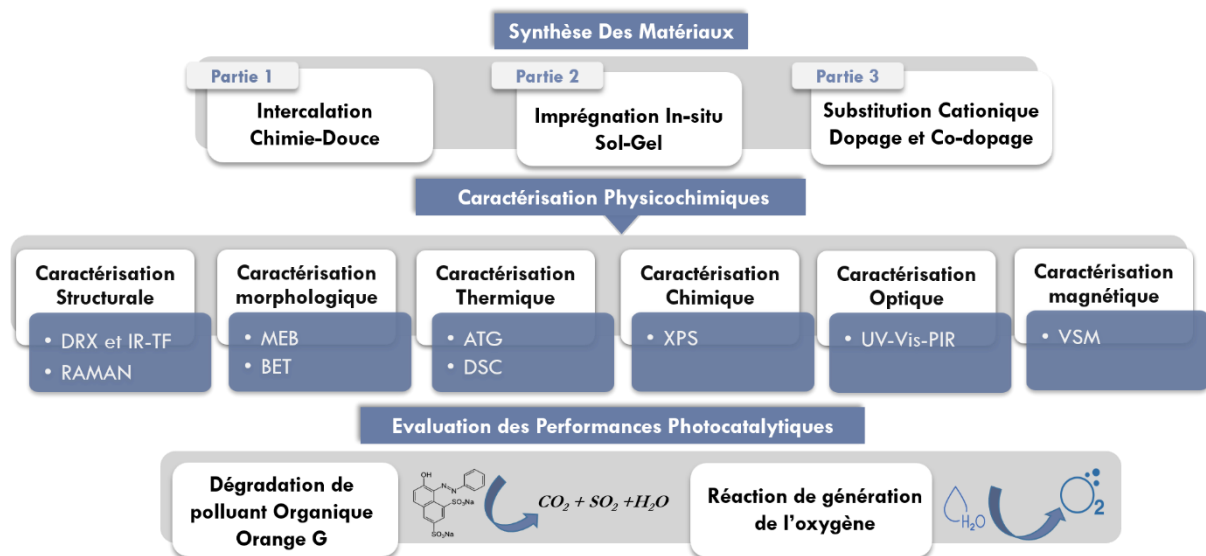
Dans le chapitre précédent, nous avons identifié que l'efficacité d'un processus photocatalytique est directement liée à la capacité du photocatalyseur à convertir efficacement une large gamme de lumière solaire, à une séparation efficace des charges et enfin à une bonne réactivité à la surface. En fait, l'amélioration rationnelle du processus photocatalytique devrait se concentrer sur l'exploitation de ces trois derniers facteurs. De plus, notre revue bibliographique nous révèle que plusieurs études sur les oxydes semi-conducteurs se sont concentrées sur les efforts ; pour améliorer l'efficacité photocatalytique en utilisant et en contrôlant les architectures des nanostructures, afin de maximiser la surface exposée à l'électrolyte, et d'optimiser les voies de transport des électrons. Malgré les possibilités prometteuses offertes par la chimie et la physique des oxydes semi-conducteurs, le nombre d'études portant sur le contrôle de la structure cristallographique est limité. Dans cette thèse, notre stratégie pour améliorer les propriétés photocatalytiques des oxydes semi-conducteurs se concentre sur le contrôle de la structure cristallographique, en d'autres termes, les propriétés photocatalytiques seront améliorées en induisant des changements structuraux dans le matériau. Pour réussir cette ambition, le choix du matériau cible est important. Parmi plusieurs oxydes semi-conducteurs, l'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) et la ferrite de cobalt ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) semblent être un bon exemple pour réussir cette ambition.

La chimie du tungstène (VI) permet l'intercalation facile de molécules dans son réseau, ce qui affecte considérablement la structure globale. Dans le  $\text{WO}_3$ , l'atome de tungstène est dans son degré d'oxydation le plus élevé (+VI) avec une configuration  $d^0$  ; la structure est composée de  $\text{WO}_6$  déformés qui donnent lieu à une manifestation chimique, à savoir que l'oxygène des liaisons W-O longues est relativement plus ionique que les oxygènes des liaisons W-O courtes. Cette manifestation permet l'intercalation de molécules telles que l'eau à l'intérieur de la structure de l'oxyde de tungstène, ce qui entraînera une modification de l'écart entre la bande de conduction et la bande de valence, puisque ces dernières sont affectées par la polarisation résultant de la distorsion : plus l'énergie de l'écart est faible, plus la distorsion est importante. En fait, les espèces photoactives cibles de ce travail sont  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , qui doivent être préparées en utilisant une approche chimique humide par laquelle l'acidité du milieu est contrôlée. Dans le même contexte, les molécules d'eau intercalées seront également utilisées pour lier l'oxyde de tungstène à la surface de la silice amorphe, le but de cette partie étant d'améliorer la réactivité de surface de l'oxyde de tungstène en élaborant des composites à haute surface spécifique. Pour ce faire, la méthode sol-gel semble être une meilleure option en

raison de ses avantages à contrôler la cinétique de la réaction en contrôlant l'acidité du milieu et elle permet d'utiliser des agents de nanostructuration.

La deuxième partie de cette thèse se concerne sur le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , qui présente un aspect chimique différent par rapport au  $\text{WO}_3$ . Ici, le but n'est pas seulement d'améliorer les propriétés photocatalytiques, mais de les activer en induisant des contraintes et des interactions. Pour ce faire, le dopage par des éléments à rayon ionique large est notre principale approche. Le dopage est la substitution d'un élément chimique par un autre à l'intérieur d'un réseau cristallin. Il est souvent utilisé pour modifier les propriétés des matériaux, en dopant un ou plusieurs éléments ou composés dans le réseau pour générer des propriétés spécifiques. En raison de leur rayon ionique plus élevé,  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  ont été utilisés comme éléments dopants, et la coprécipitation à partir de sels de chlorure a été adoptée comme approche pour la préparation des produits.

Notre approche expérimentale consiste à effectuer une caractérisation structurales des matériaux obtenus afin d'accéder à la structure survenu lors d'intercalation, imprégnation et dopage des matériaux étudiés. Ensuite, les propriétés optiques ont été mesurées pour révéler comment la structure électronique est affectée par les modifications structurales. Enfin, pour chaque matériau, la performance photocatalytique sera évaluée pour mesurer si le processus photocatalytique est amélioré. La **figure 18** illustre le schéma général de la méthodologie de cette thèse.



*Figure 18: Schéma générale de la méthodologie expérimental.*

## 2.2 Préparation des matériaux

### 2.2.1 Méthode de sol-gel

La méthode sol-gel est considérée comme l'une des alternatives chimiques par voie humide les plus utilisées dans les études actuelles en science des matériaux. Basiquement, elle fait intervenir une solution de précurseur qui est en générale, un alcoxyde métallique  $M(OR)_n$ , au début de la réaction pour former le gel ou des particules discrètes. Des mécanismes de gélification appropriés (polymérisation inorganique) impliquant diverses formes d'hydrolyse et de polycondensation se produisent ensuite pour les transformer en réseaux d'oxydes solides ou en particules possédant des propriétés uniques en termes de morphologie et de porosité [102].

L'oxyde de tungstène hydraté qui peut être obtenu par un procédé sol-gel et un traitement post-recuit, est nécessaire pour obtenir la forme cristallisée de  $WO_3$ . Des échantillons à haute cristallinité d'oxyde de tungstène hydraté ont été obtenus par le procédé sol-gel à  $300^\circ C$  alors que le  $WO_3$  pur a été obtenu à partir de  $400^\circ C$  comme le confirme la spectroscopie Raman [148]. En fait, il existe plusieurs solutions de précurseurs pour la préparation du "sol" avec des solutions aqueuses de  $WO_3 \cdot H_2O$  [100] ou d'acide peroxotungstique [149] pour produire du  $WO_3$ . Les solutions aqueuses d'acide tungstique sont généralement obtenues par acidification d'une solution aqueuse de sodium tungstène métal ( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) selon le mécanisme illustré dans la **figure 19** [150].

Outre l'oxyde de tungstène, la silice poreuse et amorphe peut également être obtenue par le procédé sol-gel. Les réactifs de départ les plus courants sont le tétraméthoxysilane (TMOS) ou le tétraéthoxysilane (TEOS), car ils peuvent être facilement hydrolysés et condensés dans des conditions douces. Les propriétés de chaque matrice sol-gel individuelle peuvent être modifiées par un certain nombre de facteurs. Ceux-ci comprennent le pH, la température, les concentrations de réactifs, le temps de réaction, la vitesse d'hydrolyse et de condensation, et la nature des catalyseurs, etc [151]. L'hydrolyse est principalement réalisée avec un catalyseur : acide ou basique. Il est généralement admis que, sous catalyse acide, des chaînes enchevêtrées ou rompues de façon aléatoire se forment, car la vitesse de la réaction d'hydrolyse est plus rapide que celle de la réaction de condensation. En revanche, sous catalyse basique, il est facile de former un réseau linéaire, car la vitesse de la réaction de condensation est plus rapide que celle de la réaction d'hydrolyse. La matrice de gel est une structure poreuse, et sa taille est ajustable par les conditions de réaction [151]. Malgré la possibilité de régler les propriétés uniques des matériaux résultants de sol-gel, cette dernière souffre de certains inconvénients qui

incluent un long temps de traitement, un coût élevé des précurseurs, une grande rétraction associée au processus de gélification et au séchage des gels, la présence d'une grande concentration de pores et la difficulté d'éliminer des résines indésirables comme les hydroxyles et les agents de nanostructuration [102,152].

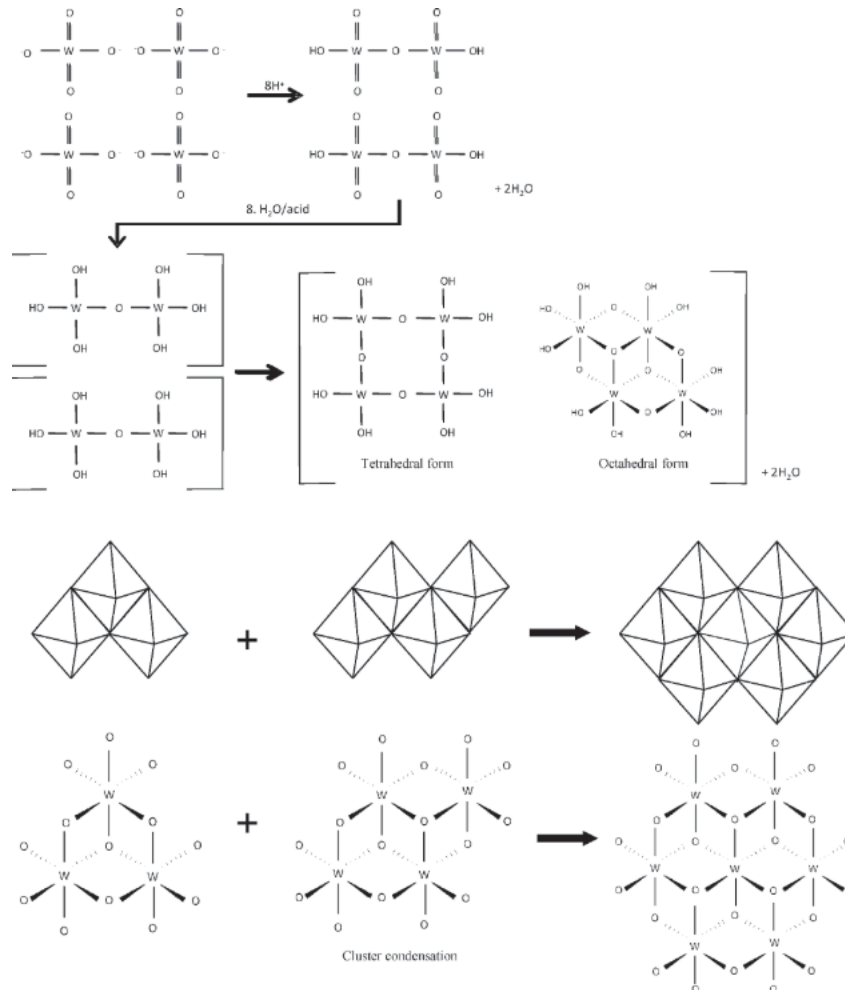


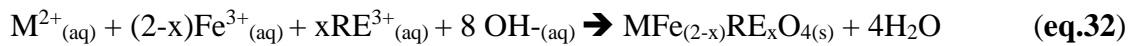
Figure 19: Réaction de polymérisation par condensation sol-gel [150].

### 2.2.2 Coprécipitation

Pour la préparation des nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , la méthode de coprécipitation a été utilisée. La coprécipitation est l'une des méthodes les plus pratiques pour la préparation de nanoferrite et de nanoferrite dopée aux terres rares, elle était connue depuis longtemps pour la préparation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mais elle a été citée pour la première fois en 1981 par Massart pour la préparation de fluide magnétique présentant  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hautement dispersées [153]. Elle est souvent considérée comme une méthode chimique douce car elle réduit la température de calcination élevée habituellement requise dans la méthode solide-solide. En outre, la coprécipitation est simple, rapide et facile pour le contrôle de la taille des particules et de la composition chimique

des matériaux préparés [154]. Une raison de plus, elle est rentable et n'implique pas l'utilisation de solvant organique en plus d'être facilement transportable à grande échelle [154,155].

Le protocole de coprécipitation consiste à dissoudre deux métaux ou plus à partir d'une source de sel minérale (nitrates, sulfates ou chlorures) dans un solvant commun, puis ajouter un agent de précipitation alcalin pour former des solides insolubles, généralement les matériaux cibles soient des oxydes métalliques mixte et/ou d'hydroxydes métalliques. Le mécanisme de la réaction implique une nucléation, une croissance, un grossissement et/ou une agglomération simultanée. Sous un traitement de température qui dépend du produit cible, une décomposition thermique se produit conduisant à la formation d'oxyde métallique mixte. Les équations ci-dessous montrent le mécanisme général de la préparation de  $MFe_2O_4$  et  $MFe_{2-x}RE_xO_4$  par la méthode de coprécipitation, NaOH a été utilisé comme agent de précipitation tandis que les métaux sont dissous dans l'eau à partir de sels de chlorure.



La température de réaction, la valeur du pH, la force ionique du milieu et les types de sels ont été largement étudiés afin de comprendre leurs effets sur la taille des nanocristaux et par conséquent, sur les propriétés résultantes. Il a été rapporté que l'utilisation d'un agent précipitant organique tel que l'isopropanolamine et la diisopropanolamine, réduit la taille des particules de 6 fois par rapport aux nanoparticules préparées à l'aide de NaOH ce qui est en faveur de l'augmentation de la magnétisation [155], ces observations ont été expliquées par le fait que les alkanoamines agissent comme une base et comme des ligands complexant qui contrôlent la taille des particules [155]. En outre, les conditions de préparation telles que le pH ont prouvé leur influence importante sur les propriétés magnétiques, R. Safi et al ont rapportés que l'augmentation de la valeur du pH augmente le degré de cristallinité et diminue la taille des particules, tandis que la distribution cationique entre les sites octaédriques et les sites tétraédriques semble être affectée par le changement de pH, la quantité de cation  $Fe^{3+}$  occupant le site tétraédrique a augmenté après l'augmentation du pH de 8 à 13, ce qui augmente la magnétisation [156].

Même si, la méthode de coprécipitation souffre de certaines limitations, comme le fait qu'elle ne soit pas applicable aux espèces non chargées, que des traces d'impuretés peuvent également être précipitées avec le produit et que cette méthode ne fonctionne pas bien si les

métaux utilisés ont des taux de précipitation très différentes [154]. Dans notre cas, nous ne sommes pas confrontés à de tels défis puisque nos nanomatériaux cibles ont été préparés à partir de sels de haute pureté. Mais les nanoparticules obtenues par cette méthode présentent parfois une faible cristallinité en raison de la réaction à une température relativement basse en raison de l'utilisation de l'eau comme solvant. Par conséquent, les valeurs de magnétisation des nano ferrites de cobalt préparés par coprécipitation sont généralement comprises entre 48 et 65 uma/g [155,157], ce qui est inférieur aux 80 uma/g de la valeur du monocristal [158]. Donc, afin d'obtenir un meilleur degré de cristallinité, et par conséquent une meilleure magnétisation, il était prévu de calciner les produits de coprécipitation à différentes températures : 600°C-900°C.

## **2.3 Techniques de caractérisation des matériaux**

### **2.3.1 Analyse Thermique gravimétrique (ATG) et Calorimétrie à balayage (DSC)**

Dans nos expériences, l'analyse thermique a été effectuée en utilisant l'analyseur thermogravimétrique (ATG) et l'analyseur thermique simultané (STA) en utilisant l'instrument STA 449 F5 Jupiter fourni par NETZSCH, les échantillons de poudre ont été chauffés dans un creuset en alumine à partir de la température ambiante jusqu'à 800 °C avec un taux de chauffage de 10 °C. min<sup>-1</sup> sous l'air. L'analyse thermique calorimétrique a été effectuée sur le un instrument de mesure DSC 204 F1 Phoenix NETZSCH à partir de la température ambiante jusqu'à 500 °C avec un débit d'azote (N<sub>2</sub>) de 60 ml.min<sup>-1</sup>, l'échantillon a été pesé dans un creuset standard en aluminium, le matériau de référence était le saphir.

### **2.3.2 Diffraction des rayons X sur poudre**

Lors de nos expériences de diffraction des rayons X en poudre, des données ont été collectées sur un diffractomètre Philips, en utilisant un rayonnement Cu K $\alpha$  de 5° à 80° (2 $\theta$ ) avec un pas de 0,02°. Les phases ont été identifiées à l'aide du logiciel HighScore plus. Les structures ont été affinées par la méthode Rietveld [161,162] en utilisant EXPO [164]. Le progrès de l'amélioration de Rietveld dépend de la complexité de la structure ainsi que de la qualité du diffractomètre, mais une stratégie générale a été adoptée comme suit : initialement un affinement automatique de tous les paramètres de profil avec une fonction de forme de pic de Pearson VII et Chebyshev fonction pour le fond, résultant en résidus relativement élevés. Ensuite, l'affinement ultérieur incluait la position atomique de chaque atome un par un, puis toutes les positions atomiques étaient affinées simultanément avec tous les paramètres de profil. Pour réduire davantage les facteurs de fiabilité, on a procédé à un autre raffinement de

l'orientation préférentiel en utilisant l'approximation March-Dollase. Plusieurs permutations de paramètres ont été utilisées jusqu'à atteindre des facteurs de fiabilité faibles. La qualité de l'affinement est quantifiée par les facteurs suivants :  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_b$  facteur de Bragg,  $R_{exp}$ , et  $\chi^2$  [163].

$$R_p = \frac{\sum_{i=0}^n Y_i^{obs} - Y_i^{calc}}{\sum_{i=0}^n Y_i^{obs}} \times 100 \quad (\text{eq.33})$$

$$R_{wp} = \left( \frac{\sum_{i=0}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=0}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right)^{1/2} \times 100 \quad (\text{eq.34})$$

$$R_B = \frac{\sum_{j=1}^m I_j^{obs} - I_j^{calc}}{\sum_{j=1}^m I_j^{obs}} \times 100 \quad (\text{eq.35})$$

$$R_{exp} = \left( \frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right)^{1/2} \times 100 \quad (\text{eq.36})$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{n - p} = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (\text{eq.37})$$

$n$  est le nombre total de points mesurés dans le diffractogramme,  $Y_i^{obs}$  est l'intensité observée du  $i^{\text{ème}}$  point,  $Y_i^{calc}$  est l'intensité calculée du  $i^{\text{ème}}$  point,  $w_i$  est le poids du  $i^{\text{ème}}$  point de données,  $m$  est le nombre de réflexions de Bragg indépendantes,  $I_j^{obs}$  est l'intensité intégrée observée du pic de Bragg  $j^{\text{ème}}$ , qui a été calculée après que les observations  $Y_i^{obs}$  aient été partitionnées en fonction des intensités calculées des pics de Bragg contributifs,  $I_j^{calc}$  est l'intensité intégrée calculée du pic de Bragg  $j^{\text{ème}}$ ,  $p$  est le nombre de paramètres des moindres carrés libres [163]. Il ressort clairement des équations ci-dessus que les meilleurs résultats correspondent aux valeurs faibles pour tous les résidus.

Le facteur de Bragg  $R_B$  est calculé à partir des intensités intégrées, car les intensités intégrées observées ne pouvaient jamais être mesurées expérimentalement, elles sont calculées à partir du profil observé après soustraction du fond. Dans notre cas, la précision des paramètres structurales est préoccupante, donc, il est préférable de considérer la mesure du facteur de Bragg pendant l'affinement de Rietveld, comme le facteur le plus important, car il est le seul, qui dépend presque exclusivement des paramètres structuraux et, par conséquent, caractérise la précision de la structure affinée [163].

### 2.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier (IRTF)

Les spectres infrarouges ont été acquis en mode transmission dans la plage spectrale 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet iS50 de Thermos Scientific équipé d'un

accessoire de réflectance totale atténuée (RTA) à réflexion unique. Les spectres de 16 balayages ont été enregistrés dans une atmosphère d'air avec une résolution de  $16 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.3.4 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés dans la gamme spectrale  $100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  en utilisant un Confotec MR520 équipé d'un détecteur CCD contenant un système de refroidissement thermoélectrique intégré, les échantillons ont été excités avec un laser d'une longueur d'onde de 532 nm délivré par une source laser à diode à l'état solide.

### 2.3.5 Spectroscopie UV-Visible-proche infrarouge

Les spectres d'absorption UV-visible à l'état solide ont été enregistrés à partir d'un échantillon de pastille de 13 mm de diamètre, avec une épaisseur de 1 cm, sur un instrument PerkinElmer Lambda 1050 UV/Visible/NIR, de 200 à 1100 nm par pas de 1 nm, avec une sphère d'intégration InGaAs de 150 mm de diamètre.



*Figure 20: pastilles utilisées dans les mesures des propriétés optiques.*

### 2.3.6 Magnétisme

Les mesures magnétiques ont été effectuées à température ambiante à l'aide du magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) LakeShore 7404, équipé d'un aimant de 1,8 Tesla.

### 2.3.7 Microscopie électronique à balayage

La morphologie de la surface des matériaux a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) avec Quanta 200 model.

### 2.3.8 Spectroscopie photoélectrique X (XPS)

Les mesures de la spectroscopie photoélectrique X ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Thermo ESCALAB 250Xi qui utilise un rayonnement  $X K\alpha$  d'aluminium d'une énergie de 1486.6 eV, généré par un canon à électrons de 12 kV.

### 2.3.9 Mesure photo catalytique

Toutes les expériences photocatalytiques ont été menées en utilisant une lampe Xe de 120 W délivrant dans la région UV-Visible comme source d'irradiation. Pour la dégradation photocatalytique du colorant orange G, le protocole consiste à irradier 30 mg du photocatalyseur dans une solution de colorant azoïque orange G ( $1 \times 10^{-4}$  M) pendant 10 minutes. Ensuite, à agiter le mélange pendant 1 heure dans l'obscurité pour assurer l'établissement de l'équilibre d'adsorption-désorption. Après cela, le dernier mélange a été placé dans un photoréacteur à double paroi pour l'irradiation. Le système a été maintenu à 25°C par un flux d'eau. 1 ml de la solution a été prélevé toutes les 15 minutes, centrifugé et analysé avec un spectromètre UV-Visible liquide (SHIIMADZU UV-1900i) dans la gamme 350-600 nm. L'activité photocatalytique a été estimée à partir de (eq.38). Le carbone organique total (COT) restant dans la solution à la fin du traitement photo catalytique, a été déterminé avec un chromatographe en ligne (analyseur SHIIMADZU TOC-5000A).

$$(\%) = \frac{A_{t=60 \text{ min}}}{A_{t=0}} \times 100 \quad (\text{eq.38})$$

Les expériences d'oxydation photo catalytique de l'eau ont été menées dans les mêmes conditions que la dégradation photocatalytique du colorant orange G, avec quelques légères modifications ; les expériences ont été menées en présence d'un accepteur d'électrons ( $\text{AgNO}_3$ ), le photocatalyseur a été mis en suspension dans 250 ml d'une solution aqueuse d' $\text{AgNO}_3$  (5 mM) sous agitation magnétique intense. L'oxygène produit a été analysé par un chromatographe gazeux (analyseur SHIIMADZU GC-2030) équipé d'un détecteur de conductivité thermique, d'une colonne à tamis moléculaire de 5 Angstrom et d'un gaz porteur Argon.

## 2.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthodologie adaptée pour atteindre les objectifs de ce travail, y compris la justification des matériaux à étudier, les techniques de synthèse, les méthodes de caractérisations physico-chimiques, et les mesures photo-catalytiques adoptées. Il est divisé en trois parties, dans la première partie de ce chapitre, l'étude de  $\text{WO}_3$  et  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a été justifiée en prenant en considération les objectifs généraux de ce travail.

Par la suite, la deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à la présentation des procédés de synthèses des matériaux, notamment, le procédé sol-gel et la coprécipitation. Le procédé Sol-Gel permet un contrôle de la cinétique de réaction de la réaction de synthèse en contrôlant le

pH du milieu ce qui permet de modifier la structure atomique et morphologique du matériau cible. Par conséquent, ce procédé est adopté par l'intercalation des molécules H<sub>2</sub>O dans la structure d'oxyde de tungstène. En revanche, la coprécipitation est généralement un procédé rapide qui permet la substitution d'un cation par un autre cation ce qui la rend adéquat pour le dopage de la ferrite de cobalt.

La dernière partie de ce chapitre, a été consacrée à la présentation des techniques de caractérisation des matériaux, et l'évaluation de la performance photocatalytique. L'XPS et la cartographie EDX ont été choisis pour analyser la composition chimique, alors que la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et IR-TF ont été utilisés pour accéder aux propriétés structurales. Les propriétés optiques et électroniques ont été analysées par la spectroscopie UV-visible-proche infrarouge. La dégradation du colorant orange G par voie photocatalytique et la réaction d'évolution d'oxygène ont été adaptées pour évaluer la performance photocatalytique.

Dans ce contexte, nous proposerons dans les prochains chapitres de mener à des études qui feront l'objet d'améliorer les performances photocatalytiques de l'oxyde de tungstène et la ferrite de cobalt.

---

## Chapitre 3

# **Etude de l'effet d'intercalation d'eau dans la structure d'oxyde de tungstène sur les propriétés photo catalytiques**

---

### 3.1 Introduction du chapitre

L'oxyde de tungstène présente une plus grande absorption de la lumière solaire jusqu'à 500 nm par rapport à d'autres oxydes semi-conducteurs avec une énergie de gap de 2,75 eV [13]. Il s'agit d'un semi-conducteur de type n qui a trouvé une utilisation pratique en tant que photo catalyseur pour la production d'hydrogène [14], la réduction du dioxyde de carbone [15] ainsi que le traitement de l'eau [16], ce qui place l'oxyde de tungstène parmi les principaux candidats à la recherche sur la photocatalyse solaire. Ses propriétés optoélectroniques appropriées découlent de sa configuration électronique particulière, le tungstène dans son état d'oxydation élevé ( $W^{6+}$ ) adoptant une configuration  $5d^0$ , ouvrant la porte à une chimie captivante à multiples facettes, motivée par sa capacité à intercaler plusieurs molécules dans sa structure cristallographique. En conséquence, des études DFT ont rapporté que l'intercalation de molécules comme  $N_2$ , Xe, CO,  $H_2O$  dans la structure de l'oxyde de tungstène conduit à un rétrécissement de l'énergie de gap [17,18]. Par la suite, Mi et. al. ont réussi à intercaler  $WO_3$  par  $N_2$  avec une plus grande absorption de la lumière visible ( $E_g \sim 1.9$  eV) [19], tandis que Shi et al. ont comparé l'activité photo catalytique de  $WO_3$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , ils ont trouvé que  $WO_3 \cdot 2H_2O$  présente une meilleure activité pour la dégradation photo catalytique de la Rhodamine B [20]. A notre connaissance, peu d'attention a été accordée au changement de structure qui se produit lors de l'intercalation de l'eau, et son effet sur la performance photo catalytique et aucun travail n'a révélé le rôle de l'eau intercalée dans l'amélioration de la stabilité photochimique.

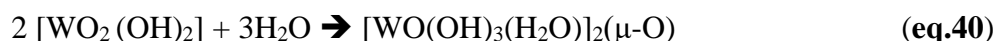
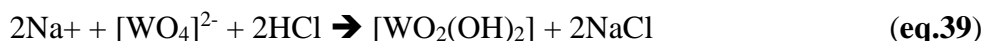
Dans ce chapitre, nous rapportons que l'intercalation de molécules d'eau dans la structure de l'oxyde de tungstène conduit à un photo catalyseur très efficace pour le traitement de l'eau et la réaction d'évolution de l'oxygène en milieu acide (pH=3). La réussite de la préparation des trois composés représentés par la formule chimique de  $WO_{3 \cdot x}H_2O$  ( $x=0,1,2$ ) a été assurée par plusieurs méthodes de caractérisation incluant : ATG-DSC, DRX, FT-IR, spectroscopie Raman, XPS et spectroscopie UV-Visible-Proche IR. Les structures cristallines ont été analysées en détails en utilisant la méthode de Rietveld. C'est la première fois que l'on rapporte le lien entre la structure et les propriétés optiques et leur conséquence sur la performance photo catalytique et la stabilité chimique contre la photo corrosion. Les oxydes de tungstène hydratés montrent une activité photo catalytique exceptionnellement élevée pour la dégradation oxydative de l'orange G et un rendement élevé de l'oxygène produit en présence d'un accepteur d'électrons ( $Ag^+$ ) sous une illumination UV-visible. De plus, les diagrammes de stabilité établis de  $WO_{3 \cdot x}H_2O$  ( $x=0,1,2$ ) révèlent une stabilité élevée de l'échantillon hydraté par rapport à

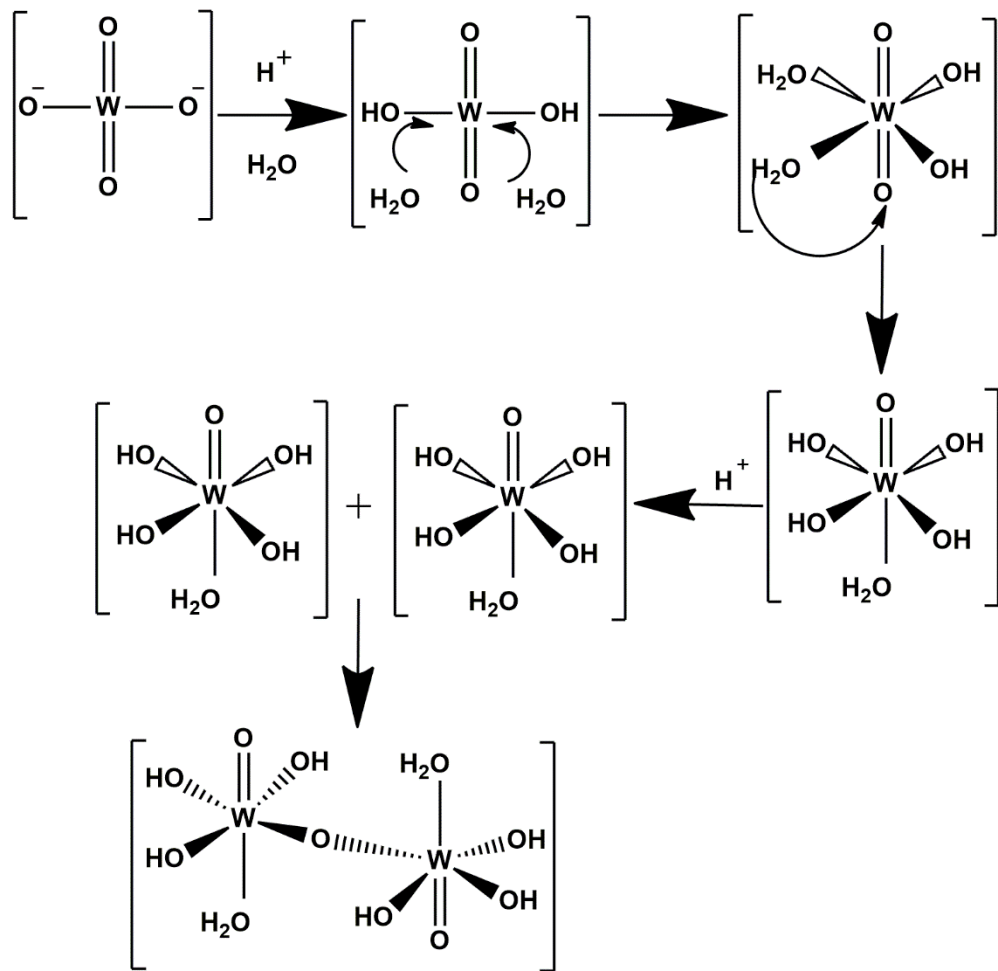
l'échantillon pure. Nous proposons une explication soutenue par des preuves expérimentales ; nous discuterons d'abord des changements structurels survenant lors de l'intercalation de l'eau, puis nous examinerons les modifications survenues sur la structure électronique, les propriétés optiques, et leurs conséquences sur l'activité photo catalytique et la stabilité photochimique.

### 3.2 Intercalation d'eau dans la structure de l'oxyde de tungstène

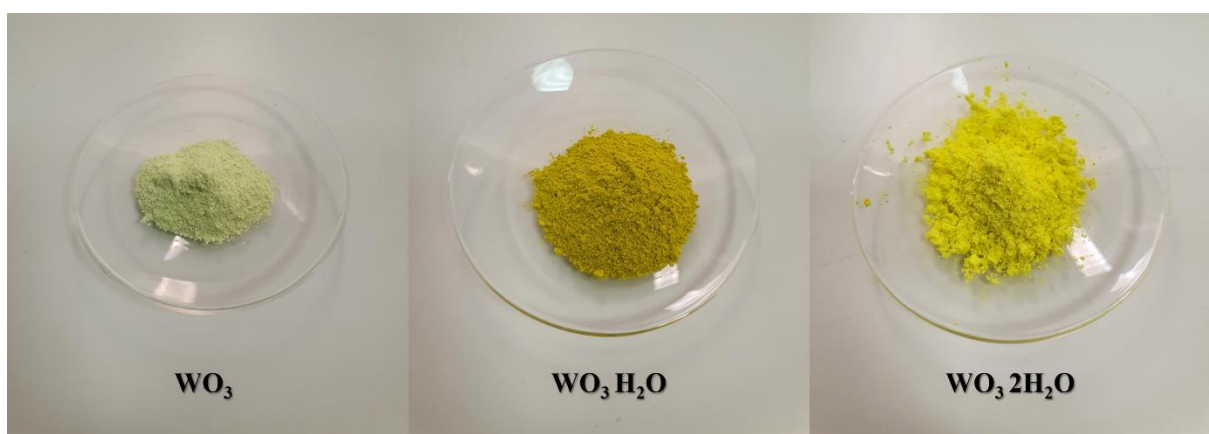
La préparation d'oxydes de tungstène par voie de synthèse chimique humide donne lieu à des structures stratifiées dans lesquelles H<sub>2</sub>O se trouve entre les couches. Ainsi, WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (échantillon monohydrate) a été préparé selon la référence [165]. Dans laquelle 50 ml d'une solution de concentration 1 M de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> a été ajoutée goutte à goutte dans 450 ml de HCl de concentration 3 M à 100°C. Le mélange a été maintenu sous agitation pendant 30 minutes. Puis, filtré sous vide, la poudre obtenue a été lavée avec 2L de HCl 0.1 M et 25 ml d'eau ultrapure et séchée à 100°C pendant 2 heures. WO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O a été préparé selon la référence [165]. Dans laquelle 50 ml d'une solution de concentration 1 M de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> a été ajoutée goutte à goutte dans 450 ml de HCl de concentration 3M à 25°C. Le mélange a été maintenu sous agitation pendant 30 minutes. Puis, filtré sous vide. La poudre obtenue a été lavée avec 2L de HCl 0.1 M et 25 ml d'eau ultrapure et séchée à 25°C. Pour WO<sub>3</sub> anhydre a été préparé par la calcination du produit obtenu précédemment à 350°C.

La formation d'oxyde de tungstène hydrate se produit par protonation de l'un des oxygènes acides dans les ions de tungstate [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, en suivant l'équation (eq.39) puis, l'hydratation des molécules tétraédriques [WO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] et la dimérisation par (μ-O) pour obtenir [WO(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>(μ-O) exprimée par l'équation (éq.40) [166] et suivant le mécanisme proposé à la **figure 21**. Le degré de protonation ou, en d'autres termes, le nombre de molécules d'eau intercalées dans la structure de tungstène est défini par la température de préparation, l'oxyde de tungstène monohydrate est formé à 100 °C et après séchage à 100 °C tandis que WO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O est formé dans des conditions ambiantes.





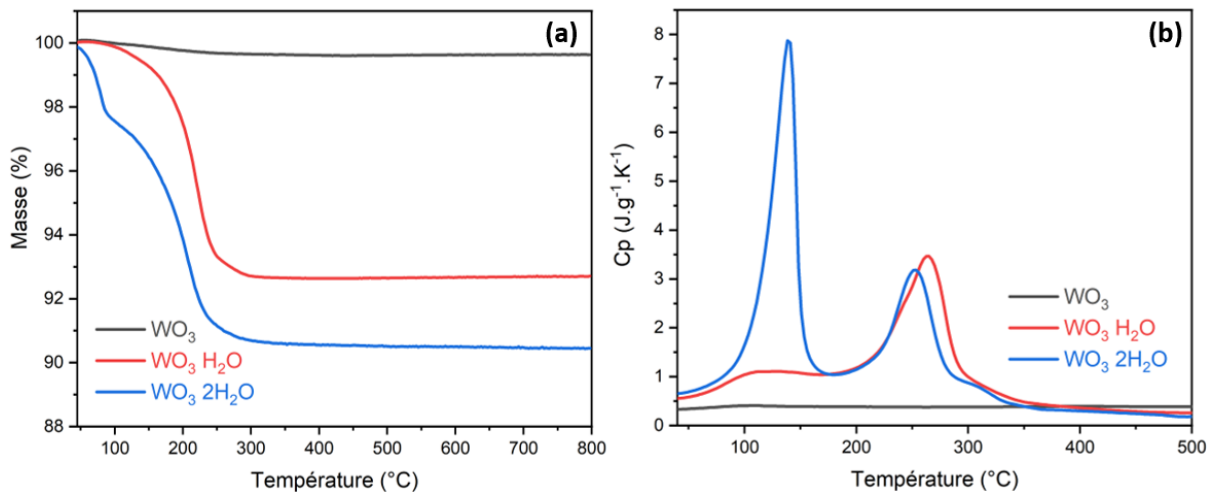
**Figure 21:** mécanisme de formation de  $WO_3 \cdot xH_2O$  et d'intercalation de  $H_2O$  à l'intérieur de la structure de  $WO_3$ .



**Figure 22:** Changement de couleur lors de l'intercalation de l'eau.

### 3.3 Analyse thermique de $WO_3 \cdot xH_2O$ ( $x=0,1,2$ )

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont adoptées pour calculer le nombre de molécules d'eau intercalées dans les matériaux obtenus comme le montre la **figure 23 (a, b)**. L'ATG du  $WO_3$  démontre une petite perte de masse de 0,36% à 100°C correspondant à l'élimination de l'humidité, la DSC correspondante démontre l'absence de toute transition de phase indiquant la stabilité thermique de la phase  $WO_3$  jusqu'à 500°C. Le traitement thermique du  $WO_3 \cdot H_2O$  donne lieu à une étape de déshydratation en une seule étape qui se produit entre 60 et 300°C avec une perte de masse totale de 7,30% correspondant à l'élimination de l'eau adsorbée et de l'eau cristalline, les données DSC indiquent que l'eau adsorbée a été évaporée à 100°C alors que l'eau cristalline est éliminée à 265°C ce qui est en bon accord avec une étude précédente [166]. Le comportement thermique de  $WO_3 \cdot 2H_2O$  est caractérisé par deux étapes de perte de masse, la première étape typique se produit en dessous de 140°C correspondant à la déshydratation d'une molécule d'eau, cette déshydratation est accompagnée d'une transition de phase de  $WO_3 \cdot 2H_2O$  en  $WO_3 \cdot H_2O$  comme l'illustre la courbe DSC avec un pic endothermique à 140°C [103]. Le deuxième événement thermique qui se produit entre 100 et 300°C correspond au processus de déshydratation complet. Précisément, la courbe DSC du  $WO_3 \cdot 2H_2O$  révèle deux événements thermiques entre 100 et 350°C correspondant à la déshydratation du  $WO_3 \cdot H_2O$  en  $WO_3 \cdot 0,33H_2O$  à 252°C suivie de l'événement de déshydratation totale en  $WO_3$  anhydre [103].

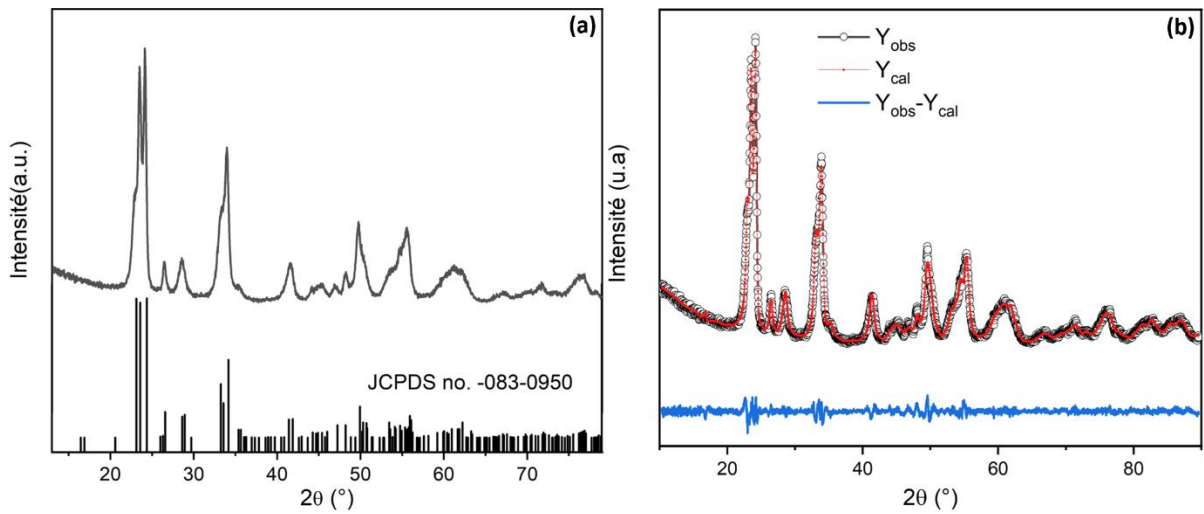


**Figure 23:** Courbes d'analyse thermique gravimétrique (a) et d'analyse à balayage différentiel (b) de  $WO_3$ ,  $WO_3 \cdot H_2O$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$ .

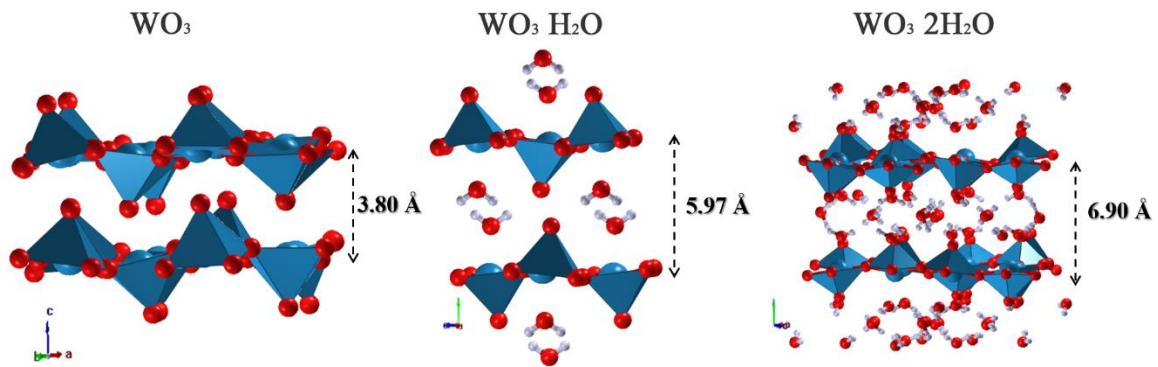
### 3.4 Etude structurale

#### 3.4.1 Structure cristalline du WO<sub>3</sub>

L'oxyde de tungstène a été obtenu par recuit des échantillons hydratés (WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O et WO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O) à 350 °C. Le diffractogramme des rayons-X et son affinement de Rietveld sont illustrés dans **la figure 24**. Le profils DRX des deux échantillons ont été indexés avec la carte **JCPDS no 083-0950** confirmant la cristallisation de WO<sub>3</sub> dans un système monoclinique de groupe d'espace P 2<sub>1</sub>/n (14). Par conséquent, la phase WO<sub>3</sub> a été affinée à l'aide des informations cristallographiques obtenues à partir des données de diffraction des neutrons en poudre effectué par Woodward et al [167]. Le diffractogramme de WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O recuit a été choisi pour l'affinement de Rietveld en raison de sa qualité par rapport à celle de WO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O recuit. Les paramètres de maille obtenus à partir de l'affinement de Rietveld sont : a= 7,30 Å, b= 7,54 Å, c=7,69 Å et β=90,84° en accord avec les résultats obtenus à partir de diffraction sur monocristal [168]. Sa structure cristalline se compose d'une structure de type ReO<sub>3</sub> caractérisée par des blocs de construction octaédriques WO<sub>6</sub> déformés qui tiennent ensemble par une chaîne en zigzag de W<sub>1</sub>-O-W<sub>2</sub> avec un angle de 160,02° (**voir figure 25**). Les octaèdres sont liés entre eux en partageant leurs oxygènes dans le plan équatorial (a,c). Les atomes de tungstène dans chaque octaèdre ont été trouvés déplacés du centre de leur octaèdre, ce qui conduit à différentes longueurs de liaisons pour chaque tungstène. Le contrôle des distances des liaisons dans **le tableau 4** révèle trois types de liaisons différentes : **liaisons longues** (W<sub>1</sub>-O<sub>3</sub> : 2.014 Å, W<sub>1</sub>-O<sub>5</sub> : 1.97 Å et W<sub>2</sub>-O<sub>6</sub> : 1.963 Å), **liaisons intermédiaires** : (W<sub>1</sub>-O<sub>1</sub> : 1.902 Å, W<sub>1</sub>-O<sub>6</sub> : 1.917 Å, W<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> : 1.911 Å et W<sub>2</sub>-O<sub>5</sub> : 1.926 Å) et **liaisons courtes** : (W<sub>1</sub>-O<sub>2</sub> : 1.851 Å, W<sub>2</sub>-O<sub>1</sub> : 1.855 Å et W<sub>2</sub>-O<sub>4</sub> : 1.861 Å). En outre, la distorsion de l'octaèdre apparaît clairement sous les angles indiqués dans le **tableau 4**.



