



Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique (INRS)
Centre Énergie Matériaux Télécommunications (EMT)

Université Cheikh Anta Diop de Dakar
Faculté des Sciences et Techniques
Département De Physique
Laboratoire de Photonique Quantique, Energie et Nano-fabrication (LPQEN)

École Doctorale Physique-Chimie-Sciences de la Terre-de l'Univers et de l'Ingénierie
Formation Doctorale Science et Génie des Matériaux (SGM)

SYNTHÈSE DES COUCHES MINCES DU BiVO_4 SUR DU TiO_2 POREUX PAR ABLATION LASER POUR L'APPLICATION À LA PHOTOCATALYSE.

Thèse présentée pour l'obtention
du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en Physique

Par

Astou SECK

Jury d'évaluation

Président de Jury	Professeur Papa Douta TALL	FST/UCAD/Sénégal
Rapporteurs	Professeur Abdou Karim DIALLO	UGB/Sénégal
	Professeur Rafik NACCACHE	Concordia/ Canada
	Professeur Kharouna TALLA	FST/UCAD/Sénégal
Examineurs	Professeur Diouma KOBOR	ED STI - UASZ/Sénégal
	Professeur Sosse NDIAYE	FST/UCAD/Sénégal
Directeur de recherche	Professeur Mohamed CHAKER	INRS-EMT/ Canada
Co-directeur de recherche	Professeur Balla. D. NGOM	FST/UCAD/Sénégal

Dédicaces

Mon père Badara SECK, ma mère Maimouna Suzanne Gueye

Mes frères et Sœurs

Mes oncles et tantes

Mes amis, cousins et neveux

Remerciements

Je tiens tout d'abord à rendre grâce à Dieu le tout-puissant de m'avoir donné la force, le courage, la volonté, l'engagement, la détermination et la santé pour bien mener ce travail. Ensuite, je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mes superviseurs, les professeurs Mohamed Chaker et Balla Diop Ngom, pour avoir fait de ce voyage un objectif. J'ai le privilège de vous avoir tous comme conseillers pour mener à bien cette thèse. Je vous remercie pour vos conseils, votre formation, votre transfert de connaissances et votre soutien professionnel. Vos encouragements et votre assistance persistante m'ont permis de surmonter des périodes difficiles. Vous avez aiguisé mes compétences pour devenir un chercheur scientifique, et je vous en suis sincèrement reconnaissant.

Je remercie tout particulièrement mon comité d'évaluation, Professeur Papa Douta Tall, Professeur Abdou Karim Diallo, Professeur Rafik Naccache, Professeur Kharouna Talla, Professeur Diouma Kobor, Prof Sossé Ndiaye pour le temps qu'ils ont consacré à ma thèse, pour leur évaluation et leurs commentaires. J'apprécie vos précieuses contributions.

Mes remerciements vont à l'endroit de mes collaborateurs les docteurs Amir Mirzaei et Zahra Shayegan avec qui cette recherche n'aurait pas été aussi productive ; toutes vos contributions scientifiques et votre travail d'équipe ont abouti à des résultats fructueux, comme en témoignent les nombreuses publications réalisées en collaboration.

Je remercie tous les autres membres du groupe à l'INRS et à l'UCAD plus précisément au laboratoire LPQEN, vous avez tous eu un impact sur moi tout au long de ce voyage. Votre amitié, votre soutien académique et vos collaborations m'ont permis de terminer cette thèse.

Une pensée toute particulière et un grand merci à Baye Modou Ndiaye et Modou Diop pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur aide permanente pour la réalisation de mes travaux. Nous avons vécu ensemble d'excellents moments.

J'aimerais également souligner l'aide inestimable de nos collaborateurs, des techniciens, en particulier Dr. Boris, Étienne Charette, Amine Zitouni, Christophe Chabanier et du Dr Catalin Harnagea. Je remercie également tout le personnel du centre INRS-EMT et du département Physique de l'UCAD.

Mes remerciements les plus profonds vont à l'endroit de toute ma famille et plus particulièrement à mes parents pour leur soutien et leurs encouragements incessants malgré l'éloignement géographique qui nous séparait. Je leur dis tout simplement « Tout a commencé grâce à vous et tout a abouti pour vous ». À mes frères (Alié Fall, Ibrahima Cissokho Seck et Ibrahima Sall Seck), mes sœurs (Khady Sow ,Ndeye Sophie Seck, Ndeye Fatou Ndiaye, Maimouna Seck) mes demi frères et demi sœurs, cousins, cousines.

Je témoigne ma gratitude à mes amis (Awa Niang, Mame Dior Thiam, Aissatou Ndiaye, Adiouma Diouf, Alioune Badara Dieng, Ndiaga Thiam, Cheikh Gawane Gueye, Mouhamed Ndiaye, Kara Diouf, Ahmadou Bamba Issou, Tapha kébé, Mbaye Babacar), à tous les membres des dayiras Nayroul Maaram et Nourou Darayni. Aux enfants de mes frères et sœurs (Daouda Seck, Daouda Kane, Astou Gaye, Naval Seck, Ousseynou Seck, Serigne Saliou Seck et Nabil Ahmadou Fadal

Seck , Awa Thiam, Maimouna Seck).A mes amis parti très tôt (Néné Koita , Abdoulaye Diarisso, Bathie Tall, Papis) que leurs âmes reposent en paix

Je souhaite terminer mes remerciements en adressant une pensée à tous ceux qui m'ont apporté un environnement agréable et heureux dans mon quotidien, ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation et au bon déroulement de cette thèse.

Dieuredieuf Serigne Saliou Mbacké.

« Préserve ma résidence contre les libertins et
gratifie ses habitants d'eau qui coule abondamment »
Cheikh Ahmadou Bamba

RÉSUMÉ

La photocatalyse permet de dégrader les polluants organiques présents dans les eaux contaminées. Cette technologie est basée sur l'activation d'un catalyseur par la lumière (naturelle ou artificielle) et présente de nombreux avantages, tels que sa stabilité, son faible coût, sa faible consommation d'énergie et surtout sa capacité à minéraliser de nombreuses variétés de polluants organiques dans l'eau sans introduire de nouvelles substances toxiques. Ces qualités en ont fait une technologie commercialement viable. Les matériaux utilisés pour cette application sont souvent des semi-conducteurs à base d'oxyde tels que TiO_2 et BiVO_4 . Cependant, ces matériaux sont soumis à des limitations dans leurs applications, telles qu'une large bande interdite et une recombinaison rapide des électrons et des trous lorsqu'ils sont irradiés par la lumière. Pour surmonter ces limitations, nous avons utilisé l'autodopage, l'hétérojonction, l'alignement des bandes et l'inversion de la direction du champ électrique interne (CEI). L'objectif de cette thèse était de synthétiser des hétérojonctions de haute qualité à partir de films minces de TiO_2 et de BiVO_4 et de les intégrer dans des dispositifs photocatalytiques avec une bonne efficacité de conversion et une stabilité à long terme. Ainsi, nous avons développé des approches physiques basées sur l'utilisation de l'anodisation et de l'ablation laser pulsée (PLD) car cette dernière permet de modifier significativement la morphologie et l'épaisseur déposée en contrôlant simplement les paramètres de dépôt. Le contrôle de ces techniques de fabrication s'avère être un moyen essentiel pour maximiser la performance des catalyseurs.

Dans la première partie de la thèse, la technique de PLD a été utilisée pour faire varier avec précision la teneur en BiVO_4 sur la surface extérieure de réseaux de nanotubes de TiO_2 noir (B- TiO_2). Le B- $\text{TiO}_2(225)$ optimal élimine plus de 80% de l'antibiotique tétracycline (TC), alors que les nanotubes de TiO_2 purs n'éliminent que 27% de la TC après 300 min de réaction photocatalytique sous irradiation de lumière visible. En outre, la constante du taux d'élimination en utilisant l'hétérojonction optimale est de $0,005 \text{ min}^{-1}$, ce qui est plus de 5 fois supérieur à celui des nanotubes de TiO_2 nus. La toxicité post-traitement a été évaluée à l'aide de la méthode de la densité optique et du programme ECOSAR (Ecological Structure Activity Relationship). Les résultats indiquent que le rapport de masse entre B- TiO_2 et BiVO_4 est un paramètre critique pour déterminer l'activité photocatalytique, non seulement en termes d'efficacité et de cinétique de dégradation de

la TC, mais aussi de type et de quantité de sous-produits et, par conséquent, de toxicité de la solution traitée.

Par la suite, toujours en utilisant la PLD, nous avons réalisé une hétérojonction de BiVO_4 et TiO_2 avec l'insertion d'une petite couche mince de VO_2 dopée au W. Cette stratégie a permis de modifier les fonctions de travail des photocatalyseurs (BiVO_4 et TiO_2), la direction du CEI et l'ingénierie des bords de bande, augmentant ainsi la décontamination de la TC et la densité de courant. En conséquence, la densité de photocourant de l'hétérostructure $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ a été significativement augmentée de 145% par rapport à $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$. Le même résultat a été obtenu avec la constante de vitesse cinétique pour l'élimination de la TC sous irradiation de lumière visible par le même photocatalyseur. Sa constante de vitesse cinétique est respectivement de 225% et 110% plus élevée que celles de $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ et BiVO_4 . Le taux de dégradation photocatalytique plus élevé avec $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ par rapport aux autres photocatalyseurs est dû à la meilleure séparation des porteurs de charge et aux potentiels de bande inchangés de BiVO_4 et TiO_2 , ce qui conduit à la formation de radicaux à haut potentiel capables de dégrader la TC par des réactions d'oxydoréduction ou par la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ERO).

Enfin, l'identification et l'analyse de la toxicité de la TC et de ses produits de dégradation (DP) ont été réalisées en utilisant respectivement la LC-HR-MS/MS (Spectrométrie de masse en tandem LC à haute résolution) et le Toxicity Estimation Software Tool (T.E.S.T). D'après les résultats de la densité optique, une croissance bactérienne plus importante a été obtenue avec la solution traitée avec $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$. Cela confirme l'importance du CEI et de l'alignement des bords de bande sur la capacité de détoxification de ce photocatalyseur.

Ces résultats démontrent que la technique PLD est une méthode très prometteuse pour synthétiser des films minces de bonne qualité pour des applications photocatalytiques.

Mots clés : TC, photocatalyse, anodisation dépôt par ablation laser, auto-dopage, hétérojonction, nanotubes, couche mince, TiO_2 , BiVO_4 , W-VO_2 .

SUMMARY

Photocatalysis makes it possible to degrade organic pollutants present in contaminated water. This technology is based on the activation of a catalyst by light (natural or artificial) and has many advantages, such as its stability, low cost, low energy consumption and above all its ability to mineralize many varieties of organic pollutants in water without introducing new toxic substances. These qualities have made it a commercially viable technology. The materials used for this application are often oxide-based semiconductors such as TiO_2 and BiVO_4 . However, these materials are subject to limitations in their applications, such as a wide band gap and rapid recombination of electrons and holes when irradiated with light. To overcome these limitations, we have used self-doping, heterojunction, band alignment and inversion of the internal electric field (IEF) direction. The aim of this thesis was to synthesise high quality heterojunctions of TiO_2 and BiVO_4 thin films and integrate them into photocatalytic devices with good conversion efficiency and long-term stability. Thus, we have developed physical approaches based on the use of anodization and pulsed laser ablation as the latter can significantly modify morphology and deposited thickness by simply controlling the deposition parameters. Controlling these manufacturing techniques is proving to be an essential way of maximising catalyst performance.

In the first part of the thesis, pulsed laser deposition was used to precisely vary the BiVO_4 content on the outer surface of arrays of black TiO_2 nanotubes (B- TiO_2). The optimal B- TiO_2 (225) removes more than 80% of the antibiotic tetracycline (TC), whereas bare TiO_2 nanotubes removes only 27% of the TC after 300 min of photocatalytic reaction under visible light irradiation. Furthermore, the removal rate constant using the optimal heterojunction sample is 0.005 min^{-1} , which is more than 5 times higher than that of bare TiO_2 nanotubes. Post-treatment toxicity was assessed using the optical density method and the Ecological Structure Activity Relationship (ECOSAR) programme. The results indicate that the mass ratio between B- TiO_2 and BiVO_4 is a critical parameter for determining the photocatalytic activity, not only in terms of efficiency and kinetics of TC degradation, but also the type and quantity of by-products and, consequently, the toxicity of the treated solution.

Secondly, still using laser ablation deposition, we achieved the heterojunction of BiVO_4 and TiO_2 with the insertion of a small W-doped VO_2 thin film. This strategy made it possible to modify the work functions of the photocatalysts (BiVO_4 and TiO_2), the direction of the IEF and the engineering

of the band edges, thereby increasing the decontamination of TC and the current density. As a result, the photocurrent density of the $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ heterostructure was significantly increased by 145% compared with $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$. The same result was obtained with the kinetic rate constant for the elimination of TC under visible light irradiation by the same photocatalyst. Its kinetic rate constant is 225% and 110% higher than those of $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ and BiVO_4 respectively. The higher photocatalytic degradation rate using $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ compared to other photocatalysts is due to the better charge carrier separation and to the unchanged band potentials of BiVO_4 and TiO_2 , which leads to the formation of high potential radicals capable of degrading TC by redox reactions or by the formation of reactive oxygen species (ROS). Finally, the identification and analysis of the toxicity of TC and its degradation products (DPs) were carried out using LC-HR-MS/MS and the Toxicity Estimation Software Tool (T.E.S.T) respectively. According to the optical density results, higher bacterial growth was obtained with the solution treated with $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$. This confirms the importance of the IEF and band edge alignment on the detoxification capacity of this photocatalyst.

These results demonstrate the potential of the PLD technique as a very promising method for synthesising good quality thin films for photocatalytic applications.

Keywords: TC, DP, photocatalysis, anodization, laser ablation deposition, self-doping, heterojunction, nanotubes, thin film, TiO_2 , BiVO_4 , W-VO_2 .

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
1.1 MÉTHODES CONVENTIONNELLES DE TRAITEMENT DE L'EAU.....	7
1.2 PRÉSENCE D'ANTIBIOTIQUE DANS L'ENVIRONNEMENT, EXEMPLE DE LA TÉTRACYCLINE.....	8
1.3 PHOTOCATALYSE : PRINCIPES GÉNÉRAUX ET MÉCANISME.....	9
1.3.1 <i>Procédé de photocatalyse, avantages et inconvénients</i>	12
1.3.2 <i>Stratégies pour pallier les limites de la photocatalyse</i>	14
1.3.2.1 Photocatalyseurs immobilisés.....	14
1.3.2.2 Réseaux de nanotubes de TiO ₂ à une dimension (1D).....	15
1.3.2.3 Photocatalyseur BiVO ₄	16
1.3.2.4 Réseaux de nanotubes de TiO ₂ dopés.....	18
1.3.2.5 Formation d'hétérojonction.....	20
1.4 IMPACT DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES SUR L'EFFICACITÉ DE LA DÉGRADATION.....	23
1.4.1 <i>Effet du pH de la solution</i>	23
1.4.2 <i>Effet de la teneur en photocatalyseur</i>	24
1.4.3 <i>Effet de la source lumineuse et de l'intensité lumineuse</i>	25
1.4.4 <i>Effet de la concentration initiale des polluants</i>	26
1.4.5 <i>Effet de la température de la solution</i>	26
1.5 IMPACT DES PARAMÈTRES DE NANOFABRICATION SUR L'EFFICACITÉ DE LA DÉGRADATION : CAS DU PLD.....	27
1.6 CONCLUSION.....	29
CHAPITRE 2 : EXPÉRIMENTATION.....	31
2.1 MATÉRIAUX.....	31
2.2 SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE TiO ₂	31
2.3 SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX ACTIFS (PHOTOCATALYSEURS) À HÉTÉROJONCTION.....	31
2.3.1 <i>Hétérojonction nanotubes de TiO₂/BiVO₄</i>	32
2.3.2 <i>Hétérojonction BiVO₄/W-VO₂/TiO₂</i>	32
2.4 CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX ACTIFS DE BASES.....	33
2.4.1 <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	33
2.4.2 <i>Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)</i>	34
2.4.3 <i>Spectroscopie photoélectronique dans l'ultraviolet (UPS)</i>	35
2.4.4 <i>Microscopie Electronique à Balayage (SEM)</i>	35
2.4.5 <i>Microscopie Electronique à Transmission (MET)</i>	36
2.4.6 <i>Spectrophotométrie UV-Visible</i>	36
2.4.7 <i>Microscopie de Force à Sonde de Kelvin (KPFM)</i>	37
2.5 MESURES PHOTOÉLECTROCHIMIQUES (PEC).....	38
2.6 ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE.....	39
2.7 DÉTECTION DES SOUS-PRODUITS ET MÉTHODES ANALYTIQUES.....	41
2.8 ÉVALUATION DE LA TOXICITÉ.....	41
2.9 CONCLUSION.....	42
CHAPITRE 3 : PHOTOCATALYSEURS À HÉTÉROJONCTION TIO₂/BIVO₄ POUR L'ÉLIMINATION DE LA TÉTRACYCLINE ET LA DÉTOXIFICATION DES SOLUTIONS.....	44
3.1 INTRODUCTION.....	44
3.2 CARACTÉRISATION DES PHOTOCATALYSEURS.....	44
3.3 PERFORMANCE D'ÉLIMINATION PHOTOCATALYTIQUE.....	56

3.4 POSITION DU BORD DE LA BANDE	61
3.5 FORMATION DE SOUS-PRODUITS	64
3.6 ÉVALUATION DE LA TOXICITÉ	66
3.7 CONCLUSION	69
CHAPITRE 4 : INVERSION DE LA DIRECTION DU CHAMP ÉLECTRIQUE INTERNE À L'INTERFACE DE L'HÉTÉROSTRUCTURE BIVO₄/TiO₂ PAR UNE FINE COUCHE DE W-VO₂ : TRANSFORMER LES PORTEURS DE CHARGE USAGÉS EN RICHESSE	72
4.1 INTRODUCTION	72
4.2 CARACTÉRISATION DES PHOTOCATALYSEURS	72
4.3 PERFORMANCE PHOTOÉLECTROCHIMIQUE	81
4.4 ALIGNEMENT DES BANDES ET ANALYSE DU POTENTIEL DE SURFACE	85
4.5 PERFORMANCE PHOTOCATALYTIQUE POUR L'ÉLIMINATION DES ANTIBIOTIQUES	90
4.6 FORMATION DE SOUS-PRODUITS ET ÉVALUATION DE LA TOXICITÉ	92
4.7 CONCLUSION	97
CHAPITRE 5 : CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	100
RÉFÉRENCES	105

Liste des figures

FIGURE 1-1 LE NOMBRE D'ARTICLES PUBLIÉS SUR LA PHOTOCATALYSE ET L'ÉLIMINATION PHOTOCATALYTIQUE DES CONTAMINANTS DANS L'EAU DE 1981 À 2019 (SOURCE : WEB OF SCIENCE) [41].	10
FIGURE 1-2 MÉCANISME DU PROCESSUS DE DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE [42].	12
FIGURE 1-3 STRUCTURE CRISTALLINE DU TiO_2 (A) ANATASE, (B) RUTILE, ET (C) BROOKITE [71].	15
FIGURE 1-4 STRUCTURE CRISTALLINE DE TROIS POLYMORPHES DE $BiVO_4$, DONT LA SCHEELITE MONOCLINIQUE (MS), LA SCHEELITE TÉTRAGONALE (TS) ET LE ZIRCON TÉTRAGONAL (TZ) [81].	17
FIGURE 1-5 STRUCTURES SCHÉMATIQUES DE (A) TiO_2 PUR, (B) TiO_2 AUTO-DOPÉ ET BANDE INTERDITE DU TiO_2 , (C) PUR ET (D) CELUI AUTO-DOPÉ (MODIFIÉ).	19
FIGURE 1-6 ILLUSTRATION SCHÉMATIQUE DES TROIS DIFFÉRENTS TYPES DE PHOTOCATALYSEURS À HÉTÉROJONCTION : (A) HÉTÉROJONCTION DE TYPE I, (B) DE TYPE II, ET (C) DE TYPE III.	20
FIGURE 1-7 SCHÉMA DU SYSTÈME D'ABLATION PAR LASER (PLD).	28
FIGURE 2-1 REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DES ÉCHANTILLONS À HÉTÉROJONCTION W- TiO_2 , B- TiO_2 ET B- $TiO_2/BiVO_4$.	32
FIGURE 2-2 (A) CONDITION DE BRAGG POUR LA DIFFRACTION DES RAYONS X, (B) PHOTOGRAPHIE ILLUSTRANT LE DIFFRACTOMÈTRE UTILISÉ (PANALYTICAL'S X'PERT PRO).	34
FIGURE 2-3 LE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL POUR LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DES TC SE COMPOSE D'UN SIMULATEUR SOLAIRE, D'UNE POMPE PÉRISTALTIQUE, D'UNE CELLULE PHOTORÉACTIVE AVEC FENÊTRE DE COUPURE UV ET D'UN RÉSERVOIR EXTERNE.	39
FIGURE 2-4 STRUCTURE CHIMIQUE ET SPECTRES UV-VIS DES MOLÉCULES DE TC DANS L'EAU.	40
FIGURE 3-1 (A) SPECTRES D'ABSORPTION UV-VIS DE W- TiO_2 , B- TiO_2 , B- $TiO_2(75)$, B- $TiO_2(150)$, B- $TiO_2(225)$ ET B- $TiO_2(300)$; (B) DIAGRAMME DE TAUC DES ÉCHANTILLONS W- TiO_2 , B- TiO_2 ET B- $TiO_2(225)$.	45
FIGURE 3-2 IMAGES NUMÉRIQUES DE (A) NANOTUBES DE TiO_2 ANODISÉS, (B) W- TiO_2 ET (C) B- $TiO_2(225)$.	45
FIGURE 3-3 DIAGRAMMES XRD DE LA FEUILLE DE Ti ET DES NANOTUBES DE TiO_2 CULTIVÉS APRÈS ANODISATION.	46
FIGURE 3-4 (A) SPECTRES XRD DE W- TiO_2 , B- TiO_2 ET DES ÉCHANTILLONS À HÉTÉROJONCTION, (B) VUE AGRANDIE DU PIC (121) DE $BiVO_4$ DANS LES ÉCHANTILLONS À HÉTÉROJONCTION.	48
FIGURE 3-5 (A) DIAGRAMMES XRD DES NANOTUBES DE TiO_2 SYNTHÉTISER DANS UN ÉLECTROLYTE CONTENANT 1 %, 2 % ET 3 % D'EAU, (B) RAPPORT DES PICS (004) : (101) DES ÉCHANTILLONS CORRESPONDANTS.	48
FIGURE 3-6 IMAGE SEM DE NANOTUBES DE TiO_2 FABRIQUÉS DANS (A) 4 VOL.% D'EAU + 96 VOL.% D'ÉTHYLÈNE GLYCOL (EG), (B) 5 VOL.% D'EAU + 95 VOL.% D'EG.	49
FIGURE 3-7 (A) ÉTUDE XPS ET SPECTRES À HAUTE RÉOLUTION DE (B) Ti 2p, (C) O 1s, (D) Bi 4f, (E) V 2p DE (i) W- TiO_2 , (ii) B- TiO_2 , (iii) B- $TiO_2(75)$, (iv) B- $TiO_2(150)$, (v) B- $TiO_2(225)$ ET (vi) B- $TiO_2(300)$; (F) SPECTRES XPS DE LA BANDE DE VALENCE DE W- TiO_2 .	52
FIGURE 3-8 (A-F) IMAGES SEM DE W- TiO_2 , DE NANOTUBES DE B- TiO_2 ET D'ÉCHANTILLONS D'HÉTÉROJONCTION AVEC DIFFÉRENTES TENEURS EN $BiVO_4$, (G) CARTOGRAPHIE ÉLÉMENTAIRE DE Ti, O, Bi ET V POUR B- $TiO_2(225)$; (LA BARRE DANS LES IMAGES DE CARTOGRAPHIE ÉLÉMENTAIRE INDIQUE 20 μ M).	53
FIGURE 3-9 (A) IMAGE SEM DE NANOTUBES DE TiO_2 AVEC UN FORT GROSSISSEMENT, (B), IMAGE SEM DE B- $TiO_2(225)$. LES FLÈCHES JAUNES INDIQUENT LES NANOTUBES SANS DÉPÔT DE $BiVO_4$ EN RAISON DU DÉPÔT SÉLECTIF AUTOUR DES NANOTUBES DE PLUS GRANDE LONGUEUR.	53
FIGURE 3-10 IMAGE SEM DE B- $TiO_2(500)$ ET BLOCAGE DES NANOTUBES DE TiO_2 PAR DES PARTICULES DE $BiVO_4$ EN EXCÈS.	54
FIGURE 3-11 (A-C) IMAGES TEM DE B- $TiO_2(225)$; L'ENCADRÉ DE (C) MONTRE LE SCHÉMA SAED DE B- $TiO_2(225)$.	55
FIGURE 3-12 IMAGE TEM DE NANOTUBES DE TiO_2 D'UNE LONGUEUR D'ENVIRON 2-2,3 μ M.	55
FIGURE 3-13 (A) SPECTRES EDS DE LA ZONE SÉLECTIONNÉE, INDIQUÉE PAR LE CERCLE EN (B).	56
FIGURE 3-14 (A) PERFORMANCES PHOTOCATALYTIQUES DES PHOTOCATALYSEURS POUR LA DÉGRADATION DU TC SOUS IRRADIATION DE LUMIÈRE VISIBLE; (B) CONSTANTE DE VITESSE CINÉTIQUE DU PREMIER ORDRE CORRESPONDANTE; (C) DENSITÉ DE PHOTOCOURANT TRANSITOIRE DE (i) W- TiO_2 , (ii) B- TiO_2 , (iii) B- $TiO_2(75)$, (iv) B- $TiO_2(150)$, (v) B- $TiO_2(225)$ ET (vi) B- $TiO_2(300)$; (D) TRACÉS DE NYQUIST CORRESPONDANTS DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE, (+ 0. 2 V CONTRE Ag/AgCl); (E) CONSTANTE DE VITESSE	

CINÉTIQUE DU PREMIER ORDRE DE L'ÉLIMINATION DU TC EN FONCTION DU PH INITIAL DE LA SOLUTION ; (F) QUATRE CYCLES CONSÉCUTIFS DE LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU TC PAR B-TiO ₂ (225) SOUS IRRADIATION DE LUMIÈRE VISIBLE.	57
FIGURE 3-15 DIAGRAMMES XRD DES ÉCHANTILLONS DE B-TiO ₂ (225) FRAIS ET UTILISÉS APRÈS LE 4E CYCLE.	60
FIGURE 3-16 (A) SPECTRES EDS DE B-TiO ₂ FRAIS (225) ET (B) APRÈS LE 4ÈME CYCLE.....	61
FIGURE 3-17 SPECTRES XPS O1s À HAUTE RÉOLUTION DE PHOTOCATALYSEURS FRAIS ET UTILISÉS PENDANT QUATRE CYCLES.	61
FIGURE 3-18 TRACÉS DE MOTT-SCHOTTKY DE (A) NANOTUBES DE B-TiO ₂ ET (B) DE BiVO ₄	62
FIGURE 3-19 (A) SPECTRES D'ABSORPTION UV-VIS ET (B) DIAGRAMME DE TAUC DU BiVO ₄ . LE BiVO ₄ A ÉTÉ DÉPOSÉ SUR DU FTO PAR PLD DANS DES CONDITIONS DE DÉPÔT SIMILAIRES À CELLES DE LA FABRICATION DE L'HÉTÉROJONCTION.	63
FIGURE 3-20 POSITION RELATIVE DU BORD DE BANDE DE B-TiO ₂ ET BiVO ₄ EN FONCTION DE LA RHE.	64
FIGURE 3-21 ÉVOLUTION EN FONCTION DU TEMPS DE L'INTENSITÉ DU PIC DES PRODUITS DE DÉGRADATION DU TC EN UTILISANT B-TiO ₂ (225).....	65
FIGURE 3-22 LES VOIES DE DÉGRADATION POSSIBLES DU TC COMPRENNENT L'HYDROXYLATION (FLÈCHES ROUGES), LA DÉSAMIDATION (FLÈCHE VERTE), LA DÉMÉTHYLATION (FLÈCHES BLEUES) ET LA DÉSHYDROXYLATION (FLÈCHES VIOLETTES) EN UTILISANT LE B-TiO ₂ (225).	66
FIGURE 3-23 (A) DENSITÉ OPTIQUE (DO600) DE LA CULTURE DE E. COLI PRÉPARÉE PAR LES SOLUTIONS TRAITÉES PAR DIFFÉRENTS PHOTOCATALYSEURS ET PAR LA SOLUTION NON TRAITÉE ET DE CONTRÔLE (EAU DI) ; (B) TOXICITÉ AIGUË ET (C) CHRONIQUE DU TC ET DES PD IDENTIFIÉS.....	67
FIGURE 4-1 IMAGES SEM EN COUPE TRANSVERSALE DES PHOTOCATALYSEURS (A) TiO ₂ , (B) BiVO ₄ ET (C) BiVO ₄ /W-VO ₂ /TiO ₂	73
FIGURE 4-2 (A) COUPE TRANSVERSALE AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE DU TiO ₂ AVEC UNE MORPHOLOGIE COLONNAIRE UNIDIMENSIONNELLE ; IMAGE AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE DE LA SURFACE SUPÉRIEURE DES ÉCHANTILLONS DE (B) TiO ₂ ET (C) BiVO ₄	74
FIGURE 4-3 IMAGE SEM EN COUPE DE L'ÉCHANTILLON BiVO ₄ /W-VO ₂ /TiO ₂ APRÈS GRAVURE PAR FAISCEAU D'IONS FOCALISÉS ; LES COULEURS JAUNE, VIOLETTE ET VERTE REPRÉSENTENT RESPECTIVEMENT LE BiVO ₄ , LE W-VO ₂ ET LE TiO ₂ SUR LE FTO.	74
FIGURE 4-4 (A) SPECTRES UV-VIS DU TiO ₂ , DU BiVO ₄ ET DES ÉCHANTILLONS À HÉTÉROJONCTION ; SPECTRES XPS DE (B) Ti 2P ET (C) Bi 4F DU TiO ₂ ET DU BiVO ₄ EN VOLUME ET DÉPOSÉS SÉPARÉMENT SOUS FORME DE COUCHES MINCES À HÉTÉROJONCTION AVEC LA COUCHE DE W-VO ₂ . L'ENCADRÉ MONTRE LES CALCULS DE LA BANDE INTERDITE BASÉS SUR LE DIAGRAMME DE TAUC.....	75
FIGURE 4-5 DIAGRAMMES XRD DE FTO (i), TiO ₂ (ii), BiVO ₄ (iii), BiVO ₄ -TiO ₂ (iv) ET BiVO ₄ /W-VO ₂ /TiO ₂ (v).....	76
FIGURE 4-6 DIAGRAMME XRD D'UNE COUCHE MINCE DE W-VO ₂ DÉPOSÉE SUR DU QUARTZ DANS DES CONDITIONS DE DÉPÔT SIMILAIRES À CELLES DU FILM DE W-VO ₂ DANS L'ÉCHANTILLON D'HÉTÉROJONCTION.	77
FIGURE 4-7 RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE POUR (A) 20 NM VO ₂ ET (B) 20 NM W-VO ₂ FILMS MINCES CULTIVÉS SUR DES SUBSTRATS DE QUARTZ POUR LE CHAUFFAGE (COURBE ROUGE) ET LE REFROIDISSEMENT (COURBE BLEUE), L'ENCADRÉ MONTRE D(LOG(R))/DTPOUR LES CYCLES DE REFROIDISSEMENT ET DE CHAUFFAGE ET LEUR ADÉQUATION AVEC LES FONCTIONS GAUSSIENNES.	78
FIGURE 4-8 TRANSMITTANCE IR EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES (A) 23 °C ET 100 °C POUR VO ₂ ET (B) 23 °C ET 80 °C POUR LES FILMS W-VO ₂	78
FIGURE 4-9 RÉGION DE COUPURE DE L'ÉNERGIE DE LIAISON ÉLEVÉE DES SPECTRES UPS DES FILMS (A) VO ₂ ET (B) W-VO ₂	79
FIGURE 4-10 SPECTRES XPS À HAUTE RÉOLUTION DE (A) O 1s ET V 2p ET (B), W 4d.	80
FIGURE 4-11 (A) SPECTRES UPS DE LA RÉGION DE COUPURE DE L'ÉNERGIE DE LIAISON ÉLEVÉE ET (B) DE LA RÉGION DE COUPURE DE L'ÉNERGIE DE LIAISON FAIBLE DE TiO ₂ , BiVO ₄ , W-VO ₂ /TiO ₂ ET W-VO ₂ /BiVO ₄ À UN SEUL COMPOSANT.	81
FIGURE 4-12 VOLTAMPÉROMÉTRIE LINÉAIRE À BALAYAGE (LSV) EN FONCTION DU RHE SOUS UNE ILLUMINATION SOLAIRE (AM 1,5 G, 100 mW.cm ⁻²) POUR L'OPTIMISATION DES CONDITIONS PLD POUR LE DÉPÔT DE BiVO ₄ ; (A) EFFET DE LA TEMPÉRATURE DE DÉPÔT, (B) EFFET DE LA PRESSION D'OXYGÈNE.	82