**Figure 24:** (a) Diffractogramme des rayons X sur poudre de  $WO_3 \cdot H_2O$  recuit à  $350^\circ C$ , (b) Comparaison de diffractogramme observé avec celui calculé issu de l'affinement de Rietveld  $\chi^2=3.773$ ,  $R_p=10.4$ ,  $R_{wp}=12.3$  and  $R_B=2.46$ .



**Figure 25:** Illustration schématique de la modification des structures cristallines lors de l'intercalation de l'eau.

**Tableau 3:** Positions atomiques affinées de  $WO_3$

	x/a	y/a	z/a	U	Site
<b>W<sub>1</sub></b>	0.25	1.03	0.29	0.05	4e
<b>W<sub>2</sub></b>	0.75	0.97	0.22	0.05	4e
<b>O<sub>1</sub></b>	0.003	1.04	0.21	0.05	4e
<b>O<sub>2</sub></b>	0.5	0.96	0.28	0.05	4e
<b>O<sub>3</sub></b>	0.28	1.26	0.28	0.05	4e
<b>O<sub>4</sub></b>	0.79	0.74	0.27	0.05	4e
<b>O<sub>5</sub></b>	0.72	0.96	-0.004	0.05	4e
<b>O<sub>6</sub></b>	0.21	0.98	0.51	0.05	4e

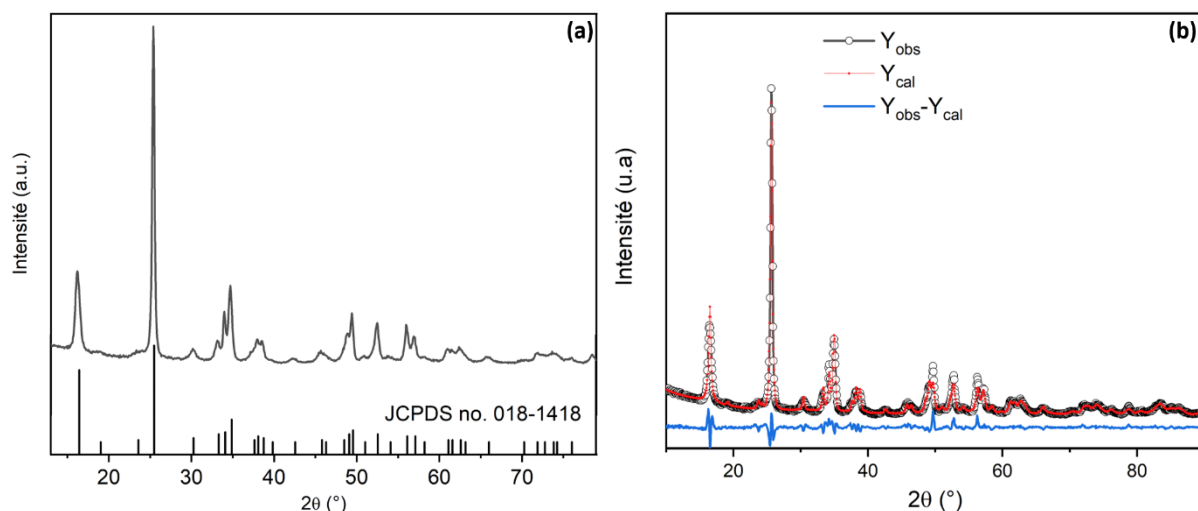
**Tableau 4:** Distances des liaisons et les angles dans la structure de  $WO_3$ .

Type de liaison	Distance (Å)	Type d'angle	Angle (°)
W <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1.902	O <sub>1</sub> -W <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	159.63
W <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	1.851	O <sub>1</sub> -W <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	96.75
W <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	2.014	O <sub>1</sub> -W <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	81.30
W <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	1.974	O <sub>1</sub> -W <sub>1</sub> -O <sub>6</sub>	97.50
W <sub>1</sub> -O <sub>6</sub>	1.917	W <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -W <sub>2</sub>	160.02
W <sub>2</sub> -O <sub>1</sub>	1.855	O <sub>2</sub> -W <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	93.89
W <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	1.911	O <sub>2</sub> -W <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	83.11
W <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	1.861	O <sub>2</sub> -W <sub>1</sub> -O <sub>6</sub>	96.85
W <sub>2</sub> -O <sub>5</sub>	1.926	O <sub>3</sub> -W <sub>1</sub> -O <sub>5</sub>	81.72
W <sub>2</sub> -O <sub>6</sub>	1.963	O <sub>5</sub> -W <sub>1</sub> -O <sub>6</sub>	174.81

### 3.4.2 Structure cristalline de $WO_3 \cdot H_2O$

Le diffractogramme des rayons X de  $WO_3 \cdot H_2O$  a été indexée avec la carte **JCPDS no 018-1418** indiquant la cristallisation de  $WO_3 \cdot H_2O$  dans un système orthorhombique de groupe d'espace Pmnb. Ainsi, la phase  $WO_3 \cdot H_2O$  a été affinée en utilisant les informations cristallographiques de diffraction des rayons X sur monocristal [169]. Par conséquent, lorsqu'une molécule d'eau est intercalée en oxyde de tungstène, la structure passe de la forme monoclinique à la forme orthorhombique, à travers l'augmentation de la longueur des axes « a » et « c » et la diminution de la longueur de l'axe « b ». L'atome de tungstène devient coordonné par 5 atomes d'oxygènes et une molécule d'eau, la molécule d'eau est localisée dans l'axe (010) avec une longueur de liaison W-O<sub>1</sub> de 2,15 Å par opposition à une courte liaison W-O<sub>2</sub> de 1,75 Å correspondant à la double liaison W=O. Par conséquent, la structure est transformée d'un réseau d'octaèdres tridimensionnels vers un réseau d'octaèdres bidimensionnelles connectées ensemble par liaison hydrogène H-O<sub>2</sub> dans lequel l'atome d'hydrogène agit comme électron accepteur de l'oxygène de l'octaèdre voisin. Résultant une plus grande symétrie par rapport à  $WO_3$ . La présence d'eau entre deux feuilles conduit à l'expansion de la structure manifestée par l'augmentation de la distance entre deux couches adjacentes de 3.803 Å dans  $WO_3$  à 5.968 Å dans  $WO_3 \cdot H_2O$  (**figure 25**) ce qui est en accord avec les prédictions DFT [18]. En outre, la transition au système orthorhombique conduit à un léger déplacement des atomes de tungstène au centre de l'octaèdre, mais le déplacement n'est pas complet, il conduit à deux types de liaisons équatoriales dans le plan (a,c), deux liaisons

courtes et deux longues liaisons avec des distances respectivement 1,82 Å et 2,01 Å. Plus de détails sur la longueur et les angles de liaisons sont donnés dans le **tableau 6**.



**Figure 26:** (a) Diffractogramme des rayons X sur poudre de  $WO_3 \cdot H_2O$ , (b) Comparaison de diffractogramme observé avec celui calculé issu de l'affinement de Rietveld  $\chi^2=6.466$ ,  $R_p=8.437.4$ ,  $R_{wp}=11.087$  and  $R_B=4.684$ .

**Tableau 5:** Positions atomiques obtenus de l'affinement de Rietveld de  $WO_3 \cdot H_2O$

	x/a	y/a	z/a	U	Site
<b>W</b>	0.25	0.73	0.50	0.01	4c
<b>O<sub>1</sub></b>	0.25	0.43	-0.018	0.024	4c
<b>O<sub>2</sub></b>	0.25	0.57	0.58	0.017	4c
<b>O<sub>3</sub></b>	-0.078	0.74	0.30	0.052	8d
<b>H<sub>1</sub></b>	0.25	0.47	0.107	0.033	4c
<b>H<sub>2</sub></b>	0.25	0.47	-0.148	0.033	4c

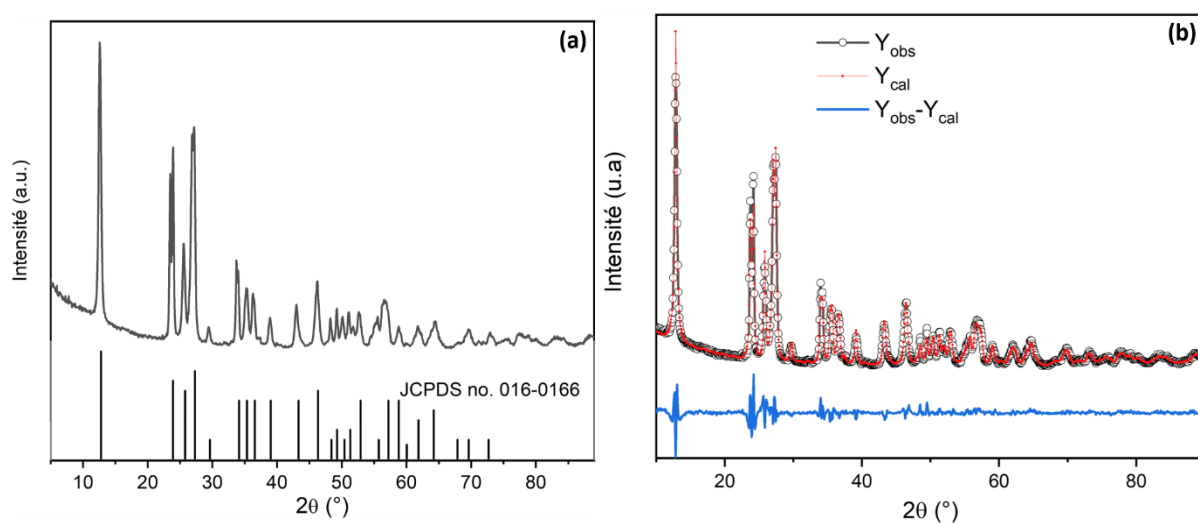
**Tableau 6:** Distance des liaisons et les angles dans la structure de  $WO_3 \cdot H_2O$

Type de liaison	Distance (Å)	Type d'angle	Angle (°)
<b>W-O<sub>1</sub> (water)</b>	2.150	<b>O<sub>1</sub>-W-O<sub>2</sub></b>	165.827
<b>W-O<sub>2</sub></b>	1.747	<b>O<sub>1</sub>-W-O<sub>3</sub></b>	88.386
<b>W-O<sub>3</sub></b>	2.009	<b>O<sub>2</sub>-W-O<sub>3</sub></b>	98.85
<b>W-O<sub>3</sub><sup>*</sup></b>	1.827	<b>H<sub>1</sub>-O<sub>1</sub>-H<sub>2</sub></b>	110.33
<b>W-O<sub>3</sub><sup>**</sup></b>	1.823		
<b>W-O<sub>3</sub><sup>***</sup></b>	2.001		

\* O<sub>3</sub> est obtenus par opération de symétrie : (x,y,z: -x, -y+1/2, z+1/2), \*\* (x,y,z: x+1/2,-y+1/2,z+1/2), \*\*\*: (x,y,z: -x+1/2,y,z).

### 3.4.3 Structure cristalline de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La **figure 27** montre le diffractogramme de diffraction des rayons X obtenue de la phase  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , qui est indexée avec la carte **JCPDS n° 016-0166**. La structure cristalline de  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  considérée iso-structurale à celle de  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [169,170] donc sa structure cristalline a été affinée à partir des données cristallographiques de la phase  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  rapportée par Von Bernt [171], par conséquent, les résultats de l'affinement montrent qu'une diminution de la symétrie est observée lorsque deux molécules d'eau sont intercalées dans la structure de  $\text{WO}_3$ .  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/n$  (14), avec le paramètre de maille :  $a=10,47 \text{ \AA}$ ,  $b=13,80 \text{ \AA}$ ,  $c=10,55 \text{ \AA}$ , et  $\beta=90,989^\circ$ . Par rapport à  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , la maille de  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  semble être plus grande que celle de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , la distance entre deux couches adjacentes atteint  $6.899 \text{ \AA}$  ce qui est une manifestation d'une autre introduction de molécule d'eau dans les cavités structurales entre les couches (**Figure 25**).



**Figure 27:** (a) Diffractogramme des rayons X sur poudre de  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (b) Comparaison de diffractogramme observé avec celui calculé issu de raffinement de Rietveld :  $\chi^2=6.097$ ,  $R_p=7.898.4$ ,  $R_{wp}=10.191$  and  $R_B=4.244$ .

En fait, et tenu en compte de la structure de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , la structure cristalline de  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  consiste en un réseau d'octaèdres de  $[\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})]$  connecté entre eux par atome d'oxygène. Comme dans l'oxyde monohydrate, la molécule d'eau est coordonnée à l'atome de tungstène avec une longueur de liaison de  $2,23 \text{ \AA}$  opposée à une liaison de  $1,75 \text{ \AA}$  le long de la direction (010). Cependant, cette caractéristique concerne la moitié des molécules d'eau de la

structure, l'autre moitié se trouve dans les cavités entre les couches de  $[\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})]$ , ces molécules d'eau inter-lamellaire ne sont pas liées chimiquement à l'atome de W par liaison de coordination, elles sont liées par liaison hydrogène via H-donneur avec l'oxygène terminal de l'octaèdre voisin (1.9 Å) et via H-accepteur avec une molécule d'eau coordonnée de la couche voisine (1.828 Å) et avec une deuxième eau inter-couche sur la face opposée (2.012 Å) [171] comme illustré dans la **figure 25**.

L'octaèdre  $[\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})]$  semble plus déformé que l'octaèdre de  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . L'atome de tungstène est déplacé du centre vers l'un des côtés de l'octaèdre ce qui engendre quatre liaisons équatoriales différentes listé dans le **tableau 8**. Plus de détails sur les positions atomiques sont donnés dans le **tableau 7**.

**Tableau 7:** Positions atomiques obtenus du raffinement de Rietveld de  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	x/a	y/a	z/a	U	Site
<b>W<sub>1</sub></b>	1.11	0.25	0.14	0.013	4e
<b>W<sub>2</sub></b>	1.39	0.26	0.36	0.012	4e
<b>W<sub>3</sub></b>	0.63	0.76	0.11	0.013	4e
<b>W<sub>4</sub></b>	0.36	0.74	-0.11	0.013	4e
<b>O<sub>1</sub></b>	0.99	0.27	0.00	0.015	4e
<b>O<sub>2</sub></b>	1.23	0.28	0.27	0.014	4e
<b>O<sub>3</sub></b>	0.77	0.75	0.01	0.015	4e
<b>O<sub>4</sub></b>	1.00	0.24	0.29	0.018	4e
<b>O<sub>5</sub></b>	1.5	0.24	0.25	0.019	4e
<b>O<sub>6</sub></b>	0.25	0.75	0.01	0.015	4e
<b>O<sub>7</sub></b>	0.8	0.73	0.21	0.015	4e
<b>O<sub>8</sub></b>	0.5	0.77	0.01	0.019	4e
<b>O<sub>9</sub></b>	1.09	0.37	0.15	0.021	4e
<b>O<sub>10</sub></b>	1.38	0.4	0.39	0.02	4e
<b>O<sub>11</sub></b>	0.67	0.63	0.06	0.023	4e
<b>O<sub>12</sub></b>	0.39	0.89	-0.14	0.024	4e
<b>O<sub>13</sub></b>	0.084	1.089	0.11	0.019	4e
<b>O<sub>14</sub></b>	1.085	0.59	0.15	0.020	4e
<b>O<sub>15</sub></b>	0.91	0.41	0.10	0.018	4e
<b>O<sub>16</sub></b>	1.59	0.41	0.10	0.017	4e
<b>O<sub>17</sub></b>	1.36	0.50	0.13	0.026	4e
<b>O<sub>18</sub></b>	0.14	1.01	-0.12	0.032	4e
<b>O<sub>19</sub></b>	1.14	0.50	0.38	0.024	4e
<b>O<sub>20</sub></b>	0.87	0.49	0.12	0.026	4e

*Tableau 8: Distance des liaisons et les angles dans la structure de  $WO_3 \cdot 2H_2O$ .*

Type de liaison	Distance (Å)	Type d'angle	Angle (°)
$W_1-O_1$	1.943	$W_1-W_1-O_2$	155.16
$W_1-O_2$	1.918	$O_1-W_1-O_4$	102.10
$W_1-O_4$	2.028	$O_1-W_1-O_9$	78.27
$W_1-O_9$	1.748	$O_1-W_1-O_9$	77.98
$W_1-O_{13}$ (water)	2.191	$O_4-W_1-O_4$	83.26
$W_2-O_2$	1.986	$W_1-O_2-W_2$	150.64
$W_2-O_5$	1.676	$W_1-O_4-W_3$	161.59
$W_2-O_6$	2.033	$O_2-W_2-O_5$	104
$W_2-O_{10}$	1.943	$O_2-W_2-O_6$	72.05
$W_2-O_{14}$ (water)	2.230	$O_2-W_2-O_{10}$	82.73
$W_3-O_3$	1.838	$O_5-W_2-O_6$	164.64
$W_3-O_4$	1.736	$O_5-W_2-O_{10}$	108.93
$W_3-O_7$	2.088	$W_2-O_6-W_4$	174.58
$W_3-O_8$	1.717	$O_3-W_3-O_4$	169.94
$W_3-O_{11}$	1.872	$O_3-W_3-O_7$	65.92
$W_3-O_{15}$ (water)	2.196	$O_3-W_3-O_8$	106.04
$W_4-O_6$	1.757	$O_3-W_3-O_{11}$	66.48
$W_4-O_8$	1.923	$O_4-W_3-O_7$	110.27
$W_4-O_{12}$	2.058	$O_4-W_3-O_{11}$	103.86
$W_4-O_{16}$ (water)	2.234	$O_7-W_3-O_8$	171.24
$H_6---O_{20}$	1.838	$O_7-W_3-O_{11}$	77.61
$H_2---O_{18}$	2.012	$O_8-W_3-O_{11}$	96.19
$H_{16}---O_{11}$	1.900	$W_3-O_8-W_4$	162.45
		$O_6-W_4-O_8$	91.21
		$O_6-W_4-O_{12}$	99.09
		$O_8-W_4-O_{12}$	79.65

**Tableau 9:** Résumé des données cristallographique obtenue de l'affinement de Rietveld.

	<b>WO<sub>3</sub></b>	<b>WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O</b>	<b>WO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O</b>
<b>Space group</b>	P 2 <sub>1</sub> /n (14)	Pmnb	P 2 <sub>1</sub> /n (14)
<b>a (Å)</b>	7.30	5.24	10.47
<b>b (Å)</b>	7.54	10.74	13.80
<b>c (Å)</b>	7.69	5.14	10.55
<b>α (°)</b>	90	90	90
<b>β (°)</b>	90.89	90	90.989
<b>γ (°)</b>	90	90	90
<b>χ<sup>2</sup></b>	2.203	6.466	6.097
<b>R<sub>p</sub></b>	10.4	8.437	7.898
<b>R<sub>wp</sub></b>	12.3	11.087	10.191
<b>R<sub>B</sub></b>	2.46	4.684	3.238
<b>D* (Å)</b>	3.803	5.968	7.691
<b>θ<sub>t</sub>** (°)</b>	160°	165.115°	150-174°
<b>Taille de particule (nm)***</b>	26.09	24.74	28.59

\* Distance entre deux couches adjacentes

\*\* Angle d'inclinaison W-O-W

\*\*\*: calculé de l'équation Debye-Scherrer.

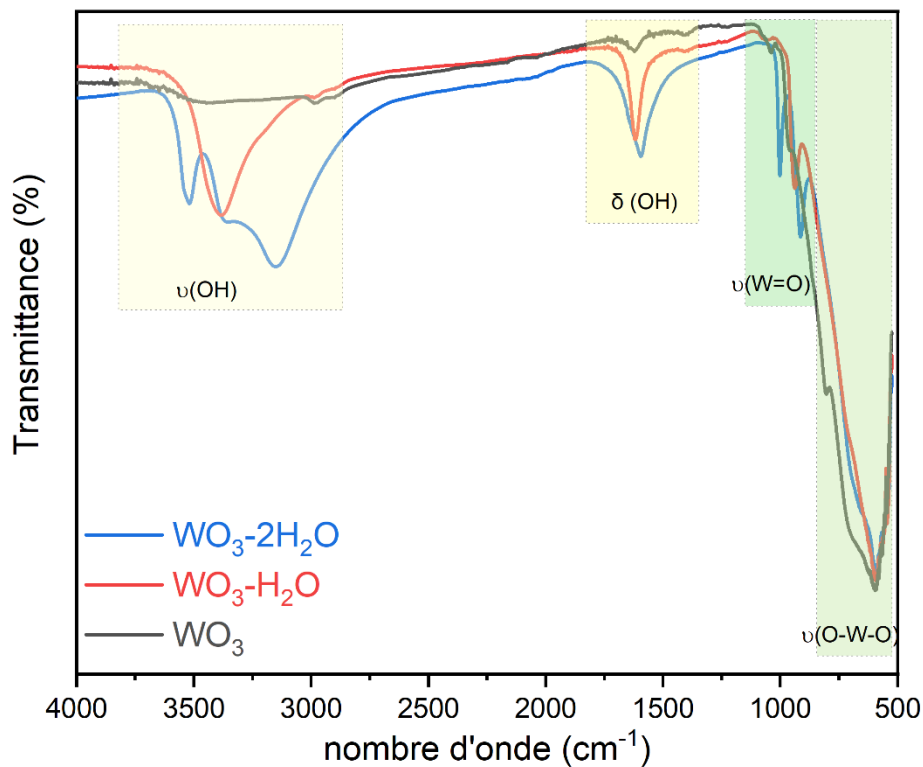
### 3.5 Caractérisation vibrationnelle de WO<sub>3</sub> xH<sub>2</sub>O (x=0,1,2)

#### 3.5.1 Spectroscopie Infrarouge a transformé de fourrier

La **figure 28** montre les spectres IR-TF des matériaux étudiés et le **tableau 10** liste les fréquences obtenues et leurs attributions. Le spectre IR-TF de WO<sub>3</sub> présente des bandes de transmission intenses à 594, 805 et 960 cm<sup>-1</sup> attribuées aux vibrations d'étirement W-O-W [172,173]. Cette vibration est apparue en une seule fréquence à 594 et 594 cm<sup>-1</sup> pour WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O et WO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O respectivement, ce qui pourrait être expliqué par la présence de différents oxygènes de pontage dans la structure de WO<sub>3</sub> et par son caractère tridimensionnel. De plus, deux bandes supplémentaires à 1619 et 3382 cm<sup>-1</sup> dans le spectre IR-TF de WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O correspondent respectivement aux vibrations de liaison et d'étirement de l'eau intercalée (eau de structure) [172]. Alors que le pic relativement faible à 938 cm<sup>-1</sup> devrait être attribué à

l'étirement de la liaison terminale W=O attribuée à la liaison courte W-O, comme était montré dans l'analyse structurale. Pour la vibration d'étirement de l'eau, dans le spectre de  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , trois bandes sont au moins observées à 3150, 3364 et 3519  $cm^{-1}$  contrairement au monohydrate qui ne montre qu'une seule vibration dans cette région, ce qui indique la présence de trois types de liaison hydrogène provenant de l'interaction de l'eau inter-couche avec l'eau coordonnée et avec un oxygène terminal de l'octaèdre voisin [172,174] en accord avec les données cristallographiques précédentes.

Une autre différence entre  $WO_3 \cdot H_2O$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$  est observée dans la région 1000-500  $cm^{-1}$ .  $WO_3 \cdot 2H_2O$  présente deux vibrations d'étirement W=O à 914 et 1002  $cm^{-1}$ , ce qui indique la présence de deux types d'oxygènes terminaux [173].



**Figure 28:** Spectres infrarouge a transformé de fourrier (IR-TF) des matériaux  $WO_3 \cdot xH_2O$  ( $x=0,1,2$ ).

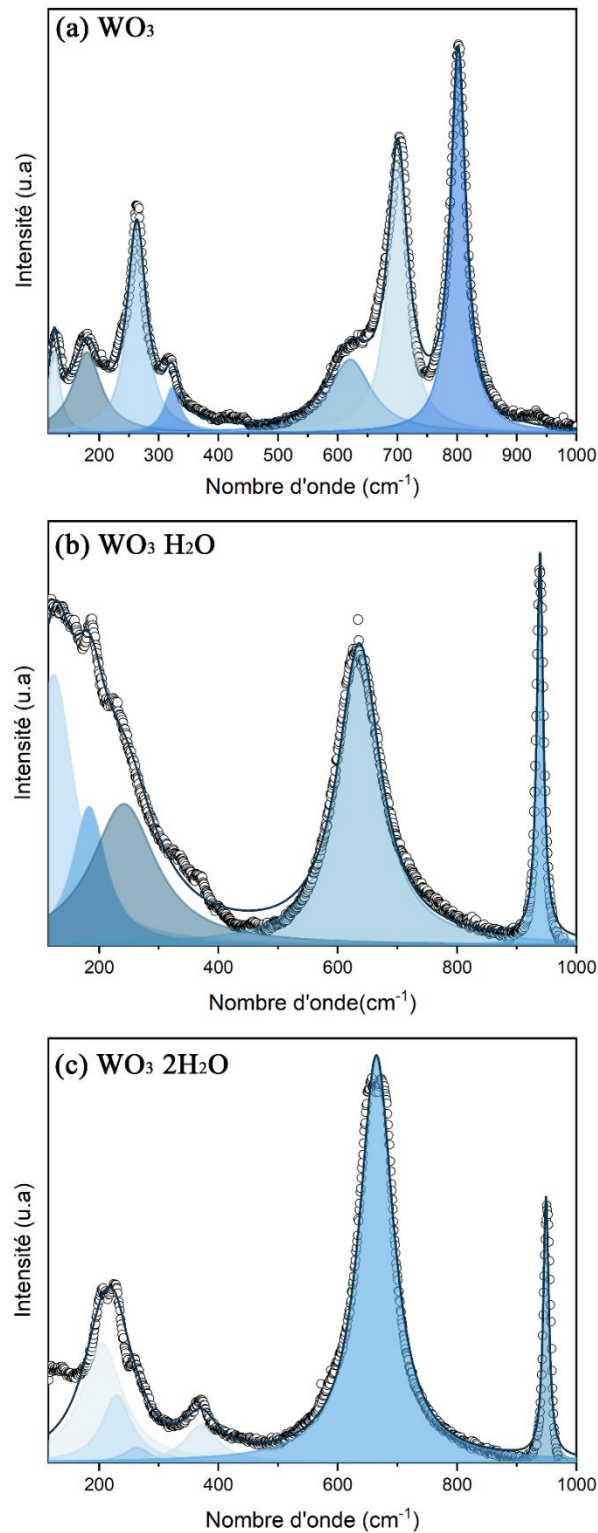
**Tableau 10:** Fréquences infrarouge et Raman caractéristiques des matériaux  $WO_3 \cdot xH_2O$ .

	$WO_3$		$WO_3 \cdot H_2O$		$WO_3 \cdot 2H_2O$	
	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman	FT-IR	Raman
<b>v (OH)</b>			3382		3591 3346 3150	
<b>δ (OH)</b>			1619		1594	
<b>v (W=O)</b>			938	937	1002 914	950
<b>v (O-W-O)</b>	960 805 594	802 702		634		673 656
<b>v (W-OH<sub>2</sub>)</b>		316		371		370
<b>δ (O-W-O)</b>		262		188		
<b>v (W-O-W)</b>						260 227 206
<b>Lattice modes</b>		180 120				

### 3.5.2 Spectroscopie Raman

Comme il a été conclu dans l'étude structurale,  $WO_3$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$  ont une structure monoclinique de type  $ReO_3$  avec le groupe d'espace ( $O_h^1$ ) qui donne lieu à 96 modes normaux, dont 48 sont actifs en Raman. Alors que,  $WO_3 \cdot H_2O$  ayant une structure orthorhombique ( $D_h^{16}$ ) seulement 36 modes normaux sont actifs en Raman. Cependant, les spectre Raman dans la région 100-1000  $cm^{-1}$  sont montrés dans la **figure 29**, seulement 6 modes et 3 modes sont observés dans cette région pour les structures monocliniques et orthorhombiques respectivement (**voir tableau 10**).

Les faibles bandes d'absorption en dessous de 200  $cm^{-1}$  correspondent au mode de réseau pour le  $WO_3$  et le  $WO_3 \cdot H_2O$  [172], contrairement au  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , aucun mode de ce type n'est observé dans cette région. De plus, les bandes d'absorption à 262 et 316  $cm^{-1}$  dans le spectre Raman du  $WO_3$  sont attribuées à la déformation O-W-O (cisaillement), les autres, intenses, à 702 et 802  $cm^{-1}$  sont attribuées à la vibration d'élongation W-O-W [172].



**Figure 29:** Spectres RAMAN des matériaux  $WO_3 \cdot xH_2O$  ( $x=0,1,2$ ).

Dans le spectre Raman de  $WO_3 \cdot H_2O$ , les fortes absorptions à 937,96 et 634,12  $cm^{-1}$  proviennent respectivement de la déformation W=O et de l'élongation W-O-W. La bande d'absorption à

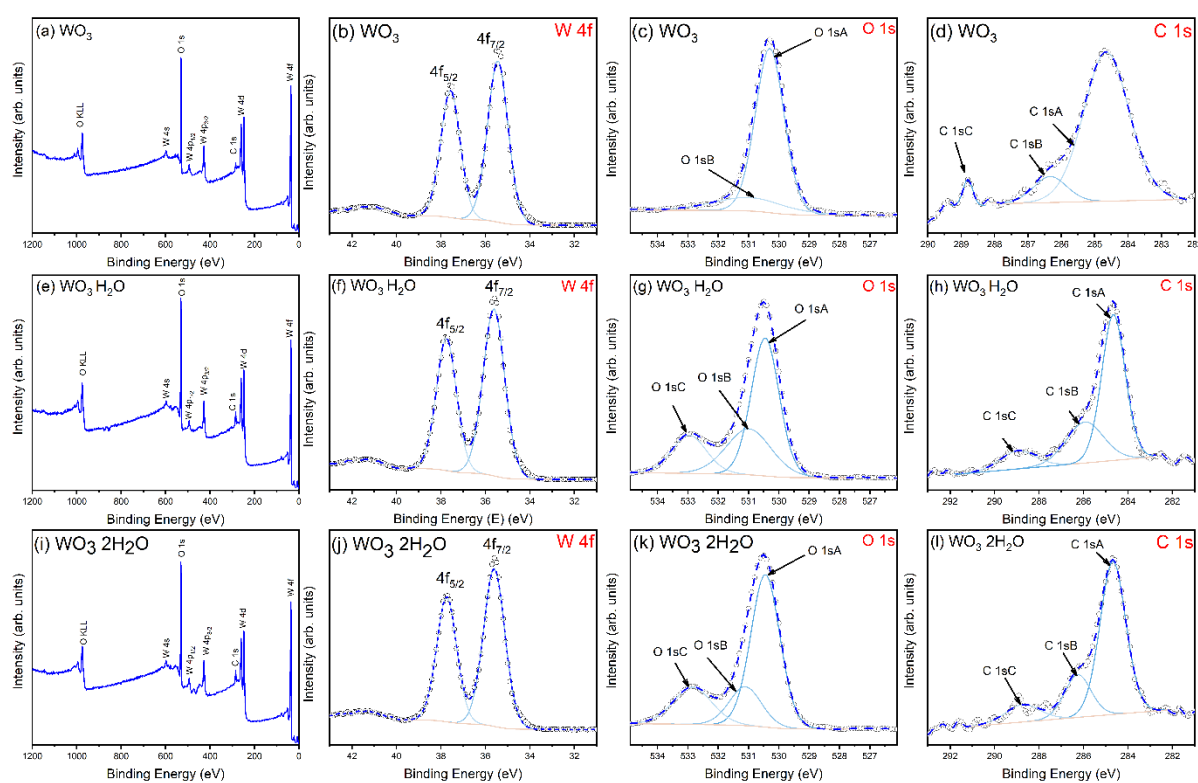
371,24  $\text{cm}^{-1}$  est due à la vibration d'élongation de W-OH<sub>2</sub>. Pour  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , les vibrations d'élongation de W=O et W-O-W sont décalées vers des fréquences relativement plus élevées (950, 673  $\text{cm}^{-1}$  respectivement) par rapport à celles de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . De plus, la bande d'absorption à 370  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'étirement de W-OH<sub>2</sub> comme pour  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . En outre, une nouvelle bande à 656  $\text{cm}^{-1}$  est également attribuée à l'étirement de O-W-O [172]. En plus, le spectre Raman de  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  montre trois nouvelles bandes d'absorption à 260, 227 et 206  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'étirement de W-O-W.

### 3.6 Spectroscopie photo-électronique X (XPS)

Les spectres XPS à balayage complet sont présentés dans la **figure 30 (a,e et i)**, les signaux de photo ionisation de W 4s, O 1s, W  $4p_{1/2}$ , W  $4p_{3/2}$ , C 1s, W 4d, W 4f et O 1s ainsi que le signal Auger de O KLL sont clairement affichés dans les spectres globale (**figure 30 (a,e et i)**), confirmant la présence de tous les éléments ciblés dans chaque échantillon. Des impuretés de faible quantité de carbone provenant de la manipulation des échantillons ont également été observées.

Les spectres à haute résolution des éléments chimiques identifiés de chaque échantillon ont été déconvolués et illustrés dans la **figure 30**. D'après les spectres XPS à haute résolution de W 4f, tous les échantillons présentent deux pics intenses, qui correspondent à W  $4f_{7/2}$ , et W  $4f_{5/2}$  situés à environ 35,6 et 37,8 eV, respectivement (**Figure 30 (b), (f) et (j)**). La position de ces doublets et la valeur de l'énergie de séparation spin-orbite d'environ 2,2 eV et le rapport des pics de 4:3 prouvent que les ions W ont une oxydation de +VI comme attendu pour le  $\text{WO}_3$  stœchiométrique [175,176]. De plus, pour le  $\text{WO}_3$ , les spectres XPS à haute résolution de O 1s sont déconvolués en deux pics à des énergies de liaison d'environ 530,3 et 531,0 eV. Le pic à 530,3 eV correspond aux ions  $\text{O}^{2-}$  liés à  $\text{W}^{6+}$  dans une liaison W-O-W tandis que le pic à 531,0 eV correspond aux liaisons C-O et C=O [176]. Lorsque l'eau est intercalée dans la structure de l'oxyde de tungstène (**figure 30 (g) et (k)**), les spectres XPS à haute résolution de O 1s peuvent être déconvolués en trois pics avec des énergies de liaison à environ 530,4, 531,1 et 533 eV respectivement, correspondant à l'ion oxygène associé à  $\text{W}^{6+}$  dans la liaison W-O-W, à l'oxygène déficient avec la matrice de  $\text{WO}_3$ , et au groupe OH de l'eau du réseau [175–177]. Les positions des pics W  $4f_{7/2}$  et W  $4f_{5/2}$  sont observées à 35,5 eV et 37,8 eV, respectivement. Nous avons remarqué une augmentation des valeurs des énergies de liaison de W 4f et O 1s d'environ 0,2 eV après l'introduction des molécules d'eau dans la structure, cette augmentation

des énergies de liaison est due à l'effet de blindage des électrons. L'énergie de liaison des électrons dans les orbitales internes augmente en raison de la diminution du nombre d'électrons dans l'orbitale externe. La réduction du nombre d'électrons dans l'orbitale externe du tungstène et de l'oxygène est due à la modification de l'hybridation orbitale, qui est causée par l'introduction de l'hydrogène dans la structure [20]. Les spectres C 1s de tous les matériaux étudiés peuvent être déconvolués en trois pics, comme le montrent les **figures 30 (d), (h) et (l)**. Le pic situé à 284,6 est attribué à la liaison C-C tandis que le pic situé à 286,2 eV est associé à la liaison C-O, et le pic à 288,6 eV est attribué aux groupes fonctionnels C=O et O=C-H [176,178].

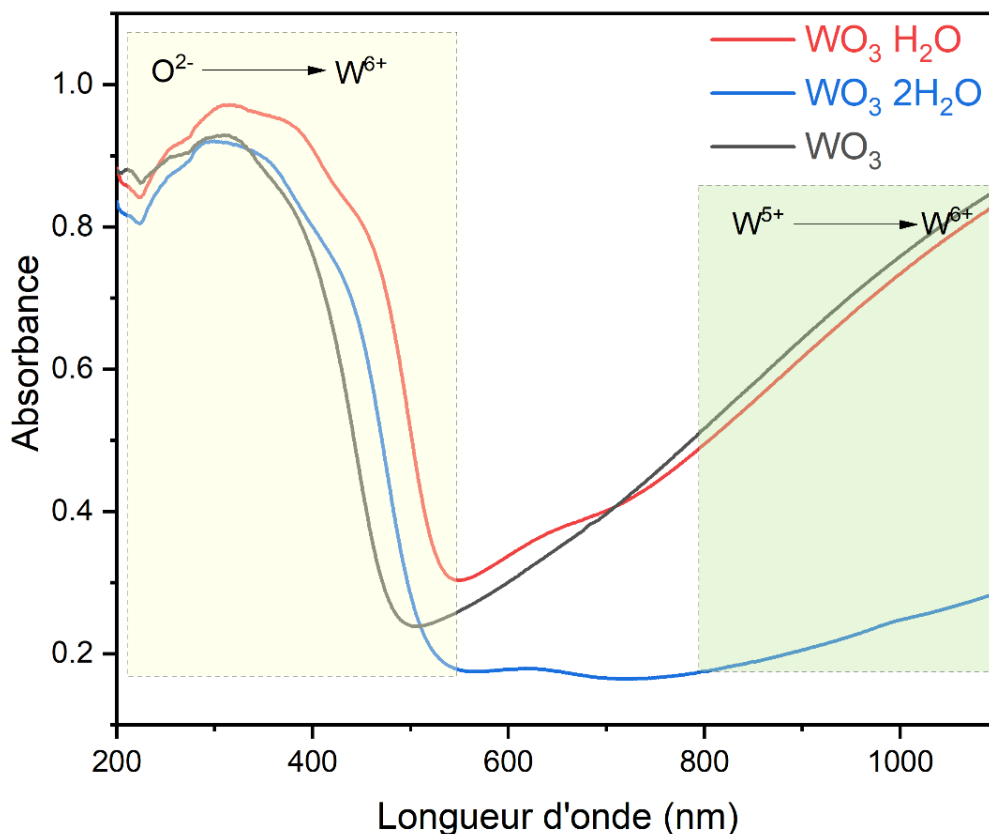


**Figure 30:** (a), (e) et (i) : Spectres XPS de balayage complet de  $WO_3 \cdot xH_2O$  ( $x=0,1,2$ ). (b), (f) et (j) : spectres XPS à haute résolution de W 4f. (c), (g) et (k), spectres XPS à haute résolution de O 1s. (d), (h) et (l), spectres XPS à haute résolution de C 1s.

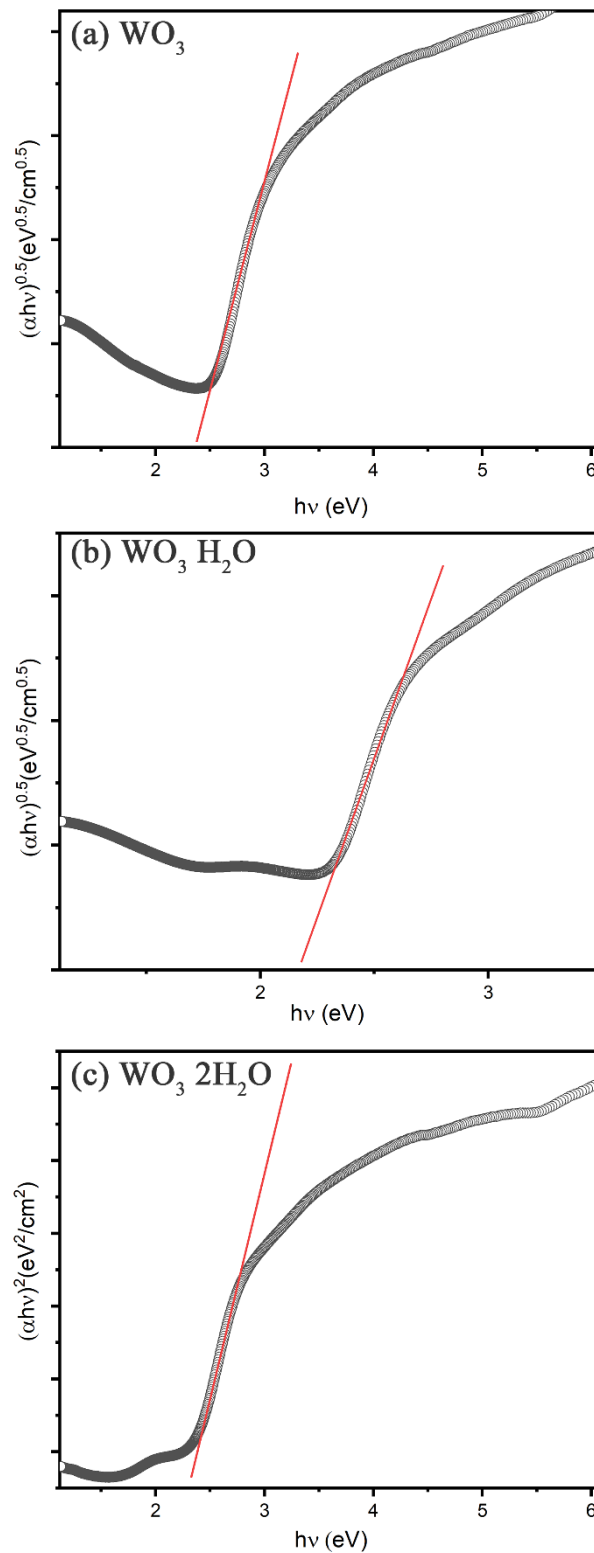
### 3.7 Propriétés optiques de électroniques de $WO_3 \cdot xH_2O$ ( $x=0,1,2$ )

D'un point de vue qualitatif, l'intercalation de l'eau dans la matrice de  $WO_3$  donne lieu à des changements de couleur frappants, du vert jaune pour le  $WO_3$  au jaune médaillon pour le  $WO_3 \cdot H_2O$  et au jaune citron pour le  $WO_3 \cdot 2H_2O$  (voir **Figure 22**). Les spectres d'absorption UV-visible-proche infrarouge de  $WO_3$ ,  $WO_3 \cdot H_2O$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$  sont illustrés dans la **figure**

**31**, le spectre de  $WO_3$  révèle une large bande d'absorption dans la région de 200-500 nm avec une absorption maximale à 315 nm tandis que, cette bande s'élargit dans la région visible jusqu'à 525 et 544 nm avec une absorption maximale à 296 et 310 nm pour,  $WO_3 \cdot H_2O$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$  respectivement. Les transitions observées dans tous les échantillons proviennent de la dégénérescence des orbitales  $W d^0$  par le champ cristallin octaédrique causé par l'oxygène en tant que ligand. En outre, tous les échantillons présentent une autre bande d'absorption importante dans la région du proche infrarouge au-dessus de 800 nm, cette bande pourrait être attribuée à l'absorption de Polaron due aux transitions entre  $W^{5+}$  et  $W^{6+}$  ou/et à une transition optique de lacune l'oxygène vers la bande de conduction formée par les états d ou sp vides de  $d^0$  [179].  $WO_3$  et  $WO_3 \cdot H_2O$  ont une absorption plus élevée dans cette région par rapport à  $WO_3 \cdot 2H_2O$  peut-être à cause de la présence de plus de cations  $W^{5+}$ . Nous ne savons toujours pas si la présence de lacune d'oxygène est une caractéristique spécifique de  $WO_3$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$  ou si elle est liée à notre méthode de synthèse.