FIGURE 4-13. VOLTAMPÉROMÉTRIE LINÉAIRE À BALAYAGE (LSV) EN FONCTION DU RHE SOUS UNE ILLUMINATION SOLAIRE (AM 1,5 G, 100 MW.CM-2) POUR L'OPTIMISATION DES CONDITIONS PLD POUR LE DÉPÔT DE BIVO4 ; (A) EFFET DE LA TEMPÉRATURE DE DÉPÔT, (B) EFFET DE LA PRESSION D'OXYGÈNE.....	82
FIGURE 4-14. (A) VOLTAMPÉROMÉTRIE LINÉAIRE À BALAYAGE (LSV) ET (B) DENSITÉ DE PHOTOCOURANT TRANSITOIRE DE (I) TiO ₂ , (II) BiVO ₄ /TiO ₂ , (III) BiVO ₄ , ET (IV) BiVO ₄ /W-VO ₂ /TiO ₂ ; (C) DÉCROISSANCE NORMALISÉE DE LA TENSION EN CIRCUIT OUVERT DES ÉCHANTILLONS BiVO ₄ /W-VO ₂ /TiO ₂ ; (D) SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (EIS) DES ÉCHANTILLONS D'HÉTÉROJONCTION DANS L'OBSCURITÉ ; (E) EIS DE L'ÉCHANTILLON D'HÉTÉROJONCTION SOUS ILLUMINATION SOLAIRE SIMULÉE (100 MW/CM ²) ; ET TEST DE STABILITÉ À LONG TERME DE BiVO ₄ /W-VO ₂ /TiO ₂ ; (0. 3 V PAR RAPPORT AU POTENTIEL AG/AGCL A ÉTÉ APPLIQUÉ PENDANT LES MESURES DE LA DENSITÉ DE PHOTOCOURANT).....	84
FIGURE 4-15 SIMULATION DES SPECTRES EIS DE (A) BiVO ₄ /TiO ₂ ET (B) BiVO ₄ /W-VO ₂ /TiO ₂ ET DU CIRCUIT ÉQUIVALENT UTILISÉ.	85
FIGURE 4-16 ILLUSTRATION SCHÉMATIQUE DES FONCTIONS DE TRAVAIL ET DES STRUCTURES DE BANDE DE (A) BiVO ₄ /TiO ₂ ET (B) BiVO ₄ /W-VO ₂ /TiO ₂ HÉTÉROJONCTION.	87
FIGURE 4-17 CARTOGRAPHIE DPC DES FILMS (A) BiVO ₄ -TiO ₂ ET (B) BiVO ₄ /W-VO ₂ /TiO ₂ ; LE GRAPHIQUE DPC DE BALAYAGE LINÉAIRE ET DE BALAYAGE CORRESPONDANT DES FILMS (C) BiVO ₄ -TiO ₂ ET (D) BiVO ₄ /W-VO ₂ /TiO ₂ DANS DES CONDITIONS D'OBSCURITÉ ET DE LUMIÈRE HACHÉES; LES ENCARTS MONTRENT LA DIRECTION DE LA LIGNE DE BALAYAGE.	88
FIGURE 4-18 VOLTAMMÉTRIE À BALAYAGE LINÉAIRE (LSV) DES ÉCHANTILLONS BiVO ₄ /TiO ₂ ET BiVO ₄ /W-VO ₂ /TiO ₂ DANS LE DOMAINE VISIBLE ($\lambda > 420$ NM) AVEC ET SANS PIÉGEUR DE TROUS.....	89
FIGURE 4-19 VOLTAMMÉTRIE À BALAYAGE LINÉAIRE (LSV) DES ÉCHANTILLONS BiVO ₄ /TiO ₂ ET BiVO ₄ /Au/TiO ₂	90
FIGURE 4-20 (A) PERFORMANCES PHOTOCATALYTIQUES DES ÉCHANTILLONS TiO ₂ , BiVO ₄ ET HÉTÉROJONCTION POUR L'ÉLIMINATION DE L'ANTIBIOTIQUE TC SOUS IRRADIATION DE LUMIÈRE VISIBLE, (B) CONSTANTE DE VITESSE CINÉTIQUE DU PREMIER ORDRE, (C) STABILITÉ DE L'ÉCHANTILLON BiVO ₄ /W-VO ₂ /TiO ₂ POUR TROIS CYCLES SUCCESSIFS D'ÉLIMINATION PHOTOCATALYTIQUE DU TC.....	92
FIGURE 4-21 (A) INTENSITÉ RELATIVE DES PICS DES PD DÉTECTÉS PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE EN TANDEM À HAUTE RÉOLUTION (LC/HRMS/MS), (B) DO600 DE LA CULTURE D'E. COLI PRÉPARÉE PAR LES SOLUTIONS TRAITÉES PAR DIFFÉRENTS PHOTOCATALYSEURS.	93
FIGURE 4-22 CROISSANCE DES COLONIES D'E. COLI DANS (A) L'EAU DÉSIONISÉE COMME CONTRÔLE, (B) LA SOLUTION TC NON TRAITÉE, ET LES SOLUTIONS TRAITÉES PENDANT 4H AVEC (C) TiO ₂ , (D) BiVO ₄ , (E) BiVO ₄ /TiO ₂ ET (F) BiVO ₄ /W-VO ₂ /TiO ₂ PHOTOCATALYSEURS. LES IMAGES IMAGEJ CORRESPONDANTES SONT PRÉSENTÉES DANS LA DEUXIÈME RANGÉE ET LES POINTS LUMINEUX REPRÉSENTENT LES COLONIES D'E. COLI QUI SE SONT DÉVELOPPÉES SUR LA SURFACE BL SOLIDIFIÉE.	94
FIGURE 4Z-23 ESTIMATION DE LA TOXICITÉ AIGUË CONTRE (A) LA TÊTE-DE-BOULE, (B) LA DAPHNIE MAGNA (CL50), (C) LE RAT PAR VOIE ORALE (DL50) ET (D) LA MUTAGÉNICITÉ DES PD DÉTECTÉS SUR LA BASE DU LOGICIEL TOXICITY ESTIMATION SOFTWARE TOOL (T.E.S.T).	96

Liste des tableaux

TABLEAU 1.1 PERFORMANCES PHOTOCATALYTIQUES DE CERTAINS PHOTOCATALYSEURS IMMOBILISÉS ET DE FILMS MINCES POUR L'ÉLIMINATION DES TC (PUBLIÉ EN 2022).	13
TABLEAU 3-1 PARAMÈTRES DE RÉSEAU ET VOLUME CELLULAIRE DU BiVO ₄ MONOCLINIQUE DANS LE B-TiO ₂ (2000).	49
TABLEAU 3-2 ESPACEMENT INTERPLANAIRE (D) DU BiVO ₄ DANS LE B-TiO ₂ (2000).....	50
TABLEAU 3-3 TOXICITÉ DU TC ET DES PD IDENTIFIÉS DANS LES SOLUTIONS TRAITÉES À L'AIDE DU PROGRAMME ECOSAR.....	68
TABLEAU 4-1 PARAMÈTRES DE SIMULATION BASÉS SUR LE CIRCUIT ÉQUIVALENT UTILISÉ POUR LES DONNÉES EIS MESURÉES DANS L'OBSCURITÉ. LE CIRCUIT ÉQUIVALENT EST PRÉSENTÉ À LA FIGURE S10.	85
TABLEAU 4-2 ESTIMATION DE LA TOXICITÉ AIGUË POUR LA TÊTE-DE-BOULE ET LA DAPHNIE (CL50), DE LA TOXICITÉ ORALE POUR LE RAT (DL50) DU FACTEUR DE BIOCONCENTRATION, DE LA TOXICITÉ POUR LE DÉVELOPPEMENT ET DE LA MUTAGÉNICITÉ DES PD DÉTECTÉS, SUR LA BASE DU LOGICIEL TOXICITY ESTIMATION SOFTWARE TOOL (T.E.S.T).	96

Liste des équations

ÉQUATION 1-1	11
ÉQUATION 1-2	11
ÉQUATION 1-3	11
ÉQUATION 1-4	11
ÉQUATION 1-5	11
ÉQUATION 1-6	11
ÉQUATION 1-7	11
ÉQUATION 1-8	11
ÉQUATION 1-9	11
ÉQUATION 1-10	23
ÉQUATION 1-11	23
ÉQUATION 1-12	23
ÉQUATION 1-13	25
ÉQUATION 1-14	25
ÉQUATION 2-1	33
ÉQUATION 2-2	34
ÉQUATION 2-3	37
ÉQUATION 2-4	37
ÉQUATION 4-5	37
ÉQUATION 2-7	38
ÉQUATION 2-8	40
ÉQUATION 2-9	40

Annexes

Annexe 1. Spectres MS/MS des PD détectés lors de la dégradation photocatalytique du TC à l'aide de B-TiO₂(225).

Annexe 2. Spectres MS/MS des PD détectés dans les solutions TC traitées après 4h de dégradation photocatalytique en utilisant BiVO₄/W-VO₂/TiO₂.

Annexe 3. Formule chimique, masse neutre, valeurs m/z et structure chimique des PD détectés à l'aide de BiVO₄/W-VO₂/TiO₂

LISTE DES ABRÉVIATIONS

A: absorbance

Å : Angström

a, b et c : paramètres de maille

AFM : microscopie à force atomique

Ag/AgCl : électrode de référence argent/chlorure d'argent

AM 1.5 : spectre standard 1.5

Ar⁺ : ion argon

Au : or

BC: bande de conduction

Bi: bismuth

BiVO₄: vanadate de bismuth

BL: bouillon de lysogène

BM : bleu de méthylène

B- TiO₂ : dioxyde de titane noir

BV: bande de valence

C: Carbone

C: concentration de la solution (*mol/L*)

⁰C: degré Celsius

CA: amplitude de l'excitation

CE: contaminant émergent

CEI: champ électrique interne

CL: concentration létale

CO₂: dioxyde de carbone

COT: teneur en carbone organique

Cu₂O: oxyde de cuivre

CPC: contrôle et prévention des maladies

C_t (mg/L) est la concentration de TC au temps t

d : distance interréticulaire

D: taille moyenne des cristallites en Å
DBO: demande biochimique en oxygène
DCO: demande chimique en oxygène
DFT: théorie de la fonctionnelle de la densité
DI: eau déionisé
DL: dose létale
DO₆₀₀: densité optique à 600 nm
DPC: différence de potentielle de contact
e⁻: électron
E_{bc}: énergie de la bande de conduction
E.coli: Escherichia coli
ECOSAR : Relation entre la structure écologique et l'activité
EDS: spectroscopie à dispersion d'énergie
E_f: énergie de Fermi
EG: éthylène glycol
EIS: spectroscopie d'impédance électrochimique
ERO: espèce réactive d'oxygène
F: fluor
FTO: oxyde d'étain dopé au fluor
FWHM (Δ): largeur maximale à mi-hauteur
h: constante de Planck
He I: hélium gazeux
(hkl) : indices de Miller
H₂O: eau
HR-SEM : Microscopie Électronique à Balayage à Haute Résolution
HRTEM: Microscopie Électronique à Transmission à Haute Résolution
h⁺: trou
H₂O₂: Peroxyde d'hydrogène
I : intensité de la lumière transmise
I₀: intensité de la lumière incidente

IPA: isopropanol
k (min^{-1}): constante de vitesse cinétique du premier ordre
Ka: constante d'acidité ou constante de dissociation acide
KPFM: Microscopie de Force à Sonde de Kelvin
KrF: fluorure de krypton
l: longueur du trajet en cm
L: volume de la solution
LC-HRMS/MS: spectrométrie de masse en tandem LC à haute résolution
LSV: voltammétrie à balayage linéaire
MS: spectrométrie de masse
n: ordre de réflexion
N: azote
Na₂SO₃: sulfite de sodium
Na₂SO₄: sulfate de sodium
NH₄F: fluorure d'ammonium
O : Oxygène
O₂^{•-}: radical superoxyde
•OOH: radical hydroperoxyde
OH•: radical hydroxyle
P: phosphore
Pd: palladium
PD: produit de dégradation
PEC: photoélectrochimique
PLD: Dépôt laser pulsé
pKa: logarithme négatif en base 10 de la constante de dissociation (Ka)
POA: processus d'oxydation avancés
Pt: platine
RAM: résistance aux antimicrobiens
RHE: l'électrode à hydrogène réversible
SAED: Diffraction électronique sur zone sélectionnée

SEEU: station d'épuration des eaux usées
SEM : Microscopie Électronique à Balayage
SMT: transition réversible de semi-conducteur à métal
SnO₂: oxyde d'étain
SSA: analyse de dépistage des suspects
t: temps
T: transmittance
Ta: tantale
T.E.S.T : Toxicity Estimation Software Tool (Outil logiciel d'estimation de la toxicité)
TC: tétracycline
TEM : Microscopie Électronique à Transmission
Ti : Titane
 α -Ti: Titane avec comme plan cristallographique dominant (101)
TiO₂: dioxyde de titane
T_{MIT}: température de transition métal-isolant
UPS: Spectroscopie photoélectronique dans l'ultraviolet
UV: ultra-violet
UV/H₂O₂: rayonnement ultraviolet assisté par le peroxyde d'hydrogène
UV-vis: Spectroscopie UV-visible
V: vanadium
VO₂: dioxyde de vanadium
V_{0,985}W_{0,015}: vanadium dopé au tungstène
W: tungstène
WO₃: oxyde de tungstène
W- TiO₂: dioxyde de titane blanc (Write TiO₂)
W-VO₂: dioxyde de vanadium dopé au tungstène
XRD : Diffractomètre à Rayons X
XPS : Spectroscopie photoélectronique à rayons X
ZCE: zone d'espace de charge
ZnO: oxyde de zinc

α : coefficient d'absorption

θ : angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur

ϵ_λ absorptivité molaire exprimé en *L/mol.cm*

ν : fréquence

λ : longueur d'onde

Φ : le travail de sortie

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'augmentation de la consommation mondiale d'eau reste l'un des défis majeurs du XXI^{ème} siècle. L'eau est essentielle à la survie et avec la croissance rapide de la population mondiale (qui pourrait dépasser 9 milliards d'habitants [1] [2] dans quelques années (2050)), la demande en eau ne cesse d'augmenter. Des études ont prévu que la consommation mondiale d'eau augmentera de 50 % d'ici 2050 [1], ce qui est supérieur à la capacité à renouveler les réserves d'eau. Si la pénurie d'eau et la diminution de l'eau douce disponible sont des défis majeurs, le réchauffement climatique exacerbe ces problèmes. Si l'on ne s'attaque pas à ces problèmes, l'écosystème de la Terre et la santé humaine seront bientôt menacés. Actuellement, environ la moitié de la population mondiale vit dans des zones qui sont affectées par le manque d'eau au moins un mois par an [1]. De même, la croissance démographique et l'urbanisation, ainsi que le développement rapide de différentes industries ont fait peser une menace aiguë sur les ressources en eau en rejetant continuellement une grande quantité d'eau polluée qui peut conduire à la formation de sous-produits dangereux pour l'environnement [3].

Il est donc vital de développer des systèmes efficaces qui permettront le recyclage et la réutilisation des eaux usées afin d'atténuer la pénurie et les problèmes liés à l'environnement. Ainsi un certain nombre de technologies, telles que la filtration, la coagulation, la sédimentation, l'aération, la distillation et l'osmose inverse, ont été mises au point pour traiter les eaux polluées [4]. Cependant, aucune de ces technologies conventionnelles ne donne entière satisfaction, car elles prennent du temps et/ou nécessitent un apport énergétique important, et/ou peuvent entraîner la production de pollution secondaire. Pire encore, elles ne sont pas en mesure d'éliminer efficacement les composés organiques réfractaires solubles comme les contaminants émergents. Chi et al [5] ont montré dans leur étude que moins de 50 % de minéralisation est obtenu dans 68 % des contaminants émergents CE par les systèmes de traitement conventionnels et que seulement 10 % ne sont pas du tout éliminés par les procédés de traitement biologique conventionnels. Dantas et al ont aussi montré que certains processus physiques à l'image de l'adsorption ne sont pas très efficaces pour éliminer les polluants organiques : ils entraînent la formation de phases secondaires (produit de dégradation) qui nécessitent des traitements supplémentaires [5]. Des études récentes vont dans le sens de développer de nouvelles technologies, telles que la dégradation photocatalytique des espèces

organiques comme les antibiotiques. Cette technologie souvent appelée photocatalyse utilise l'énergie solaire (énergie renouvelable) disponible et abordable.

Faisant partie des processus d'oxydation avancés (POA) la photocatalyse ou technologie de décontamination des eaux usées a beaucoup attiré l'attention des chercheurs [4]-[6] du fait de sa capacité à résoudre simultanément les problèmes environnementaux [7], la pénurie mondiale d'eau salubre [8] et la crise énergétique [9] auxquels l'humanité est confrontée. Cette technologie permet entre autres de dégrader des polluants organiques présents dans l'eau [4]. Elle repose sur l'activation d'un catalyseur par la lumière (naturelle ou artificielle) [10],[11] et présente beaucoup d'avantages tels que son faible coût [8],[12], sa faible consommation énergétique [12] et surtout sa capacité à dégrader beaucoup de variétés de polluants organiques dans l'eau sans y introduire de nouvelles substances toxiques [4],[11].

Les matériaux susceptibles de réaliser ce phénomène sont souvent des semi-conducteurs notamment les oxydes métalliques, les sulfures, les carbures, les halogénures, les chalcogénures, les oxyhalogénures et les hydroxydes [8],[13]. Parmi eux, les oxydes métalliques sont largement étudiés en raison de leurs propriétés photochimiques exceptionnelles [7] à l'image du dioxyde de titane (TiO_2) [6],[11], de l'oxyde de zinc (ZnO) [12],[14], de l'oxyde de tungstène (WO_3) [13],[15], du vanadate de bismuth (BiVO_4) [8],[16] et de l'oxyde d'étain (SnO_2) [12],[17], etc. Parmi ces derniers le TiO_2 (sous différentes formes : nanoparticule, nanotube et couche mince) est le plus étudié du fait de son activité photocatalytique exceptionnelle, de sa stabilité, de son faible coût, de ses bonnes propriétés électroniques et catalytiques, de sa rentabilité, de sa non-toxicité et de sa faible sensibilité aux phénomènes de corrosion [6],[11],[12]. Comparés aux nanoparticules, les nanotubes de TiO_2 unidimensionnels donnent les meilleurs résultats photocatalytiques malgré leurs limites communes liées à leurs domaines d'absorption, à savoir l'UV, qui ne représente que 5% de l'énergie solaire limitant ainsi considérablement leur domaine d'applications [18].

C'est dans ce contexte que l'optimisation d'un photocatalyseur très efficace pour la décontamination et le fractionnement de l'eau attire l'attention de beaucoup de chercheurs. Ces derniers se sont consacrés à la synthèse d'un catalyseur avec une étroite bande interdite capable d'absorber la quasi-totalité de la lumière émise dans le domaine du visible avec une position adéquate de ses bandes par rapport aux potentiels d'oxydo-réduction de l'eau. Ainsi le vanadate de bismuth BiVO_4 suscite un grand intérêt en raison de ses caractéristiques remarquables telles que:

son étroite bande interdite (2,4 eV), sa non toxicité, sa résistance à la corrosion, son excellent pouvoir photocatalytique et sa structure de bande adaptée à l'oxydation de l'eau [8]. Tous ces paramètres lui octroient une place de choix pour des applications photocatalytiques. Néanmoins, certains points restent problématiques, à savoir la recombinaison électrons-trous photogénérés et une cinétique d'oxydation lente. Pour surmonter ces barrières, différentes stratégies ont été adoptées, parmi lesquelles, la modification de l'orientation des plans cristallographiques, le dopage avec des éléments métalliques ou non métalliques, le couplage avec un autre semi-conducteur et sa décoration avec des cocatalyseurs. Ces différentes stratégies prometteuses visent à promouvoir la séparation des charges et à augmenter leur mobilité afin de minimiser la recombinaison des porteurs dans le BiVO_4 et augmenter le rendement du matériau.

Considérant les limitations pratiques des photocatalyseurs, l'objectif principal de cette recherche consiste à " développer des photocatalyseurs immobilisés, mais efficaces pour l'élimination des polluants récalcitrants et toxiques dans l'eau, sous irradiation de lumière visible sans faire appel à une tension externe ou des produits chimiques".

Comme mentionné précédemment, malgré le grand potentiel des nanotubes de TiO_2 et du BiVO_4 et les mérites de ces photocatalyseurs, la réalisation d'une hétérostructure entre ces deux semi-conducteurs n'a pas toujours été couronnée de succès. Cela est principalement dû à la position défavorable des bords de bande du BiVO_4 et du TiO_2 pour la formation d'une hétérojonction. Par conséquent, afin de remédier aux inconvénients de l'hétérojonction $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ et d'augmenter l'efficacité de l'élimination, diverses stratégies telles que la modification de la morphologie, le dopage, l'utilisation d'une couche sélective de charge et l'optimisation des paramètres de fonctionnement ont été utilisées. Pour atteindre l'objectif de cette recherche, deux stratégies ont été suivies :

- 1) Formation simultanée d'auto-dopage et d'hétérojonction de nanotubes de $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ unidimensionnels pour la dégradation photocatalytique de la tétracycline sous irradiation par la lumière visible.
- 2) Utilisation d'une couche mince de W-VO_2 comme nouveau régulateur de champ électrique interne entre le BiVO_4 et le TiO_2 afin d'utiliser davantage les électrons et les trous à la surface pour la réaction d'oxydoréduction et augmenter l'efficacité de la dégradation photocatalytique de la tétracycline sous irradiation de lumière visible.

En conséquence, les activités de recherche suivantes ont été réalisées en utilisant les méthodologies adéquates :

- Optimisation du processus d'anodisation électrochimique pour obtenir des réseaux de nanotubes de TiO_2 bien ordonnés.
- Optimisation des conditions de recuit pour synthétiser des réseaux de nanotubes de TiO_2 auto-dopé (B- TiO_2).
- Optimisation des conditions d'ablation par laser pulsé (PLD) pour le dépôt de BiVO_4 .
- Fabrication de photocatalyseurs à hétérojonction en optimisant l'épaisseur de BiVO_4 et donc, le rapport de masse entre BiVO_4 et TiO_2 .
- Optimisation de l'épaisseur de la couche mince de W- VO_2 comme nouveau régulateur de champ électrique interne entre BiVO_4 et TiO_2 .

Notamment, des tests de caractérisation complète en termes de morphologie et structure (cristallinité, composition), propriétés optiques, photoélectrochimiques, etc. et de performance (efficacité d'élimination, taux de dégradation, évaluation de la toxicité, formation de sous-produits, mécanisme de dégradation, etc.) sont réalisés dans cette recherche.

Ce manuscrit est composé de 5 chapitres et structuré de la manière suivante :

Une introduction générale qui dégage le contexte de l'étude.

Le chapitre 1, présente un bref historique et souligne l'importance de cette étude. Il passe en revue les rapports et les enquêtes précédentes sur la présence d'antibiotiques dans l'environnement et les risques sanitaires associés. En outre, ce chapitre présente les limites des méthodes conventionnelles de traitement biologique, les mécanismes, les mérites et les limites du processus de photocatalyse en tant que technologie alternative prometteuse, en mettant l'accent sur les photocatalyseurs TiO_2 et BiVO_4 . La méthode de PLD et les paramètres qui l'affectent sont brièvement discutés dans cette section. Enfin, l'objectif et l'originalité de ce travail de thèse ainsi que les principales tâches et étapes pour atteindre l'objectif sont définis.

Le chapitre 2 fournit les détails expérimentaux et les méthodologies pour la synthèse, le dépôt et la caractérisation des photocatalyseurs. En outre, les méthodes d'évaluation de la performance du photocatalyseur en termes d'efficacité d'élimination, de détoxification de la solution, et les techniques analytiques pour la détection des sous-produits sont présentées dans ce chapitre.

Le chapitre 3 correspond à la première stratégie. Des réseaux de nanotubes de TiO_2 ont été fabriqués et différentes compositions de BiVO_4 ont été déposés sur les nanotubes de TiO_2 pour former une hétérojonction. Tous les résultats de caractérisation et de mesures de performance sont discutés dans ce chapitre. Ce chapitre est la traduction en français d'un article publié dans ACS Applied Nano Materials (5, 7161-7174, 2022) par Amir Mirzaei, Astou Seck, Dongling Ma, et Mohamed Chaker et dont le titre est « Black TiO_2 Nanotube Array/ BiVO_4 Heterojunction Photocatalysts for Tetracycline Removal with High Solution Detoxification Efficiency ».

Le chapitre 4 est consacré à la deuxième stratégie. Les conditions de PLD des films de TiO_2 et de BiVO_4 ont été optimisées. Les films optimisés ont ensuite été utilisés pour la formation de l'hétérojonction $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$. En parallèle, les conditions de dépôt de W-VO_2 ont été optimisées pour fabriquer une hétérostructure $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$. La performance photocatalytique de $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ a été testée en termes d'élimination de la tétracycline sous irradiation de lumière visible et les résultats sont présentés dans ce chapitre. Ce chapitre a fait récemment l'objet d'un article publié dans Advanced Sustainable Systems (2300496, 1-13, 2024) par Astou Seck, Amir Mirzaei, Zahra Shayegan, Balla D. Ngom, Dongling Ma, et Mohamed Chaker et dont le titre est « Reversing Internal Electric Field Direction at $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ Heterostructure Interface by a Thin W-VO_2 Layer: Turning Waste Charge Carriers into Wealth ».

Le chapitre 5 est consacré à la conclusion générale de ce travail de recherche. Quelques perspectives y sont également présentées.

Chapitre 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Méthodes conventionnelles de traitement de l'eau

Les méthodes conventionnelles de traitement de l'eau et des eaux usées consistent en des étapes de prétraitement telles que la filtration, la coagulation et la sédimentation, suivies de techniques de traitement biologique, notamment des systèmes de traitement aérobie et anaérobie. Bien que ces techniques de traitement conventionnelles soient largement utilisées, elles sont inadéquates pour le traitement des eaux usées hautement contaminées et l'élimination des polluants toxiques [3] [19]. Les méthodes alternatives de traitement de l'eau, telles que l'adsorption et l'osmose inverse, sont efficaces ; cependant, elles sont coûteuses et consomment beaucoup d'énergie et peuvent entraîner la formation d'une pollution secondaire [20]. De plus, ces méthodes de traitement physique ne font que transférer les contaminants d'une phase à l'autre sans les dégrader, ce qui nécessite des étapes supplémentaires de post-traitement [3]. Certains procédés chimiques tels que le rayonnement ultraviolet assisté par le peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂) et l'ozonation sont utilisés comme méthodes avancées de traitement de l'eau ; cependant, le coût d'exploitation élevé et la consommation d'énergie et de produits chimiques sont les inconvénients notables de ces procédés [3]. En outre, avec le développement de méthodes analytiques avancées, il s'avère que divers contaminants émergents (CE) tels que les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels et les hormones peuvent échapper aux stations d'épuration des eaux usées (SEEU) et se retrouver dans l'environnement [21]. Par exemple, plusieurs médicaments antidépresseurs tels que la fluoxétine, la sertraline, le citalopram, la O-desméthylvenlafaxine et la venlafaxine sont détectés dans les SEEU canadiennes [22]. Une étude récente menée par Husk et al. a montré que même dans les communautés rurales du Québec, neuf produits pharmaceutiques et six pesticides sont détectés dans l'environnement aquatique [23]. Cela s'explique par le fait que les SEEU sont principalement conçues pour répondre aux normes physicochimiques telles que la demande biochimique en oxygène (DBO), la demande chimique en oxygène (DCO), les solides en suspension, l'azote et le phosphore, et qu'elles ne sont pas en mesure de traiter les CE qui sont généralement toxiques et récalcitrants [24] [25]. Dans les systèmes conventionnels de traitement de l'eau et des eaux usées, l'efficacité de l'élimination des CE varie entre 30 et 70 % [26]. Par exemple, Topal et al. [27] ont étudié le devenir dans les stations d'épuration municipales conventionnelles de la tétracycline (TC),

un antibiotique largement utilisé, et ont constaté une élimination de la TC inférieure à 40 % et une efficacité d'élimination encore plus faible pour ses sous-produits de dégradation. Par conséquent, les stations d'épuration sont connues comme étant la principale voie d'apparition de la TC dans l'environnement [28]. D'autre part, ces contaminants sont continuellement rejetés dans l'environnement à un rythme croissant; ils sont donc considérés comme des composés "pseudo-persistants" [25]. Actuellement, les CE ne sont pas réglementés dans le monde entier et leurs présences dans l'environnement est une préoccupation croissante en raison de leurs potentiels effets négatifs sur la santé humaine et l'environnement. Ils induisent des modifications génétiques chez les bactéries en favorisant leurs résistance aux antibiotiques, même à de faibles concentrations [29].

1.2 Présence d'antibiotique dans l'environnement, exemple de la tétracycline

Parmi les différents types de CE, les antibiotiques sont les plus préoccupants en raison de leur forte consommation à des fins humaines, vétérinaires et agricoles, de leur libération continue dans l'environnement et de leur rôle avéré dans la formation de bactéries résistantes même à des concentrations infimes [30]. Les antibiotiques sont largement utilisés pour améliorer la santé humaine et animale en prévenant et en traitant les infections. Cependant, leur métabolisme incomplet dans l'organisme humain et animal et l'élimination des antibiotiques inutilisés sont des sources importantes d'antibiotiques dans l'environnement [31]. Notamment, les rejets d'antibiotiques à des concentrations infimes ne sont pas capables de tuer les bactéries généralement présentes dans l'environnement. Néanmoins, ils peuvent participer à des réactions mutagènes en poussant ces bactéries à développer des gènes pour les protéger contre les mêmes antibiotiques ou des antibiotiques similaires [25]. Plus important encore, elles sont capables de propager ces gènes mutagènes à d'autres souches bactériennes, ce qui réduit l'efficacité thérapeutique contre les agents pathogènes humains et animaux [30]. Comme dans toutes les régions du monde, la présence de plusieurs gènes de résistance aux antibiotiques est également observée dans les sources d'eau potable au Canada [32]. L'efficacité réduite des antibiotiques pour traiter les maladies infectieuses en raison de la résistance aux antimicrobiens (RAM) laisse présager un avenir incertain dans le domaine des soins de santé et une augmentation des coûts de ces soins. Selon les centres de contrôle et de prévention des maladies (CPC), la RAM ajoute un surplus de 20 milliards de dollars en coûts directs de soins de santé aux États-Unis, sans compter environ 35 milliards de dollars par an en perte de productivité [33]. Par conséquent, le développement de technologies plus efficaces pour

éliminer les composés récalcitrants tels que les antibiotiques de l'environnement aqueux est d'une grande importance [34].

Parmi les différents types d'antibiotiques, le groupe des tétracyclines (TC) est le deuxième plus utilisé dans le monde [35]. En outre, la littérature fait état d'un taux d'excrétion élevé des antibiotiques TC chez les hommes et les animaux, atteignant 70 à 95% [36]. Cette consommation élevée et ce taux métabolique très faible ont entraîné la détection d'antibiotiques TC dans de nombreuses stations d'épuration des eaux usées et dans les eaux de surface qui reçoivent les rejets de ces stations, ainsi que dans les eaux de ruissellement agricoles [37]. Par exemple, Keen et al. [38] ont signalé la présence de quatre gènes de résistance à la tétracycline dans la rivière Sumas en Colombie britannique au Canada.

1.3 Photocatalyse : Principes Généraux et Mécanismes

Parmi les différents procédés de traitement de l'eau, la dégradation photocatalytique est reconnue comme une technique prometteuse pour l'élimination des contaminants récalcitrants et toxiques dans l'eau et est connue comme le "procédé de traitement de l'eau du 21ème siècle" [39] [40]. Le potentiel d'utilisation de la lumière solaire comme source d'énergie verte pour dégrader les contaminants fait de la photocatalyse une technique durable et écologique pour les applications environnementales. La figure 1.1 montre comment le processus de photocatalyse suscite de plus en plus d'intérêt dans le traitement de l'eau, depuis la découverte de ses capacités pour les applications environnementales. Le processus global du traitement photocatalytique de l'eau peut être divisé en cinq étapes successives : (1) migration des réactifs (contaminants et/ou ions) de l'eau vers la surface du photocatalyseur ; (2) adsorption des réactifs sur la surface ; (3) réactions d'oxydoréduction ; (4) désorption des produits comprenant les contaminants dégradés, les sous-produits et/ou les espèces réactives de l'oxygène (ERO) ; et (5) migration des produits de l'interface solide/liquide vers la solution.

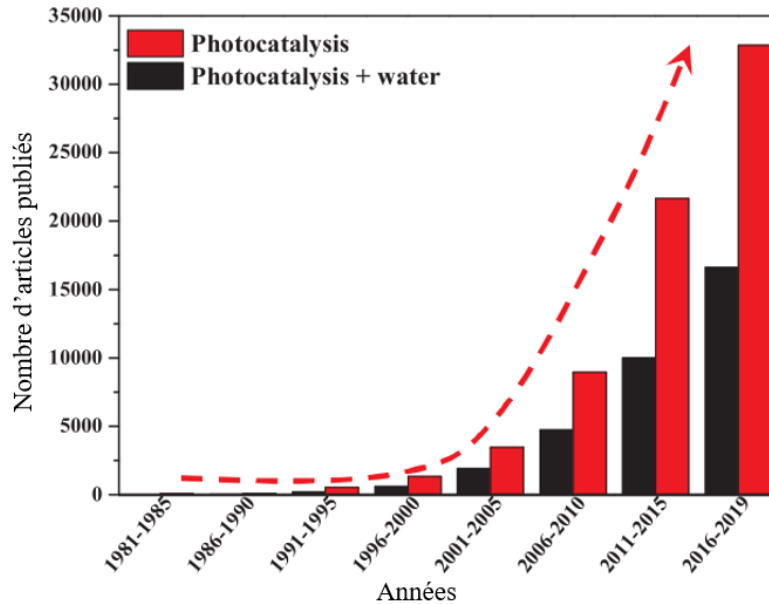
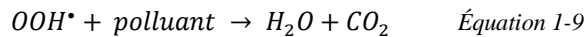
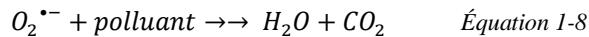
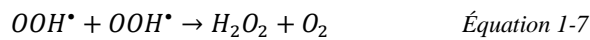
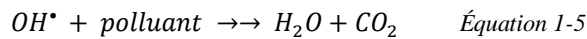
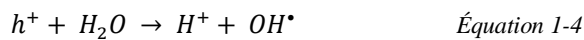
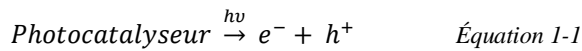


Figure 1-1 Nombre d'articles publiés sur la photocatalyse et l'élimination photocatalytique des contaminants dans l'eau de 1981 à 2019 (Source : Web of Science) [41].

Notamment, l'étape (3) implique l'absorption de la lumière par le photocatalyseur, suivie de la génération d'électrons et de trous, du transfert (ou de la recombinaison) des porteurs de charge, et enfin des réactions d'oxydoréduction. Plus précisément, les réactions d'oxydoréduction dépendent de la structure électronique et de la bande interdite du photocatalyseur. Les réactions redox sont basées sur la photogénération de paires d'électrons et de trous (e^- et h^+) par la lumière (naturelle ou artificielle) [8] avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite d'un matériau semi-conducteur agissant comme matériau actif (Eq. 1.1). Dans ce processus, le facteur le plus important est le matériau actif qui pourra convertir la lumière en énergie chimique, et ainsi générer des ERO ou dégrader directement les contaminants sur la surface [41]. Dans certaines conditions, ces porteurs de charges peuvent également se recombiner et générer de la chaleur (Eq. 1.2) avant d'être utilisés dans le traitement photocatalytique de l'eau. Dans le cas de la formation d'ERO, les électrons photogénérés sont captés par l'oxygène dissous sur la surface du photocatalyseur pour produire des radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$) (Eq. 1.3), tandis que les trous vont oxyder l'eau en radicaux hydroxyles (OH^\bullet) (Eq. 1.4). Ces ERO ont des potentiels d'oxydation et de réduction élevés pour la dégradation des contaminants organiques dans l'eau [8]. Ces radicaux (OH^\bullet) peuvent ensuite oxyder les polluants organiques jusqu'à leur minéralisation et produire des ions, du CO_2 et du H_2O (Eq. 1.5). En outre, les électrons et les trous présents à la surface peuvent participer directement à l'oxydation et à la réduction des contaminants et les transformer en sous-produits

moins nocifs ou en composés inoffensifs. La figure 1.2 illustre les principales étapes du traitement photocatalytique de l'eau [42]. Les $O_2^{\bullet-}$ générés peuvent ensuite réagir avec H^+ pour former un radical hydroperoxyde ($\bullet OOH$) (Eq. 1.6) suivi d'une réduction électrochimique pour générer H_2O_2 (Eq. 1.7). Ces ERO peuvent également contribuer à la dégradation d'un polluant (Eq. 1.8 et Eq. 1.9).



Ce processus est techniquement non sélectif et presque tous les polluants organiques présents dans l'eau peuvent être dégradés par des ERO de fort potentiel [43]. En particulier, les radicaux hydroxyles avec un potentiel d'oxydation élevé (2,8 V) peuvent oxyder une large gamme de polluants [44]. Notamment, une minéralisation relativement élevée des polluants (transformation des polluants en H_2O et CO_2) en utilisant le processus photocatalytique a été rapportée dans la littérature, ce qui confirme la grande efficacité du processus pour le traitement des effluents toxiques. Par exemple, Zhang et al. [45] ont rapporté une réduction de 79% de la teneur en carbone organique total (COT) en utilisant un photocatalyseur polymère triazine-pérylène diimide (triazine-PDI) conjugué. Une minéralisation presque totale du bisphénol A (~100% d'élimination du COT) est obtenue en utilisant un photocatalyseur TiO_2 immobilisé après 4 heures de traitement [46].

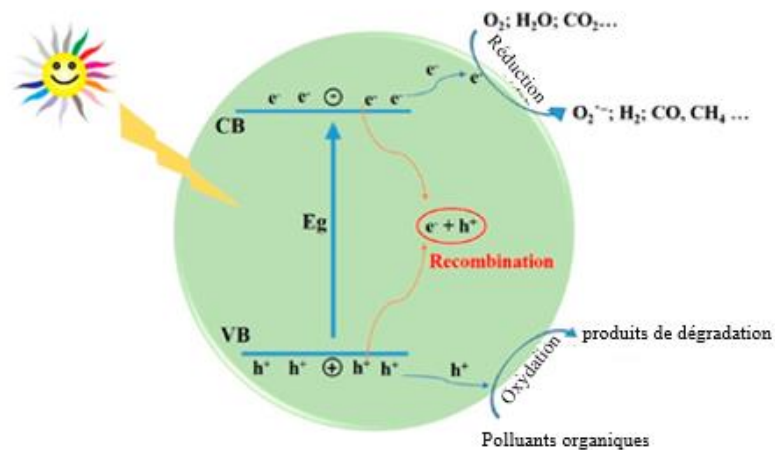


Figure 1-2 Mécanisme du processus de dégradation photocatalytique [42].

1.3.1 Procédé de photocatalyse, avantages et inconvénients

Parmi les différents photocatalyseurs, les oxydes métalliques tels que le dioxyde de titane (TiO_2) [42] [47] [48], l'oxyde de zinc (ZnO) [36] [49], l'oxyde de tungstène (WO_3) [50] [51], et le vanadate de bismuth (BiVO_4) [52] [53] sont largement utilisés pour la dégradation des contaminants toxiques tels que les antibiotiques dans l'eau. Ceci est principalement dû à leur faible coût et à leur non-toxicité, leur inertie, leur biocompatibilité et leur stabilité exceptionnelle dans différents types d'eau contaminée, paramètres qui sont d'une grande importance dans le traitement photocatalytique de l'eau [54]. Néanmoins, malgré les progrès majeurs réalisés dans le traitement photocatalytique de l'eau, ce processus souffre toujours de certaines limitations telles qu'une faible efficacité photocatalytique, un taux élevé de recombinaison des porteurs de charge et les processus coûteux de récupération et de valorisation des particules photocatalytiques lorsqu'elles sont utilisées sous forme de nanoparticules en suspension [47]. Par conséquent, certaines stratégies telles que le dopage, l'orientation cristallographique (orientation préférentielle), la modification de surface, l'augmentation de la surface spécifique et la formation d'hétérojonctions ont été employées pour augmenter l'efficacité photocatalytique [55]. En outre, l'utilisation de couches minces ou de photocatalyseurs immobilisés peut potentiellement résoudre le problème de la récupération. Cependant, compte tenu de leur surface spécifique plus faible, les photocatalyseurs immobilisés ont généralement une efficacité d'élimination plus faible que les systèmes en suspension [56]. Le

tableau 1.1 compare les performances photocatalytiques de certains photocatalyseurs immobilisés et en couches minces pour l'élimination de la TC, telles que récemment publiées en 2022. La plupart des photocatalyseurs immobilisés conduisent à une faible efficacité d'élimination ou à un faible taux de dégradation de la TC.

Tableau 1.1. Performances photocatalytiques de certains photocatalyseurs immobilisés et de couches minces pour l'élimination de la TC (publication en 2022).

Photocatalyseurs	Concentration initiale de TC	Source de lumière	Remarques	Ref.
Mailles WO ₃ /W	Tétracycline C ₀ = 20 mg/L	Lampe à arc Xe lumière visible	45% de décontaminations du TC après 60 min k=0.009 min ⁻¹	[57]
Composite BiVO ₄ /NiFe-LDH	Tétracycline C ₀ = 20 mg/L	Lampe xénon (300 W)	31% de décontaminations du TC après 180 min k=0.002 min ⁻¹	[58]
Hétérojonction SnO ₂ /Mo: BiVO ₄	Tétracycline C ₀ = 5 mg/L	Simulateur solaire (100 mW/cm ²)	13.3% de décontaminations du TC après 2 h	[59]
FTO-BiOI/MnO ₂	Tétracycline C ₀ = 5 mg/L	Simulateur solaire de lampe au xénon de 100 W	36% de décontaminations du TC après 2 h k=0.0035 min ⁻¹	[60]
Électrode en mousse de MoS ₂ /NiFe-Ni	Tétracycline C ₀ = 20 mg/L	Lampe Xe de 300 W, λ > 400 nm 150 mW.cm ⁻²	57% de décontaminations du TC après 100 min	[61]
Film de ferrite de zinc co-dopé au Co et Ti	Tétracycline C ₀ = 20 mg/L	Simulateur solaire (100 mW/cm ²)	22% de décontaminations du TC après 60 min	[62]
MoS ₂ NTs/CuInS ₂ QDs	Tétracycline C ₀ = 30 mg/L	Lampe halogène de 300 W (λ > 420 nm)	42% de décontaminations du	[63]

			TC 3 h $k=0.005 \text{ min}^{-1}$	après	
--	--	--	---	-------	--

1.3.2 Stratégies pour pallier les limites de la photocatalyse

1.3.2.1 Photocatalyseurs immobilisés

Comme mentionné précédemment, les réactions photocatalytiques ont lieu à la surface du photocatalyseur. Par conséquent, l'augmentation de la surface spécifique par nanofabrication est une approche efficace pour améliorer l'activité photocatalytique. De ce fait, les nanoparticules en suspension sont largement utilisées pour améliorer l'efficacité du traitement photocatalytique de l'eau. Malgré une efficacité d'élimination prometteuse, utiliser des nanoparticules est un défi en termes de séparation, de récupération et de valorisation des photocatalyseurs après le traitement de l'eau [64]. En outre, la fuite et la libération de photocatalyseurs nanoparticulaires dans l'environnement après le traitement de l'eau sont préoccupante du point de vue environnemental et peuvent poser des risques inconnus pour les écosystèmes et la santé publique [65]. Par exemple, de nombreuses études rapportent que l'accumulation de nanoparticules dans les plantes terrestres peut provoquer des changements biochimiques et physiologiques préjudiciables (voir réf. [66] et les références incluses). D'un point de vue pratique, l'utilisation de systèmes de filtration énergivore est nécessaire, ce qui est difficilement réalisable et s'avère coûteux pour des applications à grande échelle. En revanche, l'utilisation de couches minces ou de photocatalyseurs immobilisés permet d'éviter les étapes complexes du post-traitement [67]. Pour augmenter l'efficacité d'élimination, dans de tels système, un potentiel externe est généralement appliqué au photocatalyseur servant de photoanode dans le processus photoélectrochimique (PEC). Cette tension induit un champ électrique externe et réduit la recombinaison des porteurs de charge. Malgré les résultats excellents obtenus pour dégrader des polluants récalcitrants, ce processus nécessite des matériaux d'électrode coûteux (tels que le platine), des substrats conducteurs et l'application d'énergie électrique, ce qui augmente les coûts d'exploitation du processus. De plus, le PEC nécessite l'ajout d'une concentration relativement élevée de sel à la solution (principalement des sulfates) comme électrolytes, ce qui pose un problème environnemental supplémentaire. Par conséquent, il est très important d'augmenter l'efficacité des photocatalyseurs en couches minces sans utiliser ces matériaux et produits chimiques coûteux et/ou dangereux pour l'environnement.

1.3.2.2 Réseaux de nanotubes de TiO_2 à une dimension (1D)

Depuis 1972, et après le rapport de Fujishima et Honda [68], le dioxyde de titane (TiO_2) a été intensivement étudié comme photocatalyseur car il est non toxique, peu coûteux, abondant et résistant à la photocorrosion dans une large gamme de pH [42]. Le TiO_2 se présente sous trois phases différentes : anatase, rutile et brookite (figure 1.3). La forme la plus stable du TiO_2 est le rutile, bien qu'une activité photocatalytique plus élevée de la phase anatase soit mentionnée dans de nombreuses études [69] [70]. Comme le montre la figure 1.3, dans les trois phases, les atomes de Ti^{4+} sont coordonnés à six atomes de O^{2-} formant des octaèdres de TiO_6 . Le TiO_2 est typiquement un semi-conducteur de type n avec une bande interdite de $\sim 3,2$ eV dans les phases anatase et brookite et $\sim 3,0$ dans la phase rutile [71].

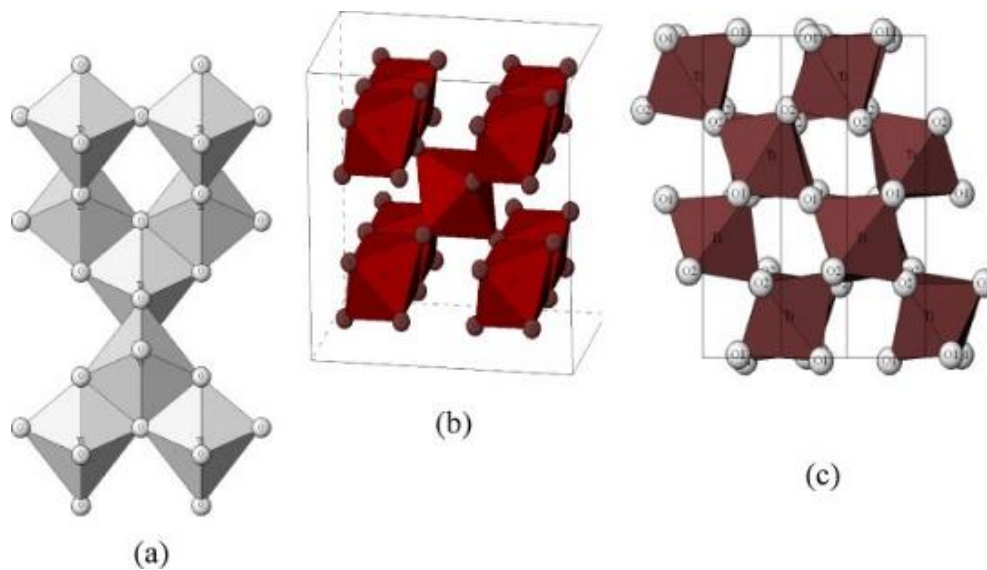


Figure 1-3 Structure cristalline du TiO_2 (a) anatase, (b) rutile, et (c) brookite [71].

Parmi les systèmes photocatalytiques immobilisés, les réseaux de nanotubes de TiO_2 unidimensionnels (1-D) présentent un grand intérêt en raison des caractéristiques interstitielles du TiO_2 telles que l'abondance, le faible coût, la non-toxicité et la grande stabilité. En plus de ces mérites, les réseaux de nanotubes de TiO_2 possèdent des propriétés remarquables telles que la diffusion et la collection de lumière à l'intérieur des tubes, une surface spécifique élevée pour les réactions d'oxydoréduction et la formation d'hétérojonctions, une morphologie 1-D qui offre une excellente voie de transport directionnel des porteurs de charge, et une meilleure réutilisation

possible par rapport aux nanoparticules de TiO_2 [72] [73]. Pasikhani et al. [74] ont utilisé des réseaux de nanotubes de TiO_2 pour l'élimination photocatalytique du 2,4-dichlorophénol par UV et lumière visible. Ye et al. [75] ont obtenu une efficacité élevée de la dégradation photocatalytique d'un β -bloquant (métoprolol) à partir d'une solution aqueuse en utilisant des réseaux de nanotubes de TiO_2 sous irradiation de lumière UV-LED. Malgré tous les avantages que présente le TiO_2 (nanotubes), sa large bande interdite non modifiée limite considérablement son application pratique, puisque la lumière UV ($\lambda \leq 387$ nm) est nécessaire pour l'activer et générer des paires d'électrons-trous, bien que l'UV ne représente que 5% du spectre solaire [76]. En conséquence, diverses stratégies de modification telles que le dopage [77], et la formation d'hétérojonction [78] ont été étudiées pour améliorer l'activité photocatalytique des nanotubes de TiO_2 sous irradiation visible.

1.3.2.3 Photocatalyseur BiVO_4

La faible efficacité des photocatalyseurs à large bande interdite sous irradiation solaire et par de la lumière visible a conduit au développement de certains photocatalyseurs à bande interdite moyenne et basse, tels que le vanadate de bismuth (BiVO_4). En tant que photocatalyseur activé par la lumière visible, le BiVO_4 suscite un grand intérêt pour assainir l'environnement et produire de l'hydrogène par fragmentation de l'eau. Cela s'explique par sa grande stabilité chimique et sa photostabilité, sa nature non toxique, son abondance et son faible coût [79]. De plus, sa bande interdite relativement basse d'environ 2,4 eV permet au BiVO_4 d'absorber le spectre visible qui représente $\sim 48\%$ de l'énergie lumineuse solaire [80]. Le BiVO_4 existe sous trois principaux polymorphes, notamment la scheelite monoclinique (ms, groupe spatial : C2/c), la scheelite tétragonale (ts, groupe spatial : I41/a) et le zircon tétragonal (tz, groupe spatial : I41/amd), comme le montre la figure 1.4.

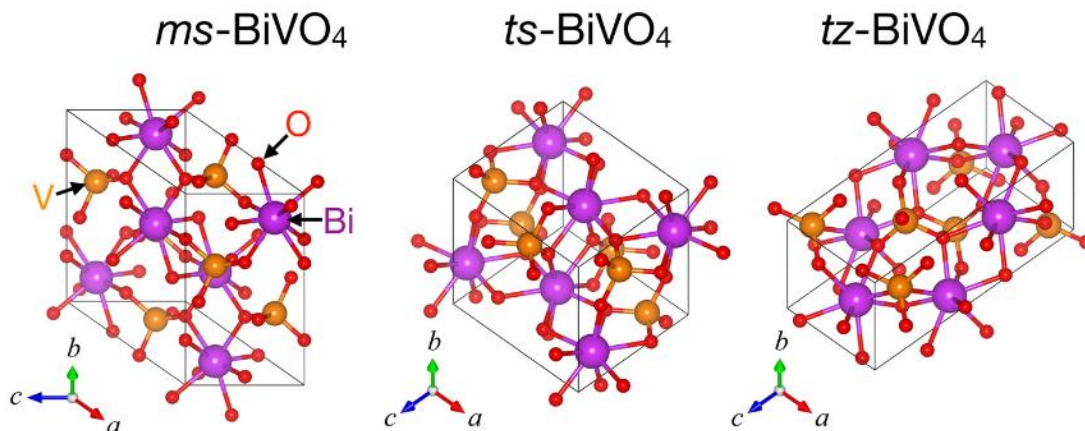


Figure 1-4 Structure cristalline de trois polymorphes de BiVO_4 , dont la scheelite monoclinique (ms), la scheelite tétragonale (ts) et le zircon tétragonal (tz) [81].

La phase monoclinique de la scheelite (ms) s'avère avoir une efficacité photocatalytique plus élevée sous irradiation de la lumière visible [81]. Ceci est dû au chevauchement distinct des orbitales O 2p et Bi 6s dans la bande de valence (BV) qui facilite la mobilité des porteurs de charge photo-induits et améliore ainsi l'activité photocatalytique [8].

Malgré ses mérites, l'efficacité photocatalytique du BiVO_4 pur est généralement faible en raison de la lenteur du transfert de charge et de la forte recombinaison électron-trou [81]. Plus important encore, en utilisant la méthode de l'électronégativité de Mulliken, Saison et al. [76] ont estimé les positions des bandes de valence et de conduction du BiVO_4 comme étant $E_{\text{BV}} = 2,79 \text{ V}$ et $E_{\text{BC}} = 0,29 \text{ V}$. L' E_{BC} du BiVO_4 est inférieure (i.e. plus positive) à l'énergie requise pour la formation des anions superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Eq. 1.3, $E = -0,33 \text{ V}$). Par conséquent, le BiVO_4 pur est incapable de former des ($\text{O}_2^{\bullet-}$) réactifs. Bien que du point de vue thermodynamique, le BiVO_4 puisse générer des radicaux hydroxyles (Eq. 1.4, $E = 2,38 \text{ V}$), Saison et al. [76] mentionnent que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) ne se forment pas en présence du BiVO_4 , en raison de sa courbure de bande (surpotentiel) à l'interface solide-électrolyte et de l'effet du pH sur la réaction d'oxydoréduction. Malgré la séparation photocatalytique de l'eau les E_{BV} et E_{BC} du BiVO_4 ne sont pas bien positionnés pour la formation de O_2 et H_2 , le BiVO_4 pur pourrait montrer une activité photocatalytique limitée pour la dégradation des contaminants puisque $\text{O}_2^{\bullet-}$ et OH^\bullet sont généralement nécessaires pour un processus de dégradation efficace.

1.3.2.4 Réseaux de nanotubes de TiO_2 dopés

Le dopage avec des impuretés tels que C, N, F et P est une stratégie efficace pour étendre l'absorption de lumière des nanotubes de TiO_2 de l'UV au domaine visible. Les dopants non métalliques tels que N et S entraînent généralement un déplacement vers le haut de la bande de valence (BV), tandis que les dopants métalliques conduisent généralement un déplacement vers le bas de la bande de conduction (BC) du TiO_2 [82]. Lai et al.[77] ont signalé une activité photocatalytique accrue des films de réseaux de nanotubes de TiO_2 après dopage à l'azote sous irradiation par différentes sources de lumière. Park et al. [83] ont fabriqué des réseaux de nanotubes de TiO_2 dopés au carbone ($\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$) pour augmenter l'activité photocatalytique sous lumière visible (>420 nm). Une efficacité d'élimination photocatalytique hautement améliorée des nanotubes de TiO_2 pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (MB) sous irradiation par de la lumière visible est également rapportée dans la littérature après co-dopage N et S (plus de 66% pour l'échantillon co-dopé, alors que le MB est éliminé à seulement 51% en utilisant du TiO_2 non dopé) [84]. Comme pour le dopage avec des éléments extrinsèques, l'auto-dopage ou la réduction du TiO_2 permettent d'introduire des espèces défectueuses comme le Ti^{3+} et les vacances d'oxygène dans la structure du TiO_2 et augmenter son activité photocatalytique sous irradiation par de la lumière visible.

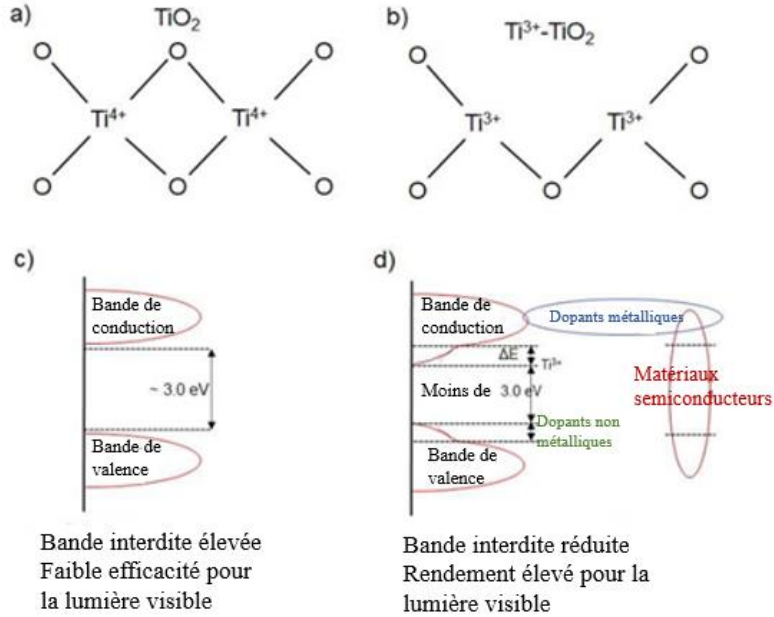


Figure 1-5 Structures schématiques de (a) TiO₂ pur, (b) TiO₂ auto-dopé et bande interdite du TiO₂; (c) pur et (d) auto-dopé (modifié) [85].

La figure 1-5 indique que similairement au dopage métallique, l'autodopage par le Ti³⁺ entraîne la formation d'états défectueux juste en dessous de la bande de conduction du TiO₂ en raison des lacunes en oxygène. Par conséquent, la bande interdite du TiO₂ est réduite, ce qui améliore l'absorption de la lumière visible [85]. Cette réduction de la bande interdite s'accompagne généralement d'un changement de couleur du TiO₂, qui passe du blanc ou du gris au bleu ou au noir [86]. L'augmentation de l'absorption de la lumière ainsi que l'amélioration de la conductivité électronique due aux défauts du Ti³⁺ dopé conduisent à l'amélioration de l'activité photocatalytique du TiO₂ tel que rapporté dans plusieurs études [87]. Par exemple, Li et al. [88] mentionnent une amélioration des sites actifs, de la formation du radical hydroxyle ([•]OH), et donc une amélioration de l'efficacité de l'élimination photocatalytique des antibiotiques chloramphénicol après ingénierie de la vacance d'oxygène des réseaux de nanotubes de TiO₂ par une méthode électrochimique. Qiu et al. [89] ont amélioré l'activité photocatalytique du TiO₂ pour la dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle et l'évolution de l'H₂ via la fragmentation photocatalytique de l'eau (le TiO₂ pur présente un taux de développement modéré de l'hydrogène de 200 μmol·h⁻¹, alors que le nanocomposite montre un taux de dégagement d'hydrogène manifestement accru de 400 μmol·h⁻¹, soit environ deux fois plus élevé que celui du TiO₂ pur). Une activité photocatalytique accrue du TiO₂ auto-dopé au Ti³⁺ par rapport au TiO₂ pur pour la dégradation du bleu de méthylène (BM) (la

constante de vitesse du TiO₂ auto-dopé est de 0,0439 min⁻¹ soit environ 18,3 fois supérieur à celle du TiO₂ pur) sous irradiation visible a également été obtenue [87].

1.3.2.5 Formation d'hétérojonction

La formation d'une hétérojonction entre semi-conducteurs est une stratégie bien établie pour améliorer l'efficacité photocatalytique. Une hétérojonction, est en général, est une combinaison de deux (ou plus) semi-conducteurs différents avec des structures de bande différentes. Sur la base de la position relative des bords de bande des semi-conducteurs, trois types d'hétérojonction sont définis à savoir le type I (gap chevauchant), le type II (tuyau avec un gap décalé) et le type III (gap brisé) (voir figure 1.6). Dans l'hétérojonction de type I montré sur la figure 1.6a, la BV et la BC du photocatalyseur B sont respectivement plus élevée et plus basses que celles du photocatalyseur A. Par conséquent, lors de l'irradiation lumineuse, les électrons et les trous photogénérés migrent respectivement vers la BC et la BV du semi-conducteur B, ce qui entrave la séparation des porteurs de charge. De plus, dans cette hétérostructure, les réactions d'oxydoréduction ont lieu sur le semi-conducteur B dont le potentiel d'oxydoréduction est le plus faible, ce qui réduit le potentiel d'oxydoréduction de l'hétérojonction.

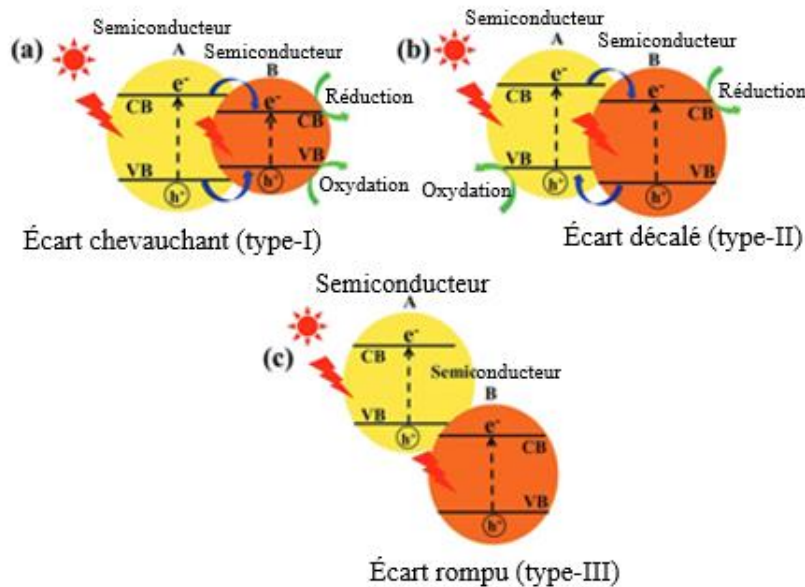


Figure 1-6 Illustration schématique des trois différents types de photocatalyseurs à hétérojonction : (a) hétérojonction de type I, (b) de type II, et (c) de type III [90].