**Figure 31:** Spectres UV-Visible-proche infrarouge des oxides étudiés  $WO_3 \cdot xH_2O$  ( $x=0,1,2$ )



*Figure 32: Détermination de l'énergie de gap par la méthode de Tauc. La partie linéaire de la courbe est interpolée avec l'axe des x.*

Afin d'estimer l'énergie de la bande interdite  $E_g$  des oxydes étudiés, et de comprendre l'effet de l'intercalation de l'eau, la méthode du Tauc a été utilisée [180] comme illustré par l'équation (eq.41), où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $\nu$  est la fréquence,  $A$  est une constante et  $n$  une valeur entière dépendante de la nature de la transition électronique, pour une transition directe  $n=1/2$ , si la transition indirecte  $n=2$ . Nous avons calculé les énergies de la bande interdite en supposant une transition directe pour  $WO_3$  [19] et  $WO_3 \cdot H_2O$  et une transition indirecte pour  $WO_3 \cdot 2H_2O$  comme indiqué dans une étude DFT [18,181]. En conséquence, les valeurs de la bande interdite ont été trouvées comme étant : 2,40, 2,16 et 2,31 eV pour  $WO_3$ ,  $WO_3 \cdot H_2O$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$  respectivement. Ces observations peuvent être expliquées en considérant les changements structuraux induits par l'intercalation d'eau. En effet, l'angle d'inclinaison W-O-W entre deux octaèdres adjacents augmente de  $160^\circ$  pour  $WO_3$  à  $165,115$  pour  $WO_3 \cdot H_2O$ , tandis que  $WO_3 \cdot 2H_2O$  présente des différents angle d'inclinaison variant de  $150^\circ$  à  $175^\circ$ , montrant une corrélation claire entre l'angle d'inclinaison et la bande interdite, comme cela a été rapporté précédemment pour  $xN_2-WO_3$  ( $x=0,039$ ) montrant un angle d'inclinaison variant entre  $170-175^\circ$  et une bande interdite de 1,9 eV [19]. Ces résultats suggèrent une forte dépendance de la distorsion des octaèdres avec la structure électronique. Par conséquent, pour évaluer comment les valeurs de bande interdite sont produites, nous avons calculé les énergies de la bande de conduction et de la bande de valence à partir de la relation entre les énergies des bandes et l'électronégativité, comme exprimé par les équations [46] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{n}{2}} \quad (\text{eq.41})$$

$$E_c = -\chi + 0.5E_g \quad (\text{eq.42})$$

$$E_v = -\chi - 0.5E_g \quad (\text{eq.43})$$

Où,  $E_c$  et  $E_v$  sont respectivement les énergies de la bande de conduction et de la bande de valence, et  $\chi$  est l'électronégativité globale du matériau, elle est considérée comme la moyenne géométrique des électronégativités des atomes formant les matériaux [46,182]. Les valeurs obtenues à partir des équations précédentes sont exprimées dans l'échelle du vide absolu (EVA), pour obtenir les positions énergétiques des bandes dans l'échelle normale à hydrogène (ENH) (eq.44) est utilisé [46]:

$$E_{(NHE)} = -E_{(AVS)} - 4.50 \quad (\text{eq.44})$$

**Tableau 11:** Band interdite, électronégativité absolue, band de conduction et band de valence.

	$E_g(\text{eV})$	$\chi(\text{eV})$	$E_c(\text{eV})/\text{EVA}$	$E_v(\text{eV})/\text{EVA}$	$E_c(\text{V})/\text{ENH}$	$E_v(\text{V})/\text{ENH}$
$\text{WO}_3$	2.40	6.59	-5.39	-7.79	0.89	3.29
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2.16	6.89	-5.81	-7.97	1.31	3.47
$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.31	7.01	-5.86	-8.17	1.36	3.67

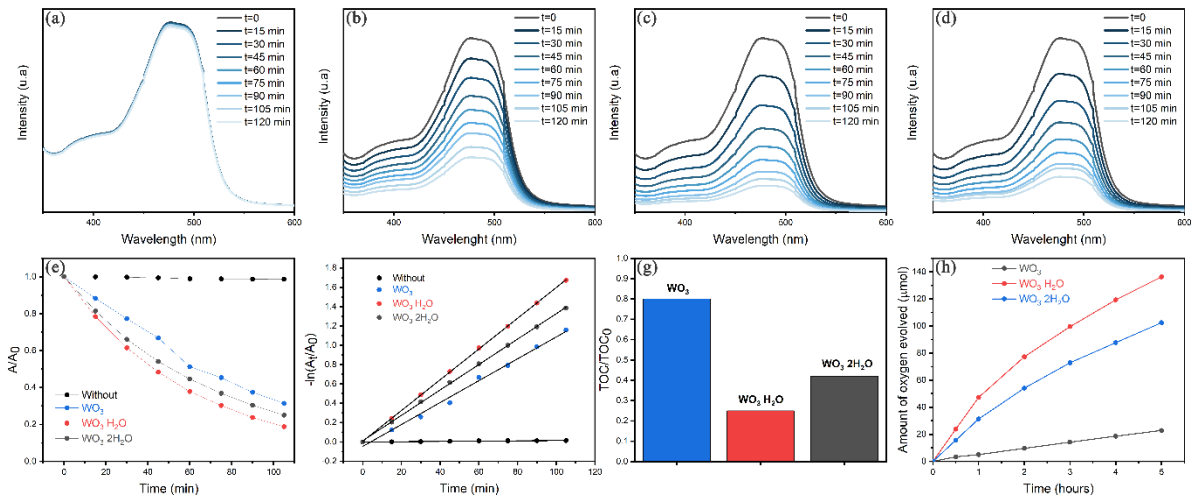
Les résultats sont listés dans le **tableau 11**, et ils indiquent que les énergies de la bande de conduction et de la bande de valence de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sont décalés vers des valeurs plus positives, de 0,42 et 0,47 V/ENH respectivement, pour les bandes de conduction, et de 0,18 et 0,38 V/ENH respectivement pour les bandes de valence. Les valeurs de décalage indiquent que les énergies de la bande de conduction et de la bande de valence ne présentent pas la même variation lors de l'intercalation de l'eau en raison des différentes orbitales contributives dans le BC et le BV. En effet, pour  $\text{WO}_3$ , la BV est totalement dérivée des orbitales atomiques O 2p non liantes, contrairement à la BC qui est dérivée des orbitales hybrides W 5d et O 2p [17,18,106,183]. Huang et al ont rapporté que l'oxyde de tungstène hydraté présente les mêmes compositions de BV et BC que le  $\text{WO}_3$  [18], contrairement à S. Shi et al, rapportant qu'il y a une contribution partielle des orbitales H 1s dans la bande de conduction [20]. Cependant, en supposant la similarité de la composition de la bande de conduction pour les trois oxydes de tungstène, cela nous amène à penser que l'augmentation de l'angle d'inclinaison conduit à un chevauchement accru entre les orbitales W 5d et O 2p entraînant une plus grande dispersion de la bande de conduction reflétée par le décalage positif. Mais nous n'avons toujours pas été en mesure d'interpréter le déplacement de la BV en présence des calculs DFT disponibles, mais il est important de noter que le déplacement de la bande de valence  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2\text{-WO}_3$  a été rapporté expérimentalement sans suggérer d'interprétations physiques cohérentes [19,20]. De plus, il a été rapporté que les diminutions de la bande interdite sont liées à l'augmentation de la distance entre deux couches adjacentes [18], ce qui n'est pas le cas, puisque  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  présente la plus grande distance alors que sa bande interdite prend une valeur intermédiaire. Par conséquent, la distance entre deux couches adjacentes n'est pas la cause directe de la réduction de la bande interdite.

### 3.8 Performances photocatalytiques

#### 3.8.1 Dégradation photocatalytique de polluant organique et génération d'oxygène

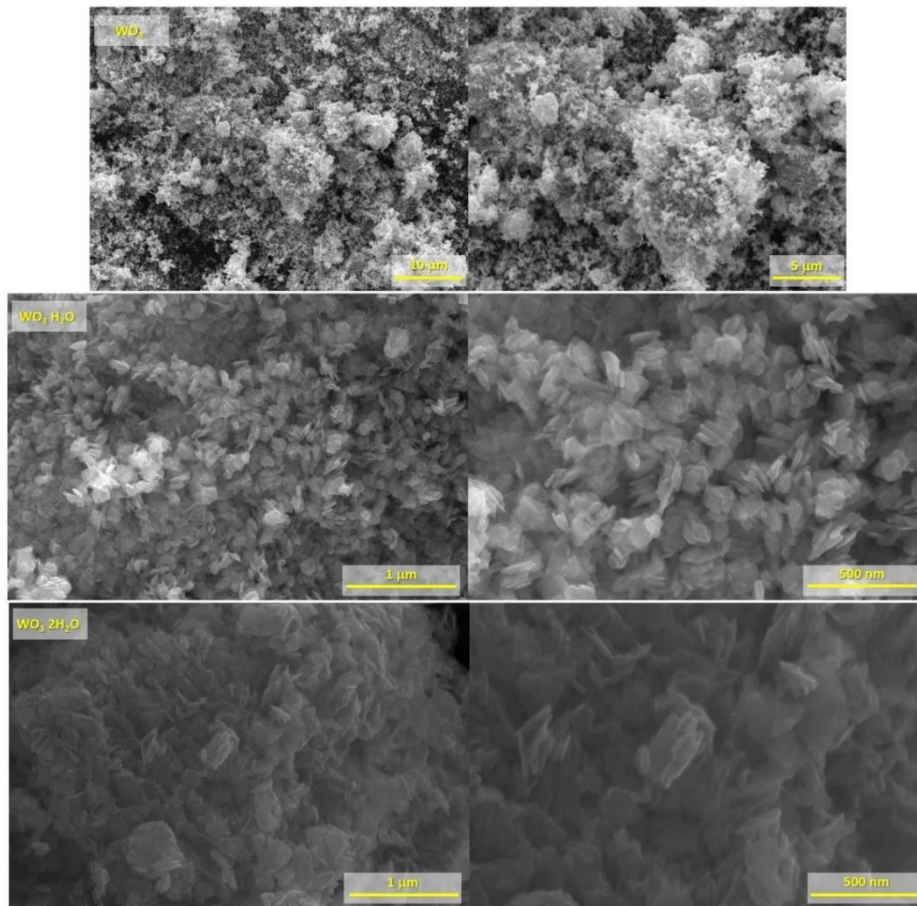
Pour avoir un aperçu de la performance photo catalytique, les activités photo catalytiques ont été examinées par le test de dégradation photo catalytique du colorant azoïque Orange G. L'Orange G présente un pic d'absorption maximum de 476 nm. La **figure 33** montre l'évolution temporelle des spectres d'absorption de l'orange G sans la présence de l'un des photo catalyseurs (**Figure 33a**) et avec la présence des oxydes étudiés (**Figures (b), (c) et (d)**). Par conséquent, la **figure 33e** résume les courbes d'activité en fonction du temps pour une durée total d'irradiation UV-visible de 120 minutes. Ainsi, avec l'augmentation du temps, tous les échantillons montrent que l'intensité du pic d'absorption de l'orange G à 476 nm diminue progressivement, ce qui indique que l'orange G est progressivement dégradé sous l'effet des photo catalyseurs. Les oxydes de tungstène intercalés avec de l'eau présentent une activité photo catalytique plus élevée par rapport au  $WO_3$ , le  $WO_3 \cdot H_2O$  a l'activité la plus élevée. Les constantes de vitesse de réaction apparentes ( $k_a$ ) ont été trouvées à 0,011, 0,015, 0,013  $\text{min}^{-1}$  pour  $WO_3$ ,  $WO_3 \cdot H_2O$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$  respectivement, en supposant une cinétique de pseudo premier ordre (**eq.45**) comme illustré dans la **figure 33f**. D'après la constante de vitesse apparente, il apparaît que l'oxydation photo catalytique sur  $WO_3 \cdot H_2O$  est 1.36 et 1.15 fois plus élevée que celle sur  $WO_3$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$  respectivement. Pour  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , près de 74,86% de l'orange G peut être dégradé après avoir été irradié pendant 120 minutes contre 81,03% pour  $WO_3 \cdot H_2O$  et 68,56% pour  $WO_3$ . Il est important de noter que l'efficacité photo catalytique obtenue ne représente pas l'efficacité réelle puisque cette dernière est basée sur la dégradation du colorant. La dégradation du composé organique donne naissance à d'autres coproduits organiques ; par conséquent, la mesure du carbone organique total (COT) a été testée afin de mesurer l'efficacité photocatalytique réelle reflétée par le taux de minéralisation qui est le  $(COT/COT_0)$ . Après 120 minutes d'irradiation, le COT diminue à 80%, 25% et 42% pour  $WO_3$ ,  $WO_3 \cdot H_2O$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$  respectivement (**figure 33g**) donnant une autre preuve de la haute efficacité de l'oxyde de tungstène intercalé et du rôle de l'eau de structure dans l'amélioration de la performance photo catalytique de l'oxyde de tungstène.

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_{app} t \quad (\text{eq.45})$$



**Figure 33:** Spectre UV-Visible de l'orange G dans différents traitements pendant 120 minutes : (a) photolyse, (b)  $WO_3$ , (c)  $WO_3 \cdot H_2O$ , (d)  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , (e) taux de dégradation en fonction du temps, (f) tracés cinétiques de photolyse et de photocatalyse, (g) taux de minéralisation de de chaque traitement photocatalytique, (h) quantité molaire d'oxygène produit en fonction du temps en présence de  $WO_3$ ,  $WO_3 \cdot H_2O$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$ .

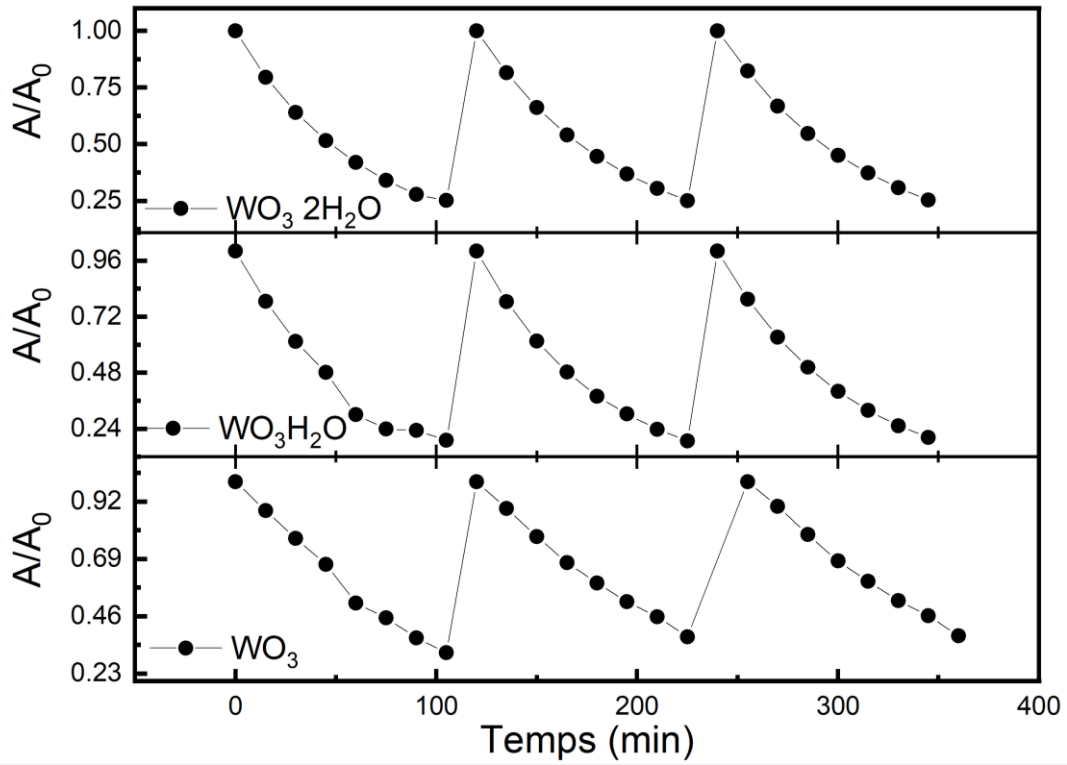
De plus, les oxydes étudiés ont été testés comme photocatalyseur pour la réaction de génération de l'oxygène en présence d'un accepteur d'électrons ( $Ag^+$ ), le résultat illustré dans la **figure 33h** montre que les oxydes hydratés présentent une plus grande quantité d'oxygène produit que l'échantillon non hydraté, comme pour la dégradation de l'orange G,  $WO_3 \cdot H_2O$  présente la plus grande activité photo catalytique. L'activité photo catalytique supérieure de l'échantillon hydraté provient principalement de la distorsion des octaèdres, il semble que plus l'angle d'inclinaison est grand, plus l'activité photo catalytique est élevée. De plus, la présence d'eau entre les couches le long de l'axe 010, permet une meilleure mobilité des trous et des électrons et empêche la recombinaison [18], ce qui est un autre fait en faveur de l'activité photo catalytique plus élevée. Pour prouver notre explication, la surface des matériaux étudiés a été observée par le MEB, tous les échantillons montrent relativement la même taille de particule et la nature de la surface constituée d'agrégats non rigides de particules en forme de plaques **Figure 34**.



**Figure 34:** Images MEB des oxydes de tungstène étudiés.

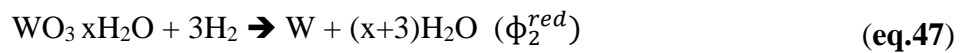
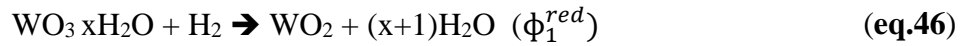
### 3.8.2 La stabilité photochimique et la réutilisabilité

La stabilité et la réutilisabilité de l'oxyde de tungstène et de ses hydrates ont été évaluées en réalisant trois expériences successives de la dégradation photo catalytique de l'orange G. Les résultats illustrés dans la **figure 35** montrent la bonne stabilité photochimique pendant les trois cycles, car le taux de dégradation de l'orange G reste relativement stable après le traitement photo catalytique pour tous les oxydes obtenus. Nous nous intéressons maintenant à la stabilité photochimique du  $WO_3$  et de ses hydrates contre la corrosion photoinduite. Sous illumination, les trous photo générés dans la bande de valence peuvent oxyder l'eau ou le semi-conducteur lui-même selon l'alignement du potentiel d'oxydation thermodynamique ( $\phi^{ox}$ ) par rapport au potentiel d'oxydation de l'eau  $\phi(O_2/H_2O)$ . De même, les électrons photo générés dans la bande de conduction pourraient réduire l'eau ou le semi-conducteur lui-même en fonction de l'alignement du potentiel de réduction thermodynamique ( $\phi^{red}$ ) par rapport au potentiel de réduction de l'eau  $\phi(H^+/H_2)$  [50].



**Figure 35:** Cycle de photodégradation de l'Orange G en présence de  $WO_3 \cdot xH_2O$  ( $x=0,1,2$ ).

Dans notre cas, le cation tungstène est dans son degré d'oxydation le plus élevé W(VI), donc il ne pourrait pas être oxydé, au contraire, il pourrait être réduit en W(IV) ou W(0) selon les réactions suivantes :



**Eq.46** et **Eq.47** définissent respectivement le  $\phi_1^{red}$  et le  $\phi_2^{red}$  de  $WO_3 \cdot xH_2O$ . Le calcul du potentiel de réduction thermodynamique est donné par l'(eq.10) [49], alors que, n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, F est la constante de Faraday,  $\Delta G_f^\circ$  est l'énergie libre de Gibbs. Les énergies libres de Gibbs de tous les produits et réactifs sont tirées du manuel du CRC et du manuel de Lang [48,49].

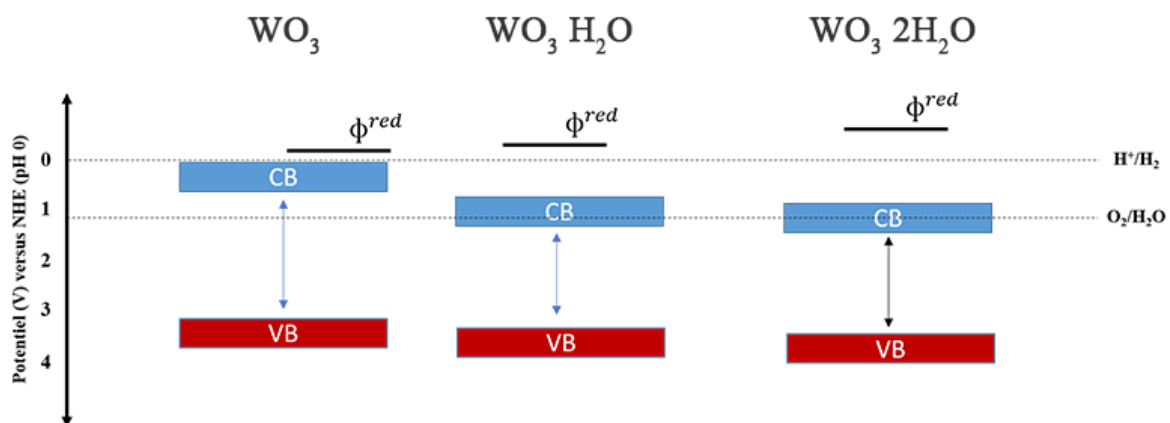
$$\phi^{red} = \frac{-\Delta G_f^\circ}{nF} = -\frac{[\Delta G_f^\circ(\text{product}) - \Delta G_f^\circ(\text{reactant})]}{nF} \quad (\text{eq.48})$$

De plus, le  $\phi_1^{red}$  et le  $\phi_2^{red}$  de  $WO_3 \cdot xH_2O$  dépendent de la valeur du pH selon la loi de Nernst, par laquelle le  $\phi_1^{red}$  et le  $\phi_2^{red}$  varient par -0,059 lorsque le pH augmente par 1, de même que le  $\phi(H^+/H_2)$  et le  $\phi(O_2/H_2O)$  qui dépendent également du pH. D'autre part, pour les oxydes

semi-conducteurs, il est bien connu que les énergies des bande de valence et de conduction expérimentaux dépendent de la valeur du pH selon l'équation (eq.49) [46] :

$$E_C(pH) = -\chi + 0.5E_g + 0.059(pH_{ZPC} - pH) \quad (\text{eq.49})$$

Où  $pH_{ZPC}$  est le pH au point zéro de la charge par rapport à la valeur à laquelle il y a une charge nette adsorbée à la surface du semi-conducteur, pour nos oxydes les valeurs de  $pH_{ZPC}$  ont été trouvées à 0,29, 0,79 et 0,59 pour  $WO_3$ ,  $WO_3 \cdot H_2O$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$  respectivement. La **figure 36** illustre les positions des énergies des bandes de conduction et de valence à pH égal à zéro. La **figure 37** illustre les diagrammes  $\phi_1^{red}$ ,  $\phi_2^{red}$ ,  $E_C$  et  $E_V$  en fonction du pH. Les diagrammes obtenus, sont similaires au diagramme de Pourbaix [34] ; ils décrivent la stabilité chimique des oxydes sous illumination en fonction du pH  $0 < pH < 14$ . En conséquence, si le BV et le  $\phi^{ox}$  de l'oxyde sont tous les deux inférieurs à  $\phi(O_2/H_2O)$ , l'oxyde est un photo catalyseur stable et il résiste à l'oxydation, il peut être utilisé comme photoanode pour la réaction d'évolution de l'oxygène. D'autre part, si le BC et le  $\phi^{red}$  sont tous deux supérieurs à  $\phi(H^+/H_2)$ , l'oxyde est un photo catalyseur stable et il résiste à la réduction, il peut être utilisé comme photocathode pour la réaction d'évolution de l'hydrogène [50].



**Figure 36:** Potentiel de réduction calculé par rapport au ENH pour les oxydes étudiés en solution à  $pH=0$ , à la température ambiante et à la pression de 1 bar. Les positions de la bande de conductance et de la bande de valence sont également tracées.

En ce qui concerne l'oxydation, le tungstène est dans son état de valence le plus élevé. Par conséquent, le  $WO_3$  et ses hydrates ne peuvent pas être oxydés et sont stables contre l'oxydation des trous induite par la lumière. De plus, pour tous les oxydes de tungstène étudiés,  $\phi(O_2/H_2O)$  est inférieur à la BV, ce qui en fait des photo catalyseur ou/et des photoanode appropriés pour la réaction d'évolution de l'oxygène.

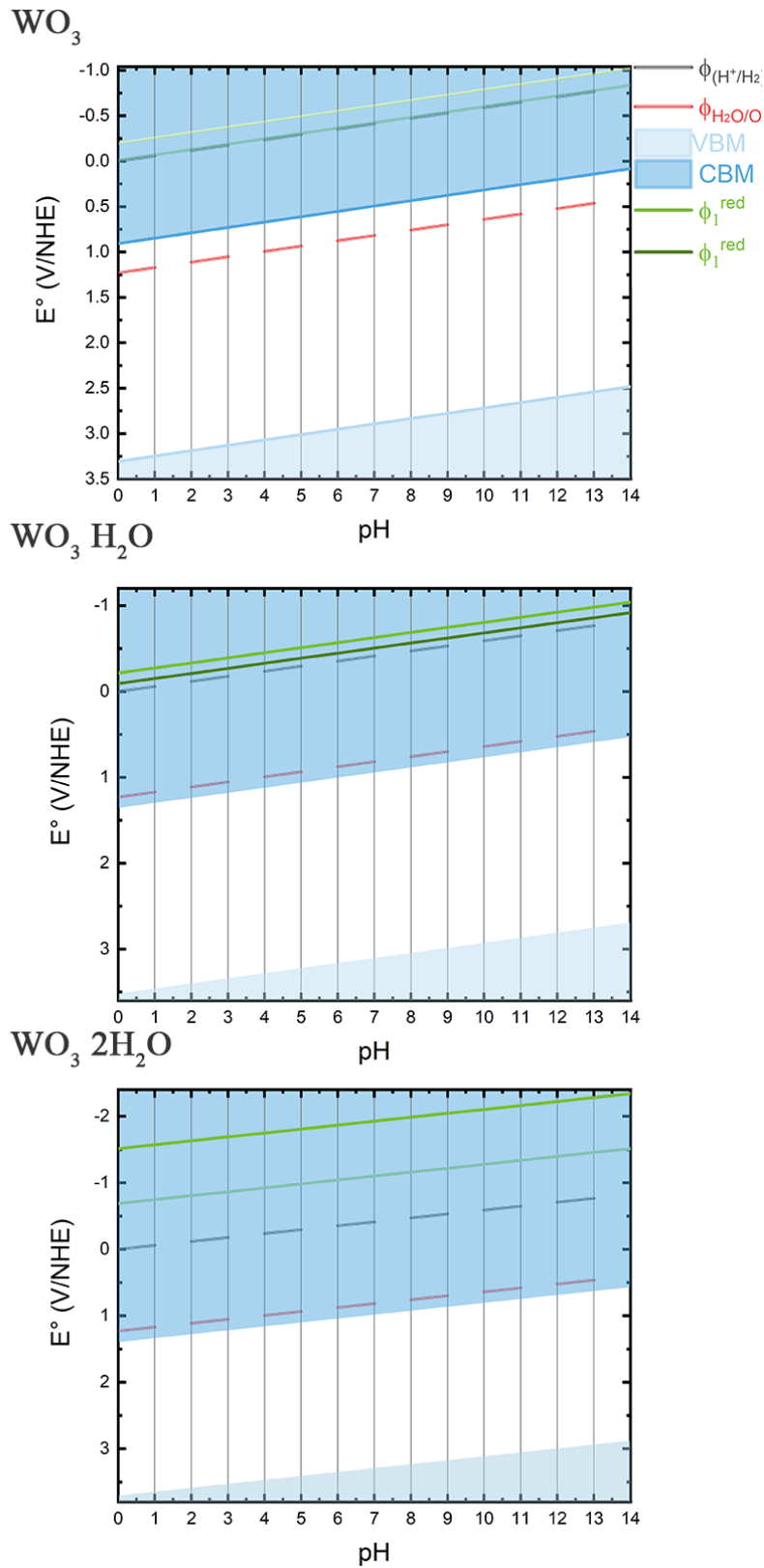


Figure 37: Diagrammes de stabilité photochimiques.

Pour le potentiel de réduction, tous les oxydes étudiés ont un  $\phi_1^{red}$  et un  $\phi_2^{red}$  supérieur à  $\phi(H^+/H_2)$  et à BC à toutes les valeurs de pH, ce qui indique leur stabilité et leur résistance à la réduction des électrons sous illumination. Sauf pour  $WO_3$  qui a un  $\phi_1^{red}$  inférieur à  $\phi(H^+/H_2)$ . La différence entre  $WO_3$  et ses hydrates en termes de  $\phi_1^{red}$  est attribuée à l'énergie de liaison W-O qui est plus faible que la liaison H-O dans  $H_2O$ , ainsi la réaction de réduction ci-dessus (eq.46) est thermodynamiquement favorable. Alors que dans les hydrates d'oxydes de tungstène, il semble que l'énergie de liaison W-OH<sub>2</sub> soit plus forte ou équivalente à la liaison H-O. Cependant, malgré la valeur inférieure de  $\phi_1^{red}$ ,  $WO_3$  est stable sous illumination ; il peut résister à la réduction des électrons photo-induits, car son BC est supérieur à  $\phi_1^{red}$  et par conséquent, les électrons photo-induits ne peuvent pas non plus réduire l'oxyde semi-conducteur et ni de l'eau [50].

### 3.9 Conclusion du chapitre :

Le présent chapitre a été consacré à l'étude de l'effet de l'intercalation de molécule  $H_2O$  dans la structure de l'oxyde de tungstène sur la performance photo catalytique. Il est divisé en trois grandes parties, une première partie s'intéressant au mécanisme de synthèse des composés d'intercalation de formule chimique  $WO_3 \cdot xH_2O$  (avec  $x=0,1,2$ ). Une seconde partie a été dédiée à la caractérisation structurale des matériaux obtenus afin d'éclaircir le changement structural établi après intercalation, alors que la troisième partie a été consacrée à l'étude des propriétés optique et électronique de ces matériaux et l'investigation de l'effet de l'eau introduit dans la structure sur ces propriétés. Finalement la performance photocatalytique des matériaux obtenus a fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

Les composés d'intercalation ont été synthétisés avec succès par la méthode de chimie douce. Les résultats de la DRX et ATG-DSC ont révélés que des changements structuraux importants ont eu lieu lors de l'introduction de  $H_2O$  dans la structure de  $WO_3$  en accord avec les caractérisations réalisées par la spectroscopie IR-TF, Raman et XPS. Une absorption accrue du spectre solaire a été observée pour  $WO_3 \cdot H_2O$  et  $WO_3 \cdot 2H_2O$  par rapport au  $WO_3$  anhydre, ainsi qu'une haute performance photocatalytique pour la dégradation de polluant organique (orange G) dans l'eau et également pour la génération de l'oxygène.

Une corrélation entre l'angle d'inclinaison W-O-W et l'énergie du gap a été établie, plus l'angle d'inclinaison est grand, plus les bandes de valence et de conduction sont proches en énergie, ce qui, à son tour, augmente significativement l'activité photocatalytique. De plus, la stabilité

photochimique en fonction de pH a également été étudiée, l'intercalation a eu un effet positif sur la résistance de l'oxyde de tungstène contre la photo corrosion. Le nombre d'oxydes semi-conducteurs hydratés existe largement dans la nature, une famille diverse d'oxydes intercalés par l'eau doit encore être explorée, ce qui ouvrira la voie à une nouvelle stratégie d'ingénierie de la bande interdite par intercalation.

---

## Chapitre 4

# Imprégnation in-situ de nanoparticules de $\text{WO}_3\text{H}_2\text{O}$ dans la surface de la silice microporeuse/mésoporeuse.

---

## 4.1 Introduction du chapitre

Dans le dernier chapitre, l'absorption de la lumière visible a été améliorée, ce qui démontre le potentiel significatif offert par l'oxyde de tungstène comme photocatalyseur destiné au traitement des eaux usées par procédé d'oxydation avancée ainsi que pour la réaction d'évolution d'oxygène. Néanmoins, les performances photocatalytiques de  $\text{WO}_3$  ne sont pas encore appropriées pour des applications à l'échelle industrielle. Par conséquent, de nombreuses tentatives ont été faites pour améliorer et renforcer l'activité photocatalytique de  $\text{WO}_3$  [184]. La plupart de ces tentatives se concentrent sur la modification de la bande interdite ainsi que, sur la prévention de la recombinaison des électrons-trous. Cependant, d'autres efforts se sont concentrés sur l'amélioration de la réactivité de surface et la dispersion des espèces actives afin d'atteindre de meilleures performances [185]. Par conséquent, l'oxyde de tungstène a été imprégné dans divers matériaux support tels que le  $\text{ZrO}_2$  [186], le charbon actif [187] et la silice [185,188–190]. La silice poreuse continue d'être l'un des supports les plus étudiés en raison de ses avantages, notamment sa stabilité thermique et chimique, sa transparence dans l'UV-visible, sa réactivité de surface [191], sa grande porosité et sa synthèse facile par voie sol-gel, qui est rentable et consomme moins d'énergie [192].

D'autre part, dans le dernier chapitre, il a été rapporté que l'intercalation d'eau dans la structure de l'oxyde de tungstène conduit à la réduction de la bande interdite ainsi qu'à l'amélioration de la mobilité des électrons et des trous (**voir chapitre 3**). Par conséquent, l'élaboration d'une nouvelle approche pour une imprégnation facile des nanoparticules de  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  dans la surface de silice est de plus haute importance, car une telle approche permettra à la fois de réduire la bande interdite et améliorer la réactivité de surface.

Dans une première partie de ce chapitre, nous explorons une approche nouvelle et verte pour l'imprégnation in-situ de  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  dans la surface de silice microporeuse/mésoporeuse dans des conditions aqueuses en utilisant la méthode sol-gel. Pour y parvenir, trois différents agents de nanostructuration ont été utilisés dans la synthèse, notamment ; le poly oxyde d'éthylène et deux copolymères (P123 et F127). La cristallisation d'oxyde de tungstène sur la surface de silice a été examinée par diverses techniques de caractérisation telles que l'IR-TF et la DRX. La morphologie des composites a été déterminée par le MEB-EDX, et le BET.

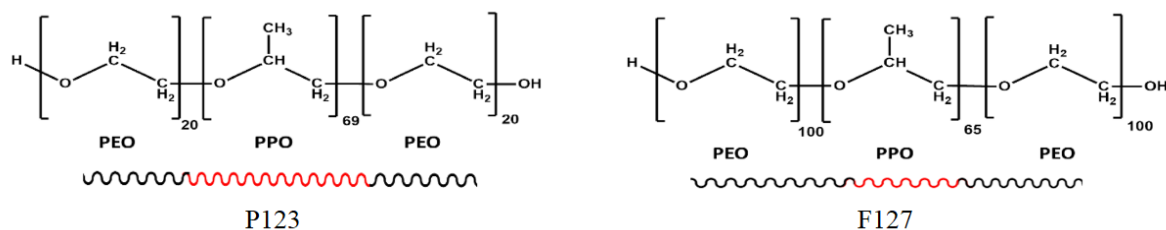
Étant donné que ces composites ont le potentiel d'être utilisés dans des applications photocatalytiques comme le traitement des eaux usées et la génération d'oxygène. Dans une deuxième partie, nous nous concentrons principalement sur les performances photocatalytiques

des nouveaux composites élaborés. Les résultats sont très prometteurs surtout en termes d'oxydation de l'eau pour la génération d'oxygène.

## 4.2 Préparation des composites

### 4.2.1 Préparation de la silice microporeuse/mésoporeuse

Trois silices poreuses différentes ont été préparées par la même méthode sol-gel mais en utilisant des agents de nanostructuration différents, à savoir du poly (oxyde d'éthylène) (PEO), du Pluronic F-127 (F127) et du Pluronic P-123 (P123) (**figure 38**) pour  $\text{SiO}_2$ -(PEO),  $\text{SiO}_2$ -(F-127) et  $\text{SiO}_2$ -(P123) respectivement. Une quantité du polymère a été dissoute dans 7,5 ml d'eau et 30 ml de solution de HCl 1M. Ensuite, le (Orthosilicate de tétraéthyle) TEOS a été ajouté goutte à goutte sous agitation. Le mélange résultant a été agité pendant 5 min à 25°C et ensuite maintenu en flacon fermé sans agitation à 30°C puis 85°C pendant 20 heures et 48 heures, respectivement. Les produits blancs obtenus ont été filtrés par centrifugation (6000 rpm), lavés avec de l'éthanol et séchés pendant 4 heures à 100°C puis, calcinés pendant 2 heures à 350°C. Le tableau résume les quantités des polymers pour chaque échantillon.



**Figure 38:** Structures moléculaires des agents structurants utilisés dans la synthèse de silice.

### 4.2.2 Imprégnation d'oxyde de tungstène monohydraté dans la surface de la silice poreuse

L'imprégnation de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été réalisée par synthèse in-situ selon la nouvelle procédure suivante : à 15ml d'une solution bouillante de 2,457 g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , on a ajouté 15 ml de HCl 1.0 M bouilli. 7,5 ml de solution aqueuse du polymère et 2,28 ml de TEOS ont été ajoutés consécutivement au mélange obtenu. Le mélange obtenu a été agité pendant 5 min à 25°C puis maintenu dans une bouteille fermée sans agitation à 30°C pendant 20 heures suivies de 48 heures à 85°C. Le produit solide vert a été filtré par centrifugation, lavé par l'éthanol plusieurs fois. Une quantité de chaque échantillon a été isolée pour une calcination à 350°C pendant 2 heures. Le **tableau 12** résume les quantités des polymères pour chaque échantillon.

**Tableau 12:** Quantité des réactifs utilisée dans la synthèse.

	Reagent's quantities		
	TEOS (ml)	$\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	Agent de structuration (g)
<b>SiO<sub>2</sub>-PEO</b>	2.28	-----	1
<b>SiO<sub>2</sub>-F127</b>	1.755	-----	0.77
<b>SiO<sub>2</sub>-P123</b>	1.775	-----	0.77
<b>SiOHW-PEO</b>	2.28	2.475	1
<b>SiOHW -F127</b>	1.755	0.640	0.77
<b>SiOHW -P123</b>	1.755	0.640	0.77

### 4.3 Caractérisation structurale, thermique et morphologique

#### 4.3.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X sur poudre de la silice préparée et des composites obtenus sont présentés dans la **figure 39**. Comme prévu, les silices obtenues (SiO<sub>2</sub>-PEO, SiO<sub>2</sub>-P123 et SiO<sub>2</sub>-F127) présentent un comportement amorphe, tandis que les composites obtenus présentent des pics de diffraction indiquant la cristallisation de l'oxyde de tungstène à la surface de la silice poreuse. Les pics de diffraction de SiOHW -P123 et SiOHW -F127 sont indexés avec la carte **JCPDS no.018-1418** révélant la cristallisation de  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Nous notons qu'aucune autre phase secondaire n'est détectée, confirmant la pureté de ces deux échantillons, contrairement au SiOHW-PEO qui présente deux phases différentes, la première correspondant à  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  comme les autres échantillons. Alors que la seconde phase est issue de la cristallisation de  $\text{WO}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  conformément avec la fiche **JCPDS n° 01-087-1203** qui a également cristallisé dans une structure orthorhombique du groupe spatial Fmm2. L'analyse quantitative des phases par la méthode de Rietveld suppose la présence de  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  comme phase majoritaire à 75,3 % en fraction massique. En ce qui concerne les échantillons recuits à 350°C, tous les pics de Bragg sont indexés avec la phase pure de l'oxyde de tungstène (**carte JCPDS n° 01-083-0950**) qui est cristallisée dans un réseau monoclinique du groupe spatial P21/n, comme déjà discuté dans le chapitre précédent (**figure 40**).

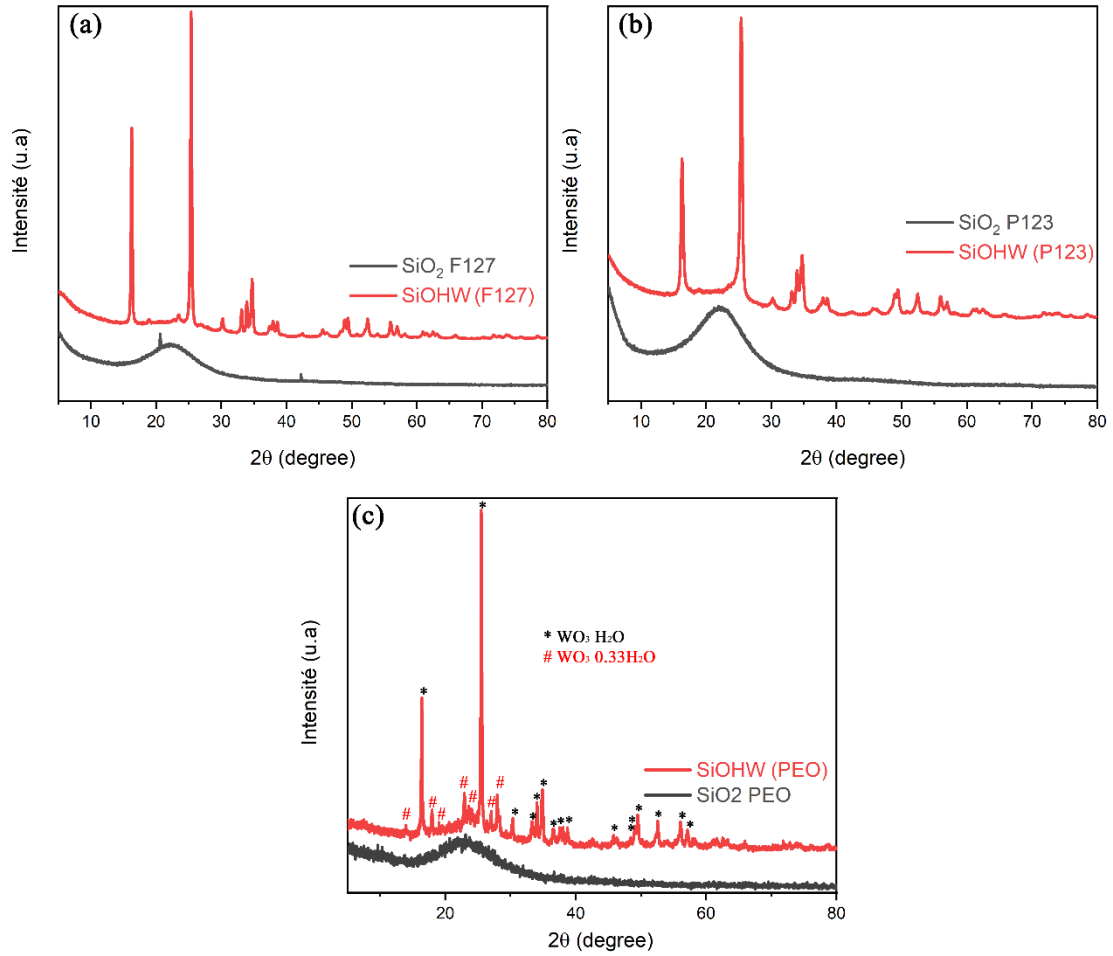


Figure 39: Diffractogrammes des rayons X des matériaux obtenus.

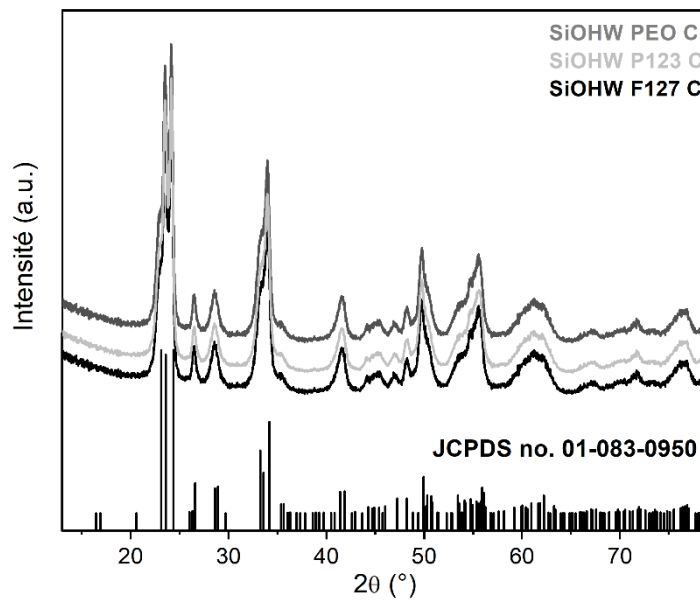


Figure 40: Diffractogramme des rayons X des composites recuit à  $350^\circ\text{C}$ .

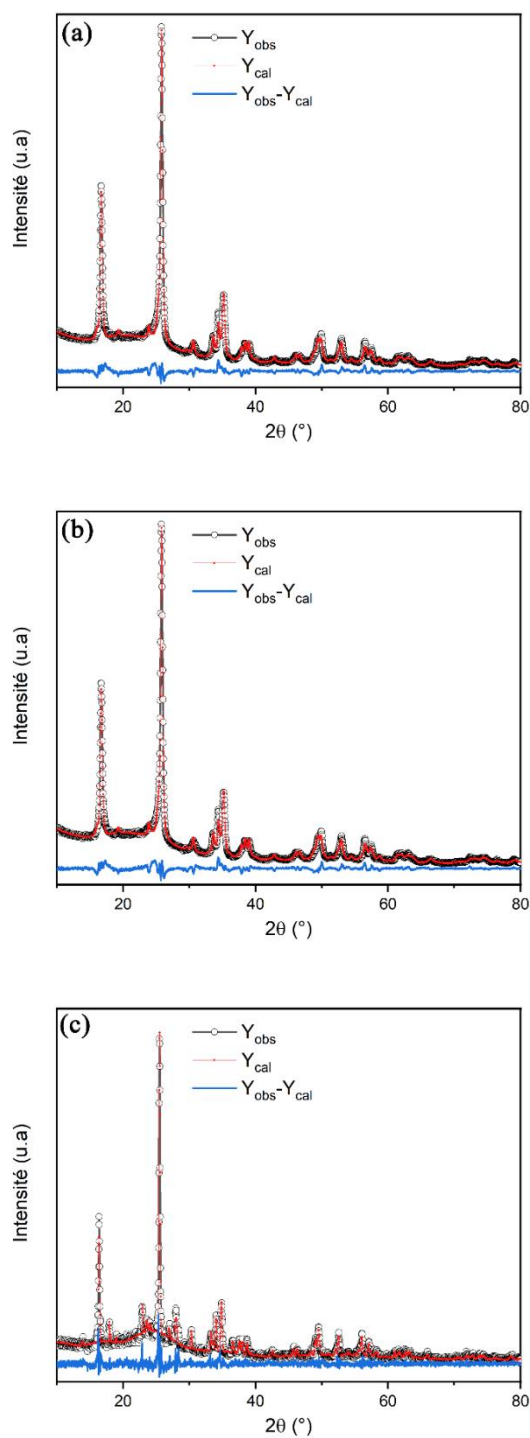
Afin d'élucider la nature de l'interaction entre la structure de la silice amorphe et la phase cristalline, un affinement de Rietveld a été effectué. Les échantillons SiOHW -P123 et SiOHW -F127 ont été affinés en utilisant les informations cristallographiques des données de diffraction des rayons X sur un monocristal de  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  [169]. Alors que l'échantillon SiOHW-PEO a été affiné à partir d'un modèle initial contenant deux phases de  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{WO}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  [169,193]. Les paramètres de réseau et les facteurs de fiabilité de chaque échantillon sont indiqués dans le **tableau 13**. Les diagrammes de diffraction des rayons X affinés sont présentés dans la **figure 41**. Les facteurs de fiabilité pondérée et la qualité de l'affinement étaient à des valeurs inférieures pour les échantillons SiOHW -P123 et SiOHW -F127, ce qui justifie la qualité de l'affinement et indique l'accordance des valeurs théoriques avec les observations expérimentales. Contrairement à SiOHW-PEO, les facteurs de fiabilité sont relativement élevés, en particulier le facteur de Bragg, en raison de la présence de  $\text{WO}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  comme une phase secondaire, par conséquent les paramètres structuraux obtenus à partir de cet échantillon sont moins précis. L'examen des paramètres de la maille des échantillons composites révèle que les valeurs des paramètres de la phase  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  sont conformes à leur monocristal (**fiche JCPDS n° 018-1418**) et en bon accord avec des études précédentes [103,169]. Contrairement au  $\text{WO}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  qui possède des paramètres b et c bien plus grands que le celui du monocristal (**fiche JCPDS n° 01-087-1203**). De plus, les valeurs de l'angle d'inclinaison dans les composites sont bien plus élevées que dans le  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $165,115^\circ$ ), il semble que les octaèdres de  $\text{WO}_5\text{OH}_2$  dans le  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  imprégné présentent plus de distorsion que le  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  normal en raison de l'interaction entre les octaèdres de  $\text{WO}_5\text{OH}_2$  et la matrice amorphe par les forces de Van Der Waals ou liaison hydrogène. Pour confirmer cette hypothèse, un affinement de Rietveld a été effectué sur les composites calcinés ( $\text{SiO}_2$ -PEO-C,  $\text{SiO}_2$ -P123-C et  $\text{SiO}_2$ -F127-C) et les valeurs d'angle d'inclinaison obtenues ont été comparées à celles du  $\text{WO}_3$  non imprégné (**chapitre précédent**), les résultats sont listés dans le **tableau 15**. Ils montrent que les composites recuits ont le même angle d'inclinaison que le  $\text{WO}_3$  non imprégné ( $160^\circ$ ), vu de l'absence de l'eau de structure dans les composites recuit à  $350^\circ\text{C}$ , ça nous amène à penser que la présence de liaisons hydrogène entre l'oxyde de tungstène hydraté et la structure de silice est la raison principale de la distorsion de l'octaèdre du  $\text{WO}_5\text{OH}_2$ . Cette observation prouve que la phase cristalline de  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  est reliée à la silice amorphe par des liaisons d'hydrogène.