Pour le système à hétérojonction de type II montré sur la Figure 1.6b, la BC et la BV du semi-conducteur B sont inférieures aux bandes correspondantes du semi-conducteur A. Bien que la direction du transfert de charge soit thermodynamiquement favorable dans la configuration de type II, comme pour l'hétérojonction de type I, l'amélioration de la séparation de charge a lieu au prix de la réduction des potentiels d'oxydoréduction. Ceci est dû au fait que les réactions de réduction et d'oxydation se produisent respectivement sur le photocatalyseur B avec un potentiel de réduction plus faible et sur le photocatalyseur A avec un potentiel d'oxydation plus faible. Comme le montre la figure 1.6c, l'hétérojonction de type III est similaire à l'hétérojonction de type II, sauf que le décalage entre deux photocatalyseurs devient extrême et que les bandes interdites ne se chevauchent pas [90]. En raison de la position inadéquate du bord de bande, la formation de l'hétérojonction de type III n'est pas bénéfique pour la séparation des électrons et des trous. Avec une ingénierie appropriée du bord de bande, une hétérojonction de type Z peut également se former, ce qui peut favoriser la séparation des charges sans sacrifier le potentiel redox (plus de détails sont disponibles dans [91]). Globalement, une hétérostructure bien conçue avec un bord de bande énergétique thermodynamiquement favorable peut améliorer l'activité photocatalytique en générant un champ électrique interne (CEI) à l'hétéro-interface [92][93]. Les CEI internes se forment en raison de la distribution asymétrique des charges entre les différents constituants de l'hétérostructure, ce qui crée une région de charge d'espace à l'interface. Lorsque les porteurs de charge photogénérés pénètrent dans la région de charge d'espace, ils subissent une migration directionnelle sous l'effet de la force électrique [94]. Plus précisément, en présence de CEI, les électrons sont attirés vers la couche appauvrie en électrons, tandis que les trous se déplacent vers la couche où les électrons s'accumulent dans la direction opposée, ce qui accélère la séparation des charges à l'interface. Cependant, en raison de la complexité des phénomènes et de la contribution de plusieurs facteurs tels que les rapports de décalage de bande, le décalage du réseau, les défauts, etc. à l'interface, la génération d'un CEI efficace représente un défi [92], [94], [95]. Un alignement de bandes bien adapté conduit à la formation d'une jonction en forme de falaise bénéfique pour le transfert de charge, tandis qu'une jonction en forme de pointe résultant d'un alignement de bandes mal adapté se traduit par une barrière de transfert de charge à l'interface [96]. Par exemple, malgré la formation d'une jonction Schottky et d'un CEI résultant des différentes fonctions de travail du Cu_2O et du Pd, Wang et al [97] ont obtenu une migration défavorable des trous de la facette (111) du Cu_2O vers le métal Pd. De même, certaines études font état d'une activité photocatalytique plus

faible pour l'hétérojonction $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ que pour les homologues à composant unique, principalement en raison de l'écart défavorable entre BiVO_4 et TiO_2 et de la formation d'un alignement de bandes de type I [98], [99], [100]. Pour surmonter cette limitation dans les hétérostructures $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$, deux stratégies incluant l'ingénierie des facettes cristallines [93], [99] et le dopage [98], [101], [100] sont présentées dans la littérature pour transformer les hétérojonctions défavorables de type I en hétérojonctions bénéfiques de type II. En se basant sur la stratégie d'ingénierie des facettes cristallines et en considérant que le travail de sortie des semi-conducteurs diffère selon les facettes, Lee et al. [99] ont déposé du BiVO_4 sur du TiO_2 à facette dominante (110) pour faciliter la séparation des charges entre le BiVO_4 et les nanoflux de TiO_2 dans l'alignement des bandes de type II. Li et al. [87] ont conclu que l'hétérojonction $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ (110) produit un alignement de bandes de type II, ce qui conduit à une meilleure activité photocatalytique que l'hétérojonction $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ (010) de type I. Une amélioration notable de l'activité photocatalytique de TiO_2 (110)/ BiVO_4 (202) par rapport à un $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ orienté de manière aléatoire a également été notée [93]. En se basant sur une stratégie de dopage, Zhu et al [98] ont fabriqué une hétérojonction $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_{2-x}$ de type II avec un autodopage Ti^{3+} et la formation d'états d'énergie induits par des défauts dans la bande interdite du TiO_2 . De même, Singh et al [102] ont déplacé la bande de valence du TiO_2 par traitement à l'hydrogène pour transformer l'hétérostructure de type I en hétérostructure de type II. L'utilisation de Ta [101], [103], [82, 83] et de W [100] comme dopants pour décaler la bande de conduction du TiO_2 et transformer le type I en type II, les hétérostructures $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ ont également été démontrées dans la littérature. Ye et al [104] ont dopé BiVO_4 avec du molybdène et C_3N_4 avec du bore pour transformer la jonction d'une forme de pointe en une forme de falaise. Ils ont également mentionné une amélioration remarquable de l'efficacité de la séparation des charges dans l'hétérostructure modifiée. Comme approche alternative, Kim et al [94] ont inversé la direction du CEI des hétérostructures TiO_2/WO_3 en utilisant un mécanisme "S-schéma" bien connu. Dans cette stratégie, le travail de sortie et la bande interdite du TiO_2 sont considérablement réduites par dopage au carbone afin de modifier le mécanisme de transfert de charge de l'hétérojonction de type II à l'hétérojonction en S et former un CEI inversé. Bien que ces stratégies soient efficaces pour atténuer la position énergétiquement inefficace du bord de bande et la direction du CEI dans les hétérostructures, l'amélioration de l'efficacité de la séparation des charges se fait inévitablement au prix d'un abaissement du potentiel d'oxydoréduction par rétrécissement de la bande interdite [105]. Ceci est particulièrement

indésirable pour les processus de photocatalyse tels que la purification photocatalytique de l'eau, la réaction de réduction du CO₂ (CO₂RR) et la fragmentation globale de l'eau, alors que des potentiels redox élevés sont nécessaires pour répondre aux exigences thermodynamiques. Par exemple, une dégradation incomplète des produits pharmaceutiques par de faibles potentiels d'oxydoréduction peut entraîner la production de sous-produits toxiques [106]. Par conséquent, il est très important d'employer une stratégie alternative pour fabriquer une hétérojonction efficace sans sacrifier le potentiel d'oxydoréduction.

1.4 Impact des paramètres opératoires sur l'efficacité de la dégradation

1.4.1 Effet du pH de la solution

Le pH de la solution est un facteur déterminant dans le processus photocatalytique car il modifie les propriétés de charge de surface du photocatalyseur, l'état de charge électrique des contaminants organiques et le potentiel redox. En fonction du pH de la solution, la surface du photocatalyseur peut être chargée positivement ou négativement. Ceci est dû au comportement amphotère de la plupart des surfaces d'hydroxydes métalliques [107].



où K_a est la constante de dissociation de l'acide. Par conséquent, le pH de la charge au point zéro (pH_{zpc}) d'un photocatalyseur d'oxyde métallique est déterminé comme suit :

$$pH_{zpc} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) \quad \text{Équation 1-12}$$

Ainsi, le pH_{zpc} , à la surface d'un photocatalyseur est neutre, tandis que cette dernière se charge respectivement positivement et négativement à des valeurs de pH inférieures et supérieures au pH_{zpc} . Les propriétés de charge électrique des composés amphotères sont un autre facteur important dans le processus de photocatalyse qui est également affecté par le pH de la solution. Comme pour la surface des hydroxydes métalliques, un composé amphotère peut être neutre, chargé négativement ou positivement selon la valeur du pH. Par conséquent, le pH de la solution peut affecter profondément l'adsorption des réactifs et des contaminants sur le photocatalyseur, et donc les performances de dégradation photocatalytique. De plus, la génération de radicaux hydroxyles forts par oxydation des ions OH⁻ est favorable à des valeurs de pH plus élevées [108]. Cependant,

l'adsorption compétitive des ions hydroxyle et des contaminants doit être prise en compte dans les solutions hautement basiques ($\text{pH} > 11$).

1.4.2 Effet de la teneur en photocatalyseur

L'efficacité d'élimination et la vitesse de dégradation photocatalytique sont affectées par la teneur en photocatalyseur. Dans le cas des nanoparticules et des systèmes de photocatalyse en suspension, l'efficacité de la dégradation des contaminants dans l'eau augmente généralement avec la quantité de photocatalyseur jusqu'à une valeur optimale. Ceci est dû à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites actifs qui peuvent absorber les photons et générer plus d'ERO sous irradiation lumineuse [108]. Avec un faible dosage de photocatalyseur, une partie de la lumière incidente reste inutilisée ou absorbée par les contaminants. Puisque le taux d'élimination par photocatalyse est beaucoup plus élevé que le taux de photolyse, l'efficacité d'élimination augmente généralement avec le dosage des photocatalyseurs jusqu'à une valeur optimale [109]. À la concentration optimale du photocatalyseur, une efficacité d'élimination élevée du processus de photocatalyse peut être expliquée en termes d'utilisation complète des photons incidents envoyés à la surface du photocatalyseur et des sites actifs disponibles. Cependant, l'augmentation du dosage du photocatalyseur au-delà de la valeur optimale peut réduire l'efficacité de l'élimination en raison de la diffusion défavorable de la lumière, de l'augmentation de la turbidité de la solution et de la réduction de la pénétration de la lumière dans la solution [110]. La valeur optimale du dosage des photocatalyseurs dans le processus de photocatalyse dépend de divers facteurs tels que le type de photocatalyseurs et de contaminants, le type et l'intensité de la source de lumière, le volume de la solution, la conception du photoréacteur, etc. Par exemple, Elmolla et Chaudhuri [111] ont rapporté que 0,5 g/L de ZnO commercial était le dosage optimal pour l'élimination de trois types d'antibiotiques dans l'eau, alors que la valeur optimale pour l'élimination de la TC est de 1 g/L de ZnO dans la recherche de Palominos et al [112]. Comme pour les systèmes de traitement photocatalytique de l'eau en suspension, l'efficacité de l'élimination dans les systèmes immobilisés et en couches minces est également affectée par la quantité de photocatalyseur (épaisseur du film). En effet, en augmentant l'épaisseur du film, les sites actifs disponibles sont plus nombreux, ce qui est bénéfique pour la photocatalyse. Cependant, la pénétration de la lumière et le transfert de masse deviennent un facteur limitant dans un film immobilisé très épais, ce qui réduit l'efficacité photocatalytique. Puisque dans les systèmes immobilisés, la turbidité et l'effet d'écran ne sont pas des facteurs limitants, on s'attend à ce que l'activité photocatalytique augmente avec l'épaisseur du

film jusqu'à atteindre la saturation. Liu et al. [113] ont confirmé cette interprétation par une analyse cinétique théorique dans le cas de réseaux de nanotubes de TiO₂. L'accroissement de l'efficacité d'élimination photocatalytique et l'atteinte d'un point de saturation sont également mentionnés dans la littérature [114], [115]. Liu et al. [114] ont étudié l'effet de la longueur des nanotubes de TiO₂ sur la dégradation photocatalytique du phénol et ont conclu que la saturation de l'efficacité d'élimination est due à celle du piégeage de la lumière et à la distance de diffusion limitée des molécules de phénol dans les longs réseaux de nanotubes. Notamment, dans les photocatalyseurs à hétérostructure, l'épaisseur de chaque photocatalyseur est également très importante. En effet, le mécanisme de transfert de charge, la durée de vie des porteurs de charge et la flexion de bande à l'interface sont affectés par l'épaisseur de chaque couche [106].

1.4.3 Effet de la source lumineuse et de l'intensité lumineuse

Tel que précédemment, le processus de photocatalyse est basé sur la génération d'électrons et de trous par un semi-conducteur sous irradiation lumineuse d'une énergie égale ou supérieure à sa bande interdite. Par conséquent, du point de vue thermodynamique, la lumière incidente doit avoir une longueur d'onde appropriée pour exciter l'électron de la BV vers la BC et laisser les trous positifs dans la bande de valence. En outre, l'intensité lumineuse est un paramètre crucial dans le processus de photocatalyse du point de vue cinétique. Par conséquent, le taux de dégradation photocatalytique est largement affecté par l'intensité du rayonnement lumineux. Par exemple, Chaudhary et al. [116] ont rapporté une amélioration de la dégradation photocatalytique de l'acide cuivre-2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) de 19% à > 99.9% après 5 heures de traitement en remplaçant une lampe UV de 150W par une lampe de 400W. La vitesse de réaction du processus de photocatalyse a été largement décrite par le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood [117]:

$$r = \frac{k_{obs}K_L C}{1 + K_L C} \quad \text{Équation 1-13}$$

où r est la vitesse de dégradation photocatalytique, k_{obs} la constante de vitesse de dégradation apparente et K_L la constante d'adsorption de Langmuir, et C la concentration du contaminant. Il est largement admis que [118]:

$$k_{obs} \propto I^\beta \quad \text{Équation 1-14}$$

où I est l'intensité lumineuse incidente et β est respectivement égal à 1, 1/2, et 0 pour des intensités lumineuses faibles, modérées, et élevées. Aux faibles intensités lumineuses, la séparation et la

recombinaison des porteurs de charge entrent en compétition, ce qui entraîne la formation d'un nombre moins important de radicaux libres et une réduction du taux de dégradation photocatalytique. Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des polluants augmente linéairement avec une augmentation de l'intensité lumineuse ($\beta=1$). Dans des conditions d'intensité lumineuse modérée, le taux de dégradation dépend de la racine carrée de l'intensité de l'irradiation lumineuse ($\beta=1/2$). Pour des valeurs d'intensité lumineuse élevées, le taux de dégradation photocatalytique atteint une valeur constante (maximum) et devient une dépendance d'ordre zéro ($\beta=0$) [119].

1.4.4 Effet de la concentration initiale des polluants

La concentration de contaminants dans la solution est un paramètre important dans le processus de photocatalyse. En général, le taux de dégradation augmente avec la concentration du polluant car il y a suffisamment de sites actifs pour que les contaminants soient adsorbés à la surface ou que les ions génèrent des ERO. Cependant, à des concentrations élevées de polluants, le taux de dégradation diminue en raison de la quantité insuffisante de sites actifs et de radicaux réactifs [120]. Ceci est dû à l'adsorption compétitive des ions hydroxyle (OH^-) et des molécules de contaminants à des concentrations élevées qui réduisent le taux de formation de OH^\bullet . De plus, à des concentrations de contaminants, les photons sont absorbés par les polluants (libres ou adsorbés sur la surface du photocatalyseur) avant qu'ils puissent atteindre la surface du photocatalyseur [107]. D'après l'équation 1.13, la cinétique du processus de photocatalyse suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. En conséquence, la vitesse de réaction (r) varie proportionnellement à la couverture de surface. Ainsi, pour de faibles concentrations de polluants et des solutions diluées ($K_L C \ll 1$), la réaction suit le premier ordre apparent, tandis que pour une solution concentrée et une contraction élevée ($K_L C \gg 1$), la vitesse de dégradation photocatalytique est maximale et d'ordre zéro [121].

1.4.5 Effet de la température de la solution

Généralement, le processus de dégradation photocatalytique est réalisé à température ambiante. Ceci est dû à la capacité thermique spécifique élevée de l'eau (4,18 J/g °C) qui nécessite une consommation d'énergie intense pour augmenter la température de l'eau. Cependant, la température de certains effluents industriels est généralement élevée, ce qui peut affecter l'efficacité du processus photocatalytique. En outre, la lumière incidente peut également augmenter la température de la solution, ce qui augmente la vitesse de dégradation dans une certaine mesure. En

effet, en accroissant la température de la solution, la constante de vitesse augmente selon l'équation d'Arrhenius. Toutefois, des températures très élevées peuvent nuire à l'efficacité photocatalytique en augmentant le taux de désorption des polluants de la surface des photocatalyseurs. Ceci explique que les systèmes de refroidissement dans les photoréacteurs solaires de traitement de l'eau utilisent des concentrateurs de lumière [121].

1.5 Impact des paramètres de Nanofabrication sur l'efficacité de la dégradation : Cas de la PLD

Bien que les techniques de nanofabrication chimique soient bien établies et capables d'être menées à grande échelle, les méthodes physiques permettent d'obtenir des matériaux de haute qualité avec des besoins en solvants et en produits chimiques moindres et un meilleur contrôle des propriétés produites [122]. Durant ce travail de recherche, la PLD a été utilisée pour fabriquer des couches minces de TiO_2 , W-VO_2 et BiVO_4 ainsi que la fabrication d'hétérojonctions. La PLD est connue comme une technique polyvalente pour le dépôt de différents matériaux tels que les oxydes, les nitrures, les carbures, les métaux, les semi-conducteurs et même les polymères [123]. Dans la PLD, un faisceau laser à haute énergie est focalisé sur une cible solide à travers une lentille. Ces impulsions laser focalisées sont absorbées à la surface de la cible, ce qui provoque l'ablation ou la vaporisation d'une petite quantité de la cible et crée un plasma gazeux appelé plume. La densité d'énergie absorbée est généralement suffisante pour rompre les liaisons chimiques des molécules dans un petit volume de la cible et génère un gaz à haute pression dans la couche de surface. En raison du gradient de pression, le plasma généré se développe et se déplace dans la direction normale à la surface de la cible [123]. Lorsque la plume atteint le substrat placé devant la cible à une certaine distance, une partie du matériau évaporé se condense et forme une couche mince sur le substrat. Comme le montre la figure 1.7, dans la PLD, la source d'énergie est située à l'extérieur de la chambre et l'utilisation de l'ultravide (UHV) ainsi que de gaz ambiants ou réactifs est possible. La nature de la PLD permet la fabrication de films complexes et multicouches avec des interfaces de haute qualité et un contrôle précis de l'épaisseur de chaque couche. De plus, en variant les conditions de dépôt telles que la fluence du laser, la pression du gaz et la température du substrat, les propriétés stœchiométriques, de densité et structurelles peuvent être ajustées [124].

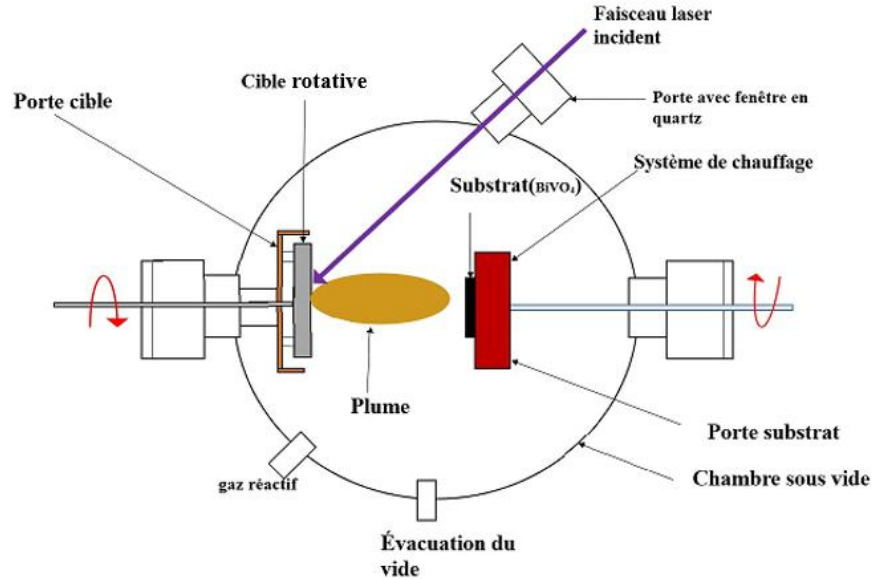


Figure 1-7 Schéma du système de dépôt par ablation laser pulsé (PLD).

Malgré sa simplicité de mise en œuvre, la technique de PLD est très compliquée, principalement en raison du chevauchement et de l'interaction des paramètres de dépôt. Par exemple, pour les matériaux multi-élémentaires, la température du substrat affecte simultanément la cristallinité et la stœchiométrie du film déposé en raison de la différence de pression de vapeur et de vitesse de diffusion des éléments. Dans cette section, les facteurs affectant le dépôt de film sont brièvement expliqués. De plus amples détails concernant la PLD et les principes fondamentaux correspondants peuvent être trouvés dans [125] [126].

Longueur d'onde du laser : la longueur d'onde du laser a des effets importants profonds sur l'absorption d'énergie par la cible et la plume et donc sur le processus de dépôt. L'absorption du laser par la cible est plus élevée à courte longueur d'onde et le taux d'ablation plus élevé. Les lasers à excimères dont la longueur d'onde est comprise entre 200 et 400 nm sont les lasers les plus utilisés en PLD [127].

Fluence laser : la fluence laser est définie comme la quantité d'énergie fournie par unité de surface (J/cm^2). Il est prouvé que la fluence laser a des effets critiques sur la composition du matériau déposé, la cristallinité et l'épaisseur des films [128]. Selon le type de cible (matériau), une fluence minimale (seuil) est nécessaire pour initier l'ablation. Pour les matériaux multiélémentaires, en

appliquant une fluence légèrement supérieure au seuil, une ablation préférentielle des éléments peut se produire, ce qui conduit à une ablation non stœchiométrique de la cible [129].

Température du substrat : La température du substrat est également un paramètre important pour la synthèse du film. L'augmentation de la température de dépôt accroît la mobilité des adatoms, la diffusion préférentielle et la vaporisation des éléments dans le film [127]. En conséquence, la morphologie et la cristallinité du film sont également affectées par la température du substrat.

Composition du gaz et pression de déposition : le type et la pression du gaz à l'intérieur de la chambre de dépôt peuvent affecter de manière significative les propriétés du film. En général, la cristallinité des films diminue en augmentant la pression de dépôt à cause de la diminution de l'énergie cinétique des espèces de la plume subissant de multiples collisions avec les molécules de gaz ambiante. Dans le cas de gaz réactifs tels que O_2 , NH_3 et CH_4 , des éléments s'incorporent dans la structure du film permettant ainsi la formation d'oxydes, de nitrures ou de carbures [127].

1.6 Conclusion

Le travail accompli dans la première partie de cette thèse nous a permis de montrer l'effet des contaminants émergents (la tétracycline) sur l'environnement ainsi que leur méthode de traitement par photocatalyse. Cette dernière est considérée comme le système de traitement du 21^e siècle malgré ses limitations et l'impact des paramètres opératoires sur l'efficacité de la dégradation (pH, concentration de la solution, intensité de la lumière etc.).

Dans ce chapitre, nous avons aussi revisité les propriétés physiques des différents matériaux susceptibles d'être utilisés pour ces traitements ainsi que leurs méthodes de synthèses notamment l'anodisation électrochimique pour les nanotubes de TiO_2 et la PLD pour le TiO_2 , le $W-VO_2$ et le $BiVO_4$. La polyvalence et les nombreux avantages de la PLD rendent cette technique très prometteuse pour la synthèse de ces différentes hétérojonctions.

Nous avons mené une étude systématique de l'effet de différents paramètres de dépôt (température du substrat, pression du gaz et nombre d'impulsions laser) sur les propriétés des différents matériaux (TiO_2 , $W-VO_2$ et $BiVO_4$). Les résultats obtenus montrent que la PLD peut être considérée comme une des méthodes clé pour la réalisation de toute forme d'hétérojonction par simple contrôle des paramètres de dépôt.

Chapitre 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2.1 Matériaux

Dans ce travail de recherche, la synthèse des nanotubes de TiO_2 a été réalisée en utilisant une feuille de Ti (0,89 mm d'épaisseur, 99,7 %) fournie par Alfa Aesar, des solutions d'éthylène glycol (EG) et de l'alcool isopropylique (IPA), provenant de chez Fisher Scientific, du fluorure d'ammonium (NH_4F) de Acros Organic, du sulfate de sodium et du chlorhydrate de tétracycline, obtenus des Sigma-Aldrich).

Tous ces produits étaient de qualité analytique et ont été utilisés tels quels. Pour l'ajustement du pH de la solution contaminée à la tétracycline, des solutions de HCl (Sigma-Aldrich) et de NaOH (Fisher Scientific) de concentration 0,5 M ont été utilisées. Les cibles de BiVO_4 (pureté de 99,9 %), de Ti (pureté de 99,995 %) et de $\text{V}_{0,985}\text{W}_{0,015}$ (99,9 %) utilisées pour la fabrication des couches minces par ablation laser proviennent de Kurt J. Lesker, USA. Pour la synthèse des nanotubes et la préparation des solutions de TC pour les expériences de traitement de l'eau, nous avons utilisé de l'eau ultrapure Millipore Milli-Q ($18 \mu\text{Scm}^{-1}$).

2.2 Synthèse des nanotubes de TiO_2

Les réseaux de nanotubes de TiO_2 ont été fabriqués par anodisation électrochimique de feuilles de Ti dans un électrolyte organique contenant 0,5 % en poids de NH_4F , 97 % en volume d'EG et 3 % en volume d'eau désionisée (DI). Les feuilles de Ti ont été nettoyées dans de l'acétone, de l'IPA et de l'eau DI pendant 10 minutes chacune dans un bain à ultrasons, puis séchées à l'azote. La composition de l'électrolyte, le temps de croissance et la tension appliquée ont été ajustés pour obtenir des nanotubes bien alignés. Une configuration à deux électrodes a été employée pour la croissance des nanotubes de TiO_2 en utilisant respectivement une feuille de Ti et une feuille de Pt comme anode et cathode espacées de 2 cm. Une tension constante de 60 V a été appliquée pendant les 30 minutes d'anodisation, tandis que la solution électrolytique était lentement agitée à température ambiante. Ensuite, les échantillons ont été lavés aux ultrasons dans de l'IPA et de l'eau DI pendant 2 minutes chacun, puis séchés à l'azote. Pour la préparation des nanotubes de TiO_2 réguliers ou blancs (W- TiO_2), les échantillons anodisés et séchés ont été recuits à 450 °C pendant 45 minutes dans les conditions ambiantes. Pour la fabrication de nanotubes de TiO_2 noir (B- TiO_2), les échantillons anodisés ont été recuits à 450 °C dans un environnement d'oxygène (200 mTorr O_2) pendant 45 minutes à l'intérieur de la chambre PLD.

2.3 Synthèse des matériaux actifs (photocatalyseurs) à hétérojonction

2.3.1 Hétérojonction nanotubes de $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$

Pour le dépôt de BiVO_4 sur des nanotubes de B- TiO_2 , un laser à excimères KrF avec un taux de répétition de 1 Hz a été utilisé pour ablater une cible de BiVO_4 . La distance entre la cible et le substrat et la température du substrat ont été respectivement fixées à 6,5 cm et 450 °C. Pour toutes les hétérojonctions, de l'oxygène ultra-pur (99,99 %) a été utilisé pendant le dépôt de BiVO_4 à la même pression que celle du recuit de B- TiO_2 (200 mTorr). La densité d'énergie du laser à la surface de la cible de BiVO_4 était de 3 J/cm². L'épaisseur du dépôt de BiVO_4 a été contrôlée en modifiant le nombre d'impulsions entre 75 et 300, et les photocatalyseurs fabriqués ont été étiquetés comme B- TiO_2 (75), B- TiO_2 (150), B- TiO_2 (225), et B- TiO_2 (300). La figure 2.1 illustre la procédure de fabrication des hétérojonctions.

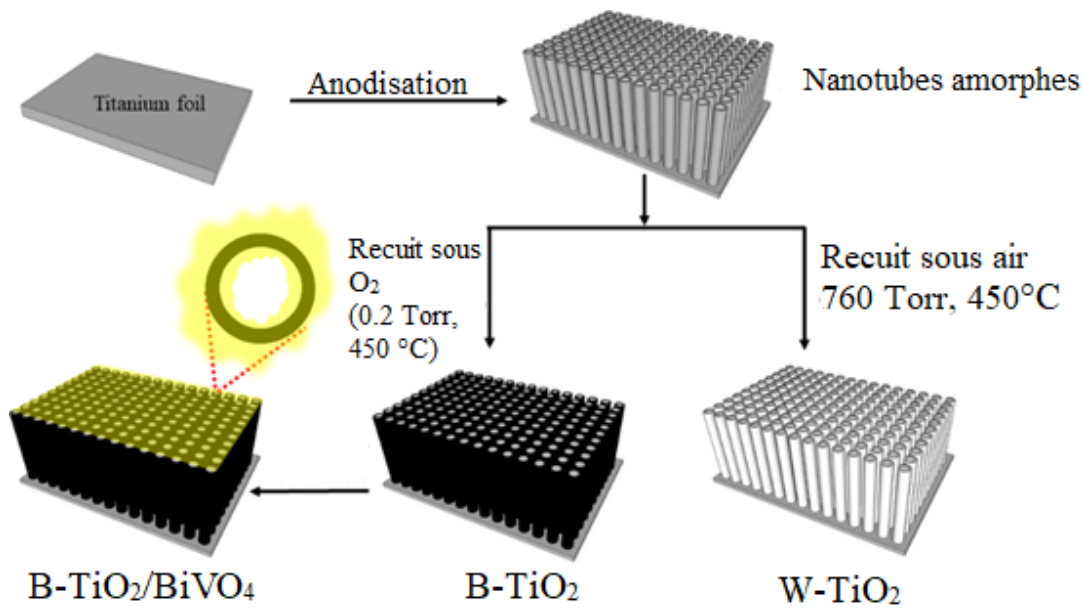


Figure 2-1 Représentation schématique des structures W- TiO_2 , B- TiO_2 et B- $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$.

2.3.2 Hétérojonction $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$

Les structures de TiO_2 , BiVO_4 et $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ ont été déposés sur FTO (oxyde d'étain dopé au fluor) par PLD. Les cibles de Ti, $\text{V}_{0.985}\text{W}_{0.015}$ et BiVO_4 ont été ablatées par un laser à excimères KrF (taux de répétition de 10 Hz) pour déposer respectivement TiO_2 , W- VO_2 et BiVO_4 . Les surfaces de la cible et du substrat étaient orientées parallèlement à une distance de 5 cm l'une de

l'autre. La densité d'énergie des impulsions laser incidentes était de 4 J/cm^2 sur la surface des cibles. Pendant le dépôt, la cible et le substrat effectuaient un mouvement de rotation pour assurer l'uniformité des films. Les conditions de la PLD ont été optimisées pour obtenir le photocourant le plus élevé pour le BiVO_4 et le TiO_2 autonomes, tandis que les conditions de dépôt de W-VO_2 ont été optimisées pour obtenir un contraste électrique élevé entre les phases monoclinique et rutile. De l'oxygène de haute pureté a été utilisé pour maintenir la pression de la chambre à 25, 15 et 75 mTorr pendant le dépôt de BiVO_4 , W-VO_2 et TiO_2 , tandis que la température du substrat a été maintenue respectivement à 450, 500 et 400 °C. L'épaisseur des échantillons a été contrôlée par le nombre d'impulsions laser. Avant le dépôt, les substrats de FTO ont été nettoyés successivement avec de l'acétone et de l'isopropanol pendant 20 minutes, puis séchés avec de l'azote.

2.4 Caractérisation des matériaux actifs de base

Les matériaux utilisés pour la fabrication des photocatalyseurs ont été caractérisés par diverses techniques de caractérisation structurale, morphologique, optique et électrique.

2.4.1 Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique de caractérisation non destructive largement utilisée pour l'identification des phases des matériaux cristallins et fournit des informations sur la taille des cristallites, les paramètres cellulaires et l'orientation des cristallites. Son principe général consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau monochromatique de rayons X et à détecter l'intensité et l'analyse angulaire des rayons X diffusés à partir d'un plan donné (figure 2.2a). La détection et la mesure de l'intensité des rayons X diffusés en fonction de l'orientation dans l'espace donnent une figure de diffraction, appelée diffractogramme, qui comprend des pics directement liés à la distance interatomique. Ce diffractogramme se présente sous la forme d'un diagramme représentant l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle de détection (2θ). Pour un ensemble de plans de réseau, la distance inter-plan, (d), peut être déterminée par la loi de Bragg :

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

Équation 2-1

où d est la distance entre deux plans cristallographiques, θ est la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur (angle de Bragg), n est l'ordre de réflexion, λ est la longueur d'onde des rayons X qui est égale à $1,5418 \text{ \AA}$ dans notre cas.

À partir des pics de diffraction des rayons X, la taille des cristallites des films minces peut également être déterminée à l'aide de la formule de Scherrer :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta \cos(\theta)} \quad \text{Équation 2-2}$$

où D est la taille moyenne des cristallites en Å, Δ est la largeur maximale à mi-hauteur (FWHM) en radian, et θ est l'angle de Bragg pour le pic considéré.

Durant ce travail de recherche, les diagrammes XRD des échantillons ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert, équipé d'une source Cu K α filtrée au Ni fonctionnant à 45 kV et 40 mA (Figure 2.2b), et les paramètres structuraux ont été calculés à l'aide des données XRD expérimentales.

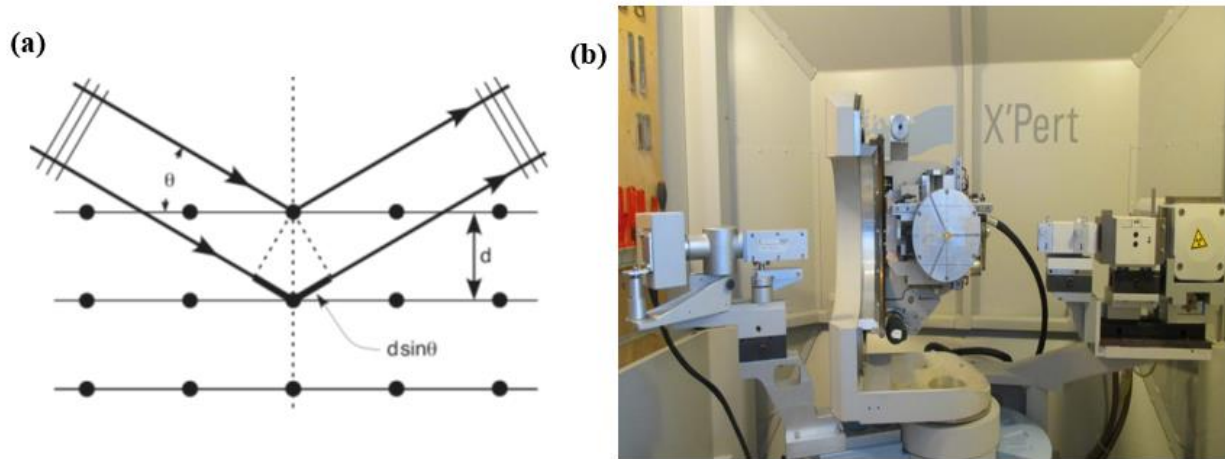


Figure 2-2 (a) condition de Bragg pour la diffraction des rayons X, (b) photographie illustrant le diffractomètre utilisé (PANalytical's X'Pert PRO).

2.4.2 Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) est une technique spectroscopique non destructive, sensible à la surface, qui permet d'analyser la composition chimique et l'état d'oxydation des matériaux. Son principe consiste à irradier la surface d'un matériau avec une source de rayons X de haute énergie émis par un filament métallique tel que l'aluminium ou le magnésium. Lors de l'irradiation de la surface par les rayons X, des photoélectrons d'une orbitale donnée sont éjectés de la couche atomique la plus élevée du matériau et sont ensuite collectés par un détecteur. En mesurant l'énergie cinétique des électrons émis et collectés, la composition de la surface peut être analysée. La mesure XPS est notamment très sensible aux contaminants de surface tels que le

carbone et l'oxygène adsorbés. Le bombardement de la surface du matériau par un faisceau Ar^+ avant l'analyse est une approche courante pour éliminer les effets de la contamination de surface. Pour les hétérojonctions $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$, l'analyse XPS a été réalisée avec un spectromètre VG ESCALAB 220i XL, tandis qu'une microsonde XPS/HAXPES à balayage PHI Quantes, équipée d'une source de rayonnement $\text{Al K}\alpha$ monochromatique (1486,6 eV) a été utilisée pour les hétérojonctions $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$.

2.4.3 Spectroscopie photoélectronique dans l'ultraviolet (UPS)

L'UPS est une spectroscopie photoélectronique qui utilise des photons dans la région ultraviolette du spectre électromagnétique, en utilisant une lampe à décharge, généralement remplie d'hélium. Les photons émis par l'hélium ont une énergie de 21,2 eV (He I) et détectent les électrons directement éjectés de la surface des matériaux. En raison de l'utilisation de photons de trop faible énergie (par rapport à l'XPS), cette technique ne permet pas d'accéder à la plupart des photoémissions provenant du noyau, de sorte que l'acquisition spectrale est limitée à la région de la bande de valence. Cependant, deux types de mesures peuvent être réalisés en utilisant l'UPS : bande de valence et le travail de sortie électronique. Un appareil VG ESCALAB 250Xi avec une source He I 21,22 eV a été utilisé pour l'analyse UPS. Les échantillons ont été montés avec un clip fixé à la surface du film pour assurer une bonne mise à la terre de l'échantillon. Tous les échantillons ont été nettoyés pendant 180 secondes avec des ions Ar^+ à 2 keV avant l'analyse UPS afin de garantir une surface exempte d'espèces de carbone adventice.

2.4.4 Microscopie Électronique à Balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage (SEM) a été utilisée pour analyser la morphologie et l'épaisseur des photocatalyseurs synthétisés. Un SEM se compose d'une source d'électrons, d'une colonne avec des lentilles électromagnétiques qui servent à focaliser le faisceau d'électrons émis par le canon et d'un détecteur. Les électrons sont générés par le canon à électrons situé au sommet de la colonne et frappent la surface de l'échantillon après avoir traversé les lentilles et accélérés dans la colonne. En fonction de la densité de l'échantillon et de la tension d'accélération, l'interaction du faisceau focalisé (électrons) avec l'échantillon génère des électrons secondaires (SEM), des électrons rétrodiffusés et des rayons X (EDX) caractéristiques. Ces signaux, qui sont fonction de la morphologie de la surface, sont recueillis par un détecteur pour produire des images. Dans cette recherche, la morphologie des échantillons tels que préparés a été étudiée par un SEM

(JEOL JSM 7401F). En outre, pour la caractérisation chimique et l'analyse élémentaire des échantillons, la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée. Dans cette technique et de manière similaire à l'analyse SEM, la surface de l'échantillon interagit et s'excite avec un faisceau d'électrons. Une partie de l'énergie absorbée se dissipe à la surface sous la forme d'un rayon X dont le spectre est caractéristique de son atome d'origine. La détection de ce rayon X émis permet d'effectuer une analyse qualitative et quantitative de la composition de la surface de l'échantillon. Pour l'analyse EDS, un microscope électronique à balayage Tescan Vega3 LMH a été utilisé pour analyser la composition chimique des photocatalyseurs.

2.4.5 Microscopie Electronique à Transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission (TEM) a été utilisée pour étudier plus en détail la morphologie des photocatalyseurs. En TEM, une série de lentilles électromagnétiques concentre un faisceau d'électrons accélérés et à haute énergie sur un échantillon mince "transparent aux électrons". Comme pour le SEM, une source d'électrons, souvent appelée "canon à électrons", génère des électrons qui traversent ensuite le condenseur et les lentilles de l'objectif qui guident le faisceau vers l'échantillon. Ce faisceau d'électrons traverse l'échantillon et peut fournir des détails fondamentaux sur les éléments constitutifs des matériaux à l'échelle atomique. Le TEM offre également un mode de diffraction électronique sur zone sélectionnée (SAED) qui permet de collecter un schéma de diffraction de haute qualité à partir du matériau. Dans cette étude, un CM200 de Philips, fonctionnant à 200 kV, a été utilisé pour prendre des images TEM à haute résolution (HRTEM) et des diagrammes de diffraction SAED d'échantillons d'hétérojonction de nanotubes de $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$.

2.4.6 Spectrophotométrie UV-Visible

Les mesures optiques des échantillons de nanotubes de TiO_2 et d'hétérojonction BiVO_4 ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de transmission UV-Visible PerkinElmer Lambda 750, équipé d'une sphère d'intégration. De plus, un spectromètre d'absorption UV-Vis-NIR (Varian Cary 5000) a été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption UV-Vis et calculer la bande interdite des échantillons de TiO_2 , BiVO_4 et de l'hétérostructure $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$. La spectroscopie UV-Vis est une technique analytique qui mesure la quantité de lumière dans une gamme définie qui est absorbée ou transmise par un échantillon par rapport à un échantillon de référence.

La transmittance T est définie par :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Équation 2-3}$$

Où I_0 et I sont l'intensité de la lumière dans une longueur d'onde donnée avant et après avoir traversé l'échantillon, respectivement.

L'absorbance A est donnée par :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad \text{Équation 2-4}$$

Cette méthode peut être utilisée pour déterminer la concentration de contaminants dans une solution sur la base de la loi de Beer-Lambert si l'absorptivité molaire (ϵ_λ) et la longueur du trajet (l) sont connues :

$$A = \epsilon_\lambda l c = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{Équation 4-5}$$

En général, ϵ_λ est exprimé en unités de $L/mol.cm$, alors que l est la longueur du trajet (cm), C est la concentration de la solution (mol/L) et L est le volume de la solution. La bande interdite des photocatalyseurs a été déterminée à partir des spectres d'absorption des photocatalyseurs en utilisant la méthode Tauc, qui consiste à tracer $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$; où α , h et ν représentent respectivement le coefficient d'absorption, la constante de Planck et la fréquence. La valeur de n est égale à 2 et $1/2$ pour les bandes interdites directes et indirectes, respectivement.

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad \text{Équation 2-6}$$

Sur la base de l'équation de Tauc (Eq. 2.6), la bande interdite peut être déterminée en utilisant la courbe d'absorbance en fonction de la longueur d'onde et en extrapolant la partie linéaire de la courbe sur l'axe des x .

2.4.7 Microscopie de Force à Sonde de Kelvin (KPFM)

La microscopie de force à sonde de Kelvin (KPFM) est principalement basée sur l'instrumentation d'un système AFM. La KPFM est une technique de caractérisation des surfaces qui permet d'obtenir des images du potentiel de surface à l'échelle du nanomètre. La KPFM est basée sur la mesure de la différence de potentiel de contact local entre la surface de l'échantillon et une pointe AFM conductrice, cartographiant ainsi le potentiel de surface ou le travail de sortie de l'échantillon avec une haute résolution spatiale. Étant donné qu'en photocatalyse, les réactions d'oxydoréduction ont lieu à la surface des photocatalyseurs, la mesure des potentiels de surface peut fournir des

informations significatives sur la capacité des photocatalyseurs à générer et à transférer des porteurs de charge à la surface. De plus amples détails concernant les principes fondamentaux de la KPFM peuvent être trouvés dans Réf [130].

Dans cette étude, les mesures KPFM ont été effectuées en utilisant un système AFM Enviroscope (Veeco Instruments), équipé d'une pointe magnétique revêtue de Co/Cr et fonctionnant en mode tapping. Une technique à double passage a été utilisée pour mesurer le potentiel de surface des échantillons dans l'obscurité et sous éclairage LED. Lors du premier passage pour enregistrer l'image topographique, le cantilever a oscillé à sa première résonance (69,74 kHz). Lors du deuxième passage, l'image topographique a été tracée à une hauteur de levage de 40 nm pour mesurer le potentiel de surface. L'amplitude de l'excitation CA appliquée était de 0,6 V.

2.5 Mesures photoélectrochimiques (PEC)

Les réactions de dégradation photocatalytique dépendent fortement des électrons et des trous photogénérés par un semi-conducteur agissant comme photocatalyseur. Par conséquent, les tests photoélectrochimiques (PEC) qui mesurent le photocourant et le photovoltage peuvent nous éclairer sur les caractéristiques optoélectroniques des photocatalyseurs. Dans cette recherche, les tests PEC ont été effectués dans une cellule à trois électrodes avec Ag/AgCl et une feuille de Pt comme électrodes de référence et contre-électrodes, respectivement. Les photocatalyseurs ont été utilisés comme électrodes de travail, tandis que la face arrière et les bords ont été recouverts d'époxy pour l'isoler. La surface active moyenne du photocatalyseur était de 0,25-0,30 cm² en contact avec un électrolyte Na₂SO₄ 0,5 M contenant 0,5 M de Na₂SO₃ comme capteur de trous pendant les mesures PEC. Une station de travail électrochimique (CH Instruments CHI 660E) équipée d'un simulateur solaire à lampe Xe de 300 W (LCS-100, Newport) a été utilisée pour les mesures de photocourant-temps (J-t), la voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) sous une illumination solaire (AM 1,5G, 100 mW/cm²). Des tracés Mott-Schottky (MS) ont été réalisés dans l'obscurité à différentes fréquences pour déterminer le potentiel de la bande plate des photocatalyseurs. L'électrolyte a été soumis à des bulles de gaz N₂ pendant 20 minutes avant les expériences PEC afin de purger l'oxygène dissous. Tous les potentiels expérimentaux appliqués ont été convertis à l'échelle de l'électrode à hydrogène réversible (RHE) en utilisant l'équation de Nernst (Eq. 2.7).

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.059 \times pH + E_{Ag/AgCl}^0$$

Équation 2-7

où $E_{Ag/AgCl}$ est le potentiel expérimental appliqué par rapport à l'électrode de référence vs. Ag/AgCl, et $E_{Ag/AgCl}^0$ est de 0,1976 V à 25 °C.

2.6 Évaluation de l'activité photocatalytique

L'activité photocatalytique des échantillons à hétérojonction a été évaluée à l'aide d'une lampe au xénon de 300 W avec une intensité lumineuse de 200 mW/cm² pour le traitement de 50 ml de solution TC. La concentration initiale de la solution TC était de 10 mg/L pour tester les échantillons de l'hétérojonction des nanotubes TiO₂/BiVO₄, tandis que la solution TC de 5 mg/L a été sélectionnée pour les expériences photocatalytiques en utilisant les échantillons BiVO₄/W-VO₂/TiO₂. Les solutions TC ont été préparées en utilisant de l'eau désionisée Milli-Q (18 µS.cm⁻¹). Un photoréacteur a été conçu, composé d'une cellule, d'un porte-échantillon (1po × 1po), d'une fenêtre (5 cm de diamètre) et d'un réservoir externe pour l'échantillonnage. La partie UV du spectre de la lumière solaire simulée a été éliminée par un filtre de coupure de 420 nm (OptoSigma, USA) agissant comme fenêtre de la cellule. La solution dans la cellule a été mise en circulation par une pompe péristaltique fonctionnant à un débit constant de 250 ml/min (figure 2.3). Avant d'allumer le simulateur solaire, la solution a circulé dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption entre les photocatalyseurs et le TC. Les échantillons ont été éclairés par un simulateur solaire (ABET 2000) pendant les expériences photocatalytiques.

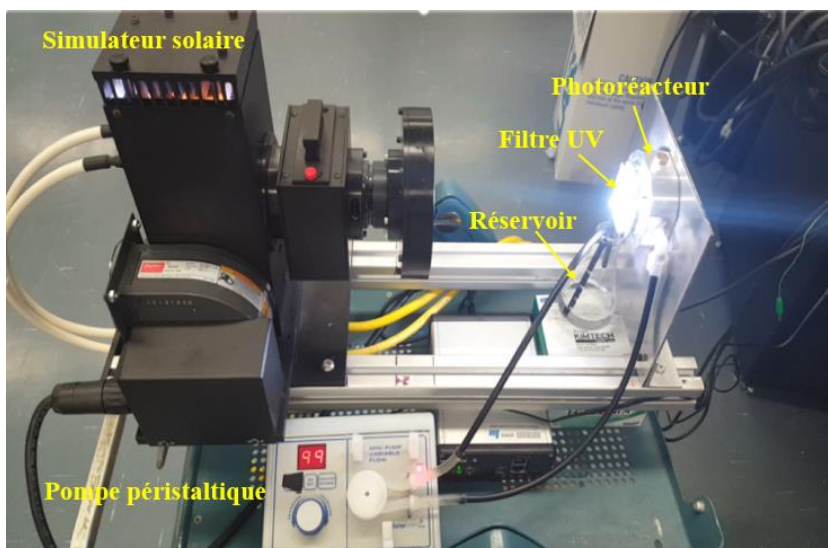


Figure 2-3 Le dispositif expérimental pour la dégradation photocatalytique des TC se compose d'un simulateur solaire, d'une pompe péristaltique, d'une cellule photoréactive avec fenêtre de coupure UV et d'un réservoir externe.

Au cours de chaque expérience photocatalytique, environ 1,5 ml de la solution a été prélevé à différents intervalles de temps pour la mesure UV-Vis et l'analyse par spectrométrie de masse en tandem à haute résolution (LC/HRMS/MS). La figure 2.4 illustre la structure chimique et les spectres d'absorption UV-Vis de la molécule TC. À titre de comparaison, l'expérience de photolyse a été réalisée dans des conditions similaires en l'absence de photocatalyseurs. Avant chaque expérience, le simulateur solaire a été allumé pendant 30 minutes pour garantir une intensité lumineuse stable.

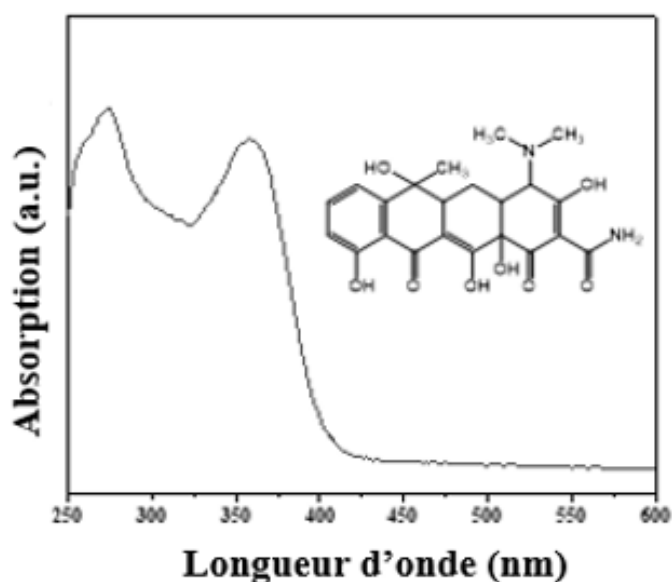


Figure 2-4 Structure chimique et spectres UV-Vis des molécules de TC dans l'eau.

Les efficacités d'élimination ont été déterminées par l'équation (2.8) :

$$(\%) \text{ de décontamination} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \quad \text{Équation 2-8}$$

Un modèle cinétique de pseudo-premier ordre a été utilisé pour évaluer la constante de vitesse cinétique sur la base de l'équation (2.9)[47] :

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = kt \quad \text{Équation 2-9}$$

où C_0 (mg/L) est la concentration initiale de TC, C_t (mg/L) est la concentration de TC au temps t , et k (min^{-1}) est la constante de vitesse cinétique du premier ordre.

2.7 Détection des sous-produits et méthodes analytiques

L'identification des produits de dégradation (PD) a été réalisée à l'aide d'un système NexeraUHPLC (Shimadzu, Columbia, MD). En conséquence, 1 μ L d'échantillons a été injecté dans une colonne de pentafluorophényle (PFP) (2,1 \times 100 mm, 3 μ m) à une température de la colonne de 40 °C. La phase mobile de la colonne était (A) de l'eau avec 0,1 % d'acide formique et (B) du méthanol à un débit de 0,25 mL/min. Un gradient linéaire a été utilisé, commençant par 5% (B) pendant 1 min et passant à 50% (B) pendant 10 min, suivi de 85% (B) pendant 25 min. Les données ont été acquises en mode d'acquisition dépendant de l'information (IDA), avec une acquisition par spectrométrie de masse à temps de vol (TOF-MS) de m/z 75-925, suivie d'une MS/MS sur les 3 ions les plus intenses de m/z 40-625 avec une soustraction dynamique du bruit de fond avec un temps de cycle total de 1,0 s. Les spectres MS et MS/MS ont été collectés sur un spectromètre de masse hybride quadripôle-temps de vol (QqTOF) TripleTOF 5600 (SCIEX, Concord, ON, Canada) équipé d'une source d'ions DuoSpray en mode ion positif réglé à une tension de source de 5 kV, une température de source de 450 °C et des débits de gaz de 50 psi pour GS1/GS2. Le QqTOF offre des informations structurelles abondantes et très sensibles pour l'analyse de composés inconnus sans nécessiter l'utilisation d'étalons, qui sont rarement disponibles [131].

2.8 Évaluation de la toxicité

La mesure de la densité optique à 600 nm (DO600) a été réalisée pour évaluer l'inhibition de la croissance du TC et des produits de dégradation (PD) sur une souche cible (JM103 Escherichia coli) et donc l'efficacité du processus photocatalytique pour la détoxification de la solution[132]. Ainsi, 4 mL de la solution traitée pendant 300 min (pour les échantillons TiO₂/BiVO₄) et 240 min (pour les échantillons de BiVO₄/W-VO₂/TiO₂) ont été mélangés avec 4 mL d'une solution de bouillon de lysogénie (BL) et maintenus à 37 °C. Ensuite, 1 ml ($\sim 1 \times 10^8$ CFU/mL) d'E. coli précultivé a été introduit dans chaque solution et incubé à 37 °C. La valeur d'absorbance de la culture bactérienne à 600 nm après 4 heures a été mesurée par spectrophotométrie UV-vis comme indicateur de la croissance bactérienne. À cette longueur d'onde (600 nm) et après soustraction du fond d'absorption de la BL, l'absorbance est due à la turbidité de la solution résultant du nombre de cellules E.coli. Tous les tests d'évaluation de la toxicité ont été réalisés dans une hotte biologique stérile et le matériel a été stérilisé à l'autoclave avant les expériences. À titre de comparaison, la solution initiale (non traitée) et les échantillons de contrôle (eau déionisée) ont été mélangés par

bouillon de lysogène (BL) dans des conditions stériles. Deux expériences parallèles ont été menées pour chaque échantillon. Pour observer macroscopiquement la croissance des colonies d'E. coli, les solutions ci-dessus ont été diluées dix fois dans la culture BL et ~250 µl ont été versés sur le BL solidifié dans des boîtes de Pétri et incubés pendant une nuit à 37 °C. Le logiciel ImageJ a été utilisé pour visualiser la croissance des colonies d'E.coli avec une résolution plus élevée. La relation quantitative structure-activité utilisant le programme Ecological Structure-Activity Relationship (ECOSAR, version 2.0) a également été utilisée pour prédire la toxicité aiguë et chronique du TC et des PD identifiés sur les poissons, les daphnies et les algues vertes [133].

Dans la section 4 et pour évaluer la toxicité des PD générés par les photocatalyseurs BiVO₄, TiO₂, BiVO₄/TiO₂ et BiVO₄/W-VO₂/TiO₂, l'outil logiciel d'estimation de la toxicité (T.E.S.T) développé par l'Agence américaine de protection de l'environnement (U.S EPA) a été utilisé pour estimer la toxicité du TC et de ses produits de dégradation. Le T.E.S.T. a permis d'estimer la toxicité aiguë pour la tête-de-boule et la daphnie (LC50), la toxicité orale pour le rat (LD50), le facteur de bioconcentration, la toxicité pour le développement et la mutagénicité du TC et de ses produits de dégradation.

2.9 Conclusion

Dans ce chapitre, les principes de base et les conditions expérimentales des différentes méthodes de synthèse et de caractérisations (structurale, morphologique, optique et électrique) sont présentés afin de pouvoir expliquer les différents résultats photocatalytiques notamment:

- La nature de la bande interdite des nanotubes de TiO₂ facilitant la formation de l'hétérojonction de type II ainsi que la diminution de la toxicité du tétracycline après le traitement.
- L'augmentation du taux de décontamination de l'hétérojonction TiO₂-BiVO₄ après l'insertion du W-VO₂ comme couche de passivation et/ou sélective de charge.

Chapitre 3 : PHOTOCATALYSEURS À HÉTÉROJONCTION TiO₂/BiVO₄ POUR L'ÉLIMINATION DE LA TÉTRACYCLINE ET LA DÉTOXIFICATION DES SOLUTIONS

3.1 Introduction

Ce chapitre est la traduction en français d'un article publié dans ACS Applied Nano Materials (57161-7174, 2022) par Amir Mirzaei, Astou Seck, Dongling Ma, et Mohamed Chaker et dont le titre est « Black TiO₂ Nanotube Array/BiVO₄ Heterojunction Photocatalysts for Tetracycline Removal with High Solution Detoxification Efficiency ». Dans ce travail, une série de réseaux de nanotubes de TiO₂ a été synthétisée par une méthode d'anodisation électrochimique. Ensuite, des réseaux de nanotubes B-TiO₂ ont été recuits sous atmosphère d'oxygène à basse pression (200 mTorr) à l'intérieur de la chambre de PLD afin d'améliorer les propriétés optoélectroniques du TiO₂ et de réduire la bande interdite. Dans l'étape suivante, en utilisant la PLD, la quantité de BiVO₄ dans l'hétérostructure B-TiO₂/BiVO₄ a été modifiée de manière contrôlée, à la fois pour éviter l'exposition de B-TiO₂ à la pression atmosphérique et son oxydation pendant le dépôt de BiVO₄ et pour étudier l'effet de la teneur en BiVO₄ sur l'efficacité de l'élimination de la tétracycline, la cinétique de cette élimination, la génération de sous-produits et la détoxification de la solution traitée.

3.2 Caractérisation des photocatalyseurs

Les propriétés optiques des échantillons tels que synthétisés sont étudiées par spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis (SRD) et les résultats sont présentés dans la figure 3.1(a). Comme indiqué, W-TiO₂ absorbe la lumière principalement dans la région UV à partir d'environ 390 nm, ce qui est en accord avec la valeur rapportée pour les nanotubes de TiO₂ anatase [134]. L'échantillon W-TiO₂ présente une légère augmentation de l'absorption dans le visible qui serait due à l'effet de diffusion à cause de la porosité et du piégeage de la lumière incidente à l'intérieur des nanotubes de TiO₂ [135]. En comparaison de W-TiO₂ (figure 3.1(a)), les échantillons de B-TiO₂ présentent une absorption significativement plus élevée dans toute la gamme de longueurs d'onde. De plus, en raison de la faible quantité de BiVO₄, aucune différence significative entre les échantillons de l'hétérojonction n'a été remarquée dans la spectroscopie de réflectance diffuse. Les

résultats du calcul de la bande interdite basé sur le diagramme de Tauc présentés dans la figure 3.1(b) donnent respectivement 3,18 eV, 2,41 eV et 2,26 eV pour les échantillons W-TiO₂, B-TiO₂ et B-TiO₂(225). Les images des nanotubes de TiO₂ anodisés, et des échantillons W-TiO₂ et B-TiO₂(225) sont présentées dans la figure 3.2.

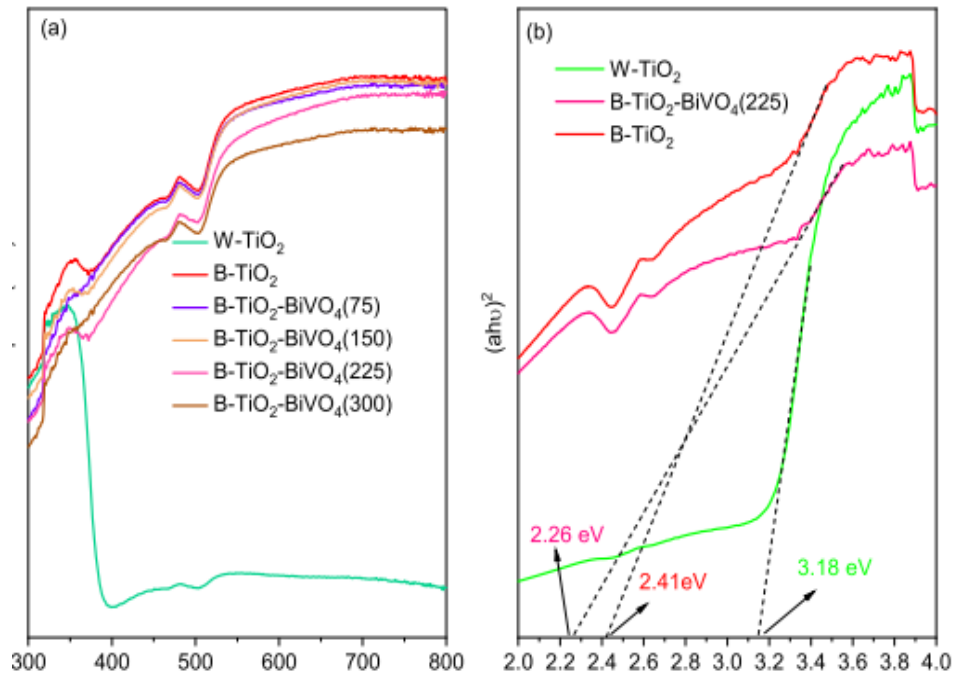


Figure 3-1 (a) Spectres d'absorption UV-vis de W-TiO₂, B-TiO₂, B-TiO₂(75), B-TiO₂(150), B-TiO₂(225) et B-TiO₂(300) ; (b) Diagramme de Tauc des échantillons W-TiO₂, B-TiO₂ et B-TiO₂(225).

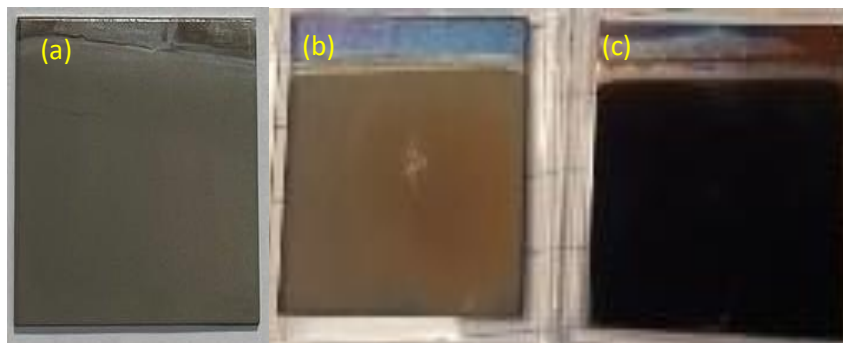


Figure 3-2 Images de (a) nanotubes de TiO₂ anodisés, (b) W-TiO₂ et (c) B-TiO₂(225).

Les diagrammes XRD du substrat de Ti et des nanotubes de TiO₂ tels que fabriqués sont présentés à la figure 3.3. La feuille de Ti avant anodisation présente une structure α -Ti avec comme plan cristallographique dominant (101) situé à 40,17° (PDF : 00-044-1294) [136].

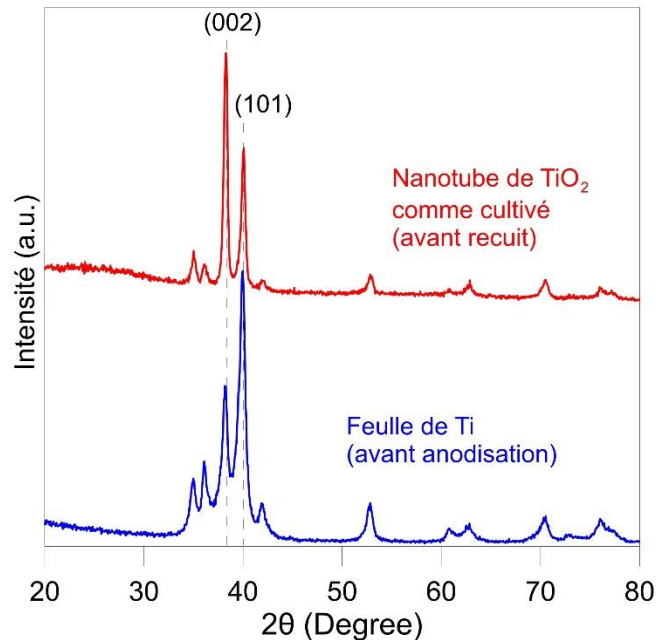


Figure 3-3 Diagrammes XRD de la feuille de Ti et des nanotubes de TiO₂ cultivés après anodisation.

Après anodisation, alors que les nanotubes sont entièrement formés, seuls les pics XRD du substrat Ti sont observés, ce qui indique la nature amorphe des nanotubes de TiO₂ tel que formés après anodisation. Après recuit thermique, les principaux pics de TiO₂ sont observés à 25,2° et 37,8°, ce qui correspond aux facettes (101) et (004) de l'anatase TiO₂.

La figure 3.4a présente le diagramme XRD des nanotubes W-TiO₂, B-TiO₂ et les échantillons d'hétérojonction B-TiO₂/BiVO₄.

Les pics de diffraction du B-TiO₂ à 25,2°, 37,8°, 47,9°, 53,9°, 55,0°, 62,7°, 68,9° et 75,05° peuvent être indexés à la phase anatase TiO₂ (JCPDS 01-071-1167) [137]. Aucun pic des phases rutile et brookite du TiO₂ n'est observé dans le spectre XRD du B-TiO₂. Le pic à 40,17° est attribué au substrat de Ti. Le pic intense correspondant au plan (004) apparaissant sur tous les échantillons indique la croissance orientée des nanotubes le long de la direction c. En raison de la faible teneur en BiVO₄ des échantillons, les pics du BiVO₄ peuvent à peine être détectés dans les spectres XRD.

Comme le montre la figure 3.4(b), le diagramme XRD agrandi des échantillons dans la plage 27-30° suggère la présence de BiVO_4 et l'intensité du pic correspondant au plan (121) du BiVO_4 monoclinique situé à 28,7° augmente avec la teneur en BiVO_4 .

Il est prouvé que la surface (001) du TiO_2 anatase est beaucoup plus active que la facette (101) [138], cependant, la fabrication du TiO_2 avec une direction [001] dominante est un défi. Cela est dû au fait que la face (101) du TiO_2 est thermodynamiquement plus stable que les autres faces [140].