**Tableau 13:** Paramètres structuraux obtenus à partir de l'affinement Rietveld de la phase cristalline dans les composites.

Echantillon :	SiOHW-PEO	SiOHW -P123	SiOHW-F127	
<b>Identification &amp; quantification (QPA):</b>	<b>75.3 wt% WO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O</b> <b>Orthorhombic (Pmnb)</b>	<b>24.7 wt% WO<sub>3</sub></b> <b>0.33H<sub>2</sub>O</b> <b>Orthorhombic (Fmm2)</b>	<b>Orthorhombic (Pmnb)</b>	<b>Orthorhombic (Pmnb)</b>
<b>a (Å)</b>	5.22	7.84	5.22	5.23
<b>b (Å)</b>	10.68	13.38	10.67	10.71
<b>c (Å)</b>	5.12	8.033	5.12	5.13
<b>θ<sub>t</sub> (°)</b>	169.51 °	---	159.65°	163.25°
<b>χ<sup>2</sup></b>	2.346		1.884	6.285
<b>R<sub>p</sub></b>	11.479		4.590	4.704
<b>R<sub>wp</sub></b>	15.649		6.448	6.999
<b>R<sub>B</sub></b>	13.070		4.341	6.988
<b>Taille des particules (nm)**</b>	49.66		30.90	42.44

\*: Angle inclination

\*\* : calculé à partir d'équation Debye-Sheerer.



**Figure 41:** Affinement de Rietveld des diffractogrammes (a) SiOHW F127 :  $\chi^2=6.285$ ,  $R_p=4.704.4$ ,  $R_{wp}=6.999$  and  $R_B=6.988$ . (b) SiOHW P123:  $\chi^2=1.884$ ,  $R_p=4.590.4$ ,  $R_{wp}=6.448$  and  $R_B=4.341$ . (c) SiOHW PEO:  $\chi^2=2.346$ ,  $R_p=0.912.4$ ,  $R_{wp}=15.649$  and  $R_B=13.070$ .

Tableau 14: Positions atomiques obtenus de l'affinement de Rietveld

z/a		y/a						x/a						Atome
SiOHW - P123	SiOHW - F127	SiOHW - PEO	WO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	SiOHW -P123	SiOHW -F127	SiOHW -PEO	WO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	SiOHW -P123	SiOHW -F127	SiOHW -PEO	SiOHW -F127	SiOHW -PEO	SiOHW -PEO	WO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O
0.51	0.5	0.5	0.5	0.73	0.73	0.72	0.73	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	W
0.075	0.075	0.075	-0.02	0.44	0.44	0.44	0.43	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	O <sub>1</sub>
0.56	0.56	0.56	0.58	0.5	0.57	0.57	0.57	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	O <sub>2</sub>
0.24	0.22	0.28	0.3	0.72	0.73	0.75	0.74	-0.034	-0.049	-0.055	-0.055	-0.055	-0.08	O <sub>3</sub>
0.2	0.2	0.2	0.107	0.48	0.48	0.48	0.47	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	H <sub>1</sub>
-0.05	-0.055	-0.055	-0.15	0.48	0.48	0.48	0.47	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	H <sub>2</sub>

**Tableau 15:** Paramètres structuraux obtenus à partir de l'affinement Rietveld de la phase cristalline dans les composites recuit à 350°C.

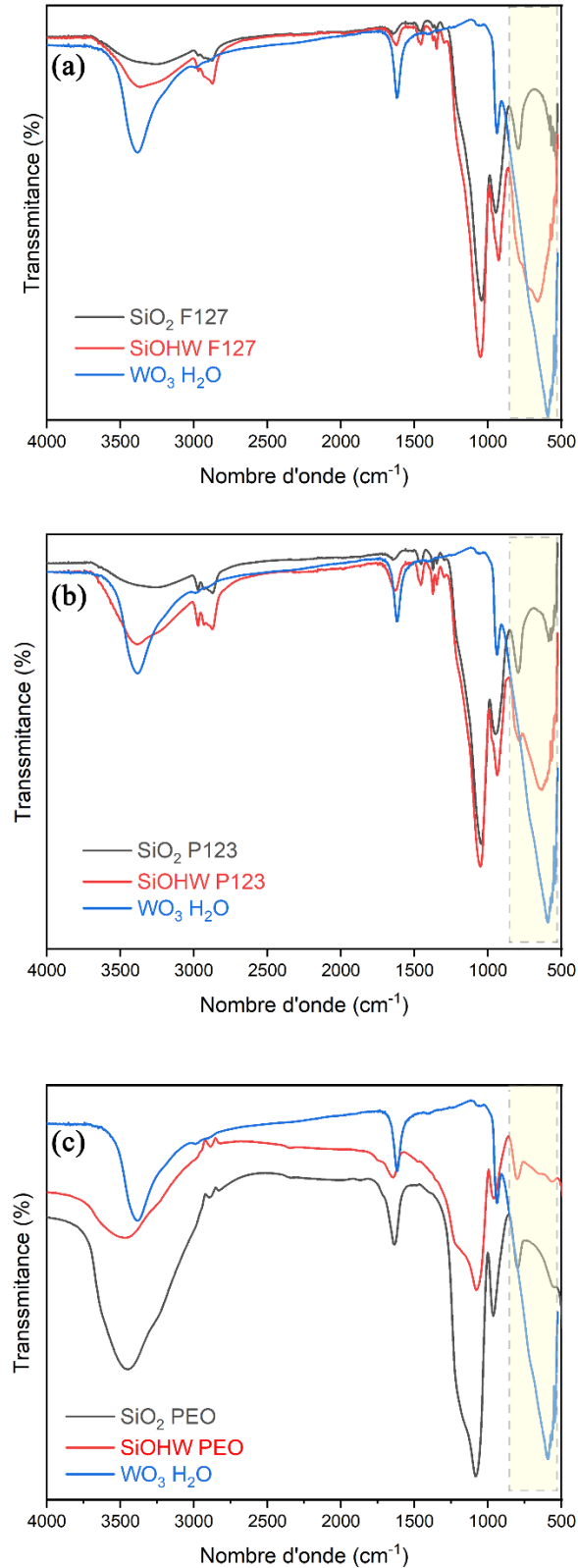
Echantillon	SiOHW-PEO-C	SiOHW -P123-C	SiOHW-F127-C
Identification	Monoclinic (P2 <sub>1</sub> /n)	Monoclinic (P2 <sub>1</sub> /n)	Monoclinic (P2 <sub>1</sub> /n)
<b>a (Å)</b>	7.26	7.26	7.26
<b>b (Å)</b>	7.48	7.48	7.48
<b>c (Å)</b>	7.64	7.64	7.64
<b>α (°)</b>	90°	90°	90°
<b>β (°)</b>	90.502°	90.502°	90.502°
<b>γ (°)</b>	90°	90°	90°
<b>θ<sub>t</sub>* (°)</b>	150.73 °	160°	160°
<b>χ<sup>2</sup></b>	1.489	1.586	1.925
<b>R<sub>p</sub></b>	0.912	0.7124	0.942
<b>R<sub>wp</sub></b>	0.122	0.1423	0.215
<b>R<sub>B</sub></b>		2.954	3.755
<b>Taille des particules (nm)</b>	31.62	27.14	30.64

\*: Angle inclination

\*\* : calculé à partir d'équation Debye-Sheerer.

### 4.3.2 Spectroscopie infrarouge a Transformé de Fourier

Pour identifier le rôle des agents de nanostructuration dans la préparation de nos composites, les produits obtenus sont caractérisés par la spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier, les spectres de la silice poreuse préparée, les composites et de WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O sont illustrés dans la **figure 42**. Tous les échantillons de SiO<sub>2</sub> et de composites présentent une bande typique attribuée aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques de Si-O-Si à 1045 et 764,61 cm<sup>-1</sup> respectivement. Les pics de transmission à 937,27 et 586 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations de de la liaison Si-OH et Si-O, respectivement [185].

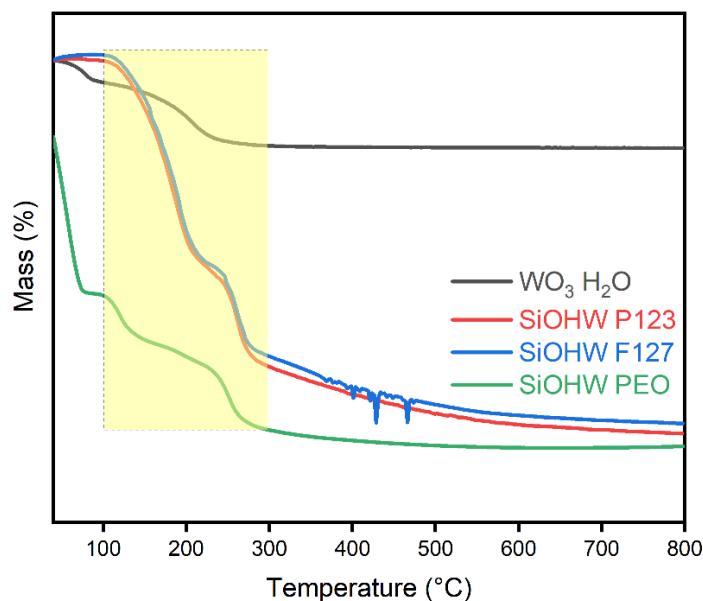


**Figure 42:** Spectres infrarouge a transformé de Fourier (a)  $\text{SiO}_2$  F127 and  $\text{SiOHW}$  F127, (b)  $\text{SiO}_2$  P123 and  $\text{SiOHW}$  P123, (c)  $\text{SiO}_2$  PEO and  $\text{SiOHW}$  PEO.

Après l'imprégnation de  $WO_3 \cdot H_2O$ , les spectres IR des composites produits montrent un pic caractéristique élargi de  $WO_3 \cdot H_2O$  sauf pour le SiOHW-PEO qui ne montre aucun pic caractéristique des phases d'oxyde hydraté. Cette différence pourrait être attribuée à la présence d'une petite quantité de  $WO_3 \cdot H_2O$  par rapport au  $SiO_2$ , que la spectroscopie infrarouge n'est pas capable de détecter dans la limite de sa résolution d'une part, et d'autre part en raison du chevauchement des pics du  $SiO_2$  qui se présente en grand quantité. De plus, comme les quantités de réactifs sont les mêmes pour tous les échantillons, il semble que les copolymères P123 et F127 favorisent mieux la cristallisation et la formation de  $WO_3 \cdot H_2O$  à la surface de la silice et empêchent la formation d'une phase d'hydrate secondaire telle que  $WO_3 \cdot 0,33H_2O$ , contrairement au PEO qui semble défavoriser la cristallisation de  $WO_3 \cdot H_2O$  à la surface de  $SiO_2$ .

### 4.3.3 Analyse Thermique gravimétrique

Pour étudier la stabilité thermique et déterminer la température de décomposition des copolymères, des expériences ATG ont été réalisées sur les composites obtenus sous air dans la gamme de température de 40-800°C. Les résultats révèlent que l'échantillon SiOHW-PEO a un comportement thermique légèrement différent de celui du SiOHW F127 et du SiOHW P123.



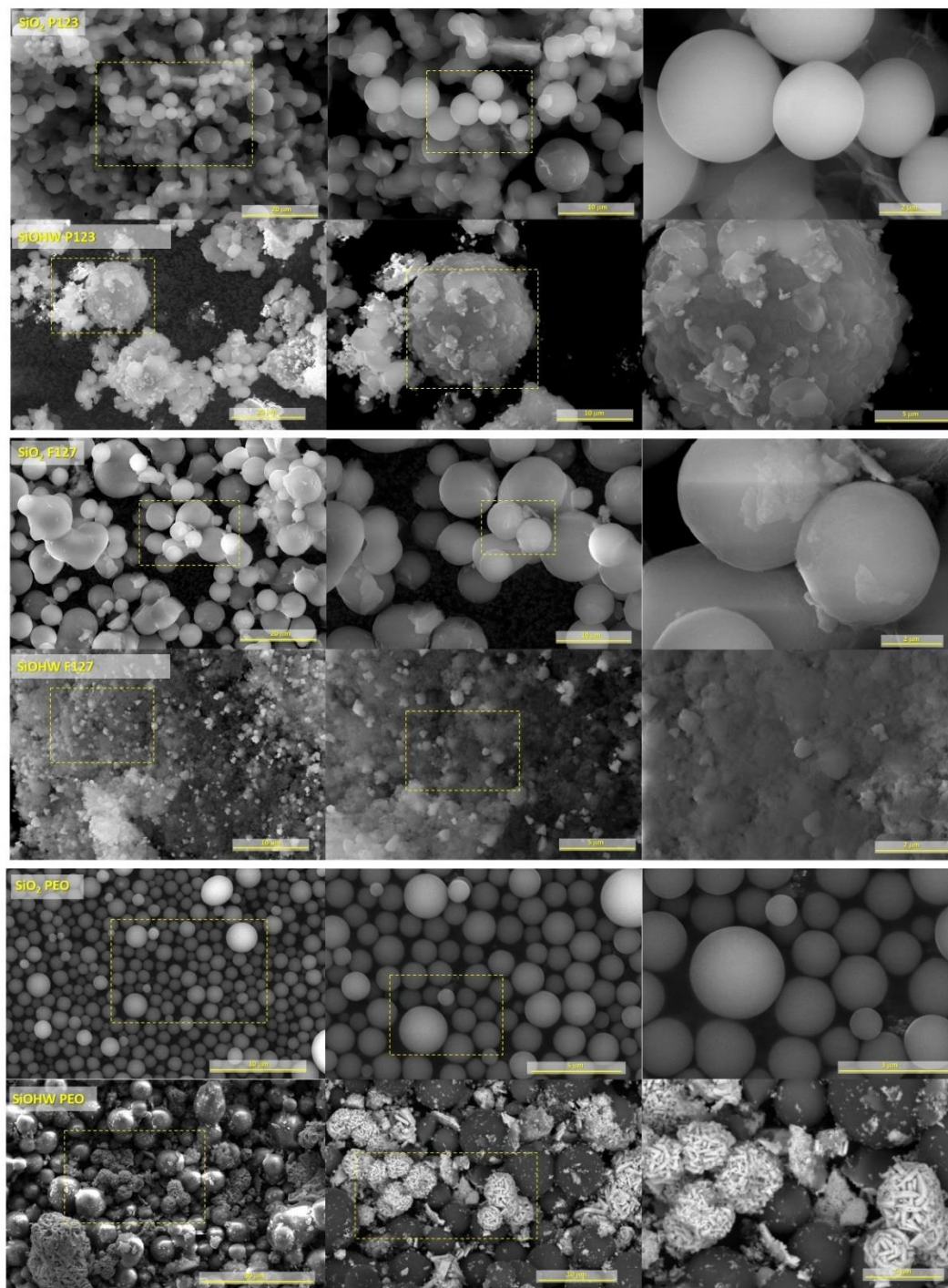
**Figure 43:** Analyses thermique gravimétrique des trois composites et de  $WO_3 \cdot H_2O$ .

Pour le SiOHW-PEO, comme on peut le voir sur la courbe de la **figure 43**, une série d'étapes de perte de masse s'est produite ; la première est observée entre 40 et 100 °C et correspond à la perte des molécules d'eau adsorbées de 25,2 %, la deuxième étape pourrait être attribuée à la décomposition du poly (oxyde d'éthylène) avec une perte de masse de 7,3 % entre

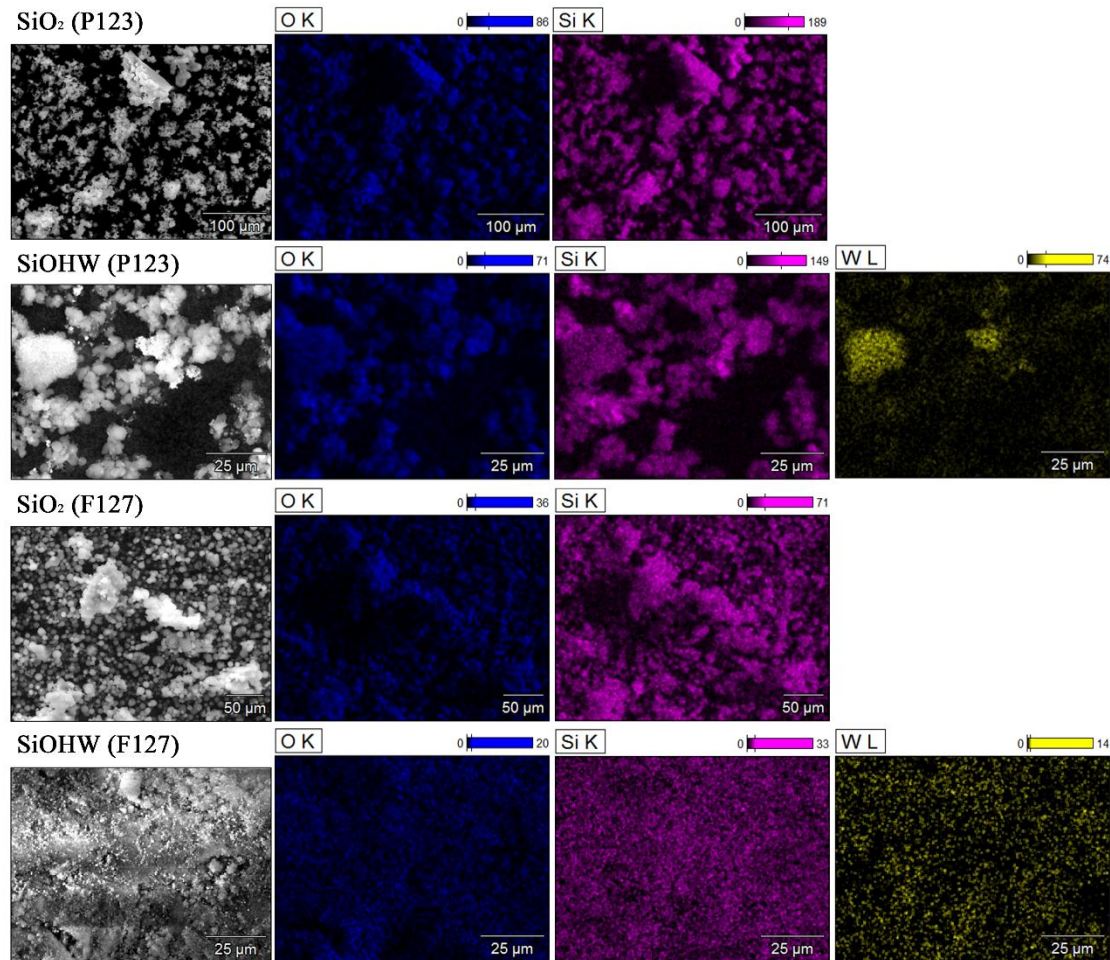
100 et 200 °C. Tandis que la troisième et la dernière perte de masse correspond à la déshydratation de  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{WO}_3$  à 251,84°C [103]. Les échantillons SiOHW P123 et SiOHW F126 présentent le même comportement thermique. Deux étapes de perte de masse sont observées, la première dans la gamme : 100 à 224°C correspondant à la déshydratation de  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , tandis que la seconde correspond à la décomposition du copolymère qui se produisant entre 239°C et 300°C.

#### 4.4 Etude morphologique et texturale

Les images de la microscopie électronique à balayage de la **figure 44** montrent la morphologie et la microstructure des matériaux obtenus. Les différents  $\text{SiO}_2$  obtenus sont constitués de microsphères irrégulières de taille 2-2,4  $\mu\text{m}$ . Lorsque le  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  est imprégné en surface, les microparticules de  $\text{SiO}_2$  semblent être recouvertes par des nanoparticules de  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  de différentes tailles, la nature du revêtement dépend de la nature de l'agent structurant utilisé dans la synthèse. SiOHW P123 présente un meilleur recouvrement de la surface comme on peut l'observer sur l'image MEB à 5  $\mu\text{m}$  de résolution, la surface de  $\text{SiO}_2$  est totalement recouverte par des couches de  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Contrairement au SiOHW PEO, un revêtement hétérogène est observé, certaines microsphères sont totalement recouvertes par des nanorods d'oxyde de tungstène, tandis que d'autres semblent être exemptes de toute nanoparticule. SiOHW F127 démontre un comportement étrange, après imprégnation, la taille des particules a considérablement diminué, nous n'avons pas pu distinguer entre l'oxyde de tungstène et nanoparticules de silice amorphe, Cependant, la cartographie MEB-EDS de l'échantillon SiOHW F127 dans la **figure 45** montre une distribution relativement équivalente du tungstène sur la surface de silice. La cartographie MEB-EDS du SiOHW P123 indique que certaines zones présentent des concentrations élevées de tungstène. En conclusion, le SiOHW P123 et le SiOHW F127 présentent une meilleure dispersion de l'oxyde de tungstène à la surface par rapport au SiOHW PEO. Les copolymères sont des meilleurs agents de structuration pour la préparation de composites  $\text{SiO}_2/\text{WO}_4\text{H}_2$  en termes de morphologie et de dispersion des nanoparticules photo-actives.



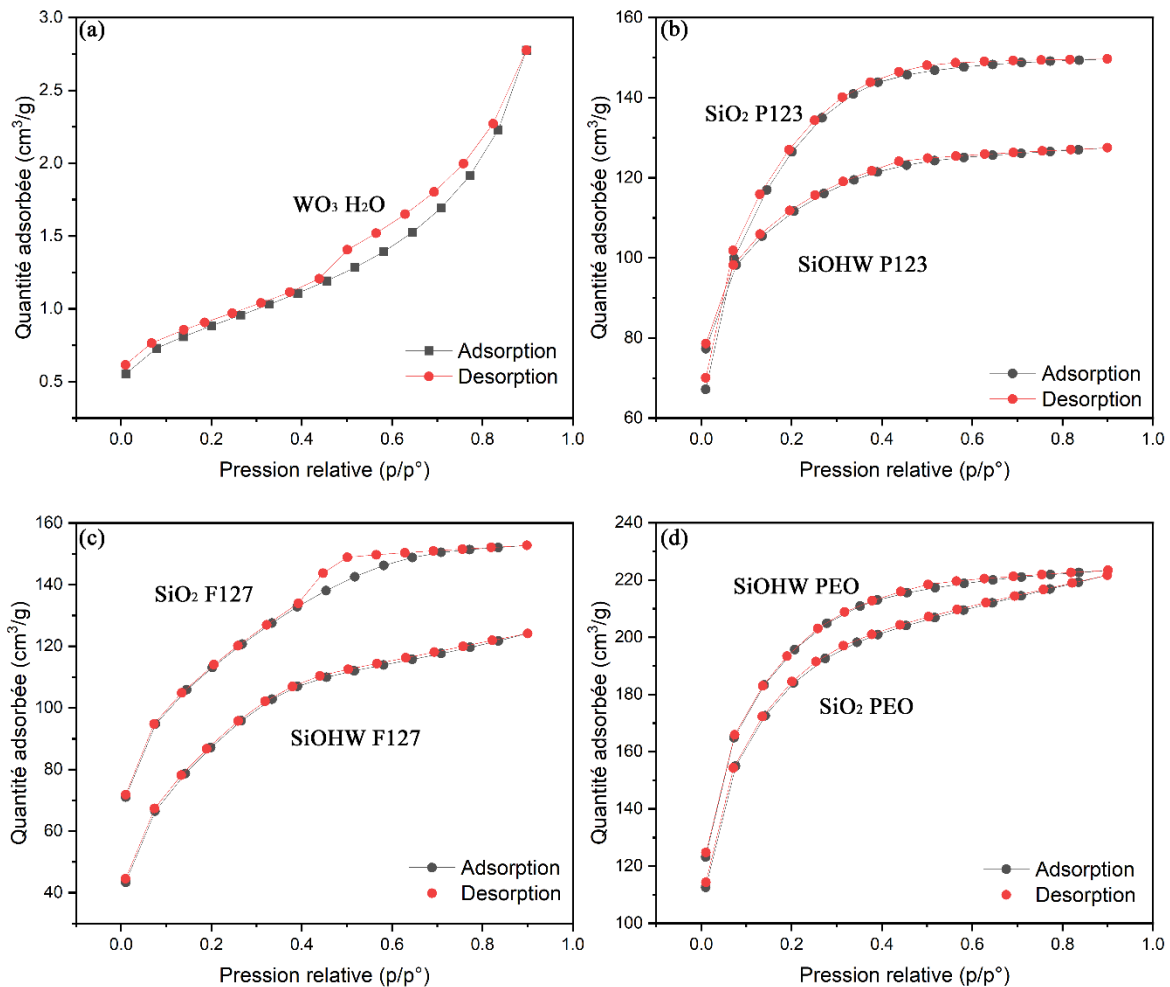
*Figure 44: images de MEB des silices amorphes et composites obtenus.*



**Figure 45:** MEB-EDS cartographie des surfaces des matériaux obtenus.

De plus, afin de comprendre l'impact de l'imprégnation de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sur la texture de la surface, des isothermes d'adsorption-désorption d'azote ( $\text{N}_2$ ) de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , d'échantillons de  $\text{SiO}_2$  et des composites obtenus ont été réalisées et sont illustrées dans la **figure 46**. Le  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  présente une isotherme de type II avec une boucle H3 qui caractérise les solides non poreux (surface spécifique BET :  $2,85 \text{ m}^2/\text{g}$ ) composés d'agrégats non rigides de particules en forme de plaques selon la classification IUPAC [194], ce qui est en accord avec les observations MEB (**Chapitre précédent**). D'autre part, la silice et les composites obtenus présentent un type similaire I(b) sans hystérésis évidente caractérisant les matériaux microporeux [194] sauf pour l'échantillon  $\text{SiO}_2$ -F127 qui présente une boucle H2(a) caractéristique des matériaux mésoporeux [194]. Les valeurs de la surface spécifique BET ont été trouvées comme étant : 404, 386, 607, 362, 320 et  $588 \text{ m}^2/\text{g}$  pour  $\text{SiO}_2$  P123,  $\text{SiO}_2$  F127,  $\text{SiO}_2$ -PEO, SiOHW -P123, SiOHW -P127 et SiOHW -PEO respectivement. En fait, la surface spécifique diminue lorsque les échantillons de  $\text{SiO}_2$  sont couverts avec  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ce qui indique que les nanoparticules de

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  occupent les pores de la silice microporeuse/mésoporeuse. Les valeurs de surface spécifique BET obtenues sont beaucoup plus élevées que les valeurs obtenues des composites  $\text{SiO}_2/\text{WO}_3$  rapportées dans la littérature [188–190,195]. Ce qui est bénéfique pour l'adsorption du polluant cible et sa dégradation photo catalytique. Le **tableau 17** liste les différents composites  $\text{SiO}_2/\text{WO}_3$  rapportés dans la littérature avec leurs méthodes de préparation et les valeurs de surface BET.



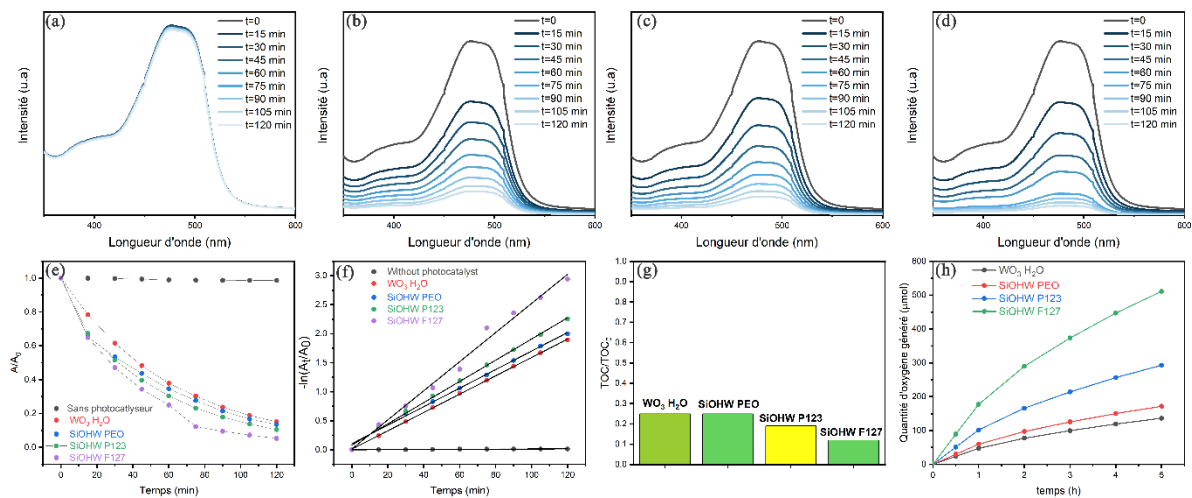
**Figure 46:** Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (a)  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{SiO}_2$  P123 and  $\text{SiOHW}$  P123, (c)  $\text{SiO}_2$  F127 and  $\text{SiOHW}$  F127, (d)  $\text{SiO}_2$  PEO and  $\text{SiOHW}$  PEO.

**Tableau 16:** Comparaison des valeurs de surface BET dans la littérature.

Echantillon	Méthode	BET surface ( $m^2/g$ )	Littérature
SiO <sub>2</sub> -PEO	Sol-Gel	607	Présente étude
SiO <sub>2</sub> -F127	Sol-Gel	404	Présente étude
SiO <sub>2</sub> -P123	Sol-Gel	386	Présente étude
SiOHW-PEO	Sol-Gel	588	Présente étude
SiOHW - P123	Sol-Gel	320	Présente étude
SiOHW - P127	Sol-Gel	362	Présente étude
SiO <sub>2</sub>	Commercial	200	[188]
WS1/373	Imprégnation au para tungstate d'ammonium suivie d'une calcination à 100°C pendant 3 heures.	133	[188]
WS1/573	Imprégnation au para tungstate d'ammonium suivie d'une calcination à 300°C pendant 3 heures.	131	
WS1/773	Imprégnation au para tungstate d'ammonium suivie d'une calcination à 500°C pendant 3 heures.	117	
WS1/973	Imprégnation au para tungstate d'ammonium suivie d'une calcination à 700°C pendant 3 heures.	108	
A7	Mélange mécanique de gel de tungstène et de gel de silice (7 % en masse de WO <sub>3</sub> ), non calciné	797	[190]
A7	Mélange mécanique de gel de tungstène et de gel de silice (7 % en poids de WO <sub>3</sub> ), calciné à 450°C	702	[190]
A7	Mélange mécanique de gel de tungstène et de gel de silice (7 % en poids de WO <sub>3</sub> ), calciné à 900°C	213	[190]
A10	Mélange mécanique de gel de tungstène et de gel de silice (10.9% en poids de WO <sub>3</sub> ), non calciné	705	[190]
A10	Mélange mécanique de gel de tungstène et de gel de silice (10.9% en poids de WO <sub>3</sub> ), calciné à 450°C	690	[190]
A10	Mélange mécanique de gel de tungstène et de gel de silice (10.9% en poids de WO <sub>3</sub> ), calciné à 900°C	77	[190]
X6	Mélange de gel de silice et de sel de para-tungstate d'ammonium (6,5 % en masse de WO <sub>3</sub> ), non calciné.	427	[190]
X6	Mélange de gel de silice et de sel de para-tungstate d'ammonium (6,5 % en masse de WO <sub>3</sub> ), calciné à 450°C	482	[190]
X6	Mélange de gel de silice et de sel de para-tungstate d'ammonium (6,5 % en masse de WO <sub>3</sub> ), calciné à 900°C	277	[190]
I8	Imprégnation de SiO <sub>2</sub> commerciale avec un sel de tungstène (6,5 % en masse de WO <sub>3</sub> ), non calciné.	349	[190]
I8	Imprégnation de SiO <sub>2</sub> commerciale avec un sel de tungstène (6,5 % en masse de WO <sub>3</sub> ), calciné à 450°C.	352	[190]
I8	Imprégnation de SiO <sub>2</sub> commerciale avec un sel de tungstène (6,5 % en masse de WO <sub>3</sub> ), calciné à 900°C.	4	[190]
SW-0.3-E	Méthode de co-assemblage multicomposant.	129	[189]
SiO <sub>2</sub> -monolith	Sol-Gel	451	[195]
WO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Imprégnation d'un monolithe de SiO <sub>2</sub> avec le sel de tungstène Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , calciné à 500°C pendant 5 heures.	82	[195]

### 4.5 Etude photo catalytique

Afin d'étudier l'effet de l'imprégnation de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans la silice amorphe sur les performances photocatalytiques, comme dans le chapitre précédent, la décomposition photocatalytique de l'orange G et la réaction d'évolution de l'oxygène ont été utilisées comme réactions de sondage pour estimer les activités photocatalytiques des composites. En présence des composites préparés, le taux de dégradation de l'orange G a atteint 86,45 %, 89,52 % et 94,74 % après 120 minutes d'irradiation pour SiOHW PEO, SiOHW P123 et SiOHW F127 respectivement (**figure 47**).

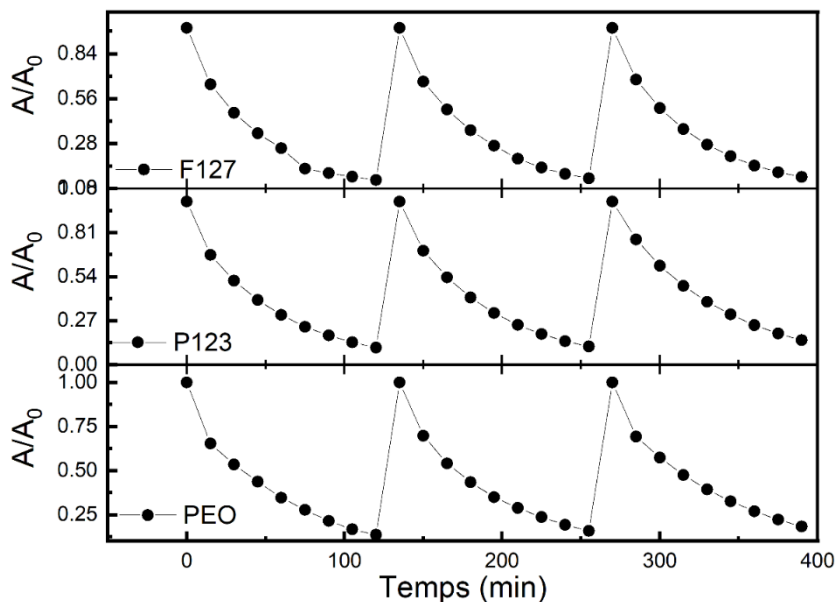


**Figure 47:** Spectre UV-Visible de l'orange G dans différents traitements pendant 120 minutes : (a) photolyse, (b) SiOHW PEO, (c) SiOHW P123, (d) SiOHW F127, (e) taux de dégradation en fonction du temps, (f) tracés cinétiques de photolyse et de photocatalyse, (g) taux minéralisation de chaque échantillon, (h) quantité molaire d'oxygène produit en fonction du temps en présence de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et des composites élaborés.

La dégradation photocatalytique de l'Orange G peut être simplifiée comme une cinétique de pseudo premier ordre, les constantes de vitesse de réaction apparentes ( $k_a$ ) extraites de la pente des courbes de la **figure 47f** sont respectivement de 0,015, 0,018 et 0,025  $\text{min}^{-1}$ . Concernant le taux de minéralisation de chaque échantillon, une mesure du carbone organique total a été réalisée (**figure 47g**). Après 120 minutes de réaction, le COT diminue à 25%, 19% et 12% pour SiOHW PEO, SiOHW P123 et SiOHW F127 respectivement. Le résultat montre qu'il y a une légère amélioration de l'efficacité photocatalytique lorsque le  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est imprégné à la surface de la silice amorphe, en particulier pour l'échantillon SiOHW F127. Cette amélioration semble plus importante dans la réaction d'évolution de l'oxygène, la **figure 47h** montre la génération de l' $\text{O}_2$  à partir de l'eau en fonction du temps en présence des composites

obtenus et de  $Ag^+$  comme accepteur d'électrons sous irradiation de lumière uv-visible. Tous les composites ont généré de  $O_2$  sous irradiation de lumière uv-visible. Le taux d'évolution de  $O_2$  des composites était plus élevé que celui de  $WO_3 \cdot H_2O$ , ce qui indique que l'imprégnation de  $WO_3 \cdot H_2O$  dans la silice amorphe a un effet positif sur l'activité photocatalytique. La quantité de  $O_2$  générée sur SiOHW P123 et SiOHW F127 est 2 fois et 3 fois plus élevée que sur  $WO_3 \cdot H_2O$ . Il est intéressant d'attribuer l'amélioration de l'activité photocatalytique à la surface et à la haute dispersion des nanoparticules de  $WO_3 \cdot H_2O$ , au fait, l'échantillon SiOHW PEO présente une surface BET plus élevée et une activité photocatalytique plus faible par rapport aux autres composites. La raison principale de l'amélioration de l'activité photocatalytique est la dispersion élevée des nanoparticules de  $WO_3 \cdot H_2O$  sur la surface de la silice amorphe, tandis que la surface élevée des composites pourrait être considérée comme un contributeur mineur à l'amélioration de l'activité photocatalytique.

De plus, les expériences de stabilité et de réutilisation menées pour tous les composites sont montrées dans la **figure 48**, qui représentent une bonne stabilité et réutilisation puisque l'efficacité photocatalytique reste stable après trois cycles d'expériences photocatalytiques en accord avec les résultats du dernier chapitre ainsi qu'avec d'autres études [16].



**Figure 48:** Cycle de photodégradation de l'Orange G en présence des composites élaborés.

#### 4.6 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été consacré à l'élaboration des composites à base de silice microporeuse/mésoporeuse décorée par les nanocristaux d'oxyde de tungstène hydraté en utilisant la technique de sol-gel. L'objectif est d'améliorer les propriétés de surface pour

atteindre de performance photocatalytique plus élevé. Il a été divisé en deux grandes parties, une première partie a été dédiée à la synthèse et la caractérisation des composites obtenus. La deuxième partie a été consacré à l'évaluation de performance photo catalytique pour traitement des eaux usée et génération d'oxygène.

Les composites silice-oxyde de tungstène hydraté ont été synthétisés en milieu aqueux acide en présence des agents de structuration. Les analyses DRX, IR-TF, ATG ont révélé la réussite de cristallisation de  $\text{WO}_3 \text{H}_2\text{O}$  dans la surface de silice microporeuse/mésoporeuse. Les observations MEB et les isothermes d'adsorption-desorption par la méthode BET ont montré la morphologie mésoporeuse et microporeuses de ces composites. Les cartographies EDX ont montré une bonne distensibilité des nanocristaux de  $\text{WO}_3 \text{H}_2\text{O}$  dans la surface. Nous pensons que cette stratégie de synthèse in situ est évolutive. Par conséquent, les composites élaborés peuvent être considérés comme des matériaux potentiellement convenir aux applications de photocatalyse.

De ce fait, les performances photo catalytique des composites ont été étudiés et comparés avec celui de  $\text{WO}_3 \text{H}_2\text{O}$  non-imprégné, par dégradation oxydative de polluant orange G et par la réaction de génération d'oxygène. Les résultats ont montré que les composites présentaient une activité photocatalytique améliorée par rapport à  $\text{WO}_3 \text{H}_2\text{O}$  non-imprégné. On peut donc conclure que l'approche d'imprégnation proposée est très efficace pour améliorer la réactivité de surface et l'activité photocatalytique.

---

## Chapitre 5

# Amélioration des propriétés photo catalytique de nano ferrite de cobalt dopée et co-dopée ( $\text{Sm}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ )

---

## 5.1 Introduction du chapitre

Plusieurs oxydes terrestres ont été étudiés en tant que photocatalyseurs potentiels [7,21–24], notamment les ferrites spinelles telles que :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [25],  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [26],  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  [27],  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [28–30],  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [31,32] et  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [33], entre autres. La phase spinelle cubique avec des métaux de transition ayant la formule générale  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , (où  $\text{M}=\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ , ou  $\text{Cu}$ ) a attiré un énorme intérêt dans la photocatalyse en raison de leur abondance et de leur faible coût. En plus de leurs propriétés physico-chimiques, telles que la large absorption de la lumière visible couvrant l'ensemble du spectre solaire, l'excellente stabilité en milieu alcalin [34] et le comportement ferromagnétique [35] qui permet une récupération facile après le traitement photocatalytique [36]. Par exemple, le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  semi-conducteur fait actuellement l'objet d'une étude approfondie en tant que photocatalyseur potentiel [33,36,38–40]. En tant que semi-conducteur de type p et ayant une petite énergie de bande interdite ( $\sim 1,6$  eV) [37],  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est hautement qualifié pour être utilisé comme photo-absorbeur dans une cellule photocatalytique ou photoélectrochimique. Cependant, une efficacité photocatalytique plus élevée est encore nécessaire pour proposer le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  à grande échelle dans un processus de photocatalyse. Par exemple, seules quelques stratégies ont été adoptées pour améliorer les performances photocatalytiques de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , notamment l'hétérojonction p-n [39], le chargement de cocatalyseurs [31], le schéma Z [29] et le dopage par les terres rares (RE) [37,196]. Dans une récente papier l'auteur a constaté que le  $(\text{Co-Cu})\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  dopé au Sm améliore la dégradation photocatalytique de la Rhodamine B de 21,94% à 78,68% et 94,36% pour  $x=0,09$  et  $0,15$ , respectivement, pendant 270 minutes d'irradiation [197]. Alors que le  $\text{CoFe}_{2-x}\text{O}_4$  dopé au Dy dégrade le méthyl orange de 78,65% en deux heures [37].

Dans ce chapitre, le dopage et le codopage de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Sm}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ ) ont été utilisés pour obtenir un photocatalyseur hautement efficace, car le dopage et le co-dopage ont récemment été rapportés comme n'affectant pas les propriétés optiques de l'oxyde semi-conducteur tout en présentant une plus grande activité photocatalytique pour le craquage de l'eau et la dégradation des contaminants par rapport au matériau non dopé [198], en conséquence, le dopage et le co-dopage conduisent à la création de l'état d'impureté RE-4f, qui améliore fortement la performance photocatalytique [198]. Nous rapportons ici la synthèse et la caractérisation de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  à l'échelle nanométrique dopé et co-dopé ( $\text{Sm}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ ) lanthanide pour explorer les propriétés magnétiques, optiques, vibrationnelles et photocatalytiques. Une étude détaillée de l'effet du dopage et du co-dopage ( $\text{Sm}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ ) sur les propriétés structurales et vibrationnelles et les performances optiques, magnétiques et photocatalytiques qui en résultent. Les résultats

permettent de comprendre la relation entre les conditions structurales et l'activité photocatalytique hautement efficace qui en résulte. Les résultats de ce chapitre sont bien étayés par des données expérimentales issues de diverses techniques de caractérisation, ce qui démontre que le dopage de la ferrite de cobalt avec Y<sup>3+</sup> et Sm<sup>3+</sup> est une stratégie prometteuse pour augmenter l'activité photocatalytique des oxydes.

## 5.2 Préparation of nano CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopé et co-dopé (Sm<sup>3+</sup>/Y<sup>3+</sup>)

Les nanoparticules ont été synthétisées par la méthode de coprécipitation chimique à l'aide de chlorure de fer anhydre (III) (97 %), de chlorure de cobalt (II) hexa hydraté (99 %), de chlorure de samarium (III) hexa hydraté (99 %), d'oxyde d'yttrium (III), d'hydroxyde de sodium et l'acide nitrique (68 %). Tous les réactifs chimiques ont été utilisés sans aucune autre purification.

Pour la préparation du **CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CoFe-900 °C)**, deux solutions de 20 mmol de chlorure de métallique (CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) et 40 mmol de FeCl<sub>3</sub> ont été préparées séparément dans un milieu aqueux. Les solutions ont été chauffées à 60 °C pendant 20 minutes, mélangées et maintenues à 60 °C sous agitation pendant 30 minutes. Ensuite, une quantité de solution de NaOH 3M a été ajoutée jusqu'à ce que le pH atteigne 11-12. Une suspension a été formée et agitée pendant 18 heures à température ambiante. Par la suite, le précipité formé a été filtré sous vide, lavé avec plusieurs fois avec de l'eau et recuit à 900 °C pendant 5 heures. Pour la préparation du **CoFe<sub>1.98</sub>Sm<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub>**, trois solutions de 20 mmol de CoCl<sub>2</sub>, 39,6 mmol de FeCl<sub>3</sub> et 0,4 mmol de SmCl<sub>3</sub> ont été préparées séparément dans un milieu aqueux. Les solutions obtenues ont été chauffées à 60 °C pendant 20 minutes, mélangées et traitées comme mentionné précédemment dans les mêmes conditions que pour le CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La suspension filtrée obtenue a été séchée à 100 °C dans un four pendant une nuit, puis écrasée et recuite à 800 °C (**CoFeSm-800 °C**) et à 900 °C (**CoFeSm-900 °C**) pendant 5 heures. Pour le **CoFe<sub>1.98</sub>Y<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub>**, d'abord, une solution de 0,4 mmol de Y<sup>3+</sup> a été préparée en dissolvant une masse appropriée de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans 3 M d'acide nitrique la solution maintenue en agitation jusqu'à ce que Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit totalement dissoute. Et deuxièmement, après avoir chauffé à 60°C pendant 20 minutes, la solution a été mélangée avec d'autres solutions de 20 mmol CoCl<sub>2</sub> et 39,6 mmol FeCl<sub>3</sub>, le mélange a été traité comme mentionné précédemment pour CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La suspension filtrée obtenue a été séchée dans un four à 100 °C pendant une nuit, puis écrasée et recuite à 800 °C (**CoFeY-800 °C**) et 900 °C (**CoFeY-900 °C**) pendant 5 heures. La préparation du **CoFe<sub>1.96</sub>Y<sub>0.02</sub>Sm<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub>** a été obtenue en mélangeant des solutions chauffées de 20 mmol de CoCl<sub>2</sub>, 39,4 mmol de FeCl<sub>3</sub>, SmCl<sub>3</sub> et Y<sup>3+</sup>, le mélange a été traité comme mentionné précédemment pour le CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La suspension filtrée

obtenue a été séchée à 100 °C dans un four pendant une nuit, puis le solide obtenu a été écrasé et recuit à 800 °C (**CoFeYSm-800 °C**) et à 900 °C (**CoFeYSm-900 °C**) pendant 5 heures.

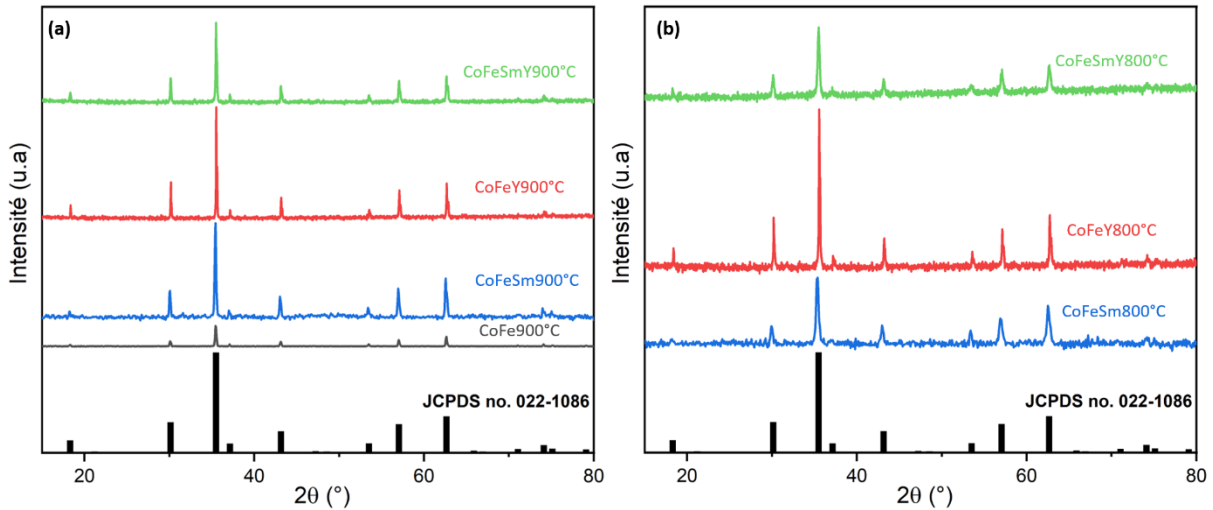
Le **tableau 17** ci-dessous résume tous les échantillons avec leur formules chimiques et température de calcination.

*Tableau 17: Tableaux des nanomatériaux préparés.*

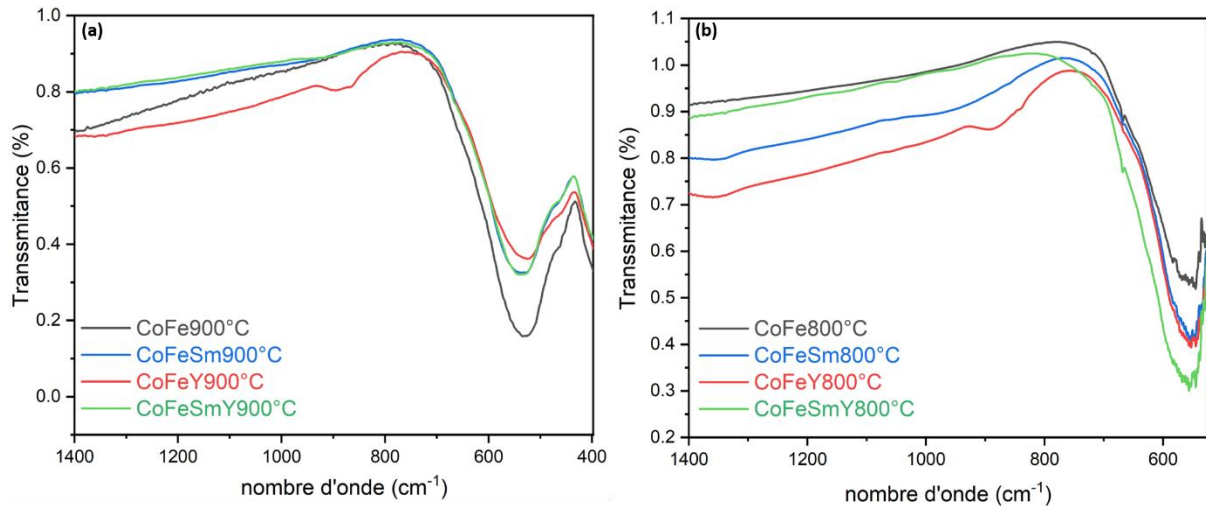
Formule chimique	Nom d'échantillon	Température de recuit
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	CoFe900°C	900°C
<b>CoFe<sub>1.98</sub>Sm<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub>-800°C</b>	CoFeSm800°C	800°C
<b>CoFe<sub>1.98</sub>Sm<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub>-900°C</b>	CoFeSm900°C	900°C
<b>CoFe<sub>1.98</sub>Y<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub>-800°C</b>	CoFeY900°C	800°C
<b>CoFe<sub>1.98</sub>Y<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub>-900°C</b>	CoFeY900°C	900°C
<b>CoFe<sub>1.96</sub>Y<sub>0.02</sub>Sm<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub>-800°C</b>	CoFeYSm800°C	800°C
<b>CoFe<sub>1.96</sub>Y<sub>0.02</sub>Sm<sub>0.02</sub>O<sub>4</sub>-900°C</b>	CoFeYSm900°C	900°C

### 5.3 Caractérisation structurale et morphologique

La **figure 49** montre les diffractogrammes des rayons X des nanomatériaux obtenus, les diffractogrammes de tous les échantillons montrent des pics liés à la présence de la structure spinelle cubique de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (**carte JCPDS n° : 22-1086**). Les pics les plus intenses correspondent aux réflexions des plans de Bragg (220), (311), (222), (400), (422), (511) et (440), ce qui révèle que tous les échantillons sont cristallisés dans le groupe d'espace Fd-3m. Nous notons qu'aucune autre phase secondaire telle que Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YFeO<sub>3</sub> ou Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SmFeO<sub>3</sub> n'est détectée confirmant que les terres rares ont été dopés avec succès dans la matrice spinelle. Dans le même ordre d'idées, la pureté de nos échantillons a été confirmée par spectroscopie infrarouge présenté dans la **figure 50**, en effet, il n'y aucune présence de pics caractéristiques des phases secondaires probables tels que : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou/et Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [199,200]. Au contraire, les spectres infrarouges montrent les pics caractéristiques de la structure spinelle à 575,93 cm<sup>-1</sup> attribués à la vibration d'élongation de la liaison M-O dans le site tétraédrique [35].



**Figure 49:** Diffractogrammes des rayons X des nano ferrites préparés (a) échantillons calcinés à 900°C, (b) échantillons calcinés à 800°C.



**Figure 50:** Spectres infrarouges a transformé de fourrier, (a) échantillons calcinés à 900°C, (b) échantillons calcinés à 800°C.

Avant d'effectuer l'affinement de Rietveld, notre première préoccupation était d'assurer l'incorporation réussie de  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  dans la matrice spinelle. Par conséquent, la composition des nanomatériaux et les énergies de liaison des éléments présents dans les nanomatériaux obtenus ont été analysées par des mesures de spectroscopie photoélectronique à rayons X. Les spectres de haute résolution des éléments chimiques identifiés de chaque échantillon ont été déconvolués et illustrés dans la **Figure 51**, pour les nanomatériaux obtenus à 900 °C et dans la **Figure 52** pour les nanomatériaux obtenus à 800 °C. D'après les spectres de haute résolution XPS de Fe 2p, tous les échantillons présentent quatre pics, deux pics asymétriques qui correspondent à Fe 2p<sub>1/2</sub> et Fe 2p<sub>3/2</sub>, et deux larges pics satellites situés à environ 718,6 et 732,8

eV. Chacun des deux pics principaux peut être déconvolué en deux pics, indiquant l'existence de  $\text{Fe}^{3+}$  dans deux sites cristallographiques différents. Les pics situés à 710,3 eV et 723,7 eV peuvent être attribués aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans des sites octaédriques et les pics à 712,6 eV et 726,0 eV peuvent être attribués aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans des sites tétraédriques [201,202]. De même, dans les spectres de Co 2p de tous les échantillons, les pics  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  sont déconvolués en deux pics chacun indiquant l'existence de  $\text{Co}^{2+}$  dans deux sites cristallographiques différents. Les doublets à 779,8 eV et 795,4 eV sont attribués à  $\text{Co}^{2+}$  dans des sites octaédriques tandis que les doublets à 781,7 eV et 796,5 eV sont dus à  $\text{Co}^{2+}$  dans des sites tétraédriques [201–203]. Les deux pics satellites correspondants sont situés à 786,5 eV et 802,6 eV, respectivement. Des résultats similaires ont été rapportés par d'autres groupes [204,205]. Ce résultat implique que tous les échantillons présentent une structure spinelle inversée. De plus, les spectres XPS de haute résolution de O 1s sont déconvolués en trois pics à des énergies de liaison d'environ 531,9, 530,7 et 529,7 eV, correspondant aux ions  $\text{O}^{2-}$  dans les oxydes métalliques 3d dans le réseau de la structure spinelle de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , à l'anion hydroxyle et à l'eau adsorbée, respectivement [38,39,206].

Les spectres de haute résolution de l'état 3d de  $\text{Sm}^{3+}$  pour les échantillons dopés  $\text{Sm}^{3+}$  et co-dopés  $\text{Sm}^{3+}/\text{Y}^{3+}$  sont présentés dans les **figures 47** et **48**. Les pics situés à 1110,4 eV et 1083,3 eV, ces pics correspondent à  $\text{Sm}^{3+} 3d_{3/2}$  et  $\text{Sm}^{3+} 3d_{5/2}$ , respectivement. L'énergie de séparation des orbites de spin observée de 27,1 eV prouve l'existence de  $\text{Sm}^{3+}$  dans le réseau [207,208]. Les pics représentant le  $\text{Y}^{3+} 3d_{3/2}$  et le  $\text{Y}^{3+} d_{5/2}$  sont observés à environ 159,4 et 157,3 eV dans les échantillons co-dopés et l'échantillon dopé [209], sauf pour l'échantillon dopé Y recuit à 800°C ; il semble que Y ne soit pas incorporé dans la structure spinelle (**Figure 48**). De plus, il est important de noter que les échantillons co-dopés montrent un léger décalage des énergies de liaison de  $\text{Sm}^{3+} 3d_{3/2}$  et  $\text{Y}^{3+} 3d_{5/2}$  vers un niveau d'énergie élevé, ce qui met en évidence de fortes interactions entre  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  indiquant le mécanisme de migration des photoélectrons.

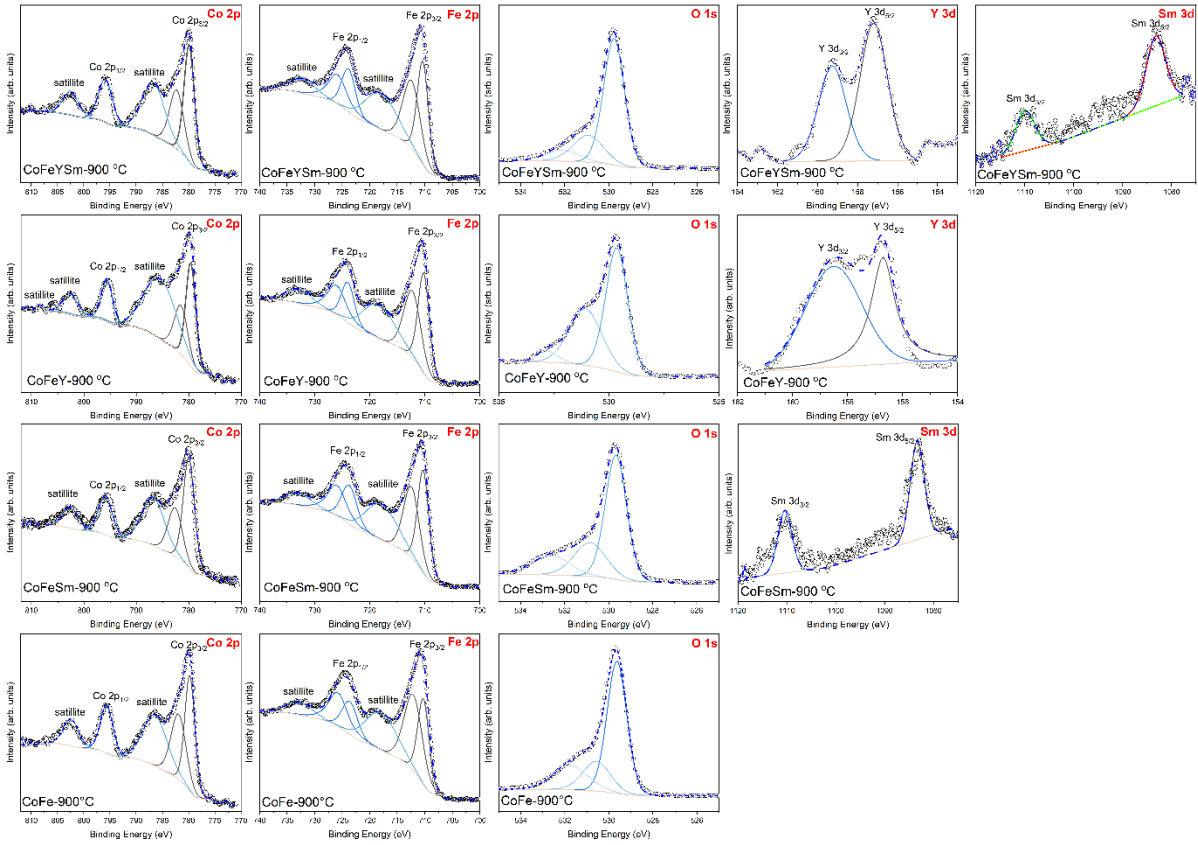


Figure 51: Spectres XPS à haute résolution de Co 2p, Fe 2p, O 1s, Y3d et Sm 3d pour les nanomatériaux obtenus à 900°C.

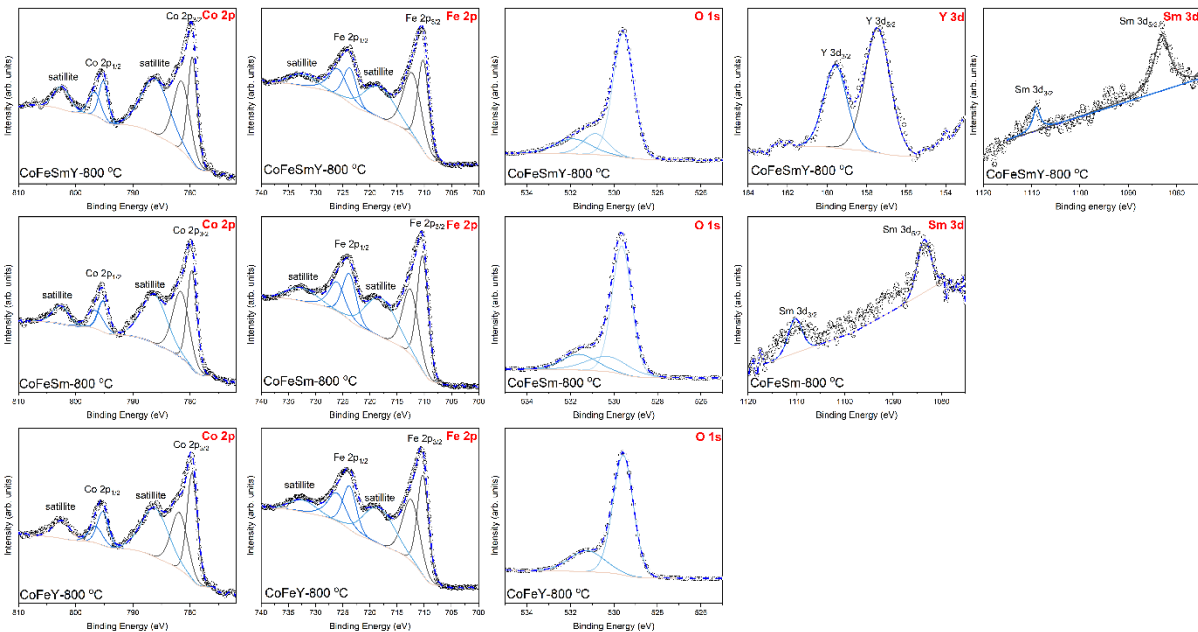


Figure 52: Spectres XPS à haute résolution de Co 2p, Fe 2p, O 1s, Y3d et Sm 3d pour les nanomatériaux obtenus à 800°C.

L'affinement de Rietveld a été effectué pour déterminer le paramètre de la maille, la taille des particules, les positions atomiques et la distribution des cations entre les sites octaédriques et tétraédriques. Le **tableau 19** résume les résultats obtenus, et la **figure 53** illustre les profils de Rietveld des diffractogrammes. Par conséquent, le paramètre de la maille obtenu est assez plus petit que la valeur du monocristal (8,39 Å JCPDS n° : 22-1086) pour tous les échantillons recuits à 800 °C et 900 °C. Il semble que le dopage de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> réduise à la fois le paramètre de la maille et la taille des cristallites moyenne déterminée à partir de l'équation Debye-Scherrer [35] et observée par la microscopie électronique à balayage (**figure 54**). Comme Sm<sup>3+</sup> (0,958 Å) [210] et Y<sup>3+</sup> (1,011 Å) [211] ont des rayons ioniques plus grands que Fe<sup>3+</sup> [210], une extension de la structure était attendue. Pourtant, la substitution par Sm<sup>3+</sup> et Y<sup>3+</sup> conduit à une légère réduction du réseau cristallin, ce comportement pourrait s'expliquer par l'énergie de liaison et les interactions d'échange [212]. Sinon, l'introduction d'éléments de terres rares dans la structure spinelle conduit à une forte interaction entre les éléments de terres rares et les atomes voisins (particulièrement pour Sm<sup>3+</sup> dans notre cas) et, par conséquent, induire la redistribution des cations entre les sites octaédriques et tétraédriques, entraînant un stress qui réduit à son tour le paramètre de la maille par les interactions d'échange [212]. Le même comportement a été observé pour la ferrite de cobalt dopé Sm<sup>3+</sup> lorsque la quantité de dopage est de 0,025 [213] et de 0,1 [214], tandis que, pour une concentration de dopage dépassant 0,1 la formation des phases secondaires tels que SmFeO<sub>3</sub> et Sm<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub> est observée [215] Pour les échantillons dopés Y<sup>3+</sup>, les valeurs obtenues du paramètre de réseau sont conformes à des travaux précédents [216,217]. En revanche, la réduction de la taille de la cristallite après substitution des terres rares est principalement due à l'énergie de liaison fournie pour la formation de liaisons Sm<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> et Y<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> qui est supérieure à l'énergie requise pour la formation de liaison Fe<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup>. En fait, la quantité supplémentaire d'énergie nécessaire pour incorporer la terre rare dans le réseau spinelle limite le processus de cristallisation et la croissance des grains [218], la même observation a été rapportée pour la ferrite de cobalt dopé Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> [213,218]. ainsi que pour l'hexa ferrite dopé Sm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> et, Gd<sup>3+</sup> [35].

*Tableau 18: Paramètres structuraux affinés par la méthode de Rietveld.*

Nom d'échantillon	$a_{exp}$ (Å)	$a_{theo}$ (Å)	$r^A$ (Å)	$r^B$ (Å)	$u$	$\gamma$	$R_B, R_p, R_{wp}, \chi^2$	$D_{XRD}$ (nm)
CoFe900°C	8.37	8.46	0.67	0.70	0.38	0.017	1.296, 9.204, 1.289	33.2
CoFeSm800°C	8.36	8.43	0.69	0.70	0.39	0.2830	77.138, 61.858, 24.1	24.5
CoFeSm-900°C	8.36	8.43	0.68	0.70	0.39	0.1920	1.270, 1.604, 1.201	27.5
CoFeY-800°C	8.37	8.43	0.71	0.69	0.39	0.5180	2.185, 2.852, 1.876	35.9
CoFeY-900°C	8.36	8.43	0.70	0.69	0.39	0.3760	1.794, 2.345, 1.301	37.9
CoFeYSm-800°C	8.37	8.44	0.71	0.69	0.39	0.5830	1.814, 2.284, 1.122	30.4
CoFeYSm-900°C	8.36	8.44	0.97	0.70	0.39	0.3940	2.386, 3.103, 2.348	36.3

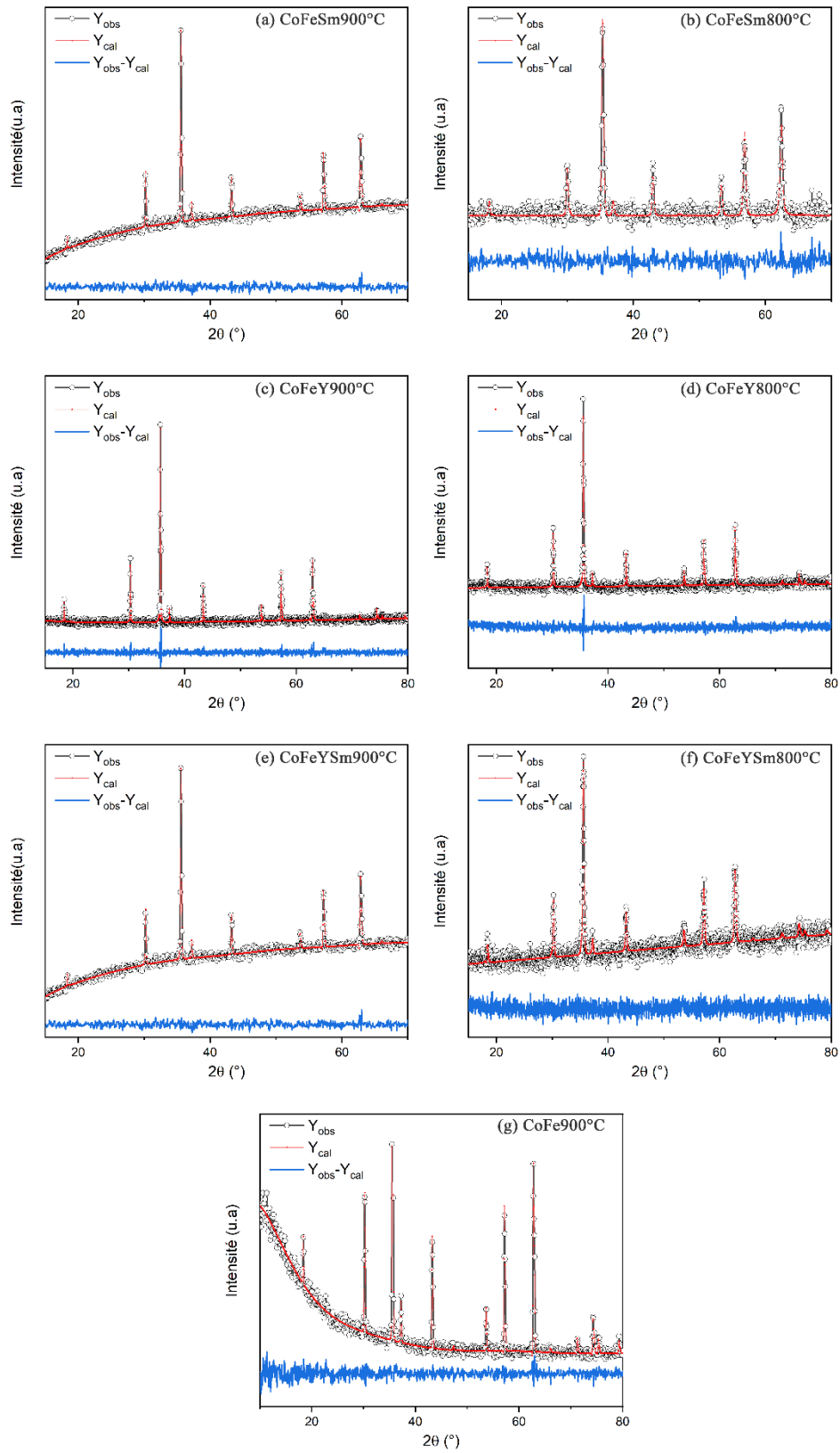


Figure 53: Affinement de Rietveld de diffractogrammes des rayons X.

**Tableau 19:** Positions atomiques obtenues par l'affinement de Rietveld des échantillons calcinés à 900°C.

		z/a			y/a			x/a			Atome	
		CoFeSmY	CoFeY	CoFeSm	CoFeSmY	CoFeY	CoFeSm	CoFeSmY	CoFeY	CoFeSm	CoFe	
0.125	0.125	0.125	0.13	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.13	Co <sup>A</sup>
0.25	0.25	0.25	0.25	0.5	0.5	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	Fe <sup>B</sup>
0.258	0.259	0.255	0.25	0.258	0.258	0.255	0.258	0.259	0.255	0.255	0.25	O
0.25	0.25	0.25	0.25	0.5	0.5	0.5	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	Co <sup>B</sup>
0.125	0.125	0.125	0.13	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.13	Fe <sup>A</sup>
0.25	-	0.25	-	0.5	-	0.5	0.25	-	0.25	0.25	-	Sm
0.25	0.25	-	-	0.5	0.5	-	0.25	0.25	-	-	-	Y

**Tableau 20:** Positions atomiques obtenues par le raffinement de Rietveld des échantillons calcinés à 800°C.

Atome	x/a			y/a			z/a		
	CoFeSm	CoFeY	CoFeSmY	CoFeSm	CoFeY	CoFeSmY	CoFeSm	CoFeY	CoFeSmY
Co <sup>A</sup>	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
Fe <sup>B</sup>	0.25	0.25	0.25	0.5	0.5	0.5	0.25	0.25	0.25
O	0.261	0.257	0.259	0.261	0.257	0.259	0.261	0.257	0.259
Co <sup>B</sup>	0.25	0.25	0.25	0.5	0.5	0.5	0.25	0.25	0.25
Fe <sup>A</sup>	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
Sm	0.25	----	0.25	0.5	----	0.5	0.25	----	0.25
Y	----	0.25	0.25	----	0.5	0.5	----	0.25	0.25

En effet, l'examen des positions atomiques affinées des anions de l'oxygène (O<sup>2-</sup>) du CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> intrinsèque et du CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopé dans le **tableau 19** a révélé que les anions de l'oxygène présentaient un déplacement dans les échantillons dopés par rapport au non dopé en raison de l'occupation du site octaédrique par Sm<sup>3+</sup> et Y<sup>3+</sup>, le déplacement est légèrement significatif en CoFeY-900°C et CoFeYSm-900°C en raison du large rayon ionique de Y<sup>3+</sup>.

La valeur du degré d'inversion (taux de distribution cationique) est considérée comme la concentration (ou taux d'occupation) de Co<sup>2+</sup> dans le site tétraédrique. (**Tableau 18**). Il est bien connu que CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présente une structure spinelle inverse, mais en raison de l'effet nanométrique cette structure devient mixte. Autrement, le Co<sup>2+</sup> et le Fe<sup>3+</sup> occupent les deux sites octaédrique et tétraédrique. Cependant, le dopage de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par des terres rares à 900 °C entraîne une redistribution du Fe<sup>3+</sup> et du Co<sup>2+</sup> entre les sites. Ainsi, le cation Co<sup>2+</sup> est transféré des sites tétraédriques aux sites octaédriques et vice-versa pour le cation Fe<sup>3+</sup> afin de minimiser le stress et de détendre la contrainte induite du réseau [219]. Alors que Sm<sup>3+</sup> et Y<sup>3+</sup> occupent des sites octaédriques en raison de leur rayon ionique plus grand.

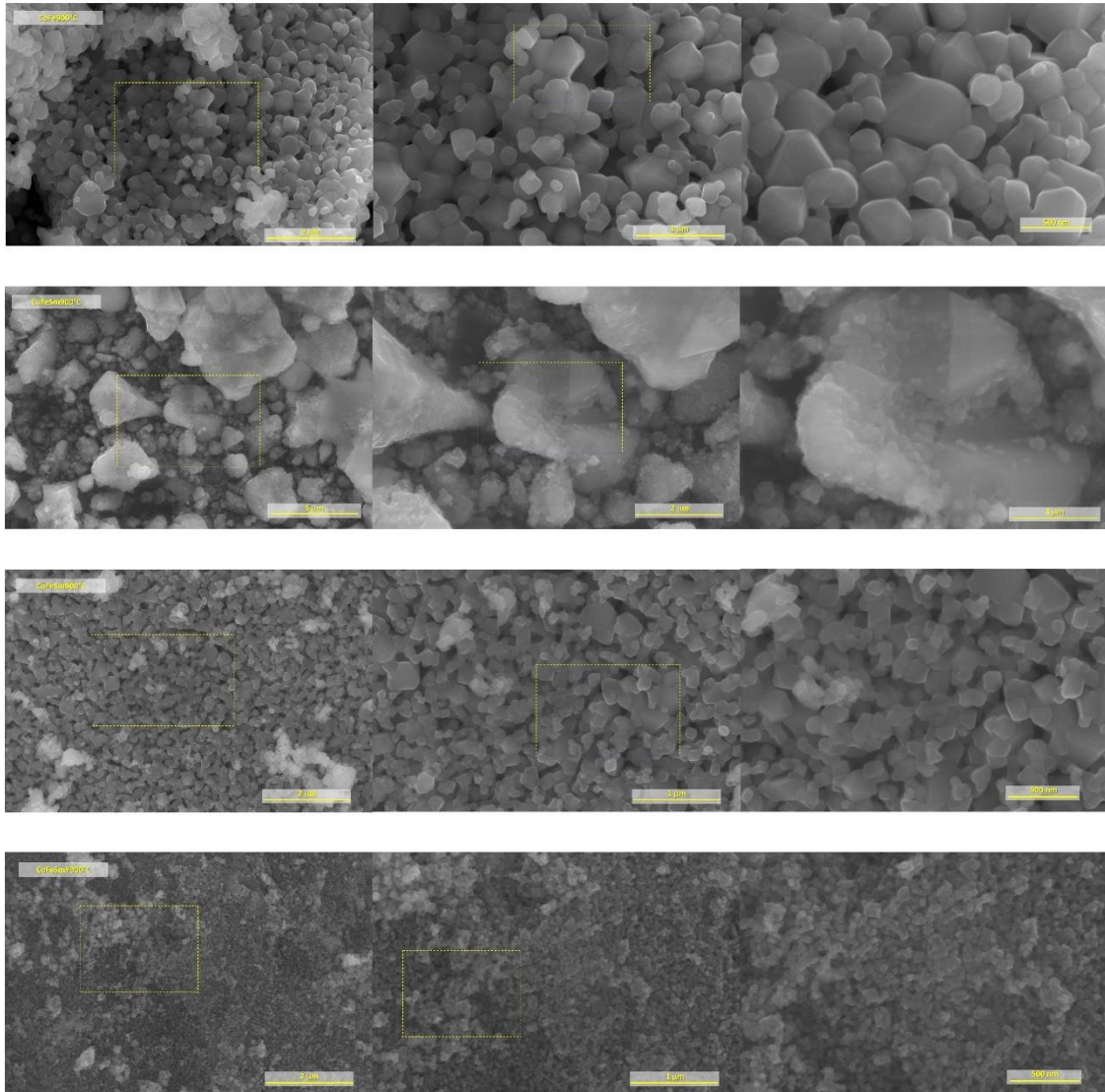
Dans notre étude, le degré d'inversion est plus important lorsque les rayons ioniques de l'élément dopant sont plus élevés. De plus, nous remarquons que les échantillons co-dopés montrent des valeurs d'inversion plus élevées. Les mêmes résultats ont été rapportés dans des travaux similaires étudiant Gd<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> et pour le spinelle co-dopé Sm<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup>. Pourtant, une tendance inverse a été observée pour Eu<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>. Le **Tableau 21** présente l'ensemble des

valeurs de degré d'inversion pour la ferrite de cobalt dopé par les terres rares rapportés dans la littérature.

La morphologie des cristallites dans tous les échantillons est presque arrondie et quasi-sphérique est caractérisée par une forme irrégulière et agglomérée en raison de l'interaction magnétique. En outre, l'analyse EDX dans la **figure 55** montre la présence des éléments souhaités, y compris Sm<sup>3+</sup> et Y<sup>3+</sup> sans autres impuretés dans la limite de résolution de EDX, qui confirme la formule chimique cible de nos matériaux. En outre, la microscopie électronique à balayage confirme l'observation précédente des rayons X concernant la réduction de la taille des particules avec le dopage Sm<sup>3+</sup> et Y<sup>3+</sup>.

**Tableau 21:** Sommaires de distribution cationique trouvées dans la littérature.

Phase	Méthode de préparation	Site-Td	Site-Oct	Réf
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Coprécipitation	[Fe <sub>0.98</sub> Co <sub>0.02</sub> ]	[Fe <sub>1.02</sub> Co <sub>0.98</sub> ]	Présente étude
CoFe <sub>1.98</sub> Y <sub>0.02</sub> O <sub>4</sub>	Coprécipitation	[Fe <sub>0.62</sub> Co <sub>0.38</sub> ]	[Fe <sub>1.36</sub> Co <sub>0.62</sub> Y <sub>0.02</sub> ]	Présente étude
CoFe <sub>1.98</sub> Sm <sub>0.02</sub> O <sub>4</sub>	Coprécipitation	[Fe <sub>0.81</sub> Co <sub>0.19</sub> ]	[Fe <sub>1.17</sub> Co <sub>0.81</sub> Sm <sub>0.02</sub> ]	Présente étude
CoFe <sub>1.96</sub> Y <sub>0.02</sub> Sm <sub>0.02</sub> O <sub>4</sub>	Coprécipitation	[Fe <sub>0.61</sub> Co <sub>0.39</sub> ]	[Fe <sub>1.35</sub> Co <sub>0.61</sub> Y <sub>0.02</sub> Sm <sub>0.02</sub> ]	Présente étude
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Coprécipitation	[Fe <sub>0.77</sub> Co <sub>0.23</sub> ]	[Fe <sub>1.23</sub> Co <sub>0.77</sub> ]	[220]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel auto-combustion	[Fe <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> ]	[Fe <sub>1.25</sub> Co <sub>0.75</sub> ]	[221]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel	[Fe <sub>0.99</sub> Co <sub>0.01</sub> ]	[Fe <sub>1.01</sub> Co <sub>0.99</sub> ]	[222]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Microémulsion	[Fe <sub>0.99</sub> Co <sub>0.01</sub> ]	[Fe <sub>1.01</sub> Co <sub>0.99</sub> ]	[219]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sono-chimique	[Fe <sub>0.15</sub> Co <sub>0.85</sub> ]	[Fe <sub>1.15</sub> Co <sub>0.85</sub> ]	[223]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Coprécipitation	[Fe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> ]	[Fe <sub>1.1</sub> Co <sub>0.9</sub> ]	[224]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel auto-combustion	[Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> ]	[Fe <sub>1.2</sub> Co <sub>0.8</sub> ]	[225]
CoFe <sub>1.98</sub> La <sub>0.02</sub> O <sub>4</sub>	Microémulsion	[Fe <sub>0.73</sub> Co <sub>0.27</sub> ]	[Fe <sub>1.41</sub> Co <sub>0.49</sub> La <sub>0.1</sub> ]	[219]
CoFe <sub>1.98</sub> Ce <sub>0.01</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel	[Fe <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> ]	[Fe <sub>1.04</sub> Co <sub>0.95</sub> Ce <sub>0.01</sub> ]	[222]
CoFe <sub>1.98</sub> Ce <sub>0.03</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel	[Fe <sub>0.88</sub> Co <sub>0.12</sub> ]	[Fe <sub>1.09</sub> Co <sub>0.88</sub> Ce <sub>0.03</sub> ]	[222]
CoFe <sub>1.98</sub> Eu <sub>0.01</sub> O <sub>4</sub>	Sono-chimique	[Fe <sub>0.80</sub> Co <sub>0.20</sub> ]	[Fe <sub>1.19</sub> Co <sub>0.80</sub> Eu <sub>0.01</sub> ]	[223]
CoFe <sub>1.98</sub> Eu <sub>0.03</sub> O <sub>4</sub>	Sono-chimique	[Fe <sub>0.80</sub> Co <sub>0.20</sub> ]	[Fe <sub>1.17</sub> Co <sub>0.80</sub> Eu <sub>0.03</sub> ]	[223]
CoFe <sub>1.98</sub> Gd <sub>0.02</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel auto-combustion	[Fe <sub>0.70</sub> Co <sub>0.3</sub> ]	[Fe <sub>1.28</sub> Co <sub>0.70</sub> Gd <sub>0.02</sub> ]	[221]
CoFe <sub>1.98</sub> Yb <sub>0.025</sub> O <sub>4</sub>	Coprécipitation	[Fe <sub>0.85</sub> Co <sub>0.15</sub> ]	[Fe <sub>1.125</sub> Co <sub>0.85</sub> Yb <sub>0.025</sub> ]	[224]
CoFe <sub>1.98</sub> Gd <sub>0.02</sub> O <sub>4</sub>	Sol-gel auto-combustion	[Fe <sub>0.319</sub> Co <sub>0.68</sub> ]	[Fe <sub>1.58</sub> Co <sub>0.319</sub> Sm <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.05</sub> ]	[225]



*Figure 54: Images MEB des nano ferrites obtenues.*

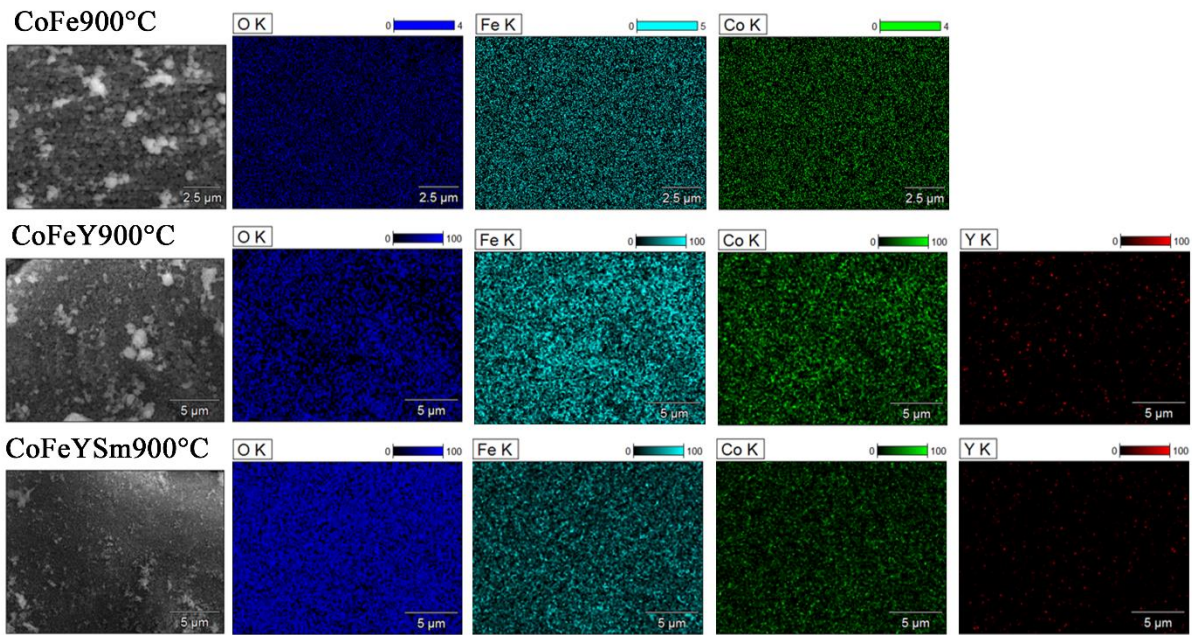


Figure 55: MEB-EDS cartographie des surfaces des nano ferrites obtenues.

#### 5.4 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des nanomatériaux préparés ont été examinées par le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Les courbes d'hystérésis M-H mesurées à température ambiante sont représentées sur la **figure 56** pour les échantillons recuits à 900°C et 800°C. Les valeurs obtenues pour  $M_s$ ,  $M_r$ ,  $H_c$  et  $M_r/M_s$  sont répertoriées dans le **tableau 23**. Les propriétés magnétiques des ferrites spinelles dépendent fortement du type de cations dopants, de la distribution de ces cations dans les deux sites tétraédrique (A) et octaédrique (B), de la méthode de synthèse et de la température de recuit.

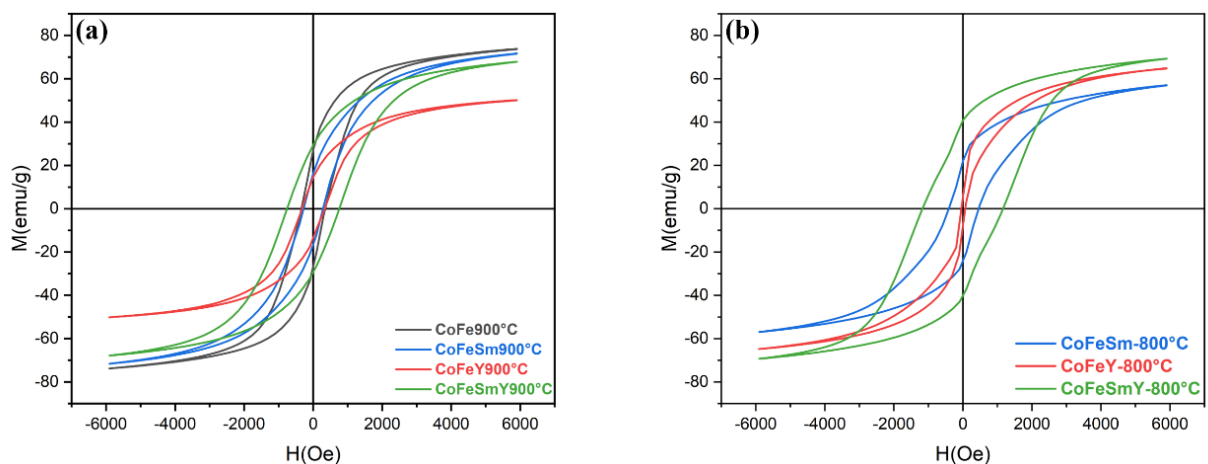


Figure 56: Magnétisation en fonction du champ magnétique (a) pour les échantillons recuits à 900°C, (b) pour les échantillons recuits à 800°C.

**Tableau 22:** Paramètres magnétiques mesurés de tous les échantillons étudiés.

	Ms(emu/g)	Mr(emu/g)	Hc(Oe)	Mr/Ms	$\mu_B(obs)$	$\mu_B(cal)$	$\theta_{Y-k}(^{\circ})$
<b>CoFe900°C</b>	80.86	27.5	351.17	0.34	3.39	3.06	8.88
<b>CoFeSm800°C</b>	64.73	21.44	443.86	0.33	--	--	--
<b>CoFeSm900°C</b>	79.87	16.50	284.27	0.21	3.36	4.68	15.89
<b>CoFeY-800°C</b>	72.1	4.94	79.79	0.07	--	--	--
<b>CoFeY900°C</b>	55.17	14.61	335.34	0.26	3.35	4.40	40.20
<b>CoFeYSm800°C</b>	76.35	39.67	1168.26	0.52	--	--	--
<b>CoFeYSm900°C</b>	75.17	29.43	756.68	0.39	3.18	4.39	30.71

L'analyse des propriétés magnétiques montre que tous les échantillons ont un comportement ferrimagnétique (courbe d'hystérésis en forme de S). L'aimantation à saturation de l'échantillon de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-900 °C est améliorée lorsqu'elle est comparée avec les valeur rapportées dans la littérature [226–228]. De plus, il montre une valeur proche de la valeur de l'aimantation à saturation du monocristal (80 emu/g) à température ambiante, malgré la réduction de la taille des particules [229]. Il est connu que le CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se cristallise dans la structure spinelle inverse qui donne de très bonnes propriétés magnétiques, avec une magnétisation de saturation élevée [230]. Dans ce cas, le moment magnétique ( $\mu$ ) est d'environ 3 $\mu$ B/ formule unitaire et provoque un couplage de spin élevé, qui conduit à un couplage d'échange plus fort entre les moments magnétiques des cations Fe<sup>3+</sup> et Co<sup>2+</sup> dans les sites octaédriques et tétraédriques [231,232]. Dans notre travail, en raison de l'effet nanométrique, la structure de spinelle devient partiellement inverse, comme cela a déjà été démontré par l'affinement de Rietveld et l'analyse XPS. La distribution cationique obtenue dans ce travail est [Fe<sub>0.98</sub>Co<sub>0.02</sub>]<sup>A</sup>[Fe<sub>1.02</sub>Co<sub>0.98</sub>]<sup>B</sup>O<sub>4</sub>. Cela indique que les ions Fe<sup>3+</sup> sont occupés dans les sites octaédriques et tétraédriques tandis que les ions Co<sup>2+</sup> occupent le site octaédrique avec une petite quantité dans les sites tétraédriques. La magnétisation de saturation élevée observée peut être attribuée à la grande quantité d'ions Co<sup>2+</sup> dans le site octaédrique. En général, le fort couplage spin-orbite des ions Co<sup>2+</sup> peut renforcer les interactions dans la structure spinelle en raison de l'effet de champ cristallin, qui renforce souvent les interactions entre les deux cations les plus proches [217].

L'aimantation à saturation de l'échantillon recuit à 900°C révèle une diminution après le dopage avec les ions Y<sup>3+</sup> et Sm<sup>3+</sup>. Une diminution significative est observée pour l'échantillon dopé Y<sup>3+</sup>, alors que'une légère diminution est observée pour l'échantillon dopé Sm<sup>3+</sup> en raison

de leur moment magnétique (0,71  $\mu\text{B}$ ). D'autre part, le co-dopage de Sm<sup>3+</sup> et Y<sup>3+</sup> montre une amélioration de l'aimantation à saturation par rapport à l'échantillon dopé Y<sup>3+</sup>, bien qu'il montre une légère diminution de sa valeur lorsqu'il est comparé à l'échantillon non dopé et dopé Sm<sup>3+</sup>. Dans la littérature, il y a plusieurs résultats controversés sur l'effet des éléments de terre rare dopants sur la magnétisation de saturation de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Certains chercheurs ont trouvé que les dopants améliorent les propriétés magnétiques [228,232,233] alors que d'autres ont rapporté un comportement opposé [226]. Cette diversité s'explique par le fait que les propriétés de ces ferrites dépendent de plusieurs facteurs comme mentionné ci-dessus. Une des raisons de la modification des propriétés des ferrites par dopage avec des éléments de terres rares est la nature magnétique des éléments dopés et leurs effets sur la distribution cationique [234]. Dans notre travail, la diminution remarquable de l'aimantation à saturation de l'échantillon CoFeY900°C est attribuée au fait que l'ion Y<sup>3+</sup> est un ion non magnétique (0  $\mu\text{B}$ ) et aussi l'occupation de cet ion au site octaédrique provoque une émigration de l'ion Co<sup>2+</sup> du site octaédrique vers le site tétraédrique, ce qui pourrait affaiblir les interactions d'échange dans la matrice spinelle. D'autre part, la petite diminution observée dans l'aimantation de saturation de l'échantillon CoFeSm900°C est attribuée au fait que l'ion Sm<sup>3+</sup> a un moment magnétique plus faible (0,71  $\mu\text{B}$ ) que l'ion Fe<sup>3+</sup> (5  $\mu\text{B}$ ) et l'ion Co<sup>2+</sup> (3  $\mu\text{B}$ ) et aussi l'émigration d'une certaine quantité de Co<sup>2+</sup> vers le site tétraédrique. Pour l'échantillon CoFeSm900°C, la présence de deux éléments de terres rares a optimisé l'aimantation de saturation.