Kashani et al [139] ont conclu que les nanotubes de TiO_2 croissent selon une orientation qui dépend fortement du matériau utilisé comme cathode pendant l'anodisation et que le platine (Pt) conduit à une croissance préférentielle dans la direction [001]. Lee et al [140] ont rapporté que la teneur en eau de l'électrolyte durant l'anodisation joue également un rôle crucial sur l'orientation de la croissance des nanotubes. En effet, les molécules d'eau sont la principale source d'ions hydroxydes pour la formation d'oxydes pendant la croissance des nanotubes. Par conséquent, la teneur en eau de l'électrolyte régule le taux d'injection des ions hydroxydes dans l'oxyde et donc l'orientation de la croissance [140].

Inspirés par ces études [139],[140] et en utilisant du Pt comme cathode, nous avons optimisé la teneur en eau dans l'électrolyte pour obtenir des nanotubes de TiO_2 anatase avec l'orientation [001] préférée comme indiqué par le plan (004). La figure 3.5 montre que le rapport d'intensité de crête entre les plans (004) et (101) du TiO_2 anatase comme étant respectivement de 0,24, 0,76 et 1,5 pour une teneur en eau de 1, 2 et 3 % vol. dans l'électrolyte. Cependant, l'augmentation de la teneur en eau accroît aussi la vitesse de dissolution chimique des nanotubes [141].

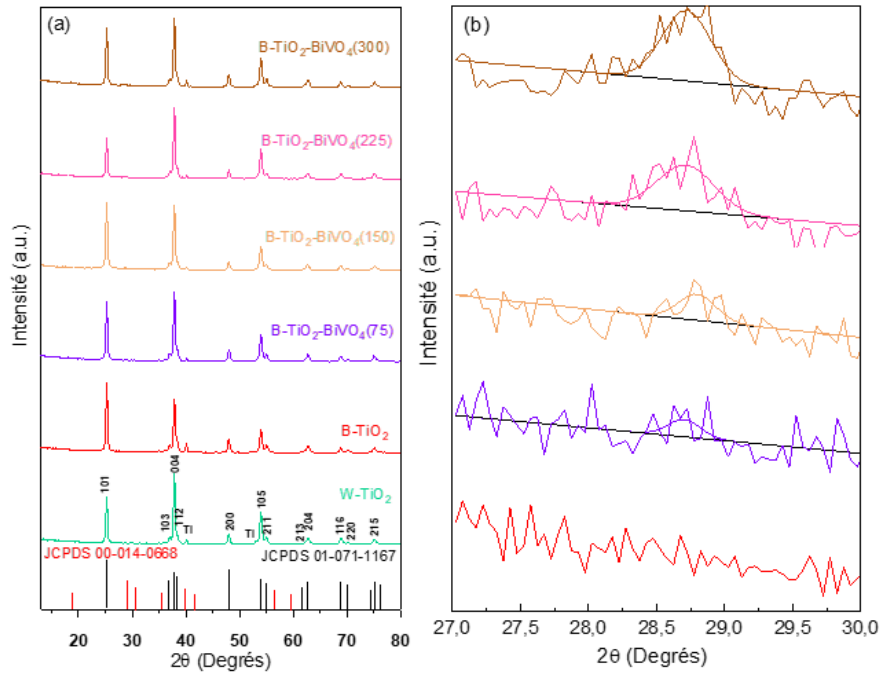


Figure 3-4 (a) Spectres XRD de $W-TiO_2$, $B-TiO_2$ et des échantillons à hétérojonction, (b) vue agrandie du pic (121) de $BiVO_4$ dans les échantillons à hétérojonction.

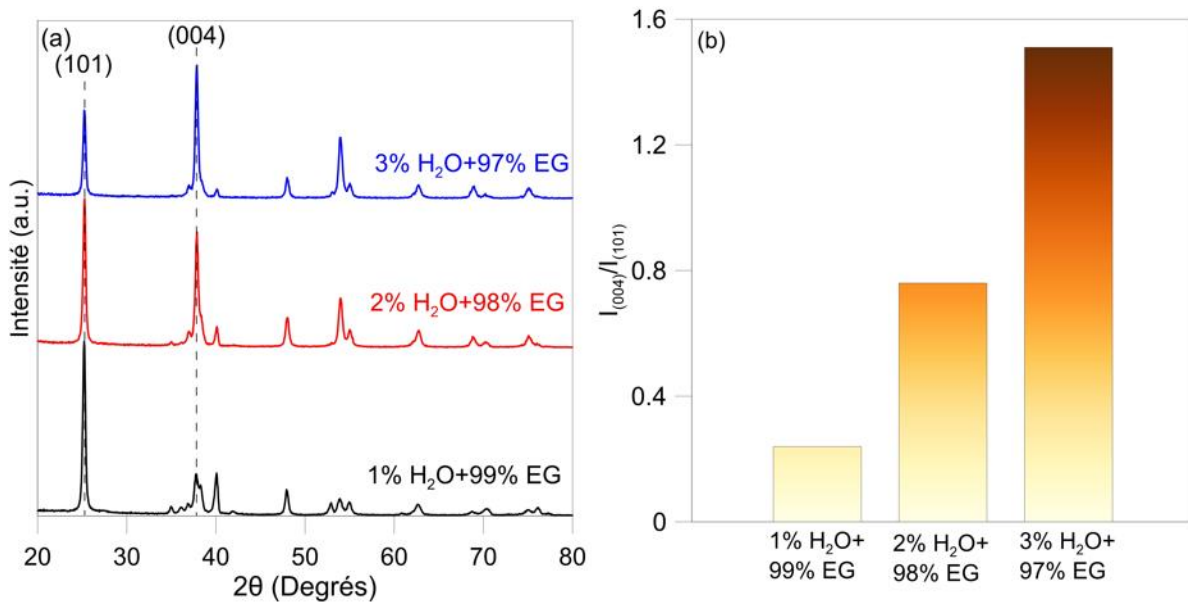


Figure 3-5 (a) Diagrammes XRD des nanotubes de TiO_2 synthétisés dans un électrolyte contenant 1 %, 2 % et 3 % d'eau, (b) rapport des pics (004) : (101) des échantillons correspondants.

La figure 3.6(a) montre qu'en utilisant 4 % d'eau, la surface supérieure des nanotubes commence à être attaquée, ce qui conduit à la formation d'une morphologie inhomogène au sommet des

nanotubes de TiO₂. En outre, certaines ondulations latérales se forment autour de la paroi externe des nanotubes, ce qui est aussi rapporté dans la littérature [142].

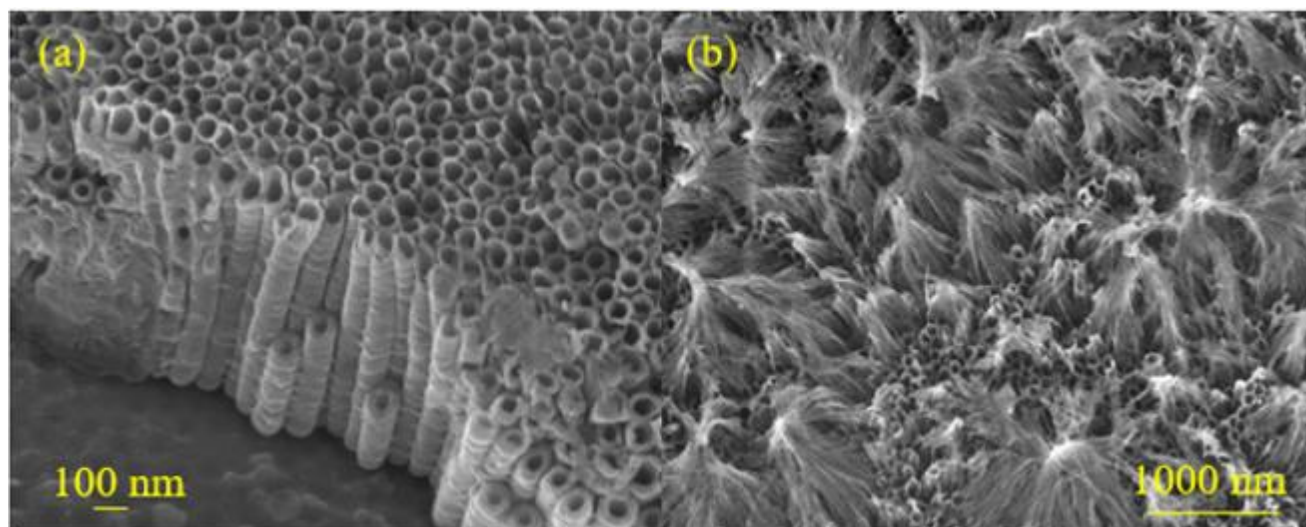


Figure 3-6 Image SEM de nanotubes de TiO₂ fabriqués dans (a) 4 vol.% d'eau + 96 vol.% d'éthylène glycol (EG), (b) 5 vol.% d'eau + 95 vol.% d'EG.

L'augmentation de la teneur en eau à 5 % vol. conduit à l'affaiblissement et à l'effondrement des parois des tubes et à la formation d'une morphologie en forme d'herbe, comme en témoigne la figure 3.6(b), parce que la vitesse de dissolution des nanotubes devient supérieure à leur vitesse de croissance [143]. Par conséquent, dans cette étude, 3 % vol. a été considéré comme la teneur en eau optimale pour la fabrication des nanotubes d'une longueur d'environ 2-2,3 μm. Afin de calculer avec précision les paramètres du réseau et le volume cellulaire unitaire du BiVO₄, nous avons synthétisé un nouvel échantillon avec une teneur plus élevée en BiVO₄ (2000 impulsions laser pour le BiVO₄). Le volume cellulaire de BiVO₄ est de 309,90 Å³, ce qui est très proche de la valeur standard du BiVO₄ monoclinique de 309,52 Å³ (JCPDS 00-014-0668). Les paramètres structuraux du réseau, le volume de la cellule unitaire et les distances interplanaires (d) du cristal de BiVO₄ ont été calculés et comparés aux valeurs standard. Ils sont présentés dans les tableaux 3.1 et 3.2.

Tableau 3-1 Paramètres de réseau et volume cellulaire du BiVO₄ monoclinique dans le B-TiO₂(2000).

Paramètre de maille	Observé	Standard
a (Å)	5.1942	5.1950
b (Å)	11.7230	11.7010

c (Å)	5.1058	5.0920
Volume (Å ³)	309.90	309.52
B	89.98	90.38

Tableau 3-2 Espacement interplanaire (d) du BiVO₄ dans le B-TiO₂(2000).

(hkl)	Observé (Å)	Standard (Å)
(-121)	3.0926	3.0950
(040)	2.9307	2.9240
(200)	2.5971	2.5980
(002)	2.5529	2.5460
(220)	2.3747	2.3740
(-112)	2.2455	2.2500
(051)	2.1264	2.1270
(-132)	1.9821	1.9760
(240)	1.9359	1.9430
(042)	1.8914	1.9200
(202)	1.8178	1.8120
(222)	1.7234	1.7260
(071)	1.5870	1.5870
(123)	1.5543	1.5580

Pour étudier la composition chimique et le changement de l'énergie de liaison des photocatalyseurs après recuit dans un environnement d'oxygène (200 mTorr) et le dépôt de BiVO₄, une analyse XPS a été réalisée. Les spectres XPS pour les échantillons W-TiO₂, B-TiO₂ et l'hétérojonction sont illustrés à la figure 3.7(a). La figure 3.7(b) montre les spectres à haute résolution de Ti 2p des photocatalyseurs (W-TiO₂, B-TiO₂ et hétérojonctions). Pour l'échantillon de W-TiO₂, deux pics situés à 459,6 et 465,5 eV sont attribués à Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2}, ce qui est en accord avec les valeurs rapportées pour les nanotubes de TiO₂ [144].

Pour l'échantillon de B-TiO₂, les pics de Ti 2p_{3/2} et de Ti 2p_{1/2} sont décalés négativement (~ 0,3 eV) en raison d'une réduction partielle des ions Ti⁴⁺ en Ti³⁺ et d'une densité électronique plus élevée induite par les ions Ti³⁺, ce qui a déjà été rapporté dans la référence [145]. Dans les échantillons de l'hétérojonction B-TiO₂/BiVO₄, les intensités des pics de Ti 2p sont réduites lorsque la teneur en BiVO₄ augmente. Cependant, même pour l'échantillon B-TiO₂(300), les pics Ti 2p sont détectés, ce qui pourrait être dû au fait que le dépôt de BiVO₄ est plus fin que la profondeur de pénétration des rayons X utilisés dans l'XPS (~5-10 nm) et/ou que la couverture de la surface des nanotubes par BiVO₄ est partielle (davantage d'explications sont fournies dans la section sur la caractérisation morphologique). Comme le montre la Figure 3.7 (c), les spectres O 1s de W-TiO₂ ont été déconvolués en deux pics ; le premier centré autour de 530,8 eV correspond à O²⁻ dans le réseau TiO₂, et le second centré à 531,6 eV est attribué à la vacance ou au défaut d'oxygène (O[·]) [146]. Comme dans le cas de Ti 2p, un léger décalage négatif de l'énergie de liaison de O 1s est également observé pour le B-TiO₂ comparé à W-TiO₂. En outre, le rapport P_{défaut}/P_{réseau} (rapport de l'aire des pics défauts/réseau) passe de 15% pour W-TiO₂ à 20% pour B-TiO₂, ce qui confirme la présence d'un plus grand nombre de lacunes ou de défauts d'oxygène dans B-TiO₂ que dans W-TiO₂ [147].

Pour les hétérojonctions, le pic O 1s a également été déconvolué par deux pics, situés à 530,4 et 531,3 eV, ce qui est cohérent avec les valeurs rapportées pour l'oxygène dans BiVO₄ [148]. Les spectres à haute résolution de Bi 4f sont présentés dans la figure 3.7(d). Comme pour B-TiO₂(75), les spectres de Bi 4f ont été ajustés par deux pics à 159,6 et 164,9 eV, qui sont respectivement liés à Bi 4f_{7/2} et Bi 4f_{5/2} de Bi³⁺. Les valeurs obtenues dans ce travail pour Bi 4f de BiVO₄ sont légèrement supérieures aux valeurs rapportées dans la littérature [149]. Ce décalage positif pourrait être dû à la formation d'une hétérojonction entre TiO₂ et BiVO₄ [150]. Le décalage Bi 4f est réduit en augmentant la teneur en BiVO₄ et en diminuant l'effet du TiO₂ dans l'hétérojonction. Pour l'échantillon B-TiO₂(300), le pic Bi 4f retrouve ses énergies de liaison à 159,4 et 164,7 eV, ce qui a été rapporté pour le BiVO₄ pur [149], [151]. Comme prévu, les pics de Bi 4f voient leur intensité augmenter avec la teneur en BiVO₄ dans les hétérojonctions. La figure 3.7(e) montre les spectres XPS de V 2p de V⁵⁺ du BiVO₄, avec deux pics correspondant à 2p_{3/2} et 2p_{1/2} situés à 517,2 et 524,5 eV [152]. De même que pour Bi 4f, les intensités des pics de V 2p augmentent avec la teneur en BiVO₄ dans les hétérojonctions. Les spectres XPS de la bande de valence de W-TiO₂, B-TiO₂ et BiVO₄ sont présentés à la figure 3.7(f).

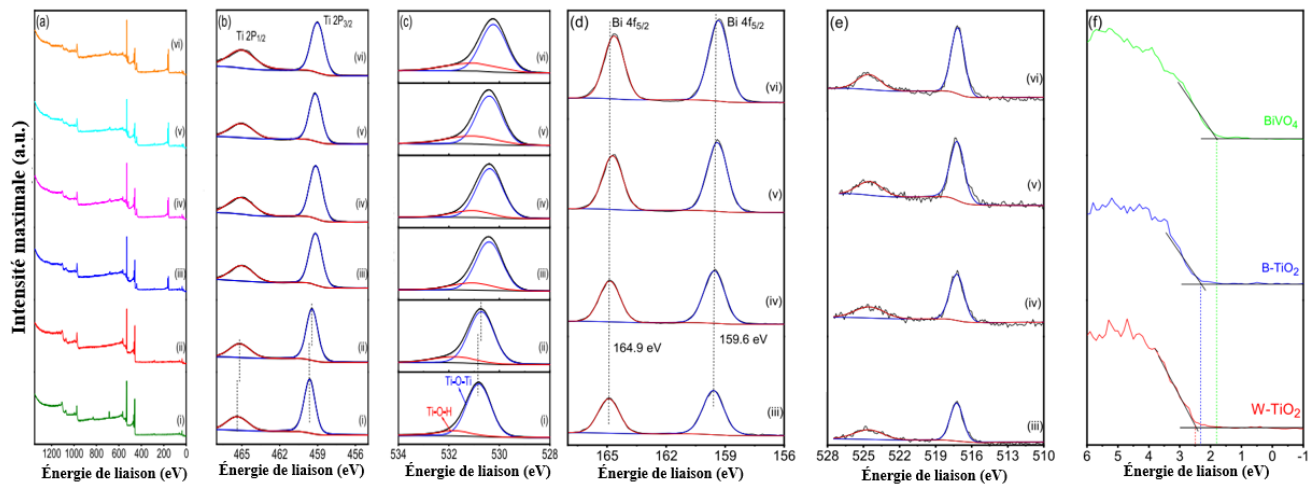


Figure 3-7 (a) Étude XPS et spectres à haute résolution de (b) Ti 2p, (c) O 1s, (d) Bi 4f, (e) V 2p de (i) W-TiO₂, (ii) B-TiO₂, (iii) B-TiO₂(75), (iv) B-TiO₂(150), (v) B-TiO₂(225) et (vi) B-TiO₂(300) ; (f) Spectres XPS de la bande de valence de W-TiO₂.

Les images SEM des nanotubes de W-TiO₂, de B-TiO₂ et des hétérojonctions sont présentées à la figure 3.8(a-f). Comme l'indique cette figure, le diamètre moyen des pores des nanotubes de TiO₂ est compris entre 70 et 80 nm. En outre, aucune différence significative de morphologie entre W-TiO₂ et B-TiO₂ n'est observée. L'image SEM à haute résolution montrée à la figure 3.9(a) indique que les nanotubes ne partagent pas de parois avec les nanotubes environnants. Wang et al [153] ont rapporté une plus grande efficacité d'élimination photocatalytique du bleu de méthylène en utilisant des nanotubes de TiO₂ avec une structure autonome par rapport à un film de TiO₂ nanoporeux (nanotubes avec des parois partagées) en raison d'une surface spécifique plus élevée et d'un transfert de charge plus directionnel. Comme le montre la figure 3.8, après le dépôt de BiVO₄, la surface extérieure (c'est-à-dire le bord supérieur des nanotubes) est recouverte de BiVO₄, et la dimension d'ouverture des nanotubes a été réduite en augmentant les nombres d'impulsions PLD et la teneur en BiVO₄. Pour l'échantillon B-TiO₂(300), l'agglomération des particules de BiVO₄ dans certaines parties de la surface est visible. La figure 3.9(b) montre un dépôt préférentiel de BiVO₄ autour de la paroi des nanotubes saillants. Autrement dit, les nanotubes non saillants étaient protégés du dépôt par les tubes environnants (flèches jaunes dans la figure 3.9(b)). En augmentant le nombre d'impulsions laser au-delà de 300 durant le dépôt de BiVO₄, la surface des nanotubes de TiO₂ est presque entièrement recouverte de BiVO₄ et la plupart des ouvertures des tubes sont bloquées, comme le montre la figure 3.10. Par conséquent, le nombre d'impulsions laser est un paramètre clé de la PLD pour contrôler la morphologie et éviter la fermeture complète des

nanotubes par une quantité excessive de BiVO_4 . La cartographie élémentaire de $\text{B-TiO}_2(225)$ de la figure 3.8(g) montre que les éléments Bi et V sont présents sur l'ensemble des nanotubes de TiO_2 , ce qui indique la distribution uniforme de BiVO_4 sur la surface supérieure des nanotubes de TiO_2 .

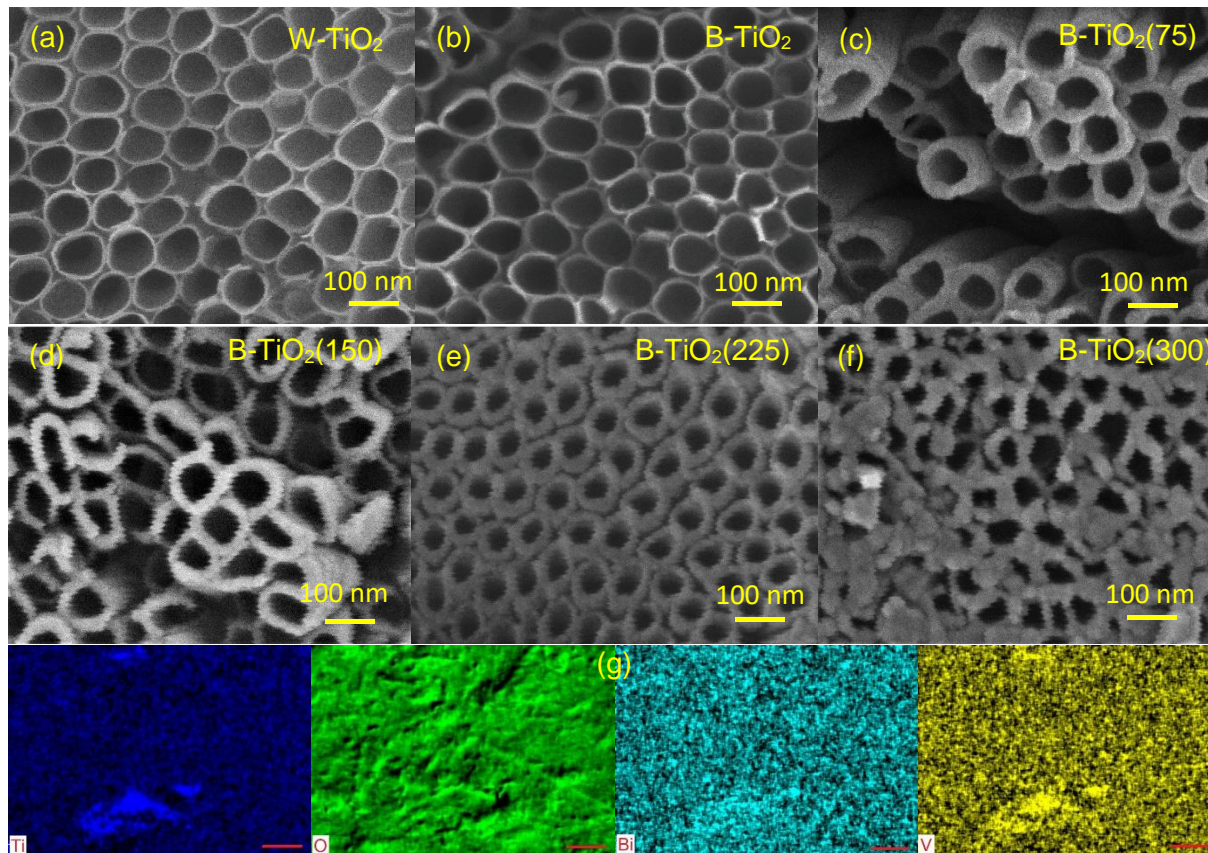


Figure 3-8 (a-f) Images SEM de W-TiO_2 , de nanotubes de B-TiO_2 et d'échantillons d'hétérojonction avec différentes teneurs en BiVO_4 , (g) cartographie élémentaire de Ti, O, Bi et V pour $\text{B-TiO}_2(225)$; (la barre dans les images de cartographie élémentaire indique 20 μm).

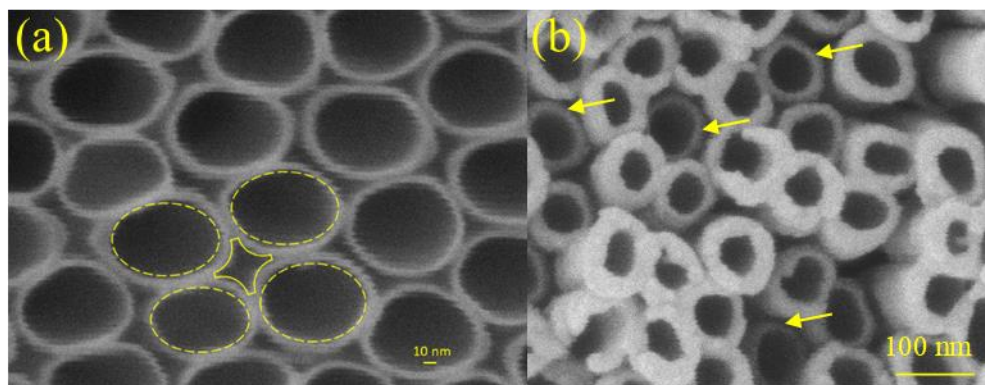


Figure 3-9 (a) Image SEM de nanotubes de TiO_2 avec un fort grossissement, (b), image SEM de $\text{B-TiO}_2(225)$. Les flèches jaunes indiquent les nanotubes sans dépôt de BiVO_4 en raison du dépôt sélectif autour des nanotubes saillants.

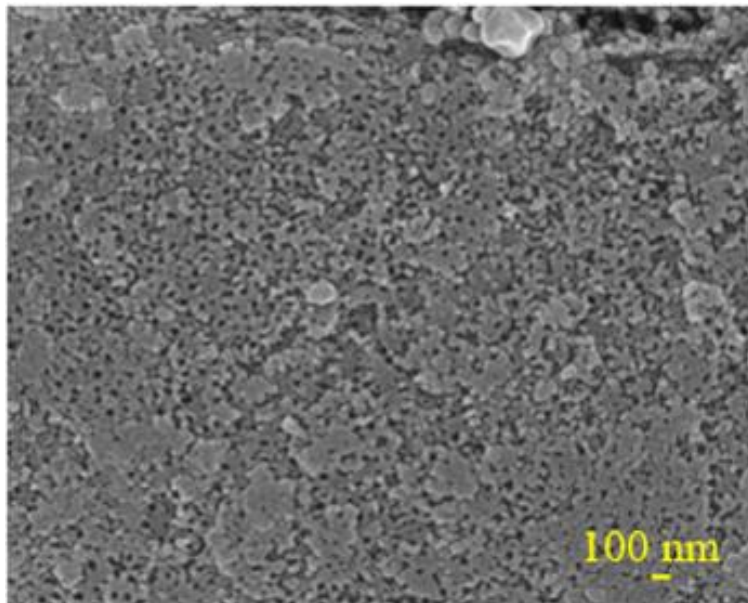


Figure 3-10 Image SEM de B-TiO₂(500) montrant le blocage des ouvertures des nanotubes de TiO₂ par des particules de BiVO₄.

La morphologie et la structure de l'hétérojonction B-TiO₂/BiVO₄ ont été étudiées de façon plus détaillée par HRTEM. La figure 3.11(a) illustre la croissance d'un bouquet de nanotubes de TiO₂ avec une paroi exclusive pour chaque tube, ce qui est en accord avec les images SEM (figure 3.9(a)). La longueur des tubes est comprise entre 2 et 2,3 μm (figure 3.12). Les images TEM agrandies de la figure 3.11(b) indiquent le dépôt de BiVO₄ sur la surface supérieure des nanotubes de TiO₂. La vue claire de franges sur la figure 3.11(c) confirme la cristallinité élevée de l'hétérostructure B-TiO₂/BiVO₄ telle que préparée tandis que les différentes valeurs de distance interplanaire confirment la formation d'une hétérojonction entre B-TiO₂ et BiVO₄. En bref, des espacements de réseau distincts de 0,23, 0,35 et 0,31 nm ont été observés par HRTEM pour l'hétérostructure TiO₂/BiVO₄, ce qui est respectivement attribué aux plans de réseau (004) [154] et (101) [155] du TiO₂ anatase et au plan (121) du BiVO₄ monoclinique [156].

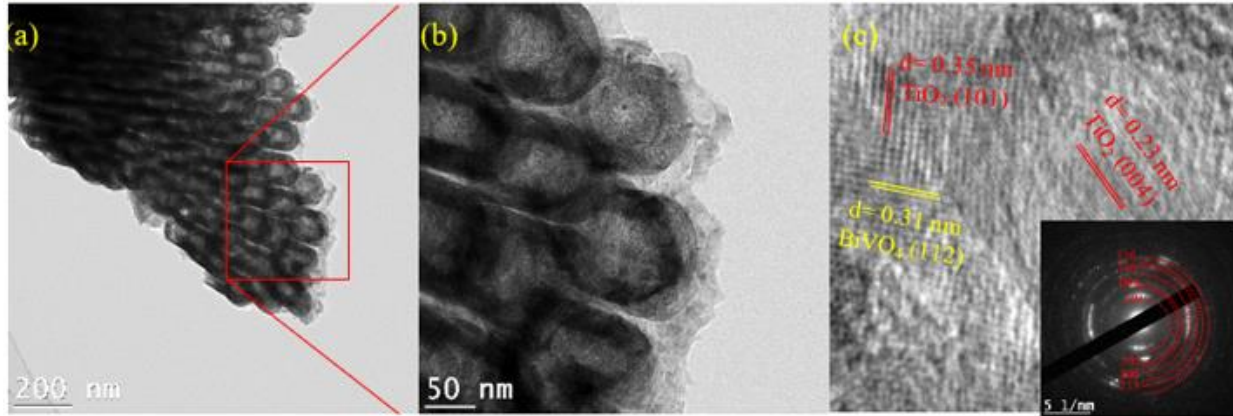


Figure 3-11 (a-c) Images TEM de B-TiO₂(225) ; l'encadré de (c) montre le schéma SAED de B-TiO₂(225).

La diffraction électronique sur zone sélectionnée (SAED) révèle les principaux anneaux de diffraction qui correspondent bien à la phase anatase du TiO₂ (voir le diagramme XRD de la figure 3.4(a)). Il n'y a pas d'anneau notable correspondant au BiVO₄, ce qui pourrait être dû à la faible teneur en BiVO₄. Cependant, la mesure par EDS sur l'ouverture des nanotubes (figure 3.13) confirme la présence de Bi et V à côté des éléments Ti et O.

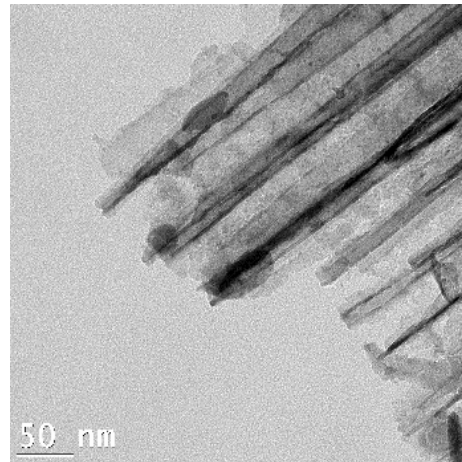


Figure 3-12 Image TEM de nanotubes de TiO₂ d'une longueur d'environ 2-2,3 μm.

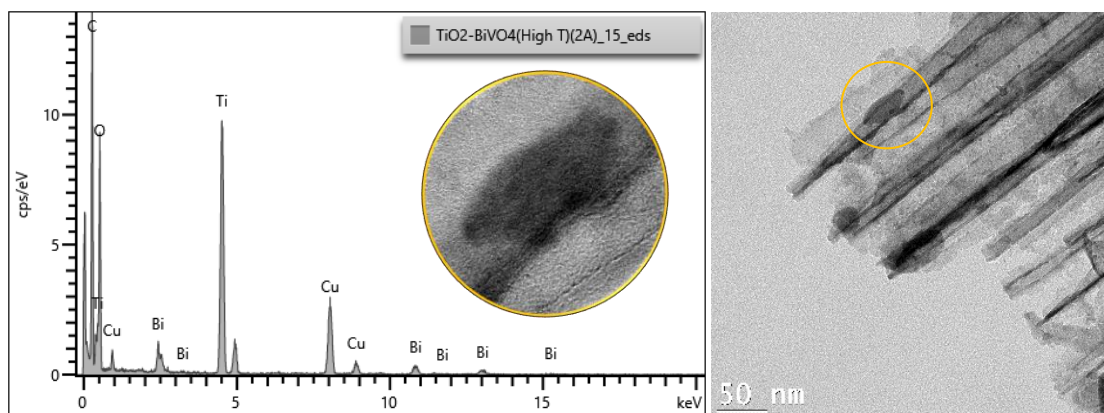


Figure 3-13 (a) Spectres EDS de la zone sélectionnée, indiquée par le cercle en (b).