Pour comprendre l'effet du dopage sur la magnétisation de saturation et avoir une idée claire de la contribution des ions de terres rares aux interactions de super-échange, il est nécessaire de calculer les distances inter-atomiques et les angles entre les atomes [35]. Les distances intra-atomiques, c'est-à-dire les distances cation-anion (Me-O) (p, q, r et s) et cation -cation (Me-Me) (b, c, d, e et f), ainsi que les angles ( $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\theta_3$ ,  $\theta_4$  et  $\theta_5$ ) [35,228]. Les valeurs calculées sont présentées dans le **tableau 24** et le **tableau 25**. On constate que les angles de  $\theta_1$  et  $\theta_2$  des échantillons dopés sont diminués par rapport à leurs valeurs correspondantes dans CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tandis que les valeurs de  $\theta_3$ ,  $\theta_4$  et  $\theta_5$  sont augmentées. Dans la structure spinelle, l'interaction de super-échange est présentée par les interactions J<sub>AA</sub>, J<sub>BB</sub> et J<sub>AB</sub> qui se produisent entre les cations octaédriques (B) et tétraédriques (A). Nous avons noté que les angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont liés à l'interaction J<sub>AB</sub>, les  $\theta_3$  et  $\theta_4$  sont liés à l'interaction J<sub>BB</sub>, et le  $\theta_5$  est lié à l'interaction J<sub>AA</sub>. L'étude comparative entre les angles de nos échantillons de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et des échantillons dopés montre un affaiblissement remarquable de l'interaction pour les échantillons CoFeY900°C et CoFeSmY900°C. Cela pourrait être la raison de l'observation de l'interaction J<sub>AB</sub>. Cela pourrait

être la raison de la diminution observée de la magnétisation de saturation des échantillons dopés qui sont recuits à 900°C.

**Tableau 23:** Distances intra-atomiques dans tous les spinelles.

Parameters	b(Å)	c(Å)	d(Å)	e(Å)	f(Å)	p(Å)	q(Å)	r(Å)	s(Å)
CoFe900°C	2.959	3.470	3.624	5.436	5.126	2.022	1.934	3.703	3.665
CoFeSm800°C	2.9699	3.4825	3.6373	5.4560	5.1439	1.9900	2.0093	3.8474	3.7008
CoFeSm900°C	2.9557	3.4659	3.6200	5.4300	5.1194	1.9838	1.9939	3.8180	3.6813
CoFeY800°C	2.9698	3.4825	3.6373	5.4560	5.1439	1.9858	2.0165	3.8613	3.7033
CoFeY900°C	2.9557	3.4659	3.6200	5.4300	5.1194	1.9763	2.0069	3.8430	3.6856
CoFeYSm800°C	2.9557	3.4659	3.6200	5.4300	5.1194	1.9763	2.0069	3.8430	3.6856
CoFeYSm900°C	2.9592	3.4700	3.6243	5.4365	5.1256	1.9720	2.0209	3.8698	3.6939
CoFeSm800°C	2.9557	3.4659	3.6200	5.4300	5.1194	1.9763	2.0069	3.8430	3.6856

**Tableau 24:** Angles entre les liaisons dans toutes les spinelles étudiés.

Paramètres	$\theta_1(^{\circ})$	$\theta_2(^{\circ})$	$\theta_3(^{\circ})$	$\theta_4(^{\circ})$	$\theta_5(^{\circ})$
CoFe900°C	122.579	141.691	94.057	126.183	72.454
CoFeSm800°C	121.100	135.947	96.526	126.707	68.726
CoFeSm900°C	121.225	136.410	96.310	126.662	69.032
CoFeY800°C	120.943	135.374	96.798	126.763	68.346
CoFeY900°C	120.943	135.374	96.798	126.763	67.746
CoFeYSm800°C	120.692	134.469	97.237	126.853	67.746
CoFeYSm900°C	120.943	135.374	96.798	126.763	68.346

D'autre part, l'effet de taille des nanoparticules est une des raisons de la réduction observée de l'aimantation à saturation. Dans ce contexte, le moment magnétique théorique ( $n_{cal}$ ) a été calculé en utilisant le modèle de Neel  $n_{cal} = (M_B - M_A)$  et en exploitant la distribution des cations estimée dans ce travail. Le moment théorique a été comparé au moment expérimental ( $n_{obs}$ ). Le moment expérimental a été obtenu en utilisant l'équation suivante :

$$\mu_B(ObS) = \frac{M \times M_s}{5585} \quad (\text{eq.50})$$

Où M est la masse moléculaire de l'échantillon, Ms est la magnétisation de saturation mesurée. Les valeurs des moments calculés et du moment expérimental sont présentées dans le **tableau 23**. Les données sont également présentées dans la **figure 57**. Il existe une différence significative entre les valeurs de ( $n_{cal}$ ) et ( $n_{obs}$ ) pour les échantillons qui sont recuits à 900°C. Cette différence peut être expliquée par la présence de quelques spins inclinés dans ces échantillons en raison de l'environnement nanométrique. Afin de déterminer l'angle ( $\theta_{Y-K}$ ) d'inclinaison des spins, le modèle de Yafet-Kittel a été utilisé [235]. Selon ce modèle, la nature nanométrique des échantillons conduit à la magnétisation du sous-réseau octaédrique (B) en deux sous-réseaux ( $B_1$ ) et ( $B_2$ ) faisant un angle ( $\theta_{Y-K}$ ) avec la direction de la magnétisation nette des sous-réseaux octaédriques (B). Le moment magnétique selon le modèle de Yafet-Kittel est calculé par l'équation suivante :

$$n_B = M_B \cos(\theta_{Y-K}) - M_A \quad (\text{eq.51})$$

Où  $M_B$  et  $M_A$  sont des moments magnétiques sur les sites B et A et  $\theta_{Y-K}$  est l'angle Yafet et Kittle. Les valeurs de  $\theta_{Y-K}$  sont présentées dans la **figure 57**. Il est clair que l'angle d'inclinaison  $\theta_{Y-K}$  a augmenté et que la magnétisation a diminué. Par conséquent, la diminution observée de la magnétisation est due à la présence de vrille inclinée dans les échantillons [236].

Pour les échantillons recuits à  $800^\circ\text{C}$ , une concavité a été observée dans les cycles d'hystérésis (**Figure 52b**). Cette concavité peut être expliquée par plusieurs raisons ; l'une d'entre elles est l'existence de deux phases magnétiques, cette raison est exclue dans notre cas car l'analyse structurale par XRD, FTIR, XPS et Raman a révélé une seule phase dans tous les échantillons [236]. La seule raison de cette concavité pourrait être la signature d'une réponse ferrimagnétique qui pourrait être liée au couplage antiferromagnétique entre les deux moments du sous-réseau A et B. Dans la ferrite spinelle, la forme de la courbe d'hystérésis est déterminée par les interactions entre les moments magnétiques et la façon dont ils interagissent avec un champ magnétique appliqué. Une courbe d'hystérésis concave peut être la signature d'une réponse ferrimagnétique, qui résulte d'un couplage antiferromagnétique entre les moments de deux sous-réseaux A et B. En effet, le couplage antiferromagnétique entre les moments de chaque sous-réseau compense l'aimantation nette du matériau, ce qui entraîne une diminution de l'aimantation lorsque le champ appliqué augmente. La courbe d'hystérésis concave est une indication de la compétition entre les deux sous-réseaux et du comportement global du matériau. Par conséquent, les valeurs anormales de magnétisation à saturation observées dans ces échantillons s'expliquent par cette réponse ferrimagnétique [237].

Les valeurs de coercivité ( $H_c$ ) ont été déterminées pour tous les échantillons étudiés et présentées dans la **figure 58**. Les échantillons recuits à  $900^\circ\text{C}$  montrent un changement clair de  $H_c$  par l'effet du dopage. La valeur  $H_c$  est diminuée par le dopage  $\text{Sm}^{3+}$  et augmentée par le dopage  $\text{Y}^{3+}$  mais dans les deux cas, il n'y a pas de changement significatif par rapport à l'échantillon non dopé. Avec le co-dopage de  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$ , une augmentation significative de la valeur  $H_c$  est observée. En général, la coercivité ( $H_c$ ) dépend de la taille des cristallites, de la morphologie et de l'anisotropie magnétocristalline. Elle est inversement proportionnelle à la taille des particules [238]. De plus, l'anisotropie magnéto-cristalline de la structure spinelle, en particulier la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , est due au fort couplage spin-orbite des ions  $\text{Co}^{2+}$  car ces derniers possèdent des ligands à haut champ de spin et des électrons de la couche d dont trois électrons sont non appariés [239].

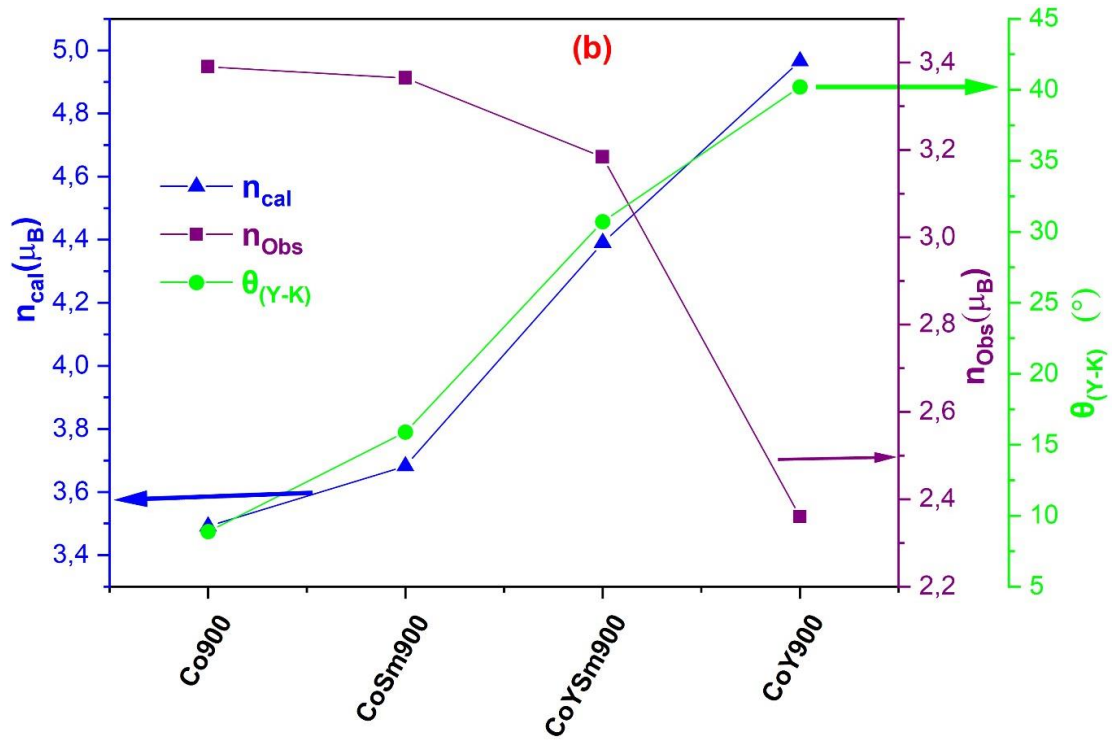


Figure 57: Variation du moment théorique ( $n_{cal}$ ), du moment expérimental ( $n_{obs}$ ), et de l'angle d'inclinaison ( $\theta_{Y-K}$ ).

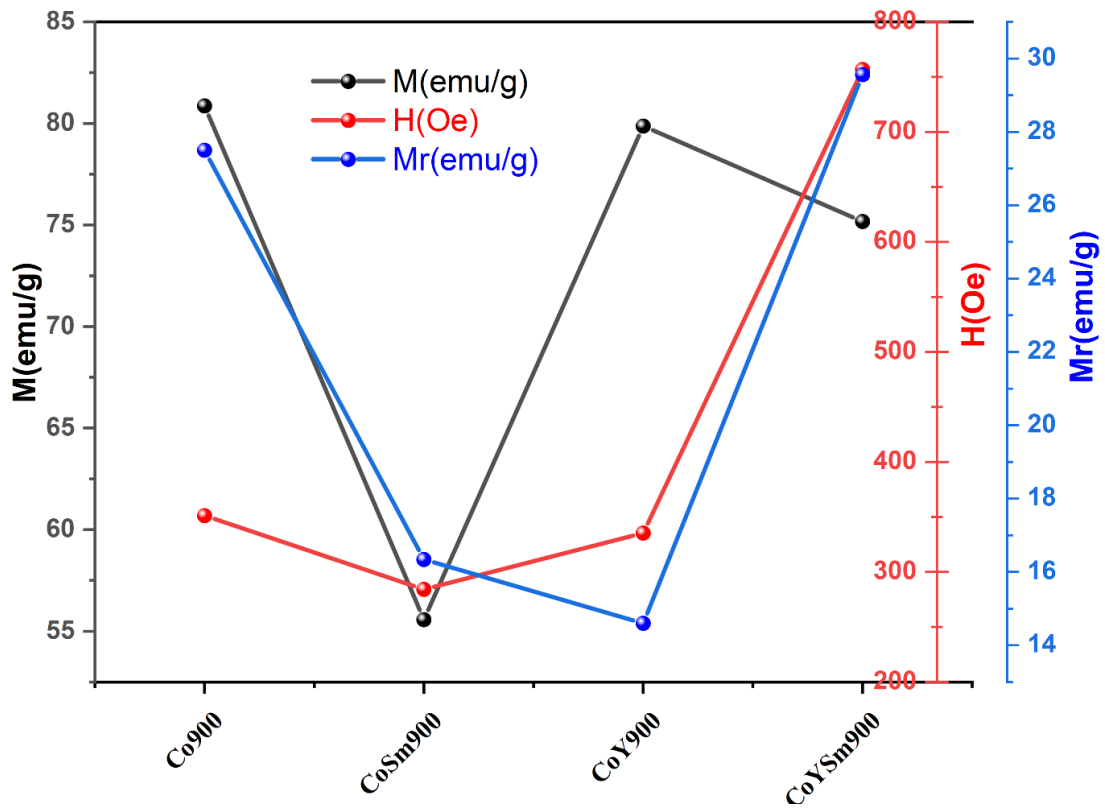


Figure 58: Variation des paramètres magnétiques à température ambiante en fonction des éléments de dopage.

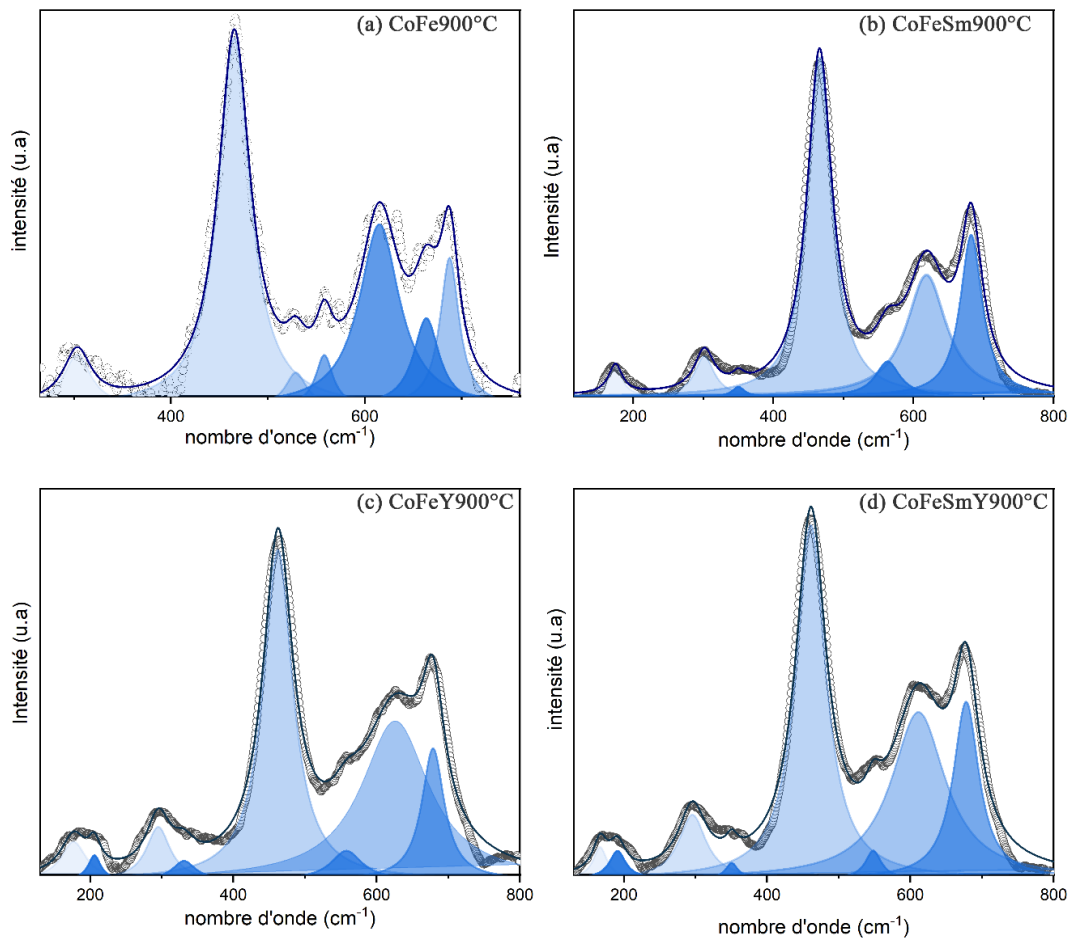
Dans ce travail, le changement observé dans les valeurs de  $H_c$  malgré la diminution de la taille des particules est dû à l'émigration de l'ion isotopique  $\text{Co}^{2+}$  du site octaédrique vers le site tétraédrique en petite quantité, comme cela a déjà été démontré dans l'étude de la distribution cationique [240]. Le  $\text{Co}^{2+}$  étant un ion isotopique, a contribué à l'augmentation de  $H_c$  par son occupation du site octaédrique [217]. En ce qui concerne l'échantillon dopé au  $\text{Y}^{3+}$ , la faible augmentation de  $H_c$  peut être attribuée à la plus petite taille moyenne des cristallites de l'échantillon qui conduit à un moindre mouvement de la paroi du domaine [240,241]. Les ions de terres rares ont un fort couplage spin-orbite et sont localisés sur le site octaédrique, ce qui favorise la structure asymétrique des nanoparticules [217,220]. La contribution d'un ion de terre rare dans l'anisotropie est faible, comparable à celle du  $\text{Co}^{2+}$  et à la distribution des métaux de transition dans la structure de spin. Comme la coquille 4f des ions de terres rares est entourée d'électrons 5s et 5p, l'effet de la perturbation du champ cristallin est faible [242] En d'autres termes, elle n'a pas d'effet d'extinction comme les métaux de transition 3d, et le nombre quantique total  $J$  reste approprié pour les ions de terres rares. Par conséquent, il existe un couplage fort entre les moments angulaires qui conduit à un déséquilibre de la structure.

Dans la littérature, plusieurs études montrent que le dopage avec les ions magnétiques des terres rares,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  augmente la force coercitive de la ferrite de cobalt [227]. De même,  $\text{Y}^{3+}$  est un cation de terres rares non magnétique parce qu'il n'a pas d'électrons 4f [217]. Cependant, sa taille ionique est beaucoup plus grande que celle des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ . Ainsi, une petite quantité de l'ion  $\text{Y}^{3+}$  dans  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  peut créer une déformation dans le matériau et entraîner un changement dans la structure magnétique. Dans ce contexte, la combinaison de deux ions de terres rares, dont l'un a une anisotropie magnéto-cristalline plus forte, peut entraîner une contrainte sur la structure spinelle, surtout si le couplage spin-orbite est avec un ion non magnétique avec un rayon ionique plus grand. C'est la principale raison de l'augmentation de ( $H_c$ ) dans  $\text{CoFeSmY900}^\circ\text{C}$ .

La rectangularité ( $M_r/M_s$ ) est également déterminée. C'est le paramètre le plus important pour déterminer l'anisotropie des matériaux de ferrite nano magnétique. Le **tableau 23** montre que la rectangularité de l'échantillon  $\text{CoFe900}^\circ\text{C}$  est de 0,34. avec le changement de ration carrée avec le dopage ionique des terres rares. Elle est réduite dans les échantillons  $\text{CoFeSm900}^\circ\text{C}$  et  $\text{CoFeY900}^\circ\text{C}$  et augmentée pour  $\text{CoFeSmY900}^\circ\text{C}$ . Ceci est dû à l'existence d'un seul domaine non interactif avec anisotropie cubique ( $M_r/M_s$  inférieur à 0,6) [243].

## 5.5 Spectroscopie Raman

Comme il a été mentionné précédemment,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a une structure spinelle cubique mixte du groupe d'espace  $\text{Fd-}3\text{m}$  (groupe ponctuel  $O_h^7$ ). Il y a 56 atomes dans la maille, mais en considérant la maille primitive contenant 14 atomes, il y aura 42 modes vibrationnels possibles, 3 d'entre eux sont des modes acoustiques et 39 sont des modes optiques [244,245] parmi eux cinq sont des modes actifs en Raman comme prédit par la théorie des groupes ( $A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$ ). Le mode  $A_{1g}$  est attribué à l'étirement symétrique de la liaison M-O sur les sites tétraédriques, et les modes  $E_g$  et  $T_{2g}^3$  correspondent respectivement, à l'étouffement symétrique et asymétrique de la liaison M-O sur le site octaédrique. Le site octaédrique présente également un étirement asymétrique de M-O représenté par le mode  $T_{2g}^2$ , tandis que le mode  $T_{2g}^1$  restant est attribué au mouvement de translation de l'ensemble du tétraèdre  $\text{MO}_4$  [244,246,247]. La déconvolution par la fonction Lorentz des spectres Raman, de tous les échantillons obtenus à  $900^\circ\text{C}$ , est présentée dans la **figure 59**.



**Figure 59:** Affinement Lorentziens multi-pics des spectres Raman des ferrites obtenues à  $900^\circ\text{C}$ , (a)  $\text{CoFe}900^\circ\text{C}$  ( $R^2=0.93$ ), (b)  $\text{CoFeSm}900^\circ\text{C}$  ( $R^2=0.98$ ), (c)  $\text{CoFeY}900^\circ\text{C}$  ( $R^2=0.98$ ), (d)  $\text{CoFeSmY}900^\circ\text{C}$  ( $R^2=0.93$ ).

La première observation à noter pour tous les échantillons est qu'il y a plus que les cinq modes prédits, comme la pureté des échantillons recuits à 900°C est confirmée, la présence de pics supplémentaires est associée à la distribution des cations dans la structure spinelle [244,248] comme le prouve l'affinement de Rietveld dans la section précédente. La désorganisation et la présence de lacunes causées par la distribution des cations parmi les sites cristallographiques conduisent à une rupture des règles de sélection donnant lieu à l'apparition de modes phonon imprévus ou à la division des modes normaux [244]. De plus, une raison supplémentaire pour l'apparition de modes phonon non prédits est l'effet de taille quantique [155]. La taille des cristallites des nano ferrites obtenues est inférieure à la longueur d'onde du rayonnement d'excitation (532 nm), ainsi, dans cette condition, la loi de conservation de la quantité de mouvement pourrait être rompue et par la suite, conduit à l'activation de modes phonon supplémentaires non prévus par la théorie des groupes [155].

Les fréquences des pics observés et leurs modes Raman correspondants sont listés dans le **tableau 26**. En commençant l'analyse par le spectre Raman de l'échantillon non dopé (CoFe900°C) (**figure 59a**), ce dernier peut être déconvolué en 7 modes ( $R^2=0.93$ ) ; le pic à 303 cm<sup>-1</sup> correspond au mode  $E_g$  [218,224,249] et le pic à 465 cm<sup>-1</sup> représente le mode  $T_{2g}^2$  [218,224,247,249], tandis que le mode  $T_{2g}^3$  est divisé en deux pics à 528 cm<sup>-1</sup> et 558 cm<sup>-1</sup>. D'autre part, les pics à haute fréquence à 615 cm<sup>-1</sup>, 663 cm<sup>-1</sup> et 687 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques du mode  $A_{1g}$  [218,247]; le fractionnement des modes  $T_{2g}^3$  et  $A_{1g}$  pourrait être attribué aux ions métalliques localisés dans les défauts [218].

En ce qui concerne les échantillons dopés, le spectre de la ferrite dopée au Sm (CoFeSm900°C) (**Figure 59b**) peut être déconvolué en sept modes ( $R^2=0.98$ ) ; tandis que les spectres de CoFeY900°C et CoFeSmY900°C peuvent être déconvolués de manière cohérente en huit modes ( $R^2=0.98$  et  $R^2=0.93$  respectivement). Les modes supplémentaires sont vraisemblablement dus à l'apparition d'une caractéristique de type épaulement aux modes  $T_{2g}^1$  et  $E_g$ , en raison de la redistribution de Co<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> entre les sites octaédriques et tétraédriques lors du dopage Sm<sup>3+</sup> ou/et Y<sup>3+</sup>, en plus des rayons ioniques plus grands de Sm<sup>3+</sup> (0.958 Å) [210] et Y<sup>3+</sup> (1,011 Å) [211] par rapport à Fe<sup>3+</sup> conduit à un abaissement de la symétrie au niveau du site octaédrique (distorsion) provoquant des déformations et des contraintes [224,247,250]. Simultanément, une convolution des modes  $T_{2g}^3$  et  $A_{1g}$  est observée par rapport à l'échantillon non dopé indiquant la disparition des défauts. De plus, le déplacement rouge 'effet bathochrome' observé dans les modes liés au site octaédrique ( $E_g$ ,  $T_{2g}^2$  et  $T_{2g}^3$ ) est dû à la

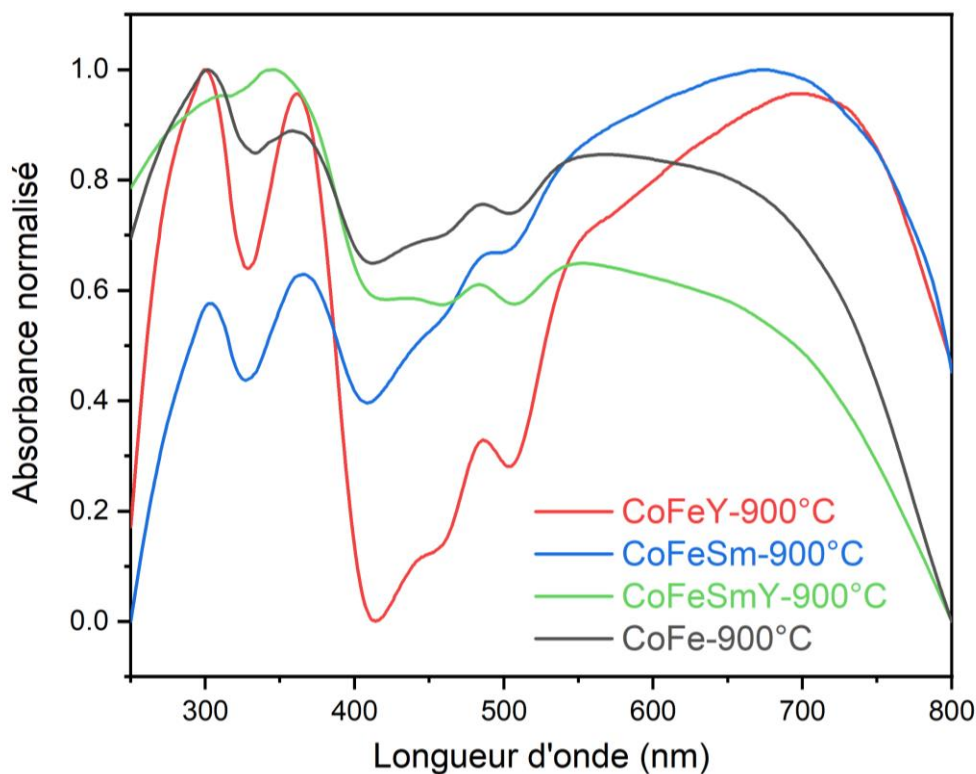
masse atomique plus élevée des Sm<sup>3+</sup> et Y<sup>3+</sup> dopés [247]. Tous ces résultats sont conformes et complémentaires aux résultats de l'affinement de Rietveld.

**Tableau 25:** Positions des modes Raman déconvolués à partir des spectres Raman des nano ferrites obtenues à 900°C.

Echantillon	Positions des modes actifs Raman (cm <sup>-1</sup> )								
	T <sub>2g</sub> <sup>1</sup>		E <sub>g</sub>		T <sub>2g</sub> <sup>2</sup>		T <sub>2g</sub> <sup>3</sup>		A <sub>1g</sub>
CoFe			303.46		465.33	528.95	558	615	663 687
CoFeSm	174.51		301.49	350.09	465.91		563.07	618.53	682.33
CoFeY	176.79	206	295.04	331.08	462.21		557.78	625.89	678.75
CoFeSmY	166.76	191.14	295.72	350.59	461.04		548.25	611.34	677.87

## 5.6 Propriétés Optiques

Le spectre d'absorption UV-visible de l'échantillon non dopé et recuit à 900 °C est illustré à la **figure 60** et comparés aux spectres des échantillons dopés. Les spectres UV-visibles de tous les échantillons révèlent une absorption élevée de la lumière dans le spectre UV-visible complet. La normalisation de l'intensité d'absorbance illustre la présence de cinq pics maximaux d'absorbance à 302, 359, 449, 487 et 577 nm. Ces transitions peuvent être attribuées à des transitions de transfert de charge d'inter-valence (TCIV), de transfert de charge inter-sous-réseau (TCIS) et dernièrement les transitions de champ cristallin (transfert de charge métal ligand TCML). Les transitions TCIV se produisent entre les ions de différents états d'oxydation et TCIS sont les transitions entre les ions dans différents sites cristallographiques [251,252]. Alors que les transitions de CC résultent de la dégénérescence des orbitales métal d par le champ cristallin octaédrique ou/et tétraédrique causée par le ligand [252]. Par conséquent, l'absorption à 577 nm correspond à la transition métal-ligand de l'état fondamental <sup>4</sup>A<sub>2</sub> (<sup>4</sup>F) de la configuration d<sup>7</sup> du Co<sup>2+</sup> dans le site tétraédrique à l'état excité <sup>4</sup>T<sub>1</sub> (4P), ce qui confirme la présence de Co<sup>2+</sup> dans le site tétraédrique. Les transitions de champs cristallins Co<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> inscrit en site octaédrique sont interdites à cause de l'inversion de symétrie [251,252]. Cependant, le site octaédrique du Co<sup>2+</sup> et du Fe<sup>3+</sup> donne lieu à deux TCIV distinctes : une à 487 nm de [Co<sup>2+</sup>]<sub>t2g</sub> à [Fe<sup>3+</sup>]<sub>t2g</sub>, et la seconde à 359 nm attribuée à [Co<sup>2+</sup>]<sub>t2g</sub> à [Fe<sup>3+</sup>]<sub>eg</sub>. Les transitions à 449 et 301 sont attribuées respectivement à (Fe<sup>3+</sup>)<sub>t2</sub> à [Fe<sup>3+</sup>]<sub>t2g</sub> et (Fe<sup>3+</sup>)<sub>t2</sub> à [Fe<sup>3+</sup>]<sub>eg</sub> [252–254].



**Figure 60:** Spectres UV-Visible des nanomatériaux obtenus à 900°C.

$\text{Sm}^{3+}$  a une configuration électronique  $4f^5$ , généralement des transitions entre  $^4\text{G}_{5/2}$  et  $^6\text{H}_j$  ( $j=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ ) [255] doivent être observées. Cependant, ces transitions sont souvent auto-éteintes par un processus de relaxation croisée entre les ions  $\text{Sm}^{3+}$  adjacents [256]. De plus,  $\text{Y}^{3+}$  n'est pas optiquement actif, par conséquent, lorsque  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est dopé et co-dopé avec  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$ , aucun pic supplémentaire n'est observé, mais de légères différences sont perceptibles, comme les transitions CC et TCIV sont décalées vers le rouge 'effet bathochrome' pour les échantillons dopés  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  par rapport à  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , tandis qu'un léger décalage vers le bleu est observé dans leur transition TCIS correspondante (effet hypsochrome). Les changements observés dans les spectres UV-Vis des échantillons dopés par rapport à ceux non dopés pourraient s'expliquer par la contrainte induite par la substitution de  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  dans le site octaédrique. Les énergies de transitions et leur affectation sont rassemblées dans le **tableau 27**.

Il existe un grand nombre de données bibliographiques indiquant l'énergie de gap du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en utilisant les données d'absorbance optique tracées par rapport à l'énergie par la méthode du Tauc [257]. En fait, cette méthode n'est pas toujours précise, puisqu'avec la présence de défauts de surface et de structure pendants, on obtient une grande "queue d'Urbach"<sup>2</sup> [258] induite par

<sup>2</sup> Urbach tail

le voisinage des états électroniques de la bande de conduction et de la bande de valence [259] qui rend difficile la détermination de la zone linéaire. C'est pourquoi Viezbicke et al ont suggéré le rapport (NEAR)<sup>3</sup>, qui devrait être inférieur à 0,7 pour donner des valeurs de l'énergie de gap précises [260]. Dans notre cas, les facteurs NEAR se sont avérés être presque 1 pour tous les échantillons, ce qui conduit à une énergie de gap inexacte en raison de la présence de diverses transitions de charge (CC, TCIV, TCIS) [259]. Par conséquent, nous avons accordé l'opinion de Kampermann et al de ne pas utiliser la méthode du Tauc pour l'estimation de l'énergie de gap pour Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> [259].

**Tableau 26:** Transitions électroniques et leurs attributions pour tous les échantillons recuits à 900°C.

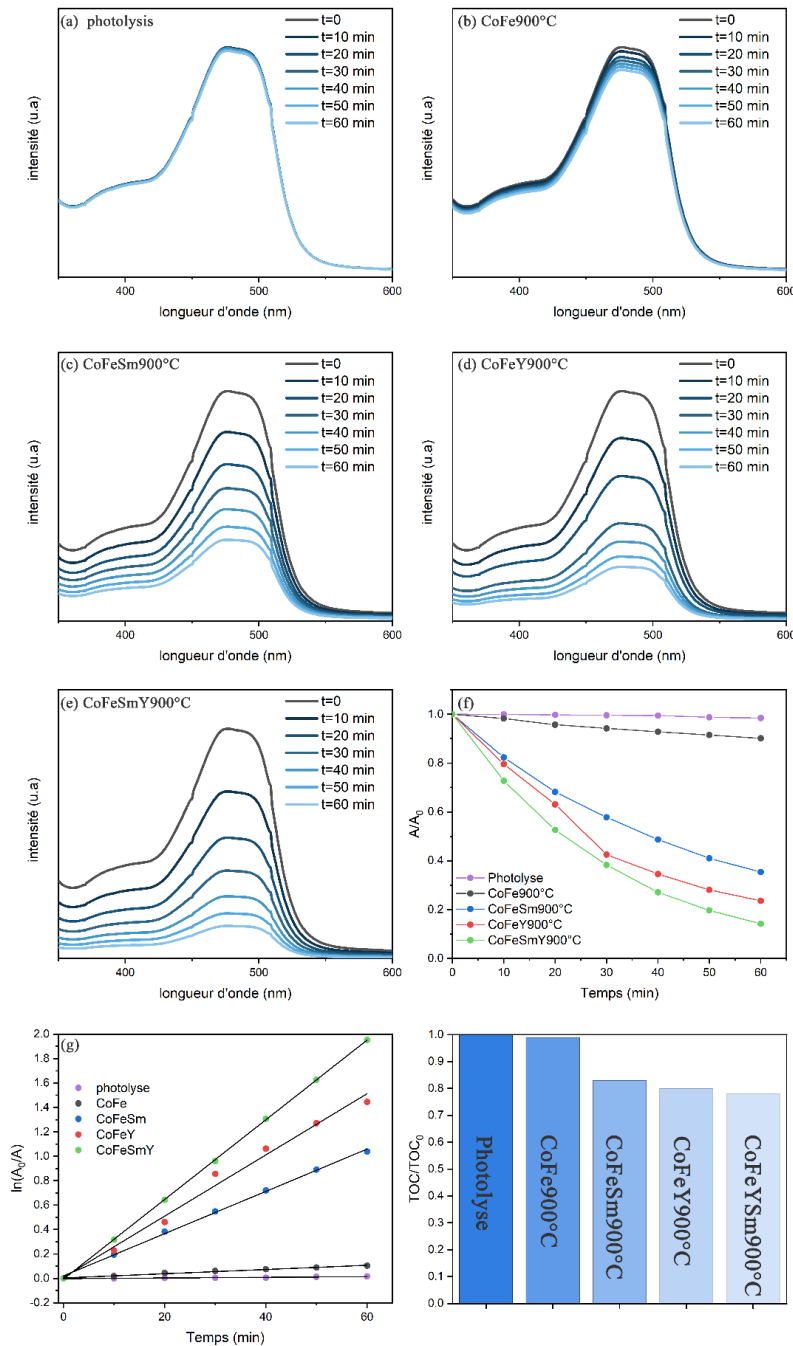
	CoFe		CoFeSm		CoFeY		CoFeSmY	
	E (eV)	λ (nm)	E (eV)	λ (nm)	E (eV)	λ (nm)	E (eV)	λ (nm)
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> F) à <sup>4</sup> T <sub>1</sub>	2.16	577	1.85	670	1.79	692	2.27	546
[Co <sup>2+</sup> ] <sub>t<sub>2g</sub></sub> à [Fe <sup>3+</sup> ] <sub>t<sub>2g</sub></sub>	2.56	484	2.53	490	2.55	486	2.56	484
[Co <sup>2+</sup> ] <sub>t<sub>2g</sub></sub> à [Fe <sup>3+</sup> ] <sub>e<sub>g</sub></sub>	3.46	358	3.40	367	3.43	361	3.59	345
(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>t<sub>2</sub></sub> à [Fe <sup>3+</sup> ] <sub>t<sub>2g</sub></sub>	2.76	449	2.76	449	2.77	447	2.87	432
(Fe <sup>3+</sup> ) <sub>t<sub>2</sub></sub> à [Fe <sup>3+</sup> ] <sub>e<sub>g</sub></sub>	4.12	301	4.11	301	4.15	299	3.97	312

## 5.7 Etude photo-catalytique

Afin d'évaluer l'effet du dopage et du co-dopage sur les activités photo catalytiques des nano ferrites CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, une solution de polluant organique orange G (1.10<sup>-4</sup> mol. L<sup>-1</sup>) a été irradiée par la lumière UV d'une lampe Xe de 120 W en l'absence et en présence des nano ferrites étudiées à pH=6.5. En présence des nano ferrites, le taux de dégradation du polluant azoïque orange G était relativement constant sous photolyse (**figure 61a**), en revanche les taux de dégradation étaient de 9,86%, 64,63%, 76,42%, et 85,81% après 60 minutes d'irradiation respectivement pour CoFe900°C, CoFeSm900°C, CoFeY900°C et CoFeSmY900°C (**figure 61**), indiquant que les matériaux obtenus sont photo actifs envers la dégradation oxydative du polluant organique. De plus, malgré la petite quantité de dopage, l'activité photo catalytique de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été fortement améliorée pour les échantillons dopés, en outre, Y<sup>3+</sup> contribue de manière plus importante à l'amélioration de la performance photo catalytique de la ferrite de

<sup>3</sup> Near-Edge absorptivity ratio

cobalt. La cinétique de la photo dégradation du polluant azoïque orange G par les nano ferrites est de pseudo premier ordre comme présenté dans la **figure 61g**.

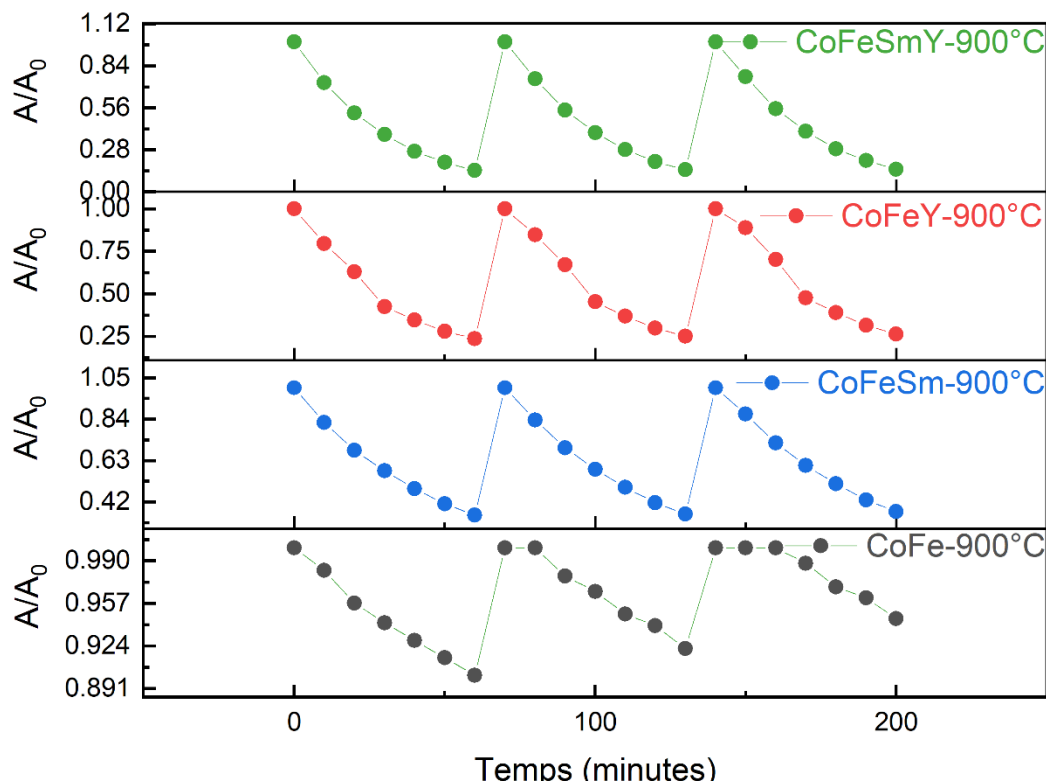


**Figure 61:** Spectre UV-Visible de l'orange G sous différents traitements pendant 60 minutes : (a) photolyse, (b) CoFe900°C, (c) CoFeSm900°C, (d) CoFeY900°C, (e) CoFeSmY900°C, (f) taux de dégradation en fonction du temps, (g) courbes cinétique de la photolyse et la photocatalyse de chaque matériau.

Les constantes cinétiques apparentes ( $k_{app}$ ) étaient respectivement de  $1.73 \times 10^{-3}$ ,  $1.73 \times 10^{-2}$ ,  $2.51 \times 10^{-2}$  et  $3.26 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Les résultats indiquent que la dégradation photo catalytique de l'orange G est environ 10 fois et 18 fois plus rapide respectivement pour les échantillons dopés et co-dopés, par rapport à la ferrite de cobalt non dopée. De plus, la mesure du carbone organique total (TOC) restant en solution à la fin du traitement photo catalytique (60 minutes) montre que les échantillons dopés présentent une performance de minéralisation relativement plus élevée par rapport à l'échantillon non dopé (**figure 61h**). Cependant, la minéralisation totale n'a pas été atteinte après 60 minutes de traitement photo catalytique. Nos résultats sont en accord avec d'autres études concernant l'amélioration de l'activité photo catalytique des ferrites dopées aux terres rares [37,197,261].

L'amélioration de l'activité photo catalytique observée pour les échantillons dopés aux terres rares pourraient être expliquées par la distorsion induite par le dopage aux terres rares, comme le démontrent les études structurales et vibrationnelles : plus les rayons ioniques de l'élément dopant sont grands, plus l'activité photo catalytique est élevée. En outre, l'incorporation d'impuretés de terres rares dans la structure de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  conduit à la présence d'un état donneur dans la bande interdite, ce qui entraîne le déplacement de l'énergie de Fermi vers la bande de conduction [198]. De plus, le dopage et le co-dopage ont conduit à de fortes interactions qui accélèrent la mobilité et le transport des porteurs de charge [262].

La stabilité et la réutilisabilité des échantillons vis-à-vis de l'irradiation et du traitement photo catalytique ont été étudiées pendant trois cycles. Pour l'échantillon non dopé, le taux de dégradation de l'orange G a diminué de 9,86% à 5,48%, tandis que les échantillons dopés montrent une légère diminution de la dégradation, contrairement à l'échantillon co-dopé qui montre un taux de dégradation relativement stable après trois cycles. La diminution de l'activité photo catalytique des échantillons non dopés et dopés peut être expliquée par la désactivation du site actif à la surface des photo catalyseurs ou, l'oxydation de la surface par les trous photo induits conduisant à la formation d'une phase inactive vers la dégradation oxydative du polluant orange G. Pour valider cette hypothèse, tous les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre après le troisième cycle, aucune phase secondaire n'a été observée, peut-être parce que la phase possible qui est  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cristallise dans la même structure que  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Malgré tout, il semble que le dopage et le co-dopage améliorent l'activité photo catalytique ainsi que la réutilisabilité du  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



**Figure 62:** Tests de stabilité et de réutilisabilité.

Une suspension des matériaux obtenus a été également utilisée comme photocatalyseur pour réduire de l'eau afin de générer  $\text{H}_2$  en présence de donneur d'électrons (éthanol, EDTA), aucun des échantillons n'a montré une activité photo catalytique envers la production d'hydrogène, indiquant que le  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  et son dopant ne peuvent pas être un candidat pour le craquage de l'eau par voie photo catalytique/photo électro chimique. Mais le résultat de la dégradation photo-induite de l'orange G en présence de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopé et co-dopé nous amène à penser que les matériaux obtenus dans cette étude sont un candidat prometteur pour la dépollution de l'eau contaminé par la matière organique.

## 5.8 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons mené une étude sur l'effet de dopage et co-dopage par  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  sur les propriétés structurales, vibrationnelle, magnétique, et leurs conséquences sur la performance photocatalytique de la ferrite de cobalt nanométrique. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à optimiser la température permettant l'incorporation des éléments dopant dans la structure de spinelle. Leur incorporation réussie dans le réseau de spinelle a été réalisée à  $900^\circ\text{C}$  et mise en évidence par la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) montrant que  $\text{Y}^{3+}$  n'était pas incorporé dans le réseau de spinelle à  $800^\circ\text{C}$ .

D'autres techniques de caractérisations telles que la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X ont confirmées la pureté des nanomatériaux obtenus, alors que le MEB a mis en évidence leurs tailles nanométrique.

Dans une deuxième partie de cette étude, l'analyse de Rietveld et la déconvolution Lorentzienne des spectres Raman ont été réalisées sur les échantillons recuits à  $900^\circ\text{C}$  suggérant une distorsion du réseau et des changements au niveau de la distribution cationique causée par la contrainte induite lors du dopage et du co-dopage, même si une légère réduction de la maille est observée en raison des interactions d'échange. De plus, la mesure VSM suggère que le dopage de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  révèle des interactions spin-orbite élevées, ce qui a été confirmé par la présence d'un effet bathochrome dans les transitions de charge Métal-ligand et d'inter-valence, à côté d'un effet hypsochrome dans les transitions inter-sous réseaux dans le spectre d'absorbance UV-Visible.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude des performances photocatalytiques. En comparaison avec l'échantillon  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  non dopé, des performances photocatalytiques plus élevées ont été obtenues. L'amélioration de l'activité photocatalytique a été attribuée au fait que le dopage et le co-dopage ont induit une distorsion de la maille en faveur du transport de charge, plus le rayon ionique de l'élément dopant est grand plus l'activité photocatalytique est élevée. En outre, l'élément dopant conduit à la présence d'un niveau d'état donneur dans la bande interdite, plus à de fortes interactions qui accélèrent la mobilité et le transport des porteurs de charge, ce qui provoque une durée de vie plus longue des paires électrons-trous. On peut donc conclure que l'approche du dopage et du co-dopage proposée est très efficace pour produire des photocatalyseur à base de ferrites. Ainsi, la nano-ferrite obtenue est une solution pratique pour l'assainissement de l'eau par la lumière solaire, et leur magnétisation présente une autre solution pour la séparation des matériaux après la fin du traitement, ce qui est bénéfique pour un déploiement à grande échelle.

## Conclusion générale et perspectives

Les travaux de recherche menés au cours de cette thèse de doctorat à l'école normale supérieure de Rabat, Université Mohammed V en collaboration avec le laboratoire de couches minces du Green Energy Park (IRESEN/UM6P), ont permis de contribuer à la compréhension et au développement des alternatives de synthèse et de caractérisation physiques et chimiques des oxydes semiconducteurs, destinés à des applications en photocatalyse, plus particulièrement ; la décontamination des eaux usées et la génération des molécules à haute valeur énergétique.

Le présent travail avait pour but l'amélioration de la performance photocatalytique de deux types d'oxydes semiconducteurs notamment ; l'oxyde de tungstène (type-n) et la ferrite de cobalt (type-p). Ces matériaux présentaient des hautes performances photocatalytiques à l'égard de la dégradation des polluants organiques, et en génération de l'oxygène à partir de l'eau, via des alternatives de synthèse chimique à savoir : l'intercalation par chimie douce, et l'imprégnation sol-gel et dopage/co-dopage.

Après une étude bibliographique, nous avons réussi à cibler les différents composants responsables de la performance dans un processus de photocatalyse. Sur la base de cette étude bibliographique, nous avons décidé de diviser ce manuscrit de thèse en trois grandes parties :

Dans une première partie, nous avons élaborés des composés intercalés de l'oxyde de tungstène de formule chimique  $WO_3 \cdot xH_2O$  (ou  $x=0,1,2$ ). Le but était d'étudier l'effet de l'intercalation des molécules  $H_2O$  dans la structure de l'oxyde sur la performance photocatalytique, y compris la stabilité photochimique. Nous avons montré que l'intercalation de  $H_2O$  induit des changements structuraux au niveau des octaèdres de tungstène, ces changements à leurs tours sont responsables du rétrécissement de la bande interdite dans les composés intercalés. En effet, l'intercalation a entraîné une amélioration significative de diverses propriétés physicochimiques y compris les propriétés optiques et la performance photocatalytique. Par ailleurs, nous avons montré que :

- ✓ L'intercalation de  $H_2O$  a permis de réduire l'énergie de gap (la bande interdite) d'environ 0.6 eV pour  $WO_3 \cdot H_2O$ , et d'environ 0.5 eV  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , comparé avec  $WO_3$ .
- ✓ Le rétrécissement de la bande interdite a amélioré significativement l'activité photocatalytique en dégradation de polluant organique (Orange G), ainsi que'en

génération de l'oxygène à partir de l'eau. Résultant ainsi à une meilleure stabilité et réutilisabilité.

- ✓ L'établissement de diagrammes de stabilité photochimique en fonction du pH, montrant une très bonne résistance à la photo corrosion.
- ✓ L'amélioration de la performance photocatalytique est induite structurellement, elle est attribuée à la distorsion des octaèdres et à l'angle d'inclinaison W-O-W, plus l'angle d'inclinaison est grand, plus les bandes de valence et de conduction sont proches en énergie, ce qui à son tour augmente significativement l'activité photocatalytique.

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons renforcé de plus l'activité photocatalytique, par imprégnation de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans la surface de deux types de silice amorphe (microporeuse et mésoporeuse). Nous avons utilisé la méthode Sol-Gel afin de contrôler la cinétique de réaction ce qui permettra la nano structuration, en utilisant des agents de nano structuration (copolymères). Les résultats de la caractérisation structurales ont montré que  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est lié à la surface de la silice par des liaisons hydrogène. L'étude photocatalytique a révélé que les composites obtenus présentent une forte activité photocatalytique par rapport au  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  principalement en génération photocatalytique de l'oxygène. Cette amélioration a été interprétée par la bonne dispersion des nanoparticules de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans la surface de silice mésoporeuse et microporeuse. Nous avons ainsi exploré :

- ✓ Une nouvelle approche d'imprégnation des nanoparticules de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans la surface de silice dans des conditions aqueuse, via sol-gel en utilisant des agents de nano structuration comme le P123 et le F127.
- ✓ Le rôle des interactions hydrogène entre la phase amorphe (silice) et la phase cristalline (nanoparticules de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
- ✓ L'amélioration de l'activité photo catalytique à travers l'amélioration de la réactivité de surface.

Dans une troisième et dernière partie, nous avons mené une étude sur la synergie de dopage de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  par deux lanthanides (co-dopage) afin d'activer les propriétés photocatalytiques. L'influence de dopage et co-dopage sur la structure, les propriétés magnéto-optiques et le transport de charge photoinduites ont été étudiés en détails. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à élaborer des photocatalyseurs à base des éléments abondant et à faible cout. Pour se faire, l'approche du dopage et du co-dopage envisagé pour l'élaboration de ces photocatalyseurs, a montrée que :

- ✓ Le dopage et le co-dopage de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  par  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  ont abouti à de bonnes performances photocatalytiques par rapport à l'échantillon non dopé. Ceci est expliqué par la distorsion induite lors du dopage aux terres rares. Plus les rayons ioniques de l'élément dopant sont grands, plus l'activité photo catalytique est élevée.
- ✓ L'incorporation des dopants dans la structure spinelle conduit à la présence d'un état donneur dans la bande interdite, ce qui entraîne le déplacement de l'énergie de Fermi vers la bande de conduction.
- ✓ Le co-dopage par  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  a révélé de fortes interactions de couplage spin-orbite, ce qui est en faveur d'une mobilité rapide des porteurs de charges.

En résumé, les résultats obtenus pour les trois chapitres ont été satisfaisants dans le sens où nous avons pu améliorer la performance photo catalytique de dégradation du polluant organique orange G d'environ 21% pour la ferrite de cobalt, et d'environ 68% pour l'oxyde de tungstène. Alors que la performance photocatalytique de l'oxydation de l'eau pour générer l'oxygène a été améliorée d'environ 7 fois plus dans le cas des composites comparé avec  $\text{WO}_3$  pure. De ce fait, les travaux menés au cours de cette thèse ont abouti à de nombreux résultats prometteurs, ouvrant la voie à plusieurs perspectives et ajustements supplémentaires qui peuvent être envisageables pour améliorer d'avantage les procédés de la photocatalyse :

- Le nombre d'oxydes semi-conducteurs hydratés existe largement dans la nature, une famille diverse d'oxydes intercalés par l'eau doit encore être explorée, ce qui ouvrira la voie à une nouvelle stratégie d'ingénierie de la bande interdite par intercalation.
- Les travaux de cette thèse son focalisés sur les photocatalyseurs, qui constituent un seul élément du procédé photo catalytique parmi d'autres éléments. Les co-catalyseurs doivent encore être explorés pour augmenter d'avantage la cinétique des réactions photocatalysées.
- L'imprégnation par sol-gel dans la surface de la silice a constitué une verte alternative qui peut être également utilisé pour l'imprégnation des co-catalyseurs. Et pour co-imprégnation de photocatalyseur et co-catalyseur.

Cette étude présente différents résultats clés, d'un point de vue fondamental, nous avons été en mesure de préparer et d'étudier les propriétés photocatalytiques des matériaux semiconducteurs, en utilisant des méthodes chimiques peu coûteuses et respectueuses de l'environnement ; nous avons utilisé la capacité de l'oxyde de tungstène à accepter les protons des hydrogènes dans ses sites acides, pour intercaler des molécules d'eau en quantité différente

par un simple contrôle de la température de préparation. En conséquence, trois matériaux de différentes structures d'oxyde de tungstène ont été obtenus et étudiés afin de comprendre l'effet de l'eau structurale sur les propriétés physico-chimiques finales. Nous avons conclu que lorsque l'eau est intercalée, la bande interdite est réduite, en d'autres termes, l'absorption des oxydes hydratés se déplace vers la région visible par rapport à l'oxyde anhydre, ce qui conduit à l'amélioration de l'efficacité photocatalytique. Parmi les trois oxydes ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), le monohydrate s'est avéré être le photocatalyseur le plus efficace. Par conséquent, le  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été choisi comme matériau actif pour l'amélioration de la réactivité de surface.

En plus de l'amélioration de l'efficacité photocatalytique de l'oxyde de tungstène par l'intercalation d'eau, une autre contribution a été apportée, consistant en l'amélioration des propriétés de surface pour atteindre une meilleure efficacité photocatalytique et réduire la quantité de photocatalyseur. Cette contribution a été faite par l'imprégnation des nanoparticules de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans la surface de la silice. En utilisant la méthode de sol-gel, nous avons réussi à obtenir deux composites avec des morphologies différentes (mésoporeux et microporeux). Les composites ont été testés dans la dégradation photocatalytique d'un polluant modèle et la génération de l'oxygène et les résultats ont montré une meilleure efficacité que celle du  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  seul, ce qui indique le succès de notre stratégie pour améliorer l'efficacité photocatalytique à travers l'imprégnation.

Les résultats de cette étude sont une preuve de concept expérimental concernant la pertinence et l'efficacité du traitement photocatalytique des eaux usées ainsi que la génération de l'oxygène par voie photocatalytique. Les défis auxquels ces deux applications sont confrontées aujourd'hui sont l'utilisation de la lumière directe du soleil au lieu de la lumière artificielle, et l'utilisation de cette technologie à grande échelle, ce qui nécessite l'ingénierie d'un réacteur solaire ou photo réacteurs. L'ingénierie du photoréacteur comprend la recherche d'un moyen de collecter et de concentrer la lumière solaire sur le matériau photocatalyseur, ainsi que la recherche de la configuration la plus efficace des matériaux à l'intérieur du réacteur. Pour atteindre cet objectif, d'autres études basées sur la simulation à l'aide de modèles multiphysiques doivent être réalisées, suivies d'une validation par une approche expérimentale.

## ANNEXES

**Annexe I: JCPDS no 018-1418**

Reference code: 01-083-0950  
 Compound name: Tungsten Oxide  
 ICSD name: Tungsten Oxide  
 Empirical formula: O<sub>3</sub>W  
 Chemical formula: WO<sub>3</sub>

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Monoclinic  
 Space group: P21/n  
 Space group number: 14  
 a (Å): 7.3008  
 b (Å): 7.5389  
 c (Å): 7.6896  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.8920  
 Gamma (°): 90.0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 7.28  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 423.19  
 Z: 8.00  
 RIR: 5.66

**Subfiles and quality**

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
 Corrosion  
 ICSD Pattern  
 Inorganic  
 Calculated (C)

Quality:

**Comments**

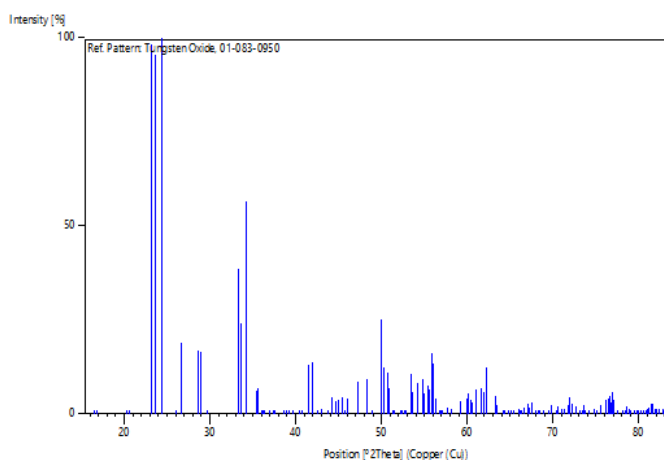
ICSD collection code: 080056  
 Creation Date: 01/01/1970  
 Modification Date: 01/01/1970  
 ICSD Collection Code: 080056  
 ICSD SG: P121/N1 IT is: 14 SG short form: P21/n. Rietveld profile refinement applied.  
 Calculated Pattern Original Remarks: REM K GSAS software package refinement.  
 Temperature Factor: ITF. Structure refinement of triclinic tungsten trioxide. e8  
 (P121/N1). AX3.

**References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
 Structure: Woodward, P.M., Sleight, A.W., Vogt, T., *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 1305, (1995)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	1	5.38298	16.454	0.1
2	1	0	1	5.25326	16.864	0.1
3	-1	1	1	4.35518	20.375	0.1
4	1	1	1	4.31007	20.591	0.1
5	0	0	2	3.84434	23.117	98.3
6	0	2	0	3.76944	23.583	95.7
7	2	0	0	3.64998	24.367	100.0
8	0	1	2	3.42477	25.996	1.0
9	1	2	0	3.34928	26.593	19.0
10	-1	1	2	3.11718	28.614	17.0
11	1	1	2	3.08411	28.927	16.7
12	2	1	1	3.00581	29.698	0.2
13	0	2	2	2.69149	33.261	38.3
14	-2	0	2	2.66779	33.565	24.2
15	2	0	2	2.62214	34.167	56.6
16	-1	2	2	2.53429	35.390	6.2
17	1	2	2	2.51643	35.650	6.7
18	-2	2	1	2.49031	36.036	0.3
19	2	1	2	2.48039	36.185	0.5
20	2	2	1	2.47335	36.292	0.3
21	-1	0	3	2.43005	36.962	0.1
22	0	1	3	2.42651	37.018	0.1
23	1	0	3	2.40651	37.337	0.4
24	0	3	1	2.38862	37.627	0.1
25	-3	0	1	2.33037	38.604	0.1
26	3	1	0	2.31286	38.908	0.2
27	3	0	1	2.30959	38.965	0.2
28	1	1	3	2.29254	39.267	0.2
29	1	3	1	2.26694	39.729	0.8
30	-3	1	1	2.22643	40.483	0.3
31	3	1	1	2.20828	40.831	0.3



**Annexe II: JCPDS n° 018-1418****Name and formula**

Reference code: 00-018-1418  
 Mineral name: Tungstite, syn  
 Compound name: Tungsten Oxide Hydrate  
 PDF index name: Tungsten Oxide Hydrate  
 Empirical formula:  $H_2O_4W$   
 Chemical formula:  $WO_3 \cdot H_2O$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Orthorhombic  
 Space group: Pmnb  
 Space group number: 62  
 a (Å): 5.2477  
 b (Å): 10.7851  
 c (Å): 5.1440  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 90.0000  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 5.50  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 291.13  
 Z: 4.00  
 RIR: -

**Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
 Subfiles: Forensic  
 Inorganic  
 Mineral  
 Blank (B)

Quality:

**Comments**

Color: Yellow  
 Creation Date: 01/01/1970  
 Modification Date: 01/01/1970  
 Sample Source or Locality: Known as a mineral from Kootenay Belle mine, Salmo, British Columbia, Canada  
 Optical Data: A=2.09(2), B=2.24(2), Q=2.26(2), Sign=-, 2V=26°. Reflections at d=3.86, 3.29 and 3.17 were deleted  
 Unit Cell: Reference reports: a=5.249(2), b=10.711(5), c=5.133(2). Cell parameters generated by least squares refinement. Color: Yellow. Deleted Or Rejected By: Deleted by 43-679; lower figure of merit; Bayliss 5/92.

**References**

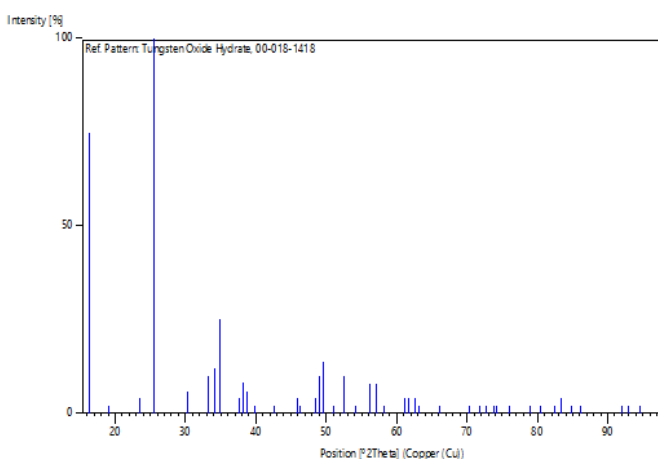
Primary reference: Freedman, Leber, General Electric Co., Lamp Metals and Components Department., *Private Communication*

Unit cell: Szymanski, J., Roberts, A., *Can. Mineral*, **22**, 685, (1984)

Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, **I**, 605, (1944)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	2	0	5.39000	16.433	75.0
2	0	1	1	4.66000	19.029	2.0
3	1	2	0	3.77000	23.580	4.0
4	1	1	1	3.49000	25.502	100.0
5	0	3	1	2.95000	30.273	6.0
6	0	4	0	2.68700	33.318	10.0
7	2	0	0	2.62600	34.116	12.0
8	1	3	1	2.57000	34.882	25.0
9	0	4	1	2.38700	37.653	4.0
10	2	2	0	2.36000	38.101	8.0
11	0	2	2	2.32200	38.749	6.0
12	1	1	2	2.26000	39.856	2.0
13	1	2	2	2.12200	42.570	2.0
14	0	5	1	1.97900	45.814	4.0
15	2	3	1	1.95900	46.309	2.0
16	2	4	0	1.87500	48.514	4.0
17	1	5	1	1.85400	49.099	10.0
18	2	0	2	1.83700	49.584	14.0
19	0	6	0	1.78800	51.039	2.0
20	2	2	2	1.73900	52.585	10.0
21	0	1	3	1.69300	54.129	2.0
22	3	1	1	1.63700	56.141	8.0
23	1	1	3	1.61100	57.129	8.0



**Annexe III: JCPDS no° 00-016-0166****Name and formula**

Reference code: 00-016-0166  
 Mineral name: Hydratungstite  
 Compound name: Hydrogen Tungsten Oxide Hydrate  
 PDF index name: Hydrogen Tungsten Oxide Hydrate  
 Empirical formula:  $H_4O_5W$   
 Chemical formula:  $H_2WO_4 \cdot H_2O$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Monoclinic  
 Space group: P2/m  
 Space group number: 10  
 a (Å): 7.4500  
 b (Å): 6.9200  
 c (Å): 3.7200  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 90.0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 4.64  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 4.60  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 191.78  
 Z: 2.00  
 RIR: -

**Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
 Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Blank (B)

**Quality:****Comments**

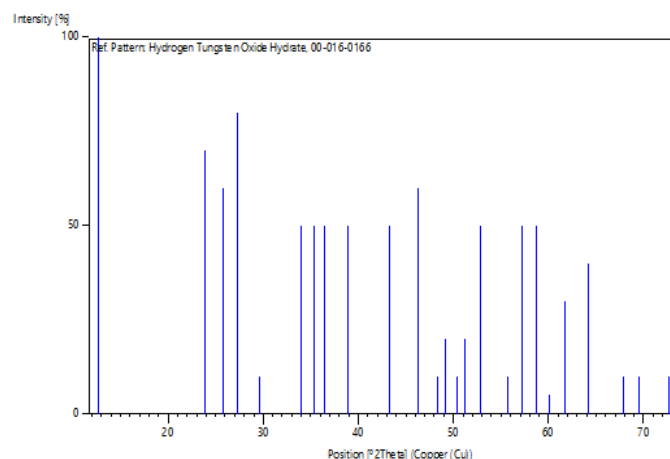
Creation Date: 01/01/1970  
 Modification Date: 01/01/1970  
 Sample Source or Locality: Specimen from San Antonio mine, north of Oruro, Bolivia  
 Deleted Or Rejected By: Deleted by 18-1420.

**References**

Primary reference: Mitchell., *Am. Mineral.*, **48**, 935, (1963)  
 Optical data: Winchell, Winchell., *Elements of Optical Mineralogy*, 73

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	0	6.95000	12.727	100.0
2	2	0	0	3.73000	23.836	70.0
3	0	2	0	3.46000	25.727	60.0
4	0	1	1	3.27000	27.250	80.0
5	-1	1	1	3.02000	29.555	10.0
6	-2	0	1	2.63000	34.062	50.0
7	2	2	0	2.54000	35.308	50.0
8	-2	1	1	2.46000	36.496	50.0
9	0	3	0	2.31000	38.958	50.0
10	-2	2	1	2.09000	43.254	50.0
11	0	3	1	1.96000	46.284	60.0
12	-1	3	1	1.88000	48.376	10.0
13	0	0	2	1.85000	49.212	20.0
14	-1	0	2	1.81000	50.375	10.0
15	-3	2	1	1.78000	51.285	20.0
16	0	4	0	1.73000	52.880	50.0
17	4	2	0	1.65000	55.660	10.0
18	-2	1	2	1.61000	57.168	50.0
19	2	4	0	1.57000	58.765	50.0
20	-3	3	1	1.54000	60.026	5.0
21	-2	2	2	1.50000	61.799	30.0
22	4	3	0	1.45000	64.179	40.0
23	-5	0	1	1.38000	67.861	10.0
24	-4	3	1	1.35000	69.583	10.0
25	2	5	0	1.30000	72.675	10.0



**Annexe IV: JCPDS no. 00-22-1086****Name and formula**

Reference code: 00-022-1086  
 Compound name: Cobalt Iron Oxide  
 PDF index name: Cobalt Iron Oxide  
 Empirical formula:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$   
 Chemical formula:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$   
 Second chemical formula:  $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Cubic  
 Space group: Fd-3m  
 Space group number: 227  
 a (Å): 8.3919  
 b (Å): 8.3919  
 c (Å): 8.3919  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 90.0000  
 Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5.30  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 590.99  
 Z: 8.00  
 RIR: 2.70

**Subfiles and quality**

Subfiles: Common Phase  
 Corrosion  
 Inorganic  
 NBS pattern  
 Star (S)

Quality:

**Comments**

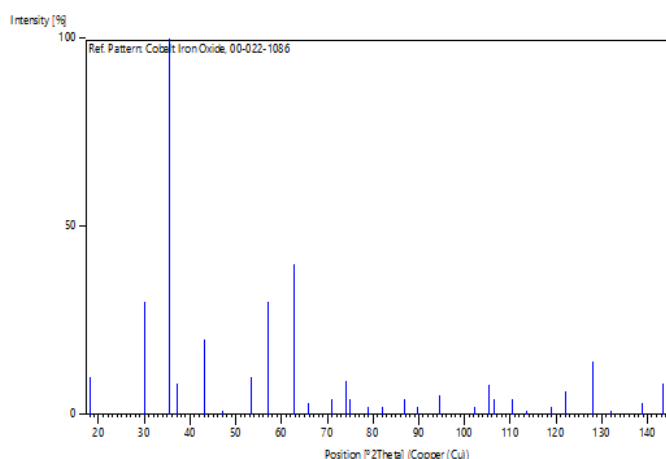
Color: Black  
 Creation Date: 01/01/1970  
 Modification Date: 01/01/1970  
 Color: Black  
 Temperature of Data Collection: Pattern at 25 C  
 Sample Preparation: Sample made by heating co-precipitated hydroxides at 950 C for 40 hours  
 Additional Patterns: To replace 00-001-1121.

**References**

Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 9, 22, (1971)*

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4.84700	18.289	10.0
2	2	2	0	2.96800	30.085	30.0
3	3	1	1	2.53100	35.438	100.0
4	2	2	2	2.42400	37.058	8.0
5	4	0	0	2.09900	43.059	20.0
6	3	3	1	1.92600	47.150	1.0
7	4	2	2	1.71300	53.446	10.0
8	5	1	1	1.61500	56.975	30.0
9	4	4	0	1.48300	62.587	40.0
10	5	3	1	1.41900	65.755	3.0
11	6	2	0	1.32730	70.950	4.0
12	5	3	3	1.27980	74.011	9.0
13	6	2	2	1.26520	75.011	4.0
14	4	4	4	1.21140	78.970	2.0
15	5	5	1	1.17490	81.935	2.0
16	6	4	2	1.12140	86.772	4.0
17	7	3	1	1.09250	89.672	2.0
18	8	0	0	1.04900	94.499	5.0
19	6	6	0	0.98910	102.300	2.0
20	7	5	1	0.96900	105.300	8.0
21	6	6	2	0.96270	106.288	4.0
22	8	4	0	0.93820	110.378	4.0
23	9	1	1	0.92130	113.461	1.0
24	6	6	4	0.89460	118.871	2.0
25	9	3	1	0.87970	122.241	6.0
26	8	4	4	0.85640	128.175	14.0
27	9	3	3	0.84340	131.938	1.0
28	10	2	0	0.82290	138.807	3.0
29	9	5	1	0.81120	143.457	8.0
30	10	2	2	0.80750	145.082	2.0



## Références

- [1] Richard E. Smalley, Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge, *MRS Bull.* 30 (2005) 412–417. [www.mrs.org/publications/bulletin](http://www.mrs.org/publications/bulletin).
- [2] R.F. Service, Is it time to shoot for the sun?, *Science* (80-. ). 309 (2005) 548–551. <https://doi.org/10.1126/science.309.5734.548>.
- [3] Y. Wang, H. Suzuki, J. Xie, O. Tomita, D.J. Martin, M. Higashi, D. Kong, R. Abe, J. Tang, Mimicking Natural Photosynthesis: Solar to Renewable H<sub>2</sub> Fuel Synthesis by Z-Scheme Water Splitting Systems, *Chem. Rev.* 118 (2018) 5201–5241. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00286>.
- [4] S.R. Lingampalli, M.M. Ayyub, C.N.R. Rao, Recent Progress in the Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide, *ACS Omega.* 2 (2017) 2740–2748. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00721>.
- [5] S. Choe, S.M. Kim, Y. Lee, J. Seok, J. Jung, J.S. Lee, Y.J. Jang, Rational design of photocatalysts for ammonia production from water and nitrogen gas, *Nano Converg.* 8 (2021). <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00273-8>.
- [6] S.K. Loeb, P.J.J. Alvarez, J.A. Brame, E.L. Cates, W. Choi, J. Crittenden, D.D. Dionysiou, Q. Li, G. Li-Puma, X. Quan, D.L. Sedlak, T. David Waite, P. Westerhoff, J.H. Kim, The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset?, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 2937–2947. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05041>.
- [7] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7787–7812. <https://doi.org/10.1039/c3cs60425j>.
- [8] J. Luo, S. Zhang, M. Sun, L. Yang, S. Luo, J.C. Crittenden, A Critical Review on Energy Conversion and Environmental Remediation of Photocatalysts with Remodeling Crystal Lattice, Surface, and Interface, *ACS Nano.* 13 (2019) 9811–9840. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b03649>.
- [9] J. Tang, J.R. Durrant, D.R. Klug, Mechanism of photocatalytic water splitting in TiO<sub>2</sub>. Reaction of water with photoholes, importance of charge carrier dynamics, and evidence for four-hole chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13885–13891. <https://doi.org/10.1021/ja8034637>.
- [10] S. Lettieri, M. Pavone, A. Fioravanti, L.S. Amato, P. Maddalena, Charge carrier processes and optical properties in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-based heterojunction photocatalysts: A review, *Materials* (Basel). 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14071645>.
- [11] G.K. Weldegebrieal, Synthesis method , antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment : A review, *Inorg. Chem. Commun.* 120 (2020) 108140. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108140>.
- [12] P.C.K. Vesborg, T.F. Jaramillo, Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy, *RSC Adv.* 2 (2012) 7933. <https://doi.org/10.1039/c2ra20839c>.
- [13] P.P. González-Borrero, F. Sato, A.N. Medina, M.L. Baesso, A.C. Bento, G. Baldissera, C. Persson, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, A. Ferreira Da Silva, Optical band-gap determination of nanostructured WO<sub>3</sub> film, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 10–13. <https://doi.org/10.1063/1.3313945>.
- [14] H. Suzuki, O. Tomita, M. Higashi, R. Abe, Tungstic acids H<sub>2</sub> WO<sub>4</sub> and H<sub>4</sub> WO<sub>5</sub> as stable photocatalysts for water oxidation under visible light, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 10280–

10288. <https://doi.org/10.1039/C7TA01228D>.
- [15] M. Morikawa, Y. Ogura, N. Ahmed, S. Kawamura, G. Mikami, S. Okamoto, Y. Izumi, Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol in reverse fuel cells with tungsten oxide and layered double hydroxide photocatalysts for solar fuel generation, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1644–1651. <https://doi.org/10.1039/c3cy00959a>.
- [16] O. Oulhakem, H. Zahdi, M. Belaïche, S. Laalioui, Z. Naimi, B. Ikken, K.B. Alaoui, Z. Sekkat, One-step immobilization of tungsten oxide on microporous silica surface as a photocatalyst for water pollutant removal, *Microporous Mesoporous Mater.* 335 (2022) 111784. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111784>.
- [17] Y. Ping, Y. Li, F. Gygi, G. Galli, Tungsten oxide clathrates for water oxidation: A first principles study, *Chem. Mater.* 24 (2012) 4252–4260. <https://doi.org/10.1021/cm3032225>.
- [18] B. Huang, J.N. Hart, DFT study of various tungstates for photocatalytic water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 1727–1737. <https://doi.org/10.1039/c9cp05944j>.
- [19] Q. Mi, Y. Ping, Y. Li, B. Cao, B.S. Brunschwig, P.G. Khalifah, G.A. Galli, H.B. Gray, N.S. Lewis, Thermally Stable N<sub>2</sub>-Intercalated WO<sub>3</sub> Photoanodes for Water Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 18318–18324. <https://doi.org/10.1021/ja3067622>.
- [20] S. Shi, F. Teng, W. Hao, W. Gu, Z. Yang, F. Zhao, Influence of Crystal Water on Crystal Structure, Electronic Structure, Band Structure, and Charge Separation of WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O Nanosheets, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 9161–9168. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00758>.
- [21] I. Roger, M.A. Shipman, M.D. Symes, Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting, *Nat. Rev. Chem.* 1 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0003>.
- [22] B.M. Hunter, H.B. Gray, A.M. Müller, Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts, *Chem. Rev.* 116 (2016) 14120–14136. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00398>.
- [23] S. Kahng, H. Yoo, J.H. Kim, Recent advances in earth-abundant photocatalyst materials for solar H<sub>2</sub> production, *Adv. Powder Technol.* 31 (2020) 11–28. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.08.035>.
- [24] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, T. Hamann, J. Bisquert, Water Oxidation at Hematite Photoelectrodes: The Role of Surface States, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 4294–4302. <https://doi.org/10.1021/ja210755h>.
- [25] P.A. Mangrulkar, V. Polshettiwar, N.K. Labhsetwar, R.S. Varma, S.S. Rayalu, Nano-ferrites for water splitting: unprecedented high photocatalytic hydrogen production under visible light, *Nanoscale.* 4 (2012) 5202. <https://doi.org/10.1039/c2nr30819c>.
- [26] K.J. McDonald, K.S. Choi, Synthesis and photoelectrochemical properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite photoanodes for use in solar water oxidation, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4863–4869. <https://doi.org/10.1021/cm202399g>.
- [27] A. Bloesser, H. Kurz, J. Timm, F. Wittkamp, C. Simon, S. Hayama, B. Weber, U.P. Apfel, R. Marschall, Tailoring the Size, Inversion Parameter, and Absorption of Phase-Pure Magnetic MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Photocatalytic Degradations, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 11587–11599. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02705>.
- [28] D. Hong, Y. Yamada, M. Sheehan, S. Shikano, C.H. Kuo, M. Tian, C.K. Tsung, S. Fukuzumi, Mesoporous nickel ferrites with spinel structure prepared by an aerosol spray pyrolysis method for photocatalytic hydrogen evolution, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 2588–2594. <https://doi.org/10.1021/sc500484b>.

- [29] H.M. Gobara, I.M. Nassar, A.M.A. El Naggar, G. Eshaq, Nanocrystalline spinel ferrite for an enriched production of hydrogen through a solar energy stimulated water splitting process, *Energy*. 118 (2017) 1234–1242. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.001>.
- [30] A.A. Rodríguez-Rodríguez, M.B. Moreno-Trejo, M.J. Meléndez-Zaragoza, V. Collins-Martínez, A. López-Ortiz, E. Martínez-Guerra, M. Sánchez-Domínguez, Spinel-type ferrite nanoparticles: Synthesis by the oil-in-water microemulsion reaction method and photocatalytic water-splitting evaluation, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2019) 12421–12429. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.183>.
- [31] A. Kezzim, N. Nasrallah, A. Abdi, M. Trari, Visible light induced hydrogen on the novel hetero-system  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 2800–2806. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.02.014>.
- [32] S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, Photoassisted hydrogen evolution over spinel  $\text{CuM}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  and  $\text{Co}$ ), *Renew. Energy*. 31 (2006) 2245–2256. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.10.014>.
- [33] M. Benlembarek, N. Salhi, R. Benrabaa, A.M. Djaballah, A. Boulahouache, M. Trari, Synthesis, physical and electrochemical properties of the spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : Application to the photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 47 (2022) 9239–9247. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.270>.
- [34] Marcel Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 1974.
- [35] O. Oulhakem, I. Guetni, M. Elansary, Y. Mouhib, M. Belaiche, K. Belrhiti Alaoui, Characterization and magnetic study of new oleic acid-coated Gd–Sm–Er-doped Co-Nanoferrite  $\text{CoFe}_{1.6}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_4$ , *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 127 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04941-8>.
- [36] C.J. Chang, Z. Lee, K.W. Chu, Y.H. Wei,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ZnS$  core–shell spheres as magnetically recyclable photocatalysts for hydrogen production, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 66 (2016) 386–393. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.06.033>.
- [37] S. Chen, D. Jiang, G. Zeng, H. Chi, L. Li, Y. He, F. Ke, J.D. Xiao, S. Ye, Dysprosium doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  with enhanced magnetic property and photodegradation activity of methyl orange, *Mater. Lett.* 284 (2021) 2–5. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128966>.
- [38] G. He, Y. Wen, C. Ma, X. Li, L. Gao, Z. Sun, Photocatalytic hydrogen evolution of nanoporous  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  for water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy*. 46 (2021) 5369–5377. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.107>.
- [39] M. Ismael, M. Wark, Photocatalytic activity of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanocomposite toward degradation of different organic pollutants and their inactivity toward hydrogen production: The role of the conduction band position, *FlatChem*. 32 (2022) 100337. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2022.100337>.
- [40] Y. Liu, Y. Lin, Z. Liu, J. Tang, L. Chen, X. Liu, Y. Tian, D. Fang, J. Wang, Self-generating  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  as electric channel in Z-scheme  $\text{CoO}(111)/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  photocatalyst for synchronous photocatalytic degradation and hydrogen production, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 140 (2022) 106382. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106382>.
- [41] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A. V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC recommendations 2011), *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 931–1014. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-09-09-36>.
- [42] J.K. Stolarczyk, S. Bhattacharyya, L. Polavarapu, J. Feldmann, Challenges and Prospects in Solar Water Splitting and  $\text{CO}_2$  Reduction with Inorganic and Hybrid Nanostructures, *ACS*

- Catal. 8 (2018) 3602–3635. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00791>.
- [43] H. Wu, H.L. Tan, C.Y. Toe, J. Scott, L. Wang, R. Amal, Y.H. Ng, Photocatalytic and Photoelectrochemical Systems: Similarities and Differences, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1–21. <https://doi.org/10.1002/adma.201904717>.
- [44] B.A. Pinaud, J.D. Benck, L.C. Seitz, A.J. Forman, Z. Chen, T.G. Deutsch, B.D. James, K.N. Baum, G.N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller, T.F. Jaramillo, Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1983–2002. <https://doi.org/10.1039/c3ee40831k>.
- [45] K. Ithisuphalap, H. Zhang, L. Guo, Q. Yang, H. Yang, G. Wu, Photocatalysis and Photoelectrocatalysis Methods of Nitrogen Reduction for Sustainable Ammonia Synthesis, *Small Methods.* 3 (2019) 1–20. <https://doi.org/10.1002/smtd.201800352>.
- [46] Y. Xu, M.A.A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am. Mineral.* 85 (2000) 543–556. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>.
- [47] M. Grätzel, Photocatalysis with Colloidal Semiconductors and Polycrystalline Films, in: *Photocatal. Environ.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1988: pp. 367–398. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-3015-5\\_13](https://doi.org/10.1007/978-94-009-3015-5_13).
- [48] J. Speight, Lange's Handbook Of Chemistry, Sixteenth Edition, 2005. [http://www.media.rmutt.ac.th/media/e-Book/Engineer/Chemistry/LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY/32205\\_fm.pdf](http://www.media.rmutt.ac.th/media/e-Book/Engineer/Chemistry/LANGE'S%20HANDBOOK%20OF%20CHEMISTRY/32205_fm.pdf).
- [49] D.R.L. Ed, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004, 84th Edition, n.d.
- [50] S. Chen, L.W. Wang, Thermodynamic oxidation and reduction potentials of photocatalytic semiconductors in aqueous solution, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3659–3666. <https://doi.org/10.1021/cm302533s>.
- [51] J. Xing, W.Q. Fang, H.J. Zhao, H.G. Yang, Inorganic photocatalysts for overall water splitting, *Chem. - An Asian J.* 7 (2012) 642–657. <https://doi.org/10.1002/asia.201100772>.
- [52] L. Wei, C. Yu, Q. Zhang, H. Liu, Y. Wang, TiO<sub>2</sub>-based heterojunction photocatalysts for photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into solar fuels, *J. Mater. Chem. A.* 6 (2018) 22411–22436. <https://doi.org/10.1039/c8ta08879a>.
- [53] L. Yu, Z. Mo, X. Zhu, J. Deng, F. Xu, Y. Song, Y. She, H. Li, H. Xu, Construction of 2D/2D Z-scheme MnO<sub>2</sub>-x/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for efficient nitrogen fixation to ammonia, *Green Energy Environ.* 6 (2021) 538–545. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.05.011>.
- [54] G. Hochman, A.S. Goldman, F.A. Felder, J.M. Mayer, A.J.M. Miller, P.L. Holland, L.A. Goldman, P. Manocha, Z. Song, S. Aleti, Potential Economic Feasibility of Direct Electrochemical Nitrogen Reduction as a Route to Ammonia, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 8938–8948. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01206>.
- [55] R. Lan, J.T.S. Irvine, S. Tao, Synthesis of ammonia directly from air and water at ambient temperature and pressure, *Sci. Rep.* 3 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep01145>.
- [56] C. Belver, J. Bedia, M. Peñas-Garzón, V. Muelas-Ramos, A. Gómez-Avilés, J.J. Rodríguez, Structured photocatalysts for the removal of emerging contaminants under visible or solar light, in: *Visible Light Act. Struct. Photocatal. Remov. Emerg. Contam.*, Elsevier, 2020: pp. 41–98. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818334-2.00003-1>.
- [57] S. Dong, J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, X. Han, M. Liu, J. Sun, J. Sun, Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: A

- review, *RSC Adv.* 5 (2015) 14610–14630. <https://doi.org/10.1039/c4ra13734e>.
- [58] E. Casbeer, V.K. Sharma, X.Z. Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review, *Sep. Purif. Technol.* 87 (2012) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.034>.
- [59] X. Qu, P.J.J. Alvarez, Q. Li, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Res.* 47 (2013) 3931–3946. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.058>.
- [60] X.G. Yan, L. Xu, W.Q. Huang, G.F. Huang, Z.M. Yang, S.Q. Zhan, J.P. Long, Theoretical insight into the electronic and photocatalytic properties of Cu<sub>2</sub>O from a hybrid density functional theory, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 23 (2014) 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.02.023>.
- [61] L. Gu, J. Wang, Z. Zou, X. Han, Graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-hybridized TiO<sub>2</sub> nanosheets with reactive {001} facets to enhance the UV- and visible-light photocatalytic activity, *J. Hazard. Mater.* 268 (2014) 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.021>.
- [62] X. Zhu, J. Zhang, F. Chen, Hydrothermal synthesis of nanostructures Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> and their photocatalytic activity on acid orange 7 under visible light, *Chemosphere.* 78 (2010) 1350–1355. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.002>.
- [63] Z. Li, W. Luo, M. Zhang, J. Feng, Z. Zou, Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 347–370. <https://doi.org/10.1039/c2ee22618a>.
- [64] B. Weng, M.-Y. Qi, C. Han, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Photocorrosion Inhibition of Semiconductor-Based Photocatalysts: Basic Principle, Current Development, and Future Perspective, *ACS Catal.* 9 (2019) 4642–4687. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00313>.
- [65] Y. Kwon, A. Soon, H. Han, H. Lee, Shape effects of cuprous oxide particles on stability in water and photocatalytic water splitting, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 156–162. <https://doi.org/10.1039/c4ta04863f>.
- [66] K. Takanebe, Photocatalytic Water Splitting: Quantitative Approaches toward Photocatalyst by Design, *ACS Catal.* 7 (2017) 8006–8022. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02662>.
- [67] Z. Chen, H.N. Dinh, E. Miller, Photoelectrochemical water splitting: standards, experimental methods, and protocols, Springer, New York, 2013. <http://files/30/Chen et al. - 2013 - Photoelectrochemical water splitting standards, e.pdf>.
- [68] Q. Wang, K. Domen, Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies, *Chem. Rev.* 120 (2020) 919–985. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00201>.
- [69] R.A. Marcus, On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 966–978. <https://doi.org/10.1063/1.1742723>.
- [70] S. Corby, E. Pastor, Y. Dong, X. Zheng, L. Francàs, S. Selim, A. Kafizas, A.A. Bakulin, J.R. Durrant, Energy Conversion and Storage ; Plasmonics and Optoelectronics Charge Separation , Band-Bending and Recombination in WO<sub>3</sub> Photoanodes Charge Separation , Band-Bending and Recombination in WO<sub>3</sub> Photoanodes, (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01935>.
- [71] E. Kusiak-Nejman, A. Wanag, Ł. Kowalczyk, J. Kapica-Kozar, C. Colbeau-Justin, M.G. Mendez Medrano, A.W. Morawski, Graphene oxide-TiO<sub>2</sub> and reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Insight in charge-carrier lifetime measurements, *Catal. Today.* 287 (2017) 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.008>.
- [72] Z. Kang, H. Si, S. Zhang, J. Wu, Y. Sun, Q. Liao, Z. Zhang, Y. Zhang, Interface Engineering for Modulation of Charge Carrier Behavior in ZnO Photoelectrochemical Water Splitting, *Adv.*

- Funct. Mater. 29 (2019) 1808032. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808032>.
- [73] C.K. Chan, H. Tüysüz, A. Braun, C. Ranjan, F. La Mantia, B.K. Miller, L. Zhang, P.A. Crozier, J.A. Haber, J.M. Gregoire, H.S. Park, A.S. Batchellor, L. Trotochaud, S.W. Boettcher, *Advanced and In Situ Analytical Methods for Solar Fuel Materials*, in: *Top. Curr. Chem.*, 2015: pp. 253–324. [https://doi.org/10.1007/128\\_2015\\_650](https://doi.org/10.1007/128_2015_650).
- [74] Z. Zhang, J.T. Yates, Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5520–5551. <https://doi.org/10.1021/cr3000626>.
- [75] T. Hisatomi, K. Domen, Reaction systems for solar hydrogen production via water splitting with particulate semiconductor photocatalysts, *Nat. Catal.* 2 (2019) 387–399. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0242-6>.
- [76] Y. Inoue, Photocatalytic water splitting by RuO<sub>2</sub>-loaded metal oxides and nitrides with d<sub>0</sub>- and d<sub>10</sub>-related electronic configurations, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 364–386. <https://doi.org/10.1039/b816677n>.
- [77] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253–278. <https://doi.org/10.1039/b800489g>.
- [78] F. Akira, H. Kenichi, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature.* 238 (1972) 37–38.
- [79] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1555–1614. <https://doi.org/10.1021/cr100454n>.
- [80] Y. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert, P. Wang, Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10095–10130. <https://doi.org/10.1021/cr400606n>.
- [81] C. Acar, I. Dincer, *Photoactive Materials*, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00236-4>.
- [82] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J. V. Smith, J.W. Richardson, Structural-Electronic Relationships in Inorganic Solids: Powder Neutron Diffraction Studies of the Rutile and Anatase Polymorphs of Titanium Dioxide at 15 and 295 K, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3639–3646. <https://doi.org/10.1021/ja00246a021>.
- [83] U. Diebold, N. Ruzycki, G.S. Herman, A. Selloni, One step towards bridging the materials gap: Surface studies of TiO<sub>2</sub> anatase, *Catal. Today.* 85 (2003) 93–100. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00378-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00378-X).
- [84] A.S. Barnard, H. Xu, An environmentally sensitive phase map of titania nanocrystals, *ACS Nano.* 2 (2008) 2237–2242. <https://doi.org/10.1021/nn800446w>.
- [85] M. El Madani, C. Guillard, N. Pérol, J.M. Chovelon, M. El Azzouzi, A. Zrineh, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.005>.
- [86] V. Nu Hoai Nguyen, R. Amal, D. Beydoun, Photocatalytic reduction of selenium ions using different TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 5759–5769. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.085>.
- [87] E. Borgarello, J. Kiwi, M. Graetzel, E. Pelizzetti, M. Visca, Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2996–3002. <https://doi.org/10.1021/ja00375a010>.
- [88] A. Miyoshi, J.J.M. Vequizo, S. Nishioka, Y. Kato, M. Yamamoto, S. Yamashita, T. Yokoi, A.