3.3 Performance d'élimination photocatalytique

La performance photocatalytique des photocatalyseurs tels que préparés a été évaluée en étudiant le taux d'élimination du TC sous irradiation de lumière visible, comme illustré sur les figures 3.14(a) et (b). En l'absence de photocatalyseur, l'élimination du TC était négligeable, tel que mentionné précédemment [157], [158]. Des expériences préliminaires ont également démontré que le temps d'équilibre pour l'adsorption de TC sur les photocatalyseurs était inférieur à 30 minutes. En présence de W-TiO₂, une élimination d'environ 27% du TC a été obtenue après 300 min de réaction d'élimination photocatalytique. Comme le montre la figure 3.1(b), la bande interdite de W-TiO₂ est de 3,18 eV avec un seuil d'absorption de la lumière à environ 390 nm. Par conséquent, sous irradiation par la lumière visible ($\lambda > 420$ nm), l'activation de W-TiO₂ est moins susceptible de se produire. Wu et al [158] ont conclu que la dégradation photocatalytique du TC dans le visible est due à la sensibilisation du TiO₂ au TC, tandis que les électrons sont transférés de l'orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO) du TC à la bande de conduction du TiO₂. En outre, l'efficacité d'élimination photocatalytique du B-TiO₂ est légèrement supérieure à celle de W-TiO₂. L'activité photocatalytique plus élevée du B-TiO₂ comparé au TiO₂ classique ou au W-TiO₂ est rapportée dans de nombreuses études (voir [159] et les références qui y figurent). L'efficacité de l'élimination du TC augmente avec la teneur en BiVO₄ jusqu'à 225 impulsions laser. D'après la figure 3.14(b), la valeur la plus élevée de la constante de vitesse cinétique est de 0,0051 min⁻¹, en utilisant B-TiO₂(225), ce qui est respectivement de 5 et 3 fois plus élevé que celles obtenues avec W-TiO₂ et B-TiO₂. Cependant, en augmentant le nombre d'impulsions laser (donc en modifiant l'épaisseur de BiVO₄) au-delà de la valeur optimale, l'efficacité d'élimination et la cinétique correspondante diminuent. La grande efficacité d'élimination de B-TiO₂(225) est due à la surface spécifique élevée

et à l'absorption de lumière par les nanotubes de B-TiO₂, à la formation d'une hétérojonction de type II thermodynamiquement favorable, au dépôt de BiVO₄ sur la surface supérieure de B-TiO₂ qui augmente l'utilisation de la lumière par illumination frontale et au contrôle précis des teneurs en BiVO₄ pour bénéficier de l'hétérojonction sans bloquer les nanotubes de B-TiO₂.

Pour étudier plus en détails l'effet de la teneur en BiVO₄ sur la performance photocatalytique, des tests photoélectrochimiques (PEC) ont également été réalisés. La figure 3.14(c) présente le tracé de la densité de photocourant transitoire des échantillons W-TiO₂, B-TiO₂ et de l'hétérojonction. Comme le montre la figure, la densité de photocourant obtenue avec W-TiO₂ est faible en raison de la faible absorption de la lumière par le TiO₂ en tant que semi-conducteur à large bande interdite. Le photocourant généré par B-TiO₂ est environ deux fois plus élevé que celui généré par W-TiO₂. Cui et al [160] ont conclu que la meilleure performance PEC du B-TiO₂ est due à son absorption étendue de la lumière visible et à l'amélioration du transport des charges par rapport aux nanotubes de TiO₂ ordinaires.

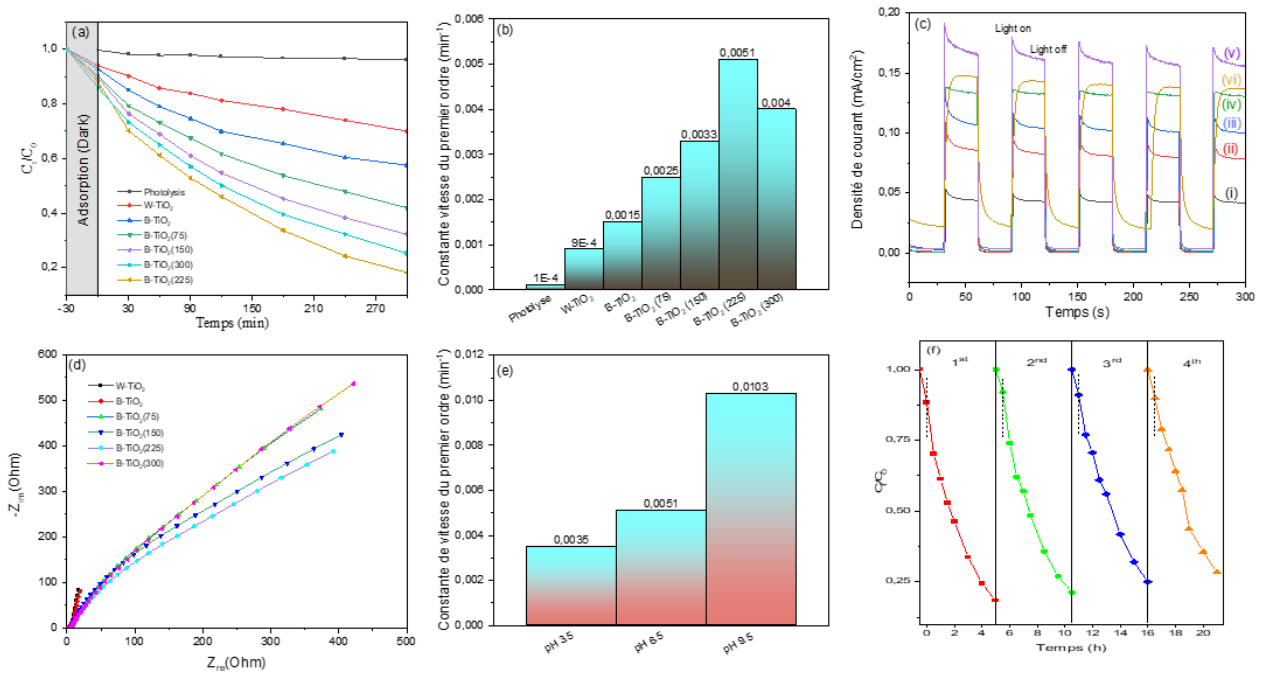


Figure 3-14 (a) Performances photocatalytiques des photocatalyseurs pour la dégradation du TC sous irradiation de lumière visible ; (b) constante de vitesse cinétique du premier ordre correspondante ; (c) densité de photocourant transitoire de (i) W-TiO₂, (ii) B-TiO₂, (iii) B-TiO₂(75), (iv) B-TiO₂(150), (v) B-TiO₂(225) et (vi) B-TiO₂(300) ; (d) tracés de Nyquist correspondants de la spectroscopie d'impédance électrochimique, (+ 0.2 V contre Ag/AgCl) ; (e) constante de vitesse cinétique du premier ordre de l'élimination du TC en fonction du pH initial de la solution ; (f) quatre cycles consécutifs de la dégradation photocatalytique du TC par B-TiO₂(225) sous irradiation de lumière visible.

La figure 3.14(c) indique que le dépôt de BiVO_4 augmente encore davantage la densité de photocourant qui atteint $0,18 \text{ mA/cm}^2$ pour l'échantillon de $\text{B-TiO}_2(225)$. Cependant, pour l'échantillon $\text{B-TiO}_2(300)$, la densité de photocourant diminue légèrement à $0,14 \text{ mA/cm}^2$ en comparaison avec l'échantillon $\text{B-TiO}_2(225)$. Il est prouvé que les nanotubes de TiO_2 favorisent la séparation des charges en fournissant une voie directionnelle pour le transfert des porteurs de charge, des caractéristiques de piégeage de la lumière et un rapport surface-volume élevé [145]. La mobilité des électrons des nanotubes de TiO_2 est de $4,3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [161], ce qui est beaucoup plus élevé que celle du BiVO_4 qui est de $4.10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [162]. La présence de BiVO_4 améliore alors la formation et l'utilisation des porteurs de charge en raison du transfert de charge facilité par l'induction d'un champ électrique à l'interface $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$. Cependant, le dépôt de BiVO_4 à une épaisseur supérieure à la valeur optimale diminue la densité de photocourant en raison de la lenteur du transfert de charge dans BiVO_4 et du blocage partiel des nanotubes de TiO_2 . La réponse nette et rapide du courant dans les conditions transitoires d'allumage/extinction de la figure 3.14(c) confirme l'efficacité du transfert de charge des porteurs. Cependant, pour l'échantillon $\text{B-TiO}_2(300)$ qui montre un contact limité des nanotubes de TiO_2 avec l'électrolyte, plus de temps est nécessaire pour atteindre le courant maximum/minimum après avoir allumé/éteint la lampe en raison du transfert de charge lent du BiVO_4 . Par conséquent, le rapport entre les nanotubes de TiO_2 et le BiVO_4 doit être soigneusement optimisé pour bénéficier de la formation d'une hétérojonction et faciliter le transfert de charge. Hong et al [163] sont arrivés à une conclusion similaire, suggérant la nécessité d'optimiser le rapport de masse entre WO_3 et BiVO_4 dans la photoanode à hétérojonction.

La dynamique des porteurs à l'interface $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) des photocatalyseurs tel que présenté sur la figure 3.14(d). Comme le montre la figure, le rayon d'arc dans le tracé de Nyquist de B-TiO_2 est légèrement réduit par rapport à W-TiO_2 , ce qui suggère une diminution de la résistance au transfert de charge en raison de la présence d'espèces Ti^{3+} plus nombreuses (donneurs) dans sa structure [164], [165]. Le rayon d'arc est encore réduit suite au dépôt de BiVO_4 jusqu'à la valeur optimale et augmente ensuite pour $\text{B-TiO}_2(300)$, ce qui est en accord avec l'évolution de la densité de photocourant. Étant donné qu'un électrolyte identique a été utilisé pour tous les photocatalyseurs pendant les mesures EIS, la réduction du rayon d'arc par la formation d'une hétérojonction est liée à la réduction de la barrière de transfert de charge dans les photocatalyseurs [166].

Le pH de la solution est également un paramètre crucial dans l'élimination photocatalytique des molécules amphotères telles que le TC. En effet, le pH de la solution affecte les propriétés de charge de surface, la charge des TC, le potentiel d'oxydoréduction ainsi que la cinétique des réactions[167]. Il convient de noter que le pH du point de charge zéro (pH_{PZC}) de $BiVO_4$ et TiO_2 est respectivement de 3,4 [168] et 6,7 [169]. D'autre part, le TC est une molécule amphotère avec $pK_{a1} = 3,3$, $pK_{a2} = 7,7$ et $pK_{a3} = 9,7$ [170]. Par conséquent, à un pH de 3,5, le TC et la surface du photocatalyseur sont tous deux chargés positivement, ce qui réduit l'adsorption des molécules de TC sur la surface du photocatalyseur en raison des forces de répulsion électrostatique. De plus, dans les solutions acides, la concentration des ions $^{\cdot}OH$, principaux précurseurs des radicaux hydroxyles, est faible. Ces deux facteurs entraînent une réduction de l'efficacité de la dégradation photocatalytique du TC en milieu acide, comme le montre la figure 3.14(e), ce qui est en accord avec des publications antérieures [167],[170],[171]. De même, l'adsorption des TC chargés négativement sur la surface du photocatalyseur est entravée à un pH de 9,5. Cependant, comme le montre la figure 3.14(e), l'élimination photocatalytique du TC est plus efficace dans des conditions basiques que dans des solutions neutres et acides, et la vitesse de dégradation du TC est significativement plus élevée à un pH de 9,5. Cela pourrait être attribué à la concentration plus élevée d'ions $^{\cdot}OH$ et de radicaux $^{\cdot}OH$ ainsi qu'à la plus grande affinité des $^{\cdot}OH$ électrophiles pour attaquer le TC avec une densité de charge élevée sous la forme anionique [170].

Pour tester la recyclabilité et la stabilité du photocatalyseur, des expériences consécutives ont été menées pendant quatre cycles (5 heures chacun). En conséquence, après chaque cycle, l'échantillon de photocatalyseur a été lavé plusieurs fois à l'eau DI et séché par un courant d'air avant d'être utilisé pour le cycle suivant. La figure 3.14(f) indique une réduction d'environ 10 % de l'efficacité photocatalytique après quatre cycles, ce qui témoigne de la grande stabilité du B- TiO_2 (225).

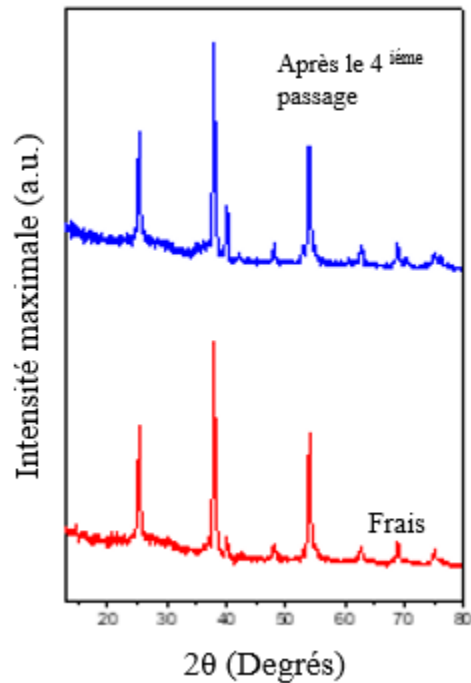


Figure 3-15 Diagrammes XRD des échantillons de B-TiO₂(225) frais et utilisés après le 4^e cycle.

Pour étudier plus en détails le mécanisme de désactivation du photocatalyseur, les diagrammes XRD, les spectres EDS et XPS du photocatalyseur frais (B-TiO₂(225)) et des échantillons utilisés pendant quatre cycles ont été comparés. Aucun changement significatif n'est observé dans les spectres XRD et EDS des figures 3.15 et 3.16, ce qui confirme la bonne stabilité structurelle du photocatalyseur. Les spectres XPS O 1s à haute résolution des photocatalyseurs frais et usagés sont comparés à la figure 3.17. L'intégrale du pic O correspondant aux défauts est légèrement réduite après le quatrième passage, ce qui est dû à la réoxydation du B-TiO₂ pouvant entraîner une réduction de l'activité photocatalytique. En outre, le nouveau pic à 532,4 eV est attribué à la chimisorption des espèces d'oxygène et des résidus « récalcitrants » après les expériences cycliques sur les sites actifs du photocatalyseur. En général, l'adsorption irréversible de résidus non minéralisés sur le photocatalyseur réduit le contact étroit entre les contaminants cibles et la surface du photocatalyseur et diminue donc l'efficacité d'élimination [170].

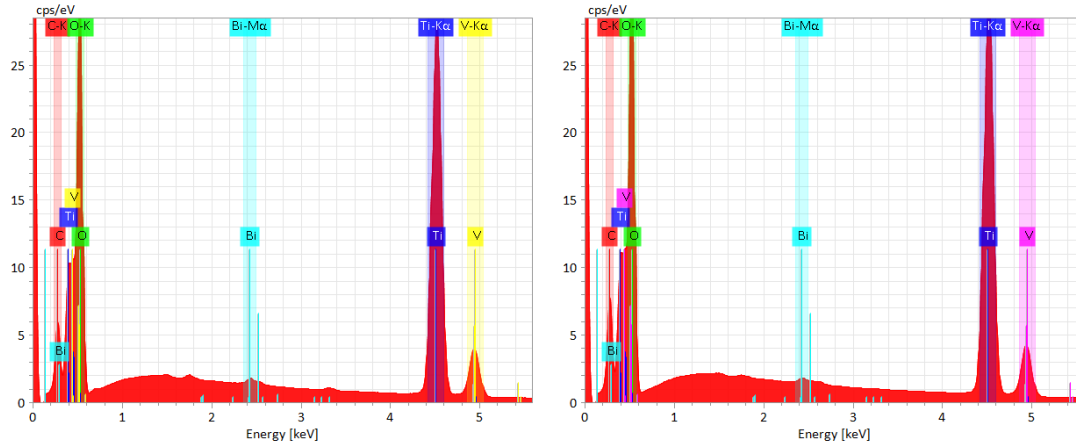


Figure 3-16 (a) Spectres EDS de B-TiO₂ frais (225) et (b) après le 4^{ème} cycle.

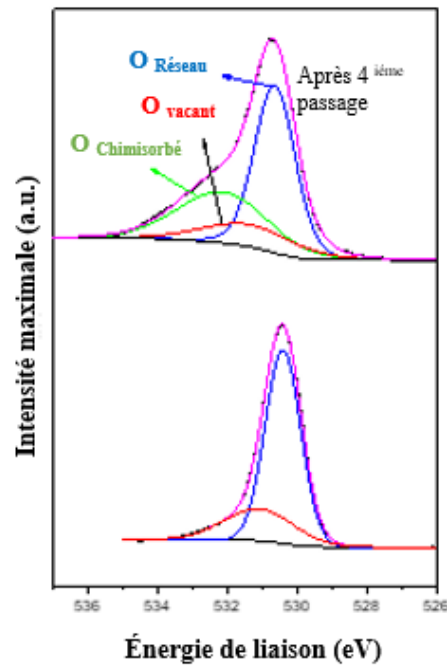


Figure 3-17 Spectres XPS O1s à haute résolution de photocatalyseurs frais et utilisés pendant quatre cycles.

3.4 Position du bord de la bande

En général, la formation d'une hétérojonction de type II avec un alignement en quinconce des bandes est plus avantageuse que celle de type I, car dans une hétérojonction de type I, les électrons et les trous se localisent dans le semi-conducteur dont la bande interdite est la plus petite, ce qui entrave la séparation efficace des porteurs de charge [172]. En conséquence, l'alignement des bandes de valence et de conduction des semi-conducteurs impliquées dans l'hétérojonction est un

facteur clé dans l'amélioration de l'efficacité [102]. Par exemple, malgré les mérites notables du TiO_2 et du BiVO_4 , certaines études mentionnent une réduction de l'activité photocatalytique après la formation d'une hétérojonction de type I [103],[102],[154]. Pour surmonter cet obstacle, Jia et al [100] ont déplacé vers le bas la bande de conduction (BC) du TiO_2 rutile par dopage au tungstène (W) pour faciliter le transfert d'électrons de la bande BC du BiVO_4 à la bande BC du TiO_2 . Dans une stratégie similaire, Li et al [103] et Resasco et al [101] ont utilisé le tantale (Ta) comme dopant pour aligner les bandes de $\text{Ta}:\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ et transformer l'hétérojonction de type I en hétérojonction de type II. Zhu et al [98] ont utilisé l'autodopage Ti^{3+} pour créer des niveaux d'énergie de défauts sous la BC de TiO_2 et promouvoir le transfert de charge entre BiVO_4 et TiO_2 . Singh et al [102] ont transformé l'hétérojonction de type I en hétérojonction de type II en dopant à l'hydrogène et en déplaçant la BV du TiO_2 vers le haut.

Dans cette étude, la bande de valence obtenue par mesure XPS, des mesures Mott-Schottky et la spectroscopie de réflectance diffuse ont été utilisées pour déterminer la position relative du bord de bande du B- TiO_2 et du BiVO_4 selon la méthode rapportée par Li et al [173].

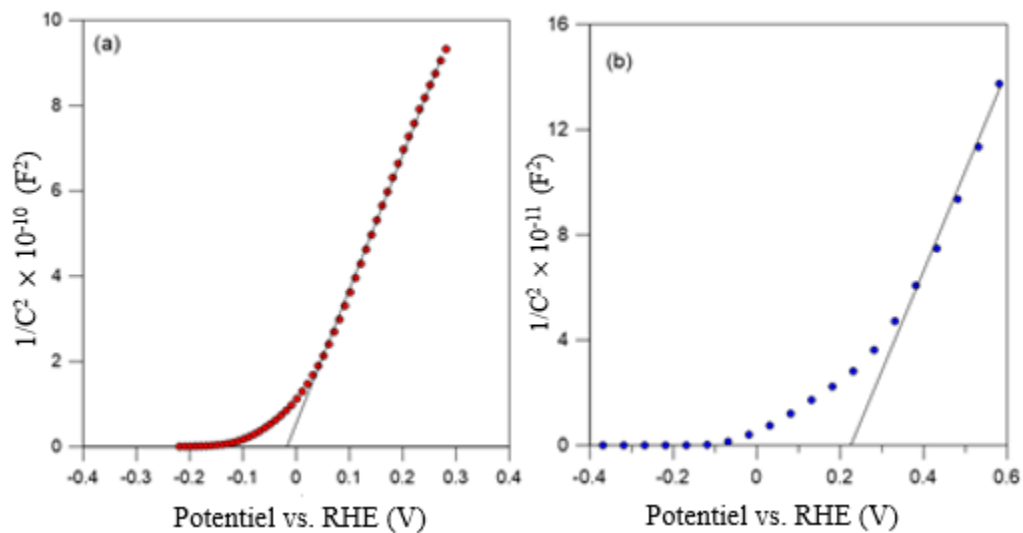


Figure 3-18 Tracés de Mott-Schottky de (a) nanotubes de B- TiO_2 et (b) de BiVO_4 .

La figure 3.18 montre que les niveaux d'énergie de Fermi (E_f) de B- TiO_2 et BiVO_4 sont respectivement situés à -0,02 et +0,22 eV par rapport à ceux d'une électrode à hydrogène réversible (RHE). La position de la BV du TiO_2 , du B- TiO_2 et du BiVO_4 a été déterminée à partir des spectres XPS. Comme le montre la figure 3.7(f), l'énergie de la BV du TiO_2 et du B- TiO_2 est de 2,5 eV et 2,25 eV sous le niveau de Fermi, ce qui montre que la BV du B- TiO_2 est légèrement décalée vers

le niveau de Fermi par rapport au W-TiO₂. La littérature fait également état du déplacement vers le haut de la bande de valence de TiO₂ induite par la vacance d'oxygène [174], [175]. De même, le maximum de la BV de BiVO₄ est de 1,88 eV sous son niveau de Fermi, ce qui suggère que l'énergie de la BV de B-TiO₂ et BiVO₄ est de +2,23 et +2,08 eV par rapport à la RHE. En conséquence, l'énergie de la bande de conduction (E_{BC}) de B-TiO₂ et BiVO₄ a été déterminée en ajoutant les valeurs des énergies des bandes interdites de B-TiO₂ (environ 2,41 eV selon la figure 3.1(b)) et de BiVO₄ (environ 2,59 eV selon la figure 3.19(b)).

Les valeurs de l'E_{BC} de B-TiO₂ et de BiVO₄ montrées sur la figure 3.20 sont de -0,18 et -0,51 eV, ce qui suggère la formation d'une hétérojonction de type II. Par conséquent, les électrons photogénérés dans la BV du BiVO₄ peuvent être transférés dans la BV du B-TiO₂ tandis que les trous sont transférés dans le sens inverse, ce qui réduit la recombinaison des électrons et des trous à l'interface.

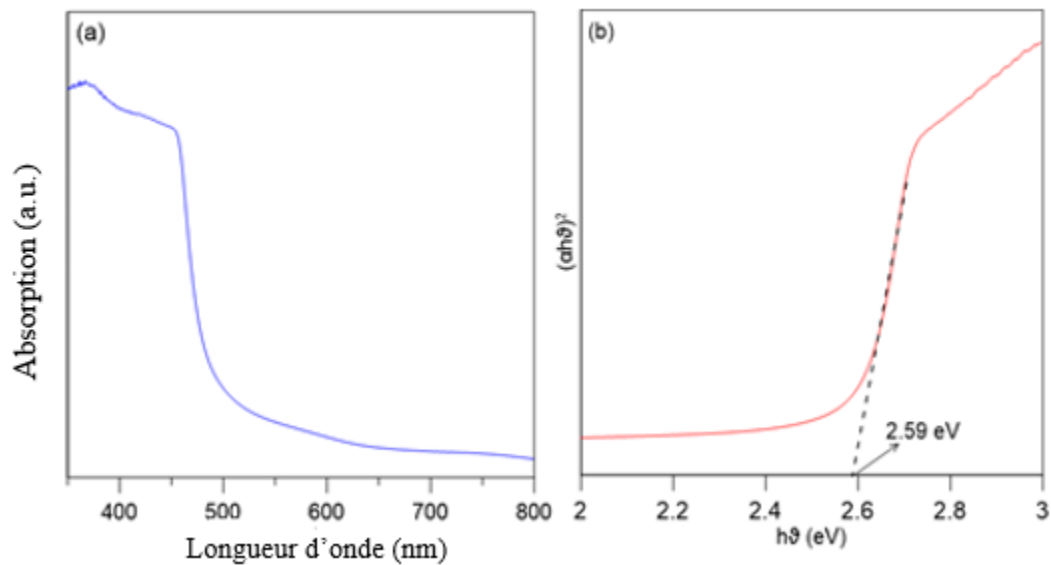


Figure 3-19 (a) Spectres d'absorption UV-Vis et (b) diagramme de Tauc du BiVO₄. Le BiVO₄ a été déposé sur du FTO par PLD dans des conditions de dépôt similaires à celles de la fabrication de l'hétérojonction.

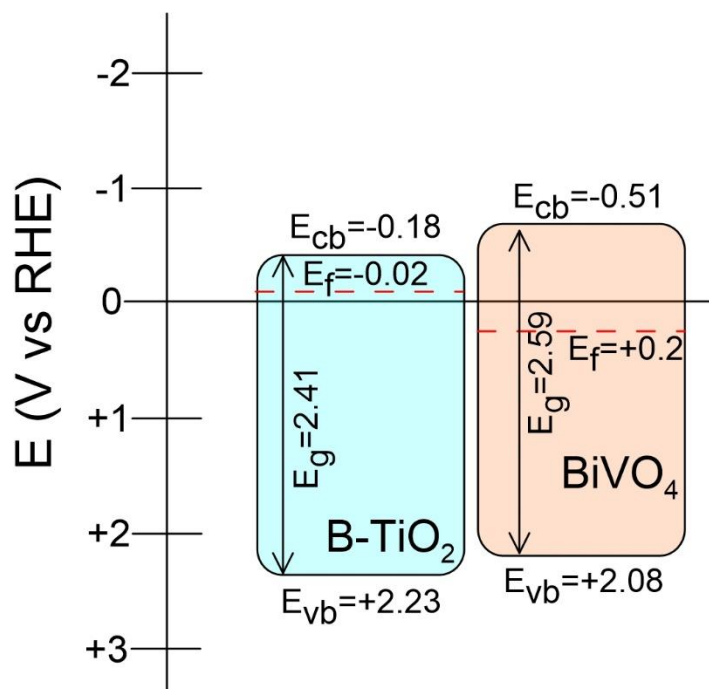


Figure 3-20 Position relative du bord de bande de B-TiO₂ et BiVO₄ par rapport à la RHE.

3.5 Formation de sous-produits

Il est prouvé que la dégradation photocatalytique des produits pharmaceutiques peut générer des sous-produits présentant des caractéristiques plus toxiques que les contaminants d'origine [176]. Par conséquent, outre l'efficacité d'élimination et la cinétique de dégradation, l'identification des sous-produits qui peuvent contribuer à la toxicité de la solution traitée est de la plus haute importance. Dans cette étude, pour évaluer l'effet de la teneur en BiVO₄ des hétérojonctions sur le type et la quantité de produits de dégradation (PD) photocatalytiques du TC, une « analyse de dépistage des produits suspects » (SSA) a été employée [177]. En conséquence, une liste de PD probables de TC rapportés dans la littérature a été considérée comme PD suspects. Des spectres MS/MS acquis (modèles de fragmentation) ainsi que la masse exacte et la formule chimique des composés détectés ont été utilisés pour confirmer le type de PD (annexe 1). Les intensités des pics des PD détectés après traitement et les intensités des pics des PD identifiés ont été utilisées pour comparer quantitativement les PD générés par chaque photocatalyseur et élucider les mécanismes de dégradation. La figure 3.21 montre l'évolution temporelle des intensités des pics des PD identifiés dans les solutions traitées par B-TiO₂(225).

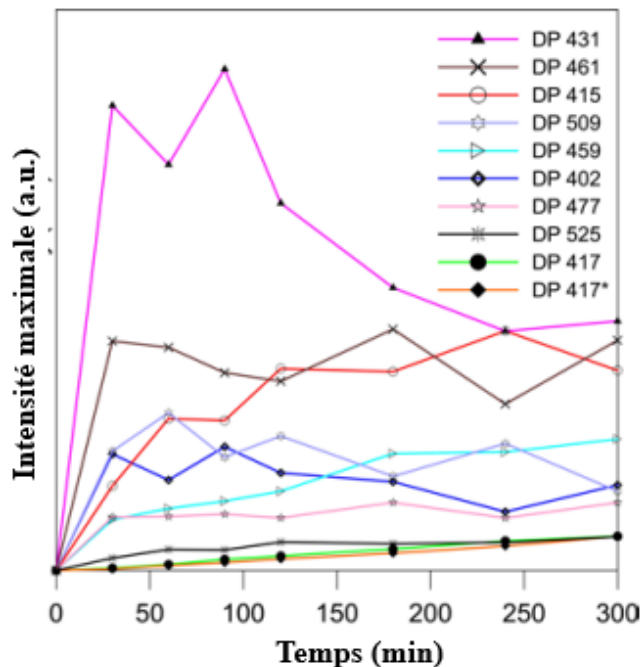


Figure 3-21 Évolution temporelle de l'intensité des pics des produits de dégradation du TC en utilisant B-TiO₂(225).

Comme on peut le voir, l'intensité des pics de certains composés détectés tels que PD 525, PD 477, PD 459, PD 417 et PD 415 augmente régulièrement au cours de la réaction. Ces composés peuvent être considérés comme les sous-produits récalcitrants. En outre, l'intensité des pics de certains PD tels que PD 509, PD 461, PD 431 et PD 402 fluctue au cours de la réaction, ce qui suggère qu'ils agissent comme intermédiaires, tel que rapporté précédemment. Par exemple, Li et al. [178] ont proposé que PD 431 soit le produit de déméthylation de TC qui se transforme ensuite en PD 417. Wang et al [29] ont suggéré que PD 461 était le produit d'hydroxylation de la TC qui se transforme en PD 509 après clivage puis oxydation de l'anneau phénolique de la TC. En outre, PD 509 se transforme en PD 525 par ajout d'OH à l'anneau à double liaison [29]. Il convient de noter qu'en raison de la structure complexe de la TC, de la possibilité de formation de nombreux produits de dégradation, de la limitation des méthodes analytiques et du manque de normes pour tous les PD plausibles, il est impossible de proposer une voie de dégradation précise et complète. Cependant, comme le montre la figure 3.22, le mécanisme de dégradation de la présente étude a lieu selon quatre voies différentes, à savoir la déméthylation, l'hydroxylation, la désamidation, la déshydroxylation ou une combinaison de ces mécanismes.