- Iwase, S. Nozawa, A. Yamakata, T. Yoshida, K. Kimoto, A. Kudo, K. Maeda, Nitrogen/fluorine-codoped rutile titania as a stable oxygen-evolution photocatalyst for solar-driven Z-scheme water splitting, *Sustain. Energy Fuels*. 2 (2018) 2025–2035. <https://doi.org/10.1039/c8se00191j>.
- [89] S. Obregón, A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, High-performance Er<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> system: Dual up-conversion and electronic role of the lanthanide, *J. Catal.* 299 (2013) 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.021>.
- [90] S.I. Al-Mayman, M.S. Al-Johani, M.M. Mohamed, Y.S. Al-Zeghayer, S.M. Ramay, A.S. Al-Awadi, M.A. Soliman, TiO<sub>2</sub> ZnO photocatalysts synthesized by sol–gel auto-ignition technique for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 5016–5025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.149>.
- [91] T. Miwa, S. Kaneco, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Ohta, S. Chand Verma, K. Sugihara, Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 6554–6560. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.128>.
- [92] J.M. Kum, S.H. Yoo, G. Ali, S.O. Cho, Photocatalytic hydrogen production over CuO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles mixture, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 13541–13546. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.004>.
- [93] S. ichiro Fujita, H. Kawamori, D. Honda, H. Yoshida, M. Arai, Photocatalytic hydrogen production from aqueous glycerol solution using NiO/TiO<sub>2</sub> catalysts: Effects of preparation and reaction conditions, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 818–824. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.048>.
- [94] B. Lashuk, M. Pineda, S. AbuBakr, D. Boffito, V. Yargeau, Application of photocatalytic ozonation with a WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst for PFAS removal under UVA/visible light, *Sci. Total Environ.* 843 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157006>.
- [95] K. Maver, I. Arčon, M. Fanetti, S. Al Jitan, G. Palmisano, M. Valant, U. Lavrenčič Štangar, Improved photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films prepared by low-temperature sol-gel method, *Catal. Today*. 397–399 (2022) 540–549. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.018>.
- [96] Y.H. Hu, A highly efficient photocatalyst-hydrogenated black TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic splitting of water, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 12410–12412. <https://doi.org/10.1002/anie.201206375>.
- [97] X. Chen, L. Liu, P.Y. Yu, S.S. Mao, Hydrogenated TiO<sub>2</sub> nanocrystals - Solar driven photocatalysis, *Science (80-. )*. 331 (2011) 746–750.
- [98] Y. Guo, X. Quan, N. Lu, H. Zhao, S. Chen, High photocatalytic capability of self-assembled nanoporous WO<sub>3</sub> with preferential orientation of (002) planes, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4422–4427. <https://doi.org/10.1021/es062546c>.
- [99] O.U. Nimitrakoolchai, S. Supothina, High-yield precipitation synthesis of tungsten oxide platelet particle and its ethylene gas-sensing characteristic, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 270–274. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.049>.
- [100] W. Wang, Y. Pang, S.N.B. Hodgson, Preparation, characterisation and electrochromic property of mesostructured tungsten oxide films via a surfactant templated sol-gel process from tungstic acid, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 54 (2010) 19–28. <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2152-6>.
- [101] C. Santato, M. Ulmann, J. Augustynski, Photoelectrochemical properties of nanostructured tungsten trioxide films, *J. Phys. Chem. B*. 105 (2001) 936–940. <https://doi.org/10.1021/jp002232q>.
- [102] C.J.W. Ng, Synthesis of tungsten oxide for solar energy conversion and water splitting

- applications, The University of New South Wales, 2012.
- [103] M. Ahmadi, S. Sahoo, R. Younesi, A.P.S. Gaur, R.S. Katiyar, M.J.F. Guinel, WO<sub>3</sub> nano-ribbons: Their phase transformation from tungstite (WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) to tungsten oxide (WO<sub>3</sub>), *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 5899–5909. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8304-2>.
- [104] B.O. Loopstra, H.M. Rietveld, Further refinement of the structure of WO<sub>3</sub>, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 25 (1969) 1420–1421. <https://doi.org/10.1107/s0567740869004146>.
- [105] C.G. Granqvist, *Handbook of inorganic electrochromic materials*, 2002.
- [106] Y. Ping, G. Galli, Optimizing the band edges of tungsten trioxide for water oxidation: A first-principles study, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 6019–6028. <https://doi.org/10.1021/jp410497f>.
- [107] Y. Ping, D. Rocca, G. Galli, Optical properties of tungsten trioxide from first-principles calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 87 (2013) 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.165203>.
- [108] M. Hepel, J. Luo, Photoelectrochemical mineralization of textile diazo dye pollutants using nanocrystalline WO<sub>3</sub> electrodes, *Electrochim. Acta.* 47 (2001) 729–740. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00753-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00753-8).
- [109] M.A. Gondal, M.A. Dastageer, A. Khalil, Synthesis of nano-WO<sub>3</sub> and its catalytic activity for enhanced antimicrobial process for water purification using laser induced photo-catalysis, *Catal. Commun.* 11 (2009) 214–219. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.10.011>.
- [110] D. Monllor-Satoca, L. Borja, A. Rodes, R. Gómez, P. Salvador, Photoelectrochemical behavior of nanostructured WO<sub>3</sub> thin-film electrodes: The oxidation of formic acid, *ChemPhysChem.* 7 (2006) 2540–2551. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600379>.
- [111] CASS TR, BLUCHER ID, Electron microscopy anti-contamination chamber for the Aeon coniometer stage, *Siemens Rev.* 37 (Specia (1970) 38–39.
- [112] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis : Mechanisms and Materials*, (2014).
- [113] S. Malato Rodríguez, J. Blanco Gálvez, M.I. Maldonado Rubio, P. Fernández Ibáñez, D. Alarcón Padilla, M. Collares Pereira, J. Farinha Mendes, J. Correia de Oliveira, Engineering of solar photocatalytic collectors, *Sol. Energy.* 77 (2004) 513–524. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.020>.
- [114] J. Colina-Márquez, F. MacHuca-Martínez, G.L. Puma, Radiation absorption and optimization of solar photocatalytic reactors for environmental applications, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 5112–5120. <https://doi.org/10.1021/es100130h>.
- [115] C.E. Tyner, Application of solar thermal technology to the destruction of hazardous wastes, *Sol. Energy Mater.* 21 (1990) 113–129. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(90\)90048-6](https://doi.org/10.1016/0165-1633(90)90048-6).
- [116] C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato, J. Blanco, Large solar plant photocatalytic water decontamination: Degradation of atrazine, *Sol. Energy.* 56 (1996) 411–419. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(96\)00028-X](https://doi.org/10.1016/0038-092X(96)00028-X).
- [117] C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato, J. Blanco, Large solar plant photocatalytic water decontamination: Degradation of pentachlorophenol, *Chemosphere.* 26 (1993) 2103–2119. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(93\)90337-5](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90337-5).
- [118] D. ChimicaAnalitica, U. Torino, EFFECT OF OPERATIONAL PARAMETERS, (n.d.) 8. <http://files/489/ChimicaAnalitica> and Torino - EFFECT OF OPERATIONAL PARAMETERS.pdf.

- [119] Y. Abdel-Maksoud, E. Imam, A. Ramadan, TiO<sub>2</sub> Solar Photocatalytic Reactor Systems: Selection of Reactor Design for Scale-up and Commercialization—Analytical Review, *Catalysts*. 6 (2016) 138. <https://doi.org/10.3390/catal6090138>.
- [120] T. Zhang, T. Oyama, S. Horikoshi, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, Assessment and influence of operational parameters on the TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of sodium benzene sulfonate under highly concentrated solar light illumination, *Sol. Energy*. 71 (2001) 305–313. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(01\)00056-1](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(01)00056-1).
- [121] T. Zhang, T. ki Oyama, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 73 (2002) 287–303. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00215-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00215-X).
- [122] L. Zou, Y. Li, E. Hu, Photocatalytic Decolorization of Lanazol Blue CE Dye Solution Using a Flat-Plate Reactor, *J. Environ. Eng.* 131 (2005) 102–107. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2005\)131:1\(102\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:1(102)).
- [123] S.J. Khan, R.H. Reed, M.G. Rasul, Thin-film fixed-bed reactor (TFFBR) for solar photocatalytic inactivation of aquaculture pathogen *Aeromonas hydrophila*, *BMC Microbiol.* 12 (2012) 5. <https://doi.org/10.1186/1471-2180-12-5>.
- [124] S. Saran, G. Kamalraj, P. Arunkumar, S.P. Devipriya, Pilot scale thin film plate reactors for the photocatalytic treatment of sugar refinery wastewater, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 17730–17741. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6964-y>.
- [125] C.M. Núñez-Núñez, G.I. Osorio-Revilla, I. Villanueva-Fierro, C. Antileo, J.B. Proal-Nájera, Solar fecal coliform disinfection in a wastewater treatment plant by oxidation processes: Kinetic analysis as a function of solar radiation, *Water (Switzerland)*. 12 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.3390/w12030639>.
- [126] N.N. Rao, V. Chaturvedi, G. Li Puma, Novel pebble bed photocatalytic reactor for solar treatment of textile wastewater, *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.004>.
- [127] I.C. M'Bra, G.P. Atheba, D. Robert, P. Drogui, A. Trokourey, Photocatalytic Degradation of Paraquat Herbicide Using a Fixed Bed Reactor Containing TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Coated onto  $\beta$ -SiC Alveolar Foams, *Am. J. Anal. Chem.* 10 (2019) 171–184. <https://doi.org/10.4236/ajac.2019.105015>.
- [128] N. Chekir, D. Tassalit, M. Mellal, O. Benhabiles, N. Sahraoui, Fixed Bed Reactor Performance for Herbicide Degradation Under Solar Radiation, *Eur. J. Eng. Sci. Technol.* 3 (1970) 38–43. <https://doi.org/10.33422/ejest.v3i1.159>.
- [129] S. Adishkumar, S. Kanmani, J.R. Banu, I.T. Yeom, Evaluation of bench-scale solar photocatalytic reactors for degradation of phenolic wastewaters, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 16862–16870. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1083481>.
- [130] D. Dixit, A. Verma, S. Gupta, P. Bansal, Assessment of solar photocatalytic degradation and mineralization of amoxicillin trihydrate (AMT) using slurry and fixed-bed batch reactor: Efficacy of parabolic trough collector, *RSC Adv.* 6 (2016) 36109–36117. <https://doi.org/10.1039/c6ra03414d>.
- [131] H. Xu, S. Ouyang, L. Liu, P. Reunchan, N. Umezawa, J. Ye, Recent advances in TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 12642–12661. <https://doi.org/10.1039/C4TA00941J>.
- [132] K. Pacheco, A.S. Watt, C.S. Turchi, Solar detoxification of water: Outdoor testing of prototype

- photoreactors., in: 1993: pp. 43–49.
- [133] A. Yazdanbakhsh, R. Nemati, M. Massoudinejad, M. Jafari, M. Dashtdar, Solar photodegradation of carbamazepine from aqueous solutions using a compound parabolic concentrator equipped with a sun tracking system, *Open Chem.* 17 (2019) 477–484. <https://doi.org/10.1515/chem-2019-0060>.
- [134] O. Pourehie, J. Saien, Homogeneous solar Fenton and alternative processes in a pilot-scale rotatable reactor for the treatment of petroleum refinery wastewater, *Process Saf. Environ. Prot.* 135 (2020) 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.01.006>.
- [135] D. Curcó, S. Malato, J. Blanco, J. Giménez, P. Marco, Photocatalytic degradation of phenol: Comparison between pilot-plant-scale and laboratory results, *Sol. Energy.* 56 (1996) 387–400. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(96\)00022-9](https://doi.org/10.1016/0038-092X(96)00022-9).
- [136] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, D. Curcó, J. Giménez, Low-concentration CPC collectors for photocatalytic water detoxification: Comparison with a medium concentrating solar collector, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 157–164. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00021-8](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00021-8).
- [137] G. Luna-Sanguino, A. Ruíz-Delgado, A. Tolosana-Moranchel, L. Pascual, S. Malato, A. Bahamonde, M. Faraldos, Solar photocatalytic degradation of pesticides over TiO<sub>2</sub>-rGO nanocomposites at pilot plant scale, *Sci. Total Environ.* 737 (2020) 140286. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140286>.
- [138] J.I. Martínez-Costa, M.I. Maldonado Rubio, R. Leyva-Ramos, Degradation of emerging contaminants diclofenac, sulfamethoxazole, trimethoprim and carbamazepine by bentonite and vermiculite at a pilot solar compound parabolic collector, *Catal. Today.* 341 (2020) 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.021>.
- [139] N.F.F. Moreira, C. Narciso-da-Rocha, M.I. Polo-López, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Faria, C.M. Manaia, P. Fernández-Ibáñez, O.C. Nunes, A.M.T. Silva, Solar treatment (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-P25 and GO-TiO<sub>2</sub> photocatalysis, photo-Fenton) of organic micropollutants, human pathogen indicators, antibiotic resistant bacteria and related genes in urban wastewater, *Water Res.* 135 (2018) 195–206. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.064>.
- [140] M. Tanveer, G.T. Guyer, G. Abbas, Photocatalytic degradation of ibuprofen in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO under artificial UV and solar irradiation, *Water Environ. Res.* 91 (2019) 822–829. <https://doi.org/10.1002/wer.1104>.
- [141] L.C. Ferreira, M. Castro-Alfárez, S. Nahim-Granados, M.I. Polo-López, M.S. Lucas, G. Li Puma, P. Fernández-Ibáñez, Inactivation of water pathogens with solar photo-activated persulfate oxidation, *Chem. Eng. J.* 381 (2020) 122275. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122275>.
- [142] Y. Aguas, M. Hincapie, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Polo-López, Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi (*Curvularia* sp.) in real urban wastewater, *Sci. Total Environ.* 607–608 (2017) 1213–1224. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.085>.
- [143] H.A. Casierra-Martínez, C.A. Madera-Parra, X.M. Vargas-Ramírez, A. Caselles-Osorio, W.A. Torres-López, Diclofenac and carbamazepine removal from domestic wastewater using a Constructed Wetland-Solar Photo-Fenton coupled system, *Ecol. Eng.* 153 (2020) 105699. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.105699>.
- [144] A. Arce-Sarria, F. Machuca-Martínez, C. Bustillo-Lecompte, A. Hernández-Ramírez, J. Colina-Márquez, Degradation and loss of antibacterial activity of commercial amoxicillin with TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-assisted solar photocatalysis, *Catalysts.* 8 (2018) 1–14. <https://doi.org/10.3390/catal8060222>.
- [145] A.M. Díez, F.C. Moreira, B.A. Marinho, J.C.A. Espíndola, L.O. Paulista, M.A. Sanromán, M.

- Pazos, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, A step forward in heterogeneous photocatalysis: Process intensification by using a static mixer as catalyst support, *Chem. Eng. J.* 343 (2018) 597–606. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.041>.
- [146] A. Martínez-García, M. Vincent, V. Rubiolo, M. Domingos, M.C. Canela, I. Oller, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Polo-López, Assessment of a pilot solar V-trough reactor for solar water disinfection, *Chem. Eng. J.* 399 (2020) 125719. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125719>.
- [147] O.A. McLoughlin, S.C. Kehoe, K.G. McGuigan, E.F. Duffy, F. Al Touati, W. Gernjak, I.O. Alberola, S.M. Rodríguez, L.W. Gill, Solar disinfection of contaminated water: a comparison of three small-scale reactors, *Sol. Energy.* 77 (2004) 657–664. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.07.004>.
- [148] C. Santato, M. Odziemkowski, M. Ulmann, J. Augustynski, Crystallographically oriented mesoporous WO<sub>3</sub> films: Synthesis, characterization, and applications, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10639–10649. <https://doi.org/10.1021/ja011315x>.
- [149] W. Wang, Y. Pang, S.N.B. Hodgson, On key factors for the fabrication of mesoporous tungsten oxide films from tungstic acid, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 58 (2011) 135–141. <https://doi.org/10.1007/s10971-010-2366-7>.
- [150] M. Breedon, P. Spizzirri, M. Taylor, J. du Plessis, D. McCulloch, J. Zhu, L. Yu, Z. Hu, C. Rix, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, Synthesis of Nanostructured Tungsten Oxide Thin Films: A Simple, Controllable, Inexpensive, Aqueous Sol–Gel Method, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 430–439. <https://doi.org/10.1021/cg9010295>.
- [151] M. Kato, K. Sakai-Kato, T. Toyo'oka, Silica sol-gel monolithic materials and their use in a variety of applications, *J. Sep. Sci.* 28 (2005) 1893–1908. <https://doi.org/10.1002/jssc.200500225>.
- [152] J.D. Mackenzie, Applications of the sol-gel process, *J. Non. Cryst. Solids.* 100 (1988) 162–168. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90013-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90013-0).
- [153] R. Massart, Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media, *IEEE Trans. Magn.* 17 (1981) 1247–1248. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188>.
- [154] A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas, *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*, Elsevier Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101975-7.00005-1>.
- [155] C. Pereira, A.M. Pereira, C. Fernandes, M. Rocha, R. Mendes, M.P. Fernández-García, A. Guedes, P.B. Tavares, J.M. Grenéche, J.P. Araújo, C. Freire, Superparamagnetic MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles: Tuning the particle size and magnetic properties through a novel one-step coprecipitation route, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1496–1504. <https://doi.org/10.1021/cm300301c>.
- [156] R. Safi, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, M. Tavousi, The role of pH on the particle size and magnetic consequence of cobalt ferrite, *J. Magn. Magn. Mater.* 396 (2015) 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.08.022>.
- [157] L.D. Tung, V. Kolesnichenko, D. Caruntu, N.H. Chou, C.J. O'Connor, L. Spinu, Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 7486–7488. <https://doi.org/10.1063/1.1540145>.
- [158] M. Grigorova, H.J. Blythe, V. Blaskov, V. Rusanov, V. Petkov, V. Masheva, D. Nihtianova, L.M. Martinez, J.S. Muñoz, M. Mikhov, Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders, *J. Magn. Magn. Mater.* 183 (1998) 163–172. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)01031-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)01031-7).
- [159] A.W.C.J.P. REDFERN, Thermogravimetric Analysis a review, in: *Princ. Appl. Therm. Anal.*,

- Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 1963: pp. 87–118. <https://doi.org/10.1002/9780470697702.ch3>.
- [160] Q. Zheng, Y. Zhang, M. Montazerian, O. Gulbiten, J.C. Mauro, E.D. Zanotto, Y. Yue, Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry, *Chem. Rev.* 119 (2019) 7848–7939. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00510>.
- [161] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>.
- [162] H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151–152. <https://doi.org/10.1107/s0365110x67000234>.
- [163] K.P. Vitalij, Y.Z. Peter, Fundamentals of Diffraction, in: *Fundam. Powder Diffr. Struct. Charact. Mater.*, Springer-Verlag, New York, 1989: pp. 99–260. [https://doi.org/10.1007/0-387-24567-7\\_2](https://doi.org/10.1007/0-387-24567-7_2).
- [164] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, N. Corriero, A. Falcicchio, EXPO2013 : a kit of tools for phasing crystal structures from powder data, (2013) 1–5. <https://doi.org/10.1107/S0021889813013113>.
- [165] M.L. Freedman, The Tungstic Acids, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3834–3839. <https://doi.org/10.1021/ja01524a009>.
- [166] M. Ahmadi, M.J.F. Guinel, Synthesis and characterization of tungstite (WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) nanoleaves and nanoribbons, *Acta Mater.* 69 (2014) 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.055>.
- [167] P.M. Woodward, A.W. Sleight, T. Vogt, Structure refinement of triclinic tungsten trioxide, *J. Phys. Chem. Solids.* 56 (1995) 1305–1315. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00063-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00063-1).
- [168] S. Tanisaki, Crystal Structure of Monoclinic Tungsten Trioxide at Room Temperature, *J. Phys. Soc. Japan.* 15 (1960) 573–581. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.15.573>.
- [169] W.O. Ho, J. a N.T. Szymanski, B. Street, O.K.I. a Gt, A.C. Roberts, the Crystal Structure of Tungstite, Wo<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, *Can. Mineral.* 22 (1984) 681–688.
- [170] S. Crouch-Baker, P.G. Dickens, S.A. Kay, Standard molar enthalpies of formation of WO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O and WO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O by solution calorimetry, *J. Chem. Thermodyn.* 17 (1985) 797–802. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(85\)90112-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(85)90112-0).
- [171] K. Von Bernt, Die Kristallstruktur von MoO<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 28 (1972) 2222–2231. <https://doi.org/10.1107/s0567740872005849>.
- [172] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, Infrared and Raman study of WO<sub>3</sub> tungsten trioxides and WO<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O tungsten trioxide hydrates, *J. Solid State Chem.* 67 (1987) 235–247. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90359-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90359-8).
- [173] C. Guéry, C. Choquet, F. Dujeancourt, J.M. Tarascon, J.C. Lassègues, Infrared and X-ray studies of hydrogen intercalation in different tungsten trioxides and tungsten trioxide hydrates, *J. Solid State Electrochem.* 1 (1997) 199–207. <https://doi.org/10.1007/s100080050049>.
- [174] W. Sugimoto, H. Iwata, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu, Proton and electron conductivity in hydrous ruthenium oxides evaluated by electrochemical impedance spectroscopy: The origin of large capacitance, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 7330–7338. <https://doi.org/10.1021/jp044252o>.
- [175] M. Vasilopoulou, A. Soultati, D.G. Georgiadou, T. Stergiopoulos, L.C. Palilis, S. Kennou, N.A. Stathopoulos, D. Davazoglou, P. Argitis, Hydrogenated under-stoichiometric tungsten oxide anode interlayers for efficient and stable organic photovoltaics, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 1738–1749. <https://doi.org/10.1039/c3ta13975a>.

- [176] S. Wu, Y. Li, X. Chen, J. Liu, J. Gao, G. Li, Fabrication of WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O nanoplatelet powder by breakdown anodization, *Electrochem. Commun.* 104 (2019) 106479. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106479>.
- [177] S. Rahimnejad, J.H. He, W. Chen, K. Wu, G.Q. Xu, Tuning the electronic and structural properties of WO<sub>3</sub> nanocrystals by varying transition metal tungstate precursors, *RSC Adv.* 4 (2014) 62423–62429. <https://doi.org/10.1039/c4ra10650d>.
- [178] M. Zhou, J. Yan, P. Cui, Synthesis and enhanced photocatalytic performance of WO<sub>3</sub> nanorods @ graphene nanocomposites, *Mater. Lett.* 89 (2012) 258–261. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.081>.
- [179] M.B. Johansson, B. Zietz, G.A. Niklasson, L. Österlund, Optical properties of nanocrystalline WO<sub>3</sub> and WO<sub>3-x</sub> thin films prepared by DC magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.* 115 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4880162>.
- [180] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.
- [181] G. Kresse, P.K. de Boer, R.A. de Groot, Anomalous behavior of the semiconducting gap in (formula presented) from first-principles calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 59 (1999) 2684–2693. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.2684>.
- [182] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740. <https://doi.org/10.1021/ic00277a030>.
- [183] A.J. Nozik, Photoelectrochemistry: Applications to Solar Energy Conversion, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 29 (1978) 189–222. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.29.100178.001201>.
- [184] M.G. Peleyeju, E.L. Viljoen, WO<sub>3</sub>-based catalysts for photocatalytic and photoelectrocatalytic removal of organic pollutants from water – A review, *J. Water Process Eng.* 40 (2021) 101930. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101930>.
- [185] M. Jin, Z. Guo, Z. Lv, Immobilization of tungsten chelate complexes on functionalized mesoporous silica SBA-15 as heterogeneous catalysts for oxidation of cyclopentene, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 6853–6866. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03361-7>.
- [186] O. V Melezhyk, S. V Prudius, V. V Brei, Sol–gel polymer-template synthesis of mesoporous WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, *Microporous Mesoporous Mater.* 49 (2001) 39–44. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00397-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00397-3).
- [187] K.S. Bhavsar, P.K. Labhane, V.R. Huse, R.B. Dhake, G.H. Sonawane, Activated carbon immobilized WO<sub>3</sub> nanocuboids : Adsorption / photocatalysis synergy for the enhanced removal of organic pollutants, *Inorg. Chem. Commun.* 121 (2020) 108215. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108215>.
- [188] C. Martín, P. Malet, G. Solana, V. Rives, Structural Analysis of Silica-Supported Tungstates, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 2759–2768. <https://doi.org/10.1021/jp980614e>.
- [189] J. Ma, Y. Li, X. Zhou, X. Yang, F.A. Alharthi, A.A. Alghamdi, X. Cheng, Y. Deng, Au Nanoparticles Decorated Mesoporous SiO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub> Hybrid Materials with Improved Pore Connectivity for Ultratrace Ethanol Detection at Low Operating Temperature, *Small.* 16 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1002/sml.202004772>.
- [190] S. Colque, E. Payen, P. Grange, Novel preparation of highly dispersed tungsten oxide on silica, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 1343. <https://doi.org/10.1039/jm9940401343>.
- [191] K.G. Vibulyaseak, S.B. Deepracha, M. Ogawa, Immobilization of titanium dioxide in mesoporous silicas : Structural design and characterization, *J. Solid State Chem.* 270 (2019)

- 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.09.043>.
- [192] M. Parashar, V. Kumar, S. Ranbir, Metal oxides nanoparticles via sol – gel method : a review on synthesis , characterization and applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>.
- [193] B. Gerand, G. Nowogrocki, M. Figlarz, A new tungsten trioxide hydrate,  $\text{WO}_3 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ : Preparation, characterization, and crystallographic study, *J. Solid State Chem.* 38 (1981) 312–320. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90062-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90062-1).
- [194] M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [195] S. Sharma, S. Basu, Separation and Purification Technology Highly reusable visible light active hierarchical porous  $\text{WO}_3 / \text{SiO}_2$  monolith in centimeter length scale for enhanced photocatalytic degradation of toxic pollutants, *Sep. Purif. Technol.* 231 (2020) 115916. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115916>.
- [196] G. He, Y. Wen, C. Ma, X. Li, L. Wang, L. Gao, Z. Sun, Nanoporous  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Loaded with Pt-Ag for Photocatalytic Hydrogen Evolution, *Jom.* 73 (2021) 2798–2807. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04762-3>.
- [197] M.A. Abdo, Sm-substituted copper-cobalt ferrite nanoparticles\_ Preparation and assessment of structural, magnetic and photocatalytic properties for wastewater treatment applications, *J. Alloys Compd.* 883 (2021) 160796. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160796>.
- [198] I. Guetni, M. Belaiche, C.A. Ferdi, O. Oulhakem, K.B. Alaoui, Z. Naimi, Engineering the photocatalytic efficiency of nanoscale  $\text{TiO}_2$  anatase with doped (Nd/Y) and co-doped (Nd–Y/Nd–Sm) lanthanides to decompose the azo dye orange G under UV-VIS irradiation, *New J. Chem.* 46 (2022) 10162–10183. <https://doi.org/10.1039/D2NJ01167K>.
- [199] A.S. Dezfuli, M.R. Ganjali, H. Jafari, F. Faridbod, Samaria/reduced graphene oxide nanocomposites; sonochemical synthesis and electrochemical evaluation, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 6176–6185. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6296-1>.
- [200] L. Zhang, Z. Li, F. Zhen, L. Wang, Q. Zhang, R. Sun, F.A. Selim, C. Wong, H. Chen, High sinterability nano- $\text{Y}_2\text{O}_3$  powders prepared via decomposition of hydroxyl-carbonate precursors for transparent ceramics, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 8556–8567. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1071-0>.
- [201] Z. Zhou, Y. Zhang, Z. Wang, W. Wei, W. Tang, J. Shi, R. Xiong, Electronic structure studies of the spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  by X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6972–6975. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.067>.
- [202] X. Chen, C. Wu, Z. Guo, Synthesis of Efficient  $\text{Cu}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Catalysts for Low Temperature CO Oxidation, *Catal. Letters.* 149 (2019) 399–409. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2612-0>.
- [203] N. Liu, P. Du, P. Zhou, R.G. Tanguturi, Y. Qi, T. Zhang, C. Zhuang, Annealing temperature effects on the cation distribution in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanofibers, *Appl. Surf. Sci.* 532 (2020) 147440. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147440>.
- [204] W.P. Wang, H. Yang, T. Xian, J.L. Jiang, XPS and Magnetic Properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles Synthesized by a Polyacrylamide Gel Route, *Mater. Trans.* 53 (2012) 1586–1589. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012151>.
- [205] Y. Kumar, A. Sharma, M.A. Ahmed, S.S. Mali, C.K. Hong, P.M. Shirage, Morphology-controlled synthesis and enhanced energy product (BH) max of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, *New J. Chem.* 42 (2018) 15793–15802. <https://doi.org/10.1039/C8NJ02177E>.

- [206] T. Lin, G. Seshadri, J.A. Kelber, A consistent method for quantitative XPS peak analysis of thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 119 (1997) 83–92. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00167-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00167-0).
- [207] J. Krishna Reddy, B. Srinivas, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam, Sm<sup>3+</sup>-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst prepared by hydrothermal synthesis, *ChemCatChem*. 1 (2009) 492–496. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900189>.
- [208] V. Mariyappan, M. Keerthi, S.-M. Chen, G. Boopathy, Facile Synthesis of  $\alpha$ -Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> Bimetallic Sulfide as a High-Performance Electrochemical Sensor for the Detection of Antineoplastic Drug 5-Fluorouracil in a Biological Samples, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 117506. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/aba1a5>.
- [209] S. Bouattour, A.M.B. Do Rego, L.F.V. Ferreira, Photocatalytic activity of Li<sup>+</sup>-Rb<sup>+</sup>-Y<sup>3+</sup> doped or codoped TiO<sub>2</sub> under sunlight irradiation, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 818–825. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.03.014>.
- [210] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [211] D. -J Kim, S. -H Hyun, S. -G Kim, M. Yashima, Effective Ionic Radius of Y<sup>3+</sup> Determined from Lattice Parameters of Fluorite-Type HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Solid Solutions, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 597–599. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07035.x>.
- [212] M. Elansary, M. Belaiche, C. Ahmani Ferdi, E. Iffer, I. Bsoul, New nanosized Gd-Ho-Sm doped M-type strontium hexaferrite for water treatment application: Experimental and theoretical investigations, *RSC Adv.* 10 (2020) 25239–25259. <https://doi.org/10.1039/d0ra04722h>.
- [213] E.E. Ateia, M.K. Abdelmaksoud, M.M. Arman, A.S. Shafaay, Comparative study on the physical properties of rare-earth-substituted nano-sized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Appl. Phys. A.* 126 (2020) 91. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3282-5>.
- [214] R. Samad, M. ud D. Rather, K. Asokan, B. Want, Dielectric and magnetic properties of rare-earth-doped cobalt ferrites and their first-order reversal curve analysis, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 125 (2019) 22–25. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2804-5>.
- [215] M.M. Rashad, R.M. Mohamed, H. El-Shall, Magnetic properties of nanocrystalline Sm-substituted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by citrate precursor method, *J. Mater. Process. Technol.* 198 (2008) 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.07.012>.
- [216] T.E.P. Alves, H.V.S. Pessoni, A. Franco, The effect of Y<sup>3+</sup> substitution on the structural, optical band-gap, and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 16395–16405. <https://doi.org/10.1039/c7cp02167d>.
- [217] S.B. Das, R.K. Singh, V. Kumar, N. Kumar, P. Singh, N. Kumar Naik, Structural, magnetic, optical and ferroelectric properties of Y<sup>3+</sup> substituted cobalt ferrite nanomaterials prepared by a cost-effective sol-gel route, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 145 (2022) 106632. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106632>.
- [218] S.R. Naik, A. V Salker, Change in the magnetostructural properties of rare earth doped cobalt ferrites relative to the magnetic anisotropy, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 2740–2750. <https://doi.org/10.1039/C2JM15228B>.
- [219] S. Burianova, J. Poltirova Vejpravova, P. Holec, J. Plocek, D. Niznansky, Surface spin effects in La-doped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by microemulsion route, *J. Appl. Phys.* 110 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3642992>.
- [220] S. Amiri, H. Shokrollahi, Magnetic and structural properties of RE doped Co-ferrite (RE=Nd, Eu, and Gd) nano-particles synthesized by co-precipitation, *J. Magn. Magn. Mater.* 345 (2013)

- 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.05.030>.
- [221] H. Nikmanesh, E. Jaberolansar, P. Kameli, A.G. Varzaneh, M. Mehrabi, M. Rostami, Structural and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles doped by gadolinium, *Nanotechnology*. 33 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac31e8>.
- [222] A. Hashhash, I. Bobrikov, M. Yehia, M. Kaiser, E. Uyanga, Neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy studies for Ce doped CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 503 (2020) 166624. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166624>.
- [223] M.A. Almessiere, Y. Slimani, A.D. Korkmaz, N. Taskhandi, M. Sertkol, A. Baykal, S.E. Shirsath, Ercan, B. Ozçelik, Sonochemical synthesis of Eu<sup>3+</sup> substituted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their structural, optical and magnetic properties, *Ultrason. Sonochem.* 58 (2019) 104621. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104621>.
- [224] H. Ghorbani, M. Eshraghi, A.A. Sabouri Dodaran, P. Kameli, S. Protasowicki, C. Johnson, D. Vashae, Effect of Yb doping on the structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 147 (2022) 111642. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111642>.
- [225] S.I. Ahmad, S.A. Ansari, D. Ravi Kumar, Structural, morphological, magnetic properties and cation distribution of Ce and Sm co-substituted nano crystalline cobalt ferrite, *Mater. Chem. Phys.* 208 (2018) 248–257. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.050>.
- [226] P. Monisha, P. Priyadharshini, S.S. Gomathi, K. Pushpanathan, Influence of Mn dopant on the crystallite size, optical and magnetic behaviour of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids.* 148 (2021) 109654. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109654>.
- [227] F. Sharifianjazi, M. Moradi, N. Parvin, A. Nemati, A. Jafari Rad, N. Sheysi, A. Abouchenari, A. Mohammadi, S. Karbasi, Z. Ahmadi, A. Esmailkhanian, M. Irani, A. Pakseresht, S. Sahmani, M. Shahedi Asl, Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles doped with metal ions: A review, *Ceram. Int.* 46 (2020) 18391–18412. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>.
- [228] A. Manohar, D. Degefa, C. Krishnamoorthi, J. Lee, Synthesis, characterization and magnetic hyperthermia properties of nearly monodisperse CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Ceram. Int.* 46 (2020) 28035–28041. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.298>.
- [229] E. Abouzir, M. Elansary, M. Belaiche, H. Jaziri, Magnetic and structural properties of single-phase Gd<sup>3+</sup>-substituted Co-Mg ferrite nanoparticles, *RSC Adv.* 10 (2020) 11244–11256. <https://doi.org/10.1039/d0ra01841d>.
- [230] X. Zhang, X. Kan, M. Wang, R. Rao, G. Zheng, M. Wang, Y. Ma, Magnetic properties of the bulk CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> polycrystalline under the pressure, *Mater. Today Commun.* 28 (2021) 102597. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102597>.
- [231] K. Park, S.M. Holmes, Exchange coupling and contribution of induced orbital angular momentum of low-spin Fe<sup>3+</sup> ions to magnetic anisotropy in cyanide-bridged Fe<sub>2</sub>M<sub>2</sub> molecular magnets: Spin-polarized density-functional calculations, (2006) 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224440>.
- [232] C. Liu, B. Zou, A.J. Rondinone, Z.J. Zhang, R. V March, Chemical Control of Superparamagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings, (2000) 6263–6267.
- [233] T. Sodaee, A. Ghasemi, R.S. Razavi, Cation distribution and microwave absorptive behavior of gadolinium substituted cobalt ferrite ceramics, *J. Alloys Compd.* 706 (2017) 133–146. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.233>.
- [234] K.S. Lohar, A.M. Pachpinde, M.M. Langade, R.H. Kadam, S.E. Shirsath, Self-propagating high temperature synthesis, structural morphology and magnetic interactions in rare earth Ho<sup>3+</sup>

- doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 604 (2014) 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.141>.
- [235] A.A. El-fadl, A.M. Hassan, M.A. Kassem, Tunable cationic distribution and structure-related magnetic and optical properties by  $\text{Cr}^{3+}$  substitution for  $\text{Zn}^{2+}$  in nanocrystalline Ni-Zn ferrites, *Results Phys.* 28 (2021) 104622. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.104622>.
- [236] M. Kumar, B. Sonia, C. Preeti, T.S.N. Sridhara, P.B.S. Atul, Microstructural Analysis and Effect of Spin - Canting on Magnetic Attributes of Single - Phase Polycrystalline Cobalt Ferrite Nanoparticles, *J. Supercond. Nov. Magn.* (2022) 571–579. <https://doi.org/10.1007/s10948-021-06101-8>.
- [237] N. Hosni, K. Zehani, T. Bartoli, L. Bessais, H. Maghraoui-meherzi, Semi-hard magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite synthesized by the co-precipitation process, *J. Alloys Compd.* 694 (2017) 1295–1301. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.252>.
- [238] T. Okuno, *Magnetic Dynamics in Antiferromagnetically-Coupled Ferrimagnets*, Springer Singapore, Singapore, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-9176-1>.
- [239] C. Cui, L. Xu, T. Xie, C. Liu, J. Yang, Structural and Magnetic Properties of Sm-Doped Strontium Hexaferrite ( $\text{SrFe}_{12-x}\text{Sm}_x\text{O}_{19}$ ) Powders, 3 (2014) 355–360. <https://doi.org/10.1166/mat.2014.1189>.
- [240] I. Sharifi, H. Shokrollahi, M. Mahdi, R. Safi, Magnetic and structural studies on  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods, *J. Magn. Mater.* 324 (2012) 1854–1861. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.01.015>.
- [241] L. Ben Tahar, L.S. Smiri, M. Artus, A. Joudrier, F. Herbst, Characterization and magnetic properties of Sm- and Gd-substituted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by forced hydrolysis in polyol, 42 (2007) 1888–1896. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.12.014>.
- [242] M. Rezlescu, N. Pasnieu, C. Craus, Effects of the rare-earth ions on some properties of a nickel-zinc ferrite, (1994).
- [243] N. Suo, A. Sun, L. Yu, Z. Zuo, X. Pan, Effect of different rare earth (RE =  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , and  $\text{Yb}^{3+}$ ) ions doped on the magnetic properties of Ni–Cu–Co ferrite nanomagnetic materials, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 246–264. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04762-0>.
- [244] V. D'Ippolito, G.B. Andreozzi, D. Bersani, P.P. Lottici, Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels, *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 1255–1264. <https://doi.org/10.1002/jrs.4764>.
- [245] W.B. White, B.A. DeAngelis, Interpretation of the vibrational spectra of spinels, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 23 (1967) 985–995. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80023-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80023-0).
- [246] S. Jovanović, M. Spreitzer, M. Tramšek, Z. Trontelj, D. Suvorov, Effect of Oleic Acid Concentration on the Physicochemical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 13844–13856. <https://doi.org/10.1021/jp500578f>.
- [247] M.P. Ghosh, S. Mukherjee, Microstructural, magnetic, and hyperfine characterizations of Cu-doped cobalt ferrite nanoparticles, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 7509–7520. <https://doi.org/10.1111/jace.16687>.
- [248] B.C. Keswani, S.I. Patil, Y.D. Kolekar, C. V. Ramana, Improved magnetostrictive properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) by Mn and Dy co-substitution for magneto-mechanical sensors, *J. Appl. Phys.* 126 (2019) 174503. <https://doi.org/10.1063/1.5114815>.
- [249] S. Ayyappan, J. Philip, B. Raj, Effect of Digestion Time on Size and Magnetic Properties of

- Spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 590–596. <https://doi.org/10.1021/jp8083875>.
- [250] X. Wu, Z. Ding, N. Song, L. Li, W. Wang, Effect of the rare-earth substitution on the structural, magnetic and adsorption properties in cobalt ferrite nanoparticles, *Ceram. Int.* 42 (2016) 4246–4255. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.100>.
- [251] W.F.J. Fontijn, P.J. Van Der Zaag, M.A.C. Devillers, V.A.M. Brabers, R. Metselaar, Optical and magneto-optical polar Kerr spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and Mg21- or Al31-substituted  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 5432–5442.
- [252] W.F. Fontijn, P.J. Van der Zaag, L.F. Feiner, R. Metselaar, M.A.C. Devillers, A consistent interpretation of the magneto-optical spectra of spinel type ferrites (Invited), *J. Appl. Phys.* 5100 (2012) 1–7. <https://doi.org/10.1063/1.369091>.
- [253] V. Zviagin, P. Richter, B. Tammo, M. Lorenz, M. Ziese, D.R.T. Zahn, G. Salvan, M. Grundmann, Comparative study of optical and magneto-optical properties of normal, disordered, and inverse spinel-type oxides, *Phys. Status Solidi B.* 436 (2016) 429–436. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552361>.
- [254] K.J. Kim, H.S. Lee, M.H. Lee, S.H. Lee, O. Fe, O. Cofe, O. Nife, Comparative magneto-optical investigation of d – d charge – transfer transitions in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 9974 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.1480482>.
- [255] R. Yu, Y. Guo, L. Wang, H.M. Noh, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, Characterizations and optical properties of orange-red emitting  $\text{Sm}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_6\text{WO}_{12}$  phosphors, *J. Lumin.* 155 (2014) 317–321. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.06.041>.
- [256] R. Shi, J. Xu, G. Liu, X. Zhang, W. Zhou, F. Pan, Y. Huang, Y. Tao, H. Liang, Spectroscopy and Luminescence Dynamics of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  in  $\text{LiYSiO}_4$ , *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 4529–4537. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12501>.
- [257] A.V. J. Tauc, R. Grigorovici, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, 627 (1966) 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- [258] U. Franz, The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids, (1953) 61.
- [259] L. Kampermann, J. Klein, J. Korte, O. Kowolik, P. Oliver, T. Smola, S. Saddeler, T.H. Piotrowiak, S. Salamon, J. Landers, H. Wende, A. Ludwig, S. Schulz, G. Bacher, Link between Structural and Optical Properties of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  Nanoparticles and Thin Films with Different Co/Fe Ratios, (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c11277>.
- [260] B.D. Vezbicke, S. Patel, B.E. Davis, D.P.B. Iii, Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination:  $\text{ZnO}$  thin films as a model system, 11 (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>.
- [261] S.K. Rashmi, H.S. Bhojya Naik, H. Jayadevappa, R. Viswanath, S.B. Patil, M. Madhukara Naik, Solar light responsive  $\text{Sm-Zn}$  ferrite nanoparticle as efficient photocatalys, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 225 (2017) 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.08.012>.
- [262] A.K. Chandiran, F. Sauvage, L. Etgar, M. Graetzel,  $\text{Ga}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  cationic substitution in mesoporous  $\text{TiO}_2$  photoanodes for photovoltaic applications, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 9232–9240. <https://doi.org/10.1021/jp1121068>.

## RESUME

Cette thèse est une contribution à l'effort scientifique visant à relever les défis auxquels est confronté le processus photocatalytique, principalement : (i) l'élargissement de l'absorption visible de la lumière, (ii) la séparation rapide des charges et la prévention de la recombinaison, (iii) l'amélioration de la réactivité de surface, et (iv) la stabilité chimique et la résistance à la photocorrosion. À cet égard, trois approches ont été proposées pour améliorer les performances photocatalytiques de deux oxydes semi-conducteurs (oxyde de tungstène et ferrite de cobalt). Dans la première approche, l'intercalation de molécules d'eau dans la structure de l'oxyde de tungstène a été utilisée pour élargir l'absorption de la lumière visible et améliorer la séparation et la mobilité des charges. Dans la deuxième approche, nous nous sommes concentrés sur l'amélioration de la réactivité de surface par l'imprégnation d'oxyde de tungstène photoactif dans une surface de silice microporeuse/mésoporeuse par la méthode sol-gel. La dernière approche concernait l'activation des propriétés photocatalytiques de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  via la substitution des cations par  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Y}^{3+}$ . Les nanomatériaux et composites obtenus dans chaque alternative ont été caractérisés par TGA-DSC, PXRD, XPS FT-IR, spectroscopie Raman et SEM-EDS, leurs structures ont été affinées par la méthode Rietveld et les propriétés électroniques telles que l'énergie de gap, les énergies de conduction et de valence ont été estimées par spectroscopie de réflectance UV-visible. L'efficacité photocatalytique des matériaux obtenus a été étudiée par des tests de réaction d'évolution de l'oxygène en présence d'accepteur d'électrons ( $\text{Ag}^+$ ) et la photodégradation oxydative du colorant orange G. Nous avons constaté que les alternatives proposées sont efficaces en termes d'amélioration de la performance photocatalytique de tous les matériaux étudiés, ce qui pourrait ouvrir la porte à une application à grande échelle des oxydes semi-conducteurs dans les processus photocatalytiques.

**Mots-clefs (5) :** Photocatalyse, semiconducteur, Nanomatériaux, Conversion d'énergie, Oxydes.

## ABSTRACT

This thesis is a contribution to the scientific effort to address challenges facing photocatalytic process, mainly; (i) widening the visible absorption of light, (ii) fast charge separation and preventing recombination, (iii) enhancement of surface reactivity, and (iv) chemical stability and resistance to the photo corrosion. In this regard, three approaches were proposed to enhance the photocatalytic performance of two semiconductor oxides (tungsten oxide and cobalt ferrite). In the first approach, the intercalation of water molecules into tungsten oxide structure was used to widen the visible light absorption and enhance charge separation and fast mobility. While in the second approach, we focus on the enhancement of surface reactivity by the impregnation of photoactive tungsten oxide into microporous/mesoporous silica surface via sol-gel method. The last approach was dealing with the activation of photocatalytic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  via cation substitution by  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$ . The obtained nanomaterials and composites in each alternative were characterized by TGA-DSC, PXRD, XPS FT-IR, Raman spectroscopy and SEM-EDS, their structures were refined using Rietveld method and the electronic properties such as gap energy, CB and VB edges were estimated from UV-visible reflectance spectroscopy. The photocatalytic efficiency of the obtained materials was studied through oxygen evolution reaction tests in the presence of electron acceptor ( $\text{Ag}^+$ ) and the oxidative photodegradation of orange G dye, we found that the proposed alternatives are efficient in term of enhancing the photocatalytic performance of all the studied materials which could open the door to large-scale application of semiconductor oxides in photocatalytic processes.

**Key Words (5):** Photocatalysis, Semiconductor, Nanomaterials, Energy conversion, Oxides.