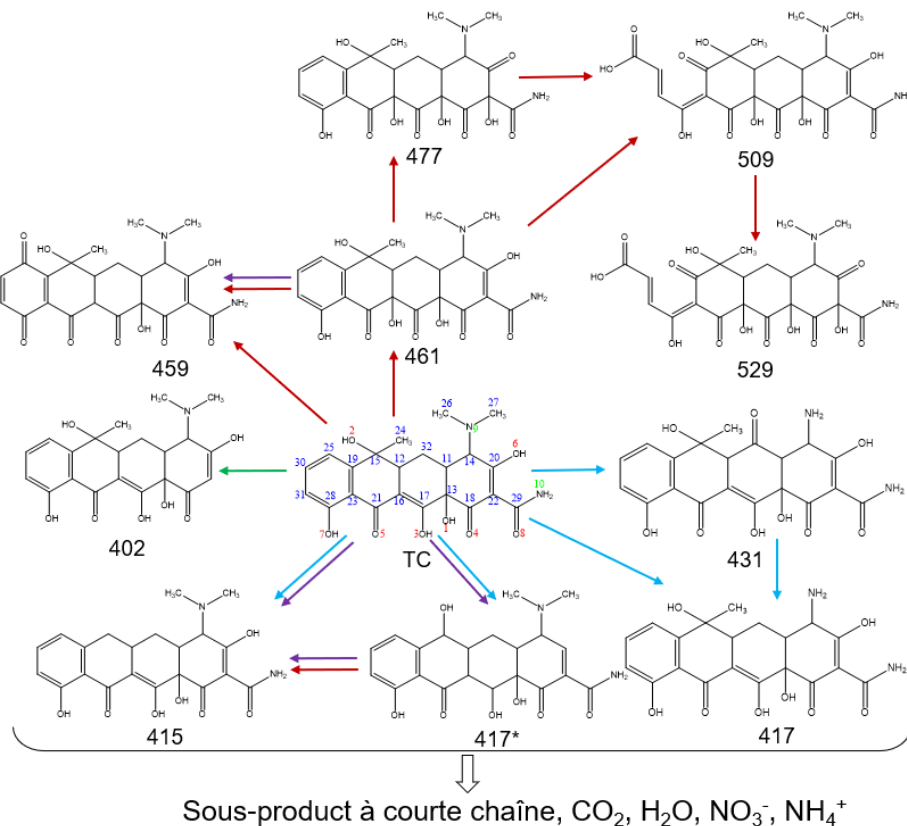


Figure 3-22 Voies de dégradation possibles de la TC au moyen du B-TiO₂(225,) comprenant l'hydroxylation (flèches rouges), la désamidation (flèche verte), la déméthylation (flèches bleues) et la déshydroxylation (flèches violettes).

Sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour le calcul de l'indice de Fukui, Yang et al. [179] ont classé les sites C27 et C26 comme des sites "faciles" et les sites C16 et C24 comme des sites "moyens" pour l'attaque par des radicaux libres (voir la structure de la TC dans la figure 3.22). Compte tenu des intensités plus élevées des pics pour PD 431 et PD 461 ainsi que PD 415 dans la figure 3.21, on peut conclure que la déméthylation (attaquant C27 et C26 pour former PD 431, et C24 pour former PD 415) et l'hydroxylation (attaquant C16 pour former DP 461) sont les mécanismes de dégradation dominants dans la présente étude, ce qui est en accord avec les prédictions théoriques [179].

3.6 Évaluation de la toxicité

Les figures 3.21 et 3.22 prouvent que plusieurs PD sont formés lors de la dégradation photocatalytique de la TC. En comparant les intensités des pics des PD avec ceux de la TC, on peut conclure que la concentration des PD était considérablement plus faible que celle de la TC dans cette étude. Toutefois, la littérature fait également état d'une toxicité plus élevée des PD par rapport

à la TC [180]. Par conséquent, les changements de toxicité des solutions après le traitement ont été évalués pour déterminer l'efficacité du processus de détoxification des solutions.

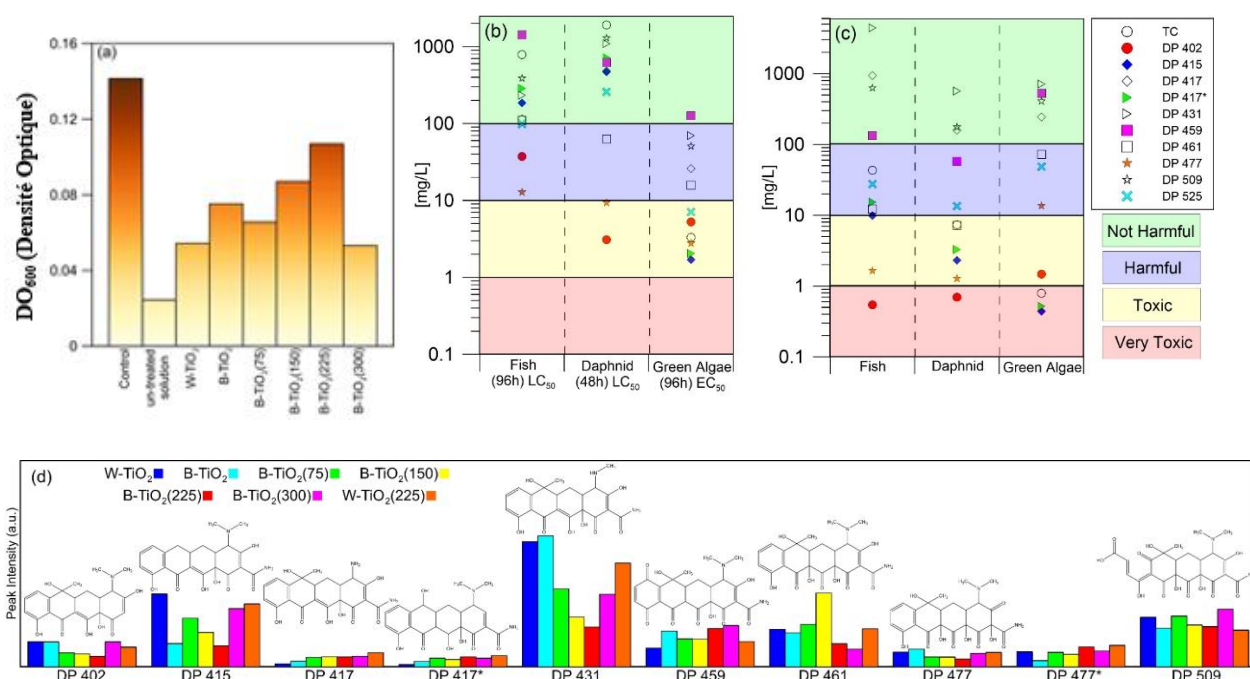
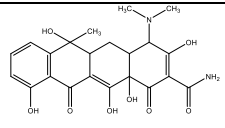
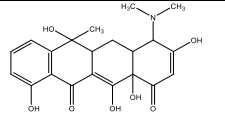
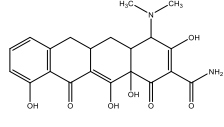


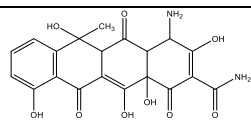
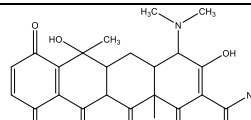
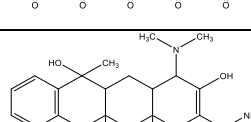
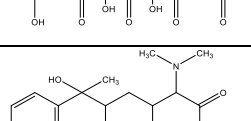
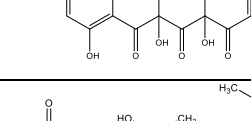
Figure 3-23 (a) Densité optique (DO600) de la culture de *E. coli* préparée par les solutions traitées par différents photocatalyseurs et par la solution non traitée et de contrôle (eau DI) ; (b) toxicité aiguë et (c) chronique du TC et des PD identifiés

La densité optique élevée (croissance bactérienne) de la solution de contrôle (eau DI) montrée sur la figure 3.23(a) indique que le milieu BL est favorable à la croissance d'*E. coli*. Comme prévu, la solution non traitée de TC inhibe notablement la croissance bactérienne en raison de la propriété antibactérienne de la TC. En outre, dans une certaine mesure, tous les photocatalyseurs synthétisés conduisent à la détoxification de la solution. L'efficacité de détoxification la plus élevée est obtenue en utilisant l'échantillon B-TiO₂(225). Ceci est en accord avec l'efficacité d'élimination de la TC (Figure 3.14(a)) et la densité de photocourant (Figure 3.14(c)). Cependant, l'efficacité de détoxification de B-TiO₂(75) est inférieure à celle de B-TiO₂. De même, l'inhibition de la croissance bactérienne dans la solution traitée par B-TiO₂(300) est plus importante que pour B-TiO₂(150) et B-TiO₂(75), ce qui est en désaccord avec l'efficacité d'élimination de la TC obtenue avec ces photocatalyseurs. Cela suggère que certains sous-produits générés avec différents photocatalyseurs pourraient être plus toxiques que d'autres contre *E. coli*, ce qui entraînerait une plus grande inhibition de la croissance bactérienne. Pour étudier cette hypothèse, nous avons utilisé le programme ECOSAR pour prédire la toxicité des PD détectés dans la présente étude. ECOSAR

prend en compte les groupes fonctionnels et les informations structurales des produits chimiques pour prédire leur concentration aiguë (dose létale) et chronique contre les poissons, les daphnies et les algues vertes en tant qu'indicateurs de toxicité [133]. Comme le montre la figure 3.23(d), la quantité (intensité du pic) de certains PD tels que PD 402 et PD 415 détectés dans la solution traitée par B-TiO₂(300) est plus élevée qu'avec d'autres photocatalyseurs. D'autre part, sur la base du modèle ECOSAR, PD 415 et surtout PD 402 sont classés comme "très toxiques", comme l'indiquent les figures 3.23(b) et 3.23(c). Par exemple, la toxicité chronique de PD 402 est ~80 fois plus élevée que celle de la TC contre les poissons (43,2 mg/L pour TC et 0,544 mg/L pour PD 402). De même, la concentration de PD 415 et PD 417* générée par B-TiO₂(75) est plus élevée qu'avec B-TiO₂. Les valeurs prédites pour la toxicité aiguë et chronique des PD sont indiquées dans le tableau 3.3. La génération de ces composés "très toxiques" peut entraver la détoxification efficace de la solution malgré l'efficacité élevée d'un photocatalyseur pour l'élimination de la TC. Ces résultats soulignent l'importance d'optimiser la fabrication du photocatalyseur pour aboutir à une plus grande efficacité d'élimination tout en limitant la formation de sous-produits afin d'obtenir une solution hautement détoxifiée. L'évaluation de la toxicité in vivo de chaque sous-produit peut fournir des informations supplémentaires pour établir la relation entre les propriétés de l'hétérojonction et la détoxification.

Tableau 3-3 Toxicité déterminée à l'aide du programme ECOSAR de la TC et des PD identifiés dans les solutions traitées.

	Structures	Toxicité aiguë [mg/L]			Toxicité chronique (ChV) [mg/L]		
		Poisson (96h) LC ₅₀	Daphnie (48h) LC ₅₀	Algue vert(96h) EC ₅₀	Poisson	Daphnie	Algue vert
TC		784	1910	3.30	43.2	7.35	0.789
PD 402		37.2	3.09	5.24	0.544	0.693	1.48
PD 415		186	469	1.70	9.86	2.32	0.441

PD 417		116	481	25.9	940	158	245
PD 417 *		286	714	2.05	15.3	3.27	0.520
PD 431		234	1090	69.5	4410	566	714
PD 459		1420	619	126	133	57.6	526
PD 461		110	63.0	15.8	12.2	7.22	71.8
PD 477		12.8	9.31	2.78	1.64	1.27	13.6
PD 509		388	1290	50.4	626	175	409
PD 529		98.6	258	7.09	27.5	13.4	48.5

Très toxique (couleur rouge) : LC50/EC50/ChV < 1 mg/L ; toxique (couleur jaune) : 1 mg/L < LC50/EC50/ChV < 10 mg/L ; nocif (couleur bleue) : 10 mg/L < LC50/EC50/ChV < 100 mg/L, non nocif (couleur verte) LC50/EC50/ChV > 100.

3.7 Conclusion

Nous avons fabriqué des photocatalyseurs à hétérojonction B-TiO₂/BiVO₄ en utilisant la PLD pour faire varier la teneur en BiVO₄ et nous avons évalué les effets du rapport de masse dans l'hétérojonction sur l'élimination photocatalytique de la TC, la formation de sous-produits et la détoxification des solutions traitées. Les résultats ont montré la formation d'une hétérojonction de

type II thermodynamiquement favorable entre les nanotubes de B-TiO₂ et le BiVO₄. De plus, l'efficacité de l'élimination de la TC a été améliorée en augmentant la teneur en BiVO₄ jusqu'à la valeur optimale. Le dépôt de BiVO₄ au-delà de la quantité optimale conduit à l'obstruction partielle des tubes, d'où une réduction de l'efficacité photocatalytique. De plus, la quantité de sous-produits détectés est significativement affectée par la variation de la teneur en BiVO₄ dans l'hétérostructure. En se basant sur la prédiction par le programme ECOSAR de la toxicité des sous-produits détectés, on en conclut que le rapport entre les semi-conducteurs peut grandement affecter le type et la quantité de sous-produits et, par conséquent, la toxicité de la solution traitée. Par conséquent, dans la fabrication de l'hétérojonction, les positions respectives des bandes et le rapport entre les quantités des deux semi-conducteurs doivent être optimisés. Cette étude suggère le potentiel élevé de la PLD pour la fabrication d'hétérojonctions en raison i) du contrôle précis du rapport de masse des semi-conducteurs, ii) de la formation d'une interface de haute qualité entre les semi-conducteurs sans contamination, iii) du dépôt localisé sur la surface extérieure, iv) de la reproductibilité élevée et v) de la possibilité d'aligner la position du bord de la bande des semi-conducteurs en contrôlant la stœchiométrie du matériau.

Chapitre 4 INVERSION DE LA DIRECTION DU CHAMP ÉLECTRIQUE INTERNE À L'INTERFACE DE L'HÉTÉROSTRUCTURE BiVO₄/TiO₂ PAR UNE FINE COUCHE DE W- VO₂ : TRANSFORMER LES PORTEURS DE CHARGE USAGÉS EN RICHESSSE

4.1 Introduction

Ce chapitre a fait récemment l'objet d'un article publié dans *Advanced Sustainable Systems* (2300496, 1-13, 2024) par Astou Seck, Amir Mirzaei, Zahra Shayegan, Balla D. Ngom, Dongling Ma, et Mohamed Chaker et dont le titre est « Reversing Internal Electric Field Direction at BiVO₄/TiO₂ Heterostructure Interface by a Thin W-VO₂ Layer: Turning Waste Charge Carriers into Wealth ». Comme indiqué au chapitre 2, l'amélioration de l'efficacité de la séparation des charges par transformation au moyen du dopage d'une hétérojonction de type I en une hétérojonction de type II plus favorable se produit inévitablement au prix d'une baisse du potentiel d'oxydoréduction. En outre, en plus de la formation d'un champ électrique interne (CEI), une bonne correspondance des bandes est essentielle pour assurer un transfert et une séparation efficaces de la charge à l'interface [183]. Dans ce chapitre, comme preuve de concept, nous avons conservé TiO₂ et BiVO₄ intacts dans l'hétérojonction et modulé leurs fonctions de travail en déposant une fine couche de dioxyde de vanadium dopé au tungstène (V_{1-x}W_xO₂ x=0.015) à leur interface et en fabriquant une hétérojonction ternaire afin de simultanément inverser la direction du CEI et modifier la courbure de la bande pour les porteurs majoritaires (électrons) pour passer de la forme d'une pointe à celle, plus avantageuse, d'une falaise. Afin d'utiliser les porteurs de charge épargnés à l'interface de l'hétérojonction, une hétérojonction BiVO₄/W-VO₂/TiO₂ sous forme de couche mince a été utilisée pour l'élimination photocatalytique sans assistance de la tétracycline difficile à traiter dans l'eau. Outre les performances photoélectrochimiques, la contribution de ces porteurs de charge épargnés a été évaluée en termes d'efficacité d'élimination et de cinétique de dégradation, de formation de sous-produits et de détoxification de la solution, et comparée aux films photocatalytiques BiVO₄/TiO₂ et BiVO₄ et TiO₂ à composant unique.

4.2. Caractérisation des photocatalyseurs

La morphologie des photocatalyseurs fabriqués a été observée par microscopie électronique à balayage (SEM). À des fins de comparaison, l'épaisseur de tous les photocatalyseurs a été fixée à

400 nm \pm 30 nm en modifiant le nombre d'impulsions laser après avoir déterminé la vitesse de dépôt de TiO₂ et de BiVO₄. L'image SEM latérale du photocatalyseur TiO₂ présentée à la figure 4.1(a) montre un film très poreux, attaché à la couche FTO sous-jacente. Une image SEM à grossissement élevé du TiO₂ (figure 4.2(a)) montre la morphologie colonnaire unidimensionnelle (1D) du TiO₂.

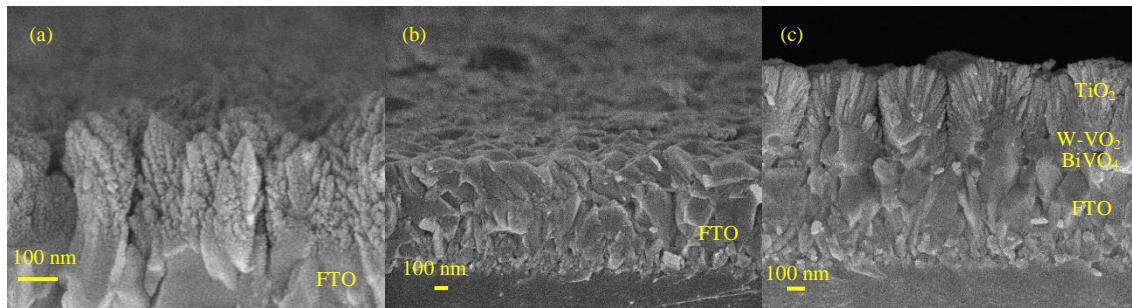


Figure 4-1 Images SEM en coupe transversale des photocatalyseurs (a) TiO₂, (b) BiVO₄ et (c) BiVO₄/W-VO₂/TiO₂.

Il est prouvé que les structures 1D poreuses sont bénéfiques pour la photocatalyse en fournissant une surface spécifique élevée et des voies de transport de charge directionnelles, en réduisant la limitation du transfert de masse et en augmentant le piégeage et l'utilisation de la lumière [47],[181]. La figure 4.1(b) montre des grains de BiVO₄ denses et lisses avec une morphologie similaire à celle du FTO sous-jacent. Les figures 4.2(b) et 4.2(c) présentent des images SEM de la surface supérieure du TiO₂ composées de structures poreuses et en forme de fleur ainsi que de la surface du BiVO₄ composé de grains denses. L'image latérale de l'hétérojonction planaire (figure 4.1(c)) montre la superposition séquentielle de BiVO₄ et de TiO₂ sur le substrat de FTO. Toutefois, à cause de sa petite épaisseur, la couche W-VO₂ n'est pas observée sur cette image SEM. Comme le montre l'image SEM transversale de la figure 4.3, après la gravure in situ par faisceau d'ions focalisés, la couche de W-VO₂ d'environ 20 nm (indiquée par la couleur violette) présente une interface intacte entre les couches de BiVO₄ et de TiO₂. L'épaisseur du film de W-VO₂ est d'environ 20 nm tel que mesuré par ellipsométrie.

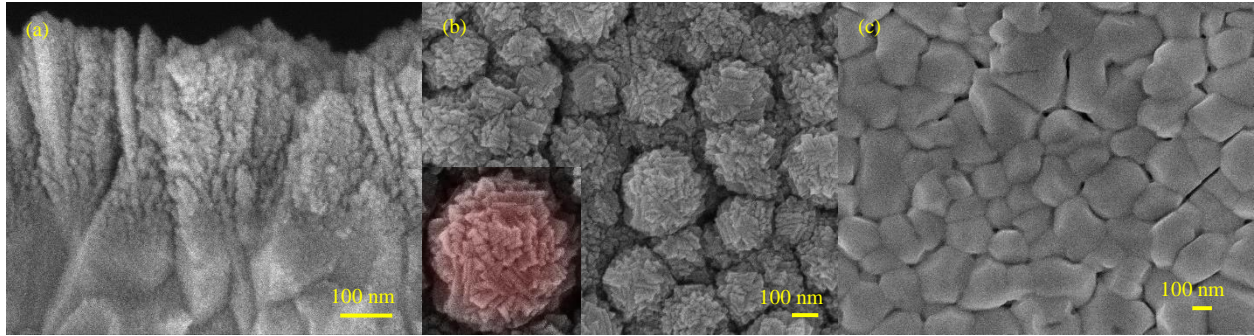


Figure 4-2 (a) Coupe transversale au microscope électronique à balayage du TiO_2 avec une morphologie colonnaire unidimensionnelle ; image au microscope électronique à balayage de la surface supérieure des échantillons de (b) TiO_2 et (c) BiVO_4 .

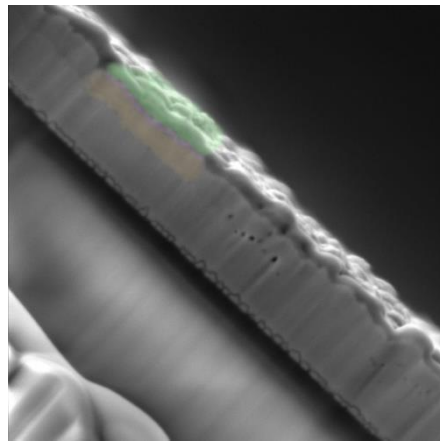


Figure 4-3 Image SEM en coupe de l'échantillon $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ après gravure par faisceau d'ions focalisés ; les couleurs jaune, violette et verte représentent respectivement le BiVO_4 , le W-VO_2 et le TiO_2 sur le FTO.

La figure 4.4(a) montre les spectres d'absorption UV-Vis des photocatalyseurs TiO_2 , BiVO_4 et de l'hétérojonction dans la gamme de longueurs d'onde 320-700 nm. Comme on peut le voir, le film de TiO_2 présente une faible absorption de la lumière dans le domaine visible avec un début d'absorption de la lumière en bas de ~ 390 nm. La bande interdite calculée est de 3,21 eV, ce qui correspond à la valeur rapportée pour TiO_2 [182]. L'encadré de la figure 4.4(a) montre les valeurs de la bande interdite des photocatalyseurs TiO_2 et BiVO_4 déterminées à partir des tracés de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$). Dans le cas du BiVO_4 , une forte absorption de la lumière est observée dans le domaine visible avec une bande interdite de 2,56 eV, tel que prévu dans la littérature [181]. En raison de la très faible épaisseur de la couche de W-VO_2 , aucun changement significatif n'est observé dans les spectres d'absorption des échantillons $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ et $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$. Un léger déplacement vers la partie supérieure du $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ pourrait être dû à l'effet de protection lumineuse de la couche W-VO_2 .

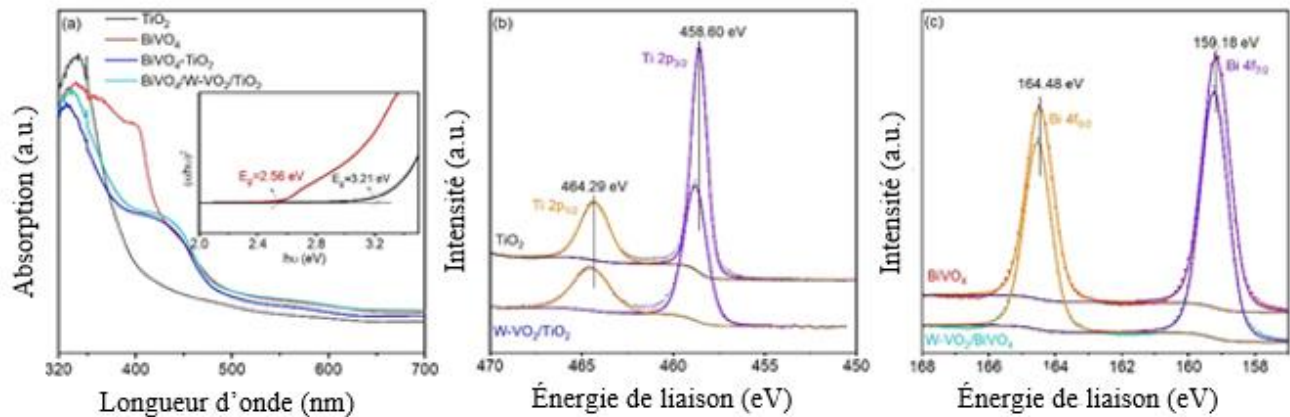


Figure 4-4 (a) Spectres UV-vis du TiO₂, du BiVO₄ et des hétérojonctions ; spectres XPS de (b) Ti 2p et (c) Bi 4f du TiO₂ et du BiVO₄ en volume et déposés séparément sous forme de couches minces à hétérojonction avec la couche de W-VO₂. L'encadré montre les valeurs de la bande interdite calculés à partir du diagramme de Tauc.

Des mesures de diffraction des rayons X (XRD) ont été effectuées pour étudier la structure de phase des photocatalyseurs, tel qu'illustré par la figure 4.5. Comme on peut le constater, des pics correspondant aux phases anatase et rutile du TiO₂ sont présents dans le spectre XRD du TiO₂, confirmant une structure biphasée du TiO₂ synthétisé. Le pic principal situé à 25,3° correspond à la facette (101) du TiO₂ anatase (JCPDS : 00-004-0477) [183], tandis que le pic à 27,4° est lié à la facette (110) de la phase rutile (JCPDS : 01-073-1782) [184]. Ruan et al [185] ont conclu que le TiO₂ biphasé anatase/rutile est plus efficace que le TiO₂ monophasé pour séparer les porteurs de charge en raison de la formation d'un alignement favorable des bandes d'énergie et d'une adaptation presque parfaite du réseau. Les pics étroits associés au BiVO₄ correspondent à sa phase monoclinique (JCPDS : 00-014-0688) [186], ce qui suggère une forte cristallinité. Comparé à ses phases tétragonale zircon et tétragonale scheelite, le BiVO₄ monoclinique présente une activité photocatalytique plus élevée sous irradiation par la lumière visible en raison de sa structure cristalline davantage déformée [187], [188]. Une optimisation préliminaire des conditions de la PLD a été effectuée afin d'obtenir du BiVO₄ monoclinique. Comme le montre la figure 4.5, les spectres XRD des échantillons d'hétérojonction sont constitués de pics de TiO₂ et de BiVO₄. La couche W-VO₂ n'est pas observée dans les hétérojonctions en raison de sa faible épaisseur (~20 nm). De plus, comme le montre la figure 4.5, aucune modification significative de la structure cristalline des échantillons d'hétérojonctions n'a lieu en présence du film de W-VO₂.

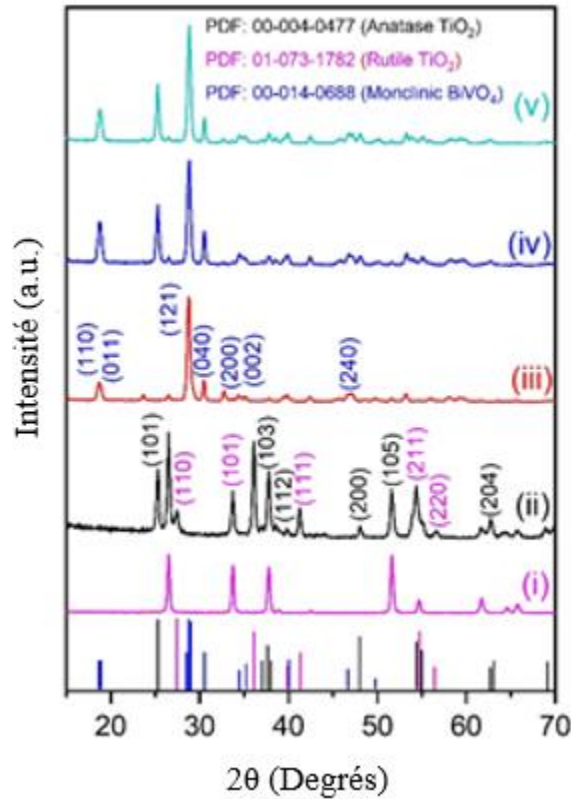


Figure 4-5 Spectres XRD de FTO (i), TiO_2 (ii), BiVO_4 (iii), $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ (iv) et $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ (v).

Une question clé pour le dépôt de VO_2 est le contrôle des états d'oxydation de V qui peuvent se situer entre +2 et +5, résultant en divers oxydes à base de V autres que VO_2 avec des propriétés structurales et optoélectroniques différentes [189]. Pour étudier la phase et la cristallinité du film de W-VO_2 , des films de W-VO_2 avec des épaisseurs de ~ 20 nm et ~ 100 nm ont été synthétisés sur des substrats de quartz dans des conditions de dépôt similaires à celles du film de W-VO_2 dans l'hétérojonction $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$. Comme le montre la figure 4.6, le pic principal du VO_2 monoclinique correspondant à la facette (011) est situé à $27,9^\circ$. Les pics distincts du film de W-VO_2 de 100 nm confirment la phase monoclinique de W-VO_2 à température ambiante (JCPDS : 03-065-2358) [190].

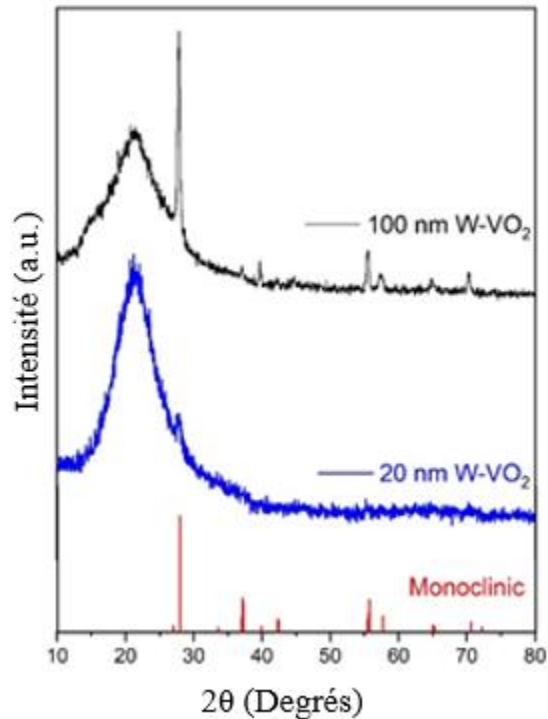


Figure 4-6 Spectre XRD d'une couche mince de W-VO₂ déposée sur du quartz dans des conditions de dépôt similaires à celles du film de W-VO₂ dans l'hétérojonction.

En outre, le VO₂ présente une transition réversible de semi-conducteur à métal (SMT) à ~68 °C, avec des changements significatifs dans les propriétés optiques et électriques du VO₂ [191]. Comme le montre la figure 4.7, la température de transition métal-isolant (T_{MIT}) du VO₂ est d'environ 68,8 °C, ce qui correspond au VO₂ stœchiométrique, alors que T_{MIT} est réduite à 30,1 °C après dopage au tungstène. La transmittance optique du VO₂ et du W-VO₂ à température ambiante et au-dessus de T_{MIT} est présentée sur la figure 4.8. Les différences observées sur la transmittance dans l'infrarouge proche des films VO₂ et W-VO₂ en dessous et au-dessus de T_{MIT} confirment que le film VO₂ est efficacement dopé avec du W.

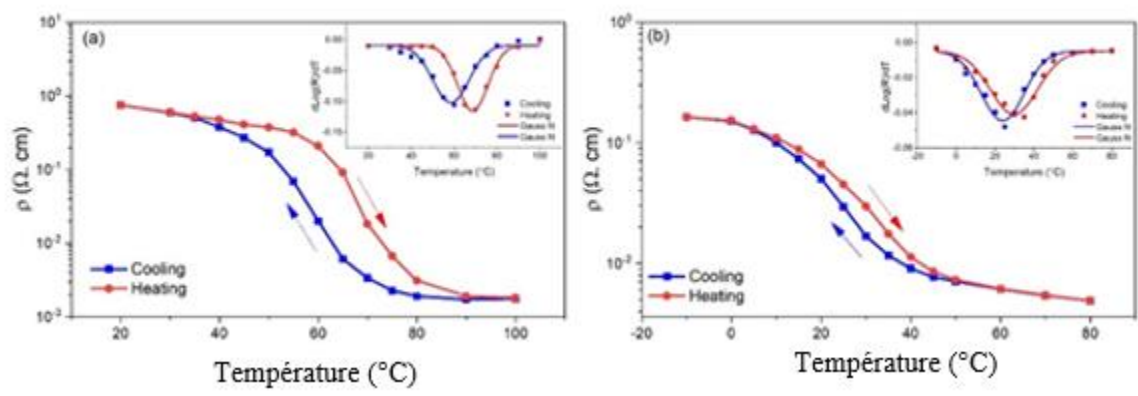


Figure 4-7 Résistivité électrique en fonction de la température pour des couches minces de (a) VO₂ (20 nm) et (b) W-VO₂ (20 nm) synthétisés sur des substrats de quartz dans le cas du chauffage (courbe rouge) et du refroidissement (courbe bleue). L'encadré montre $d(\log(R))/dT$ pour les cycles de refroidissement et de chauffage et leur adéquation avec les fonctions gaussiennes.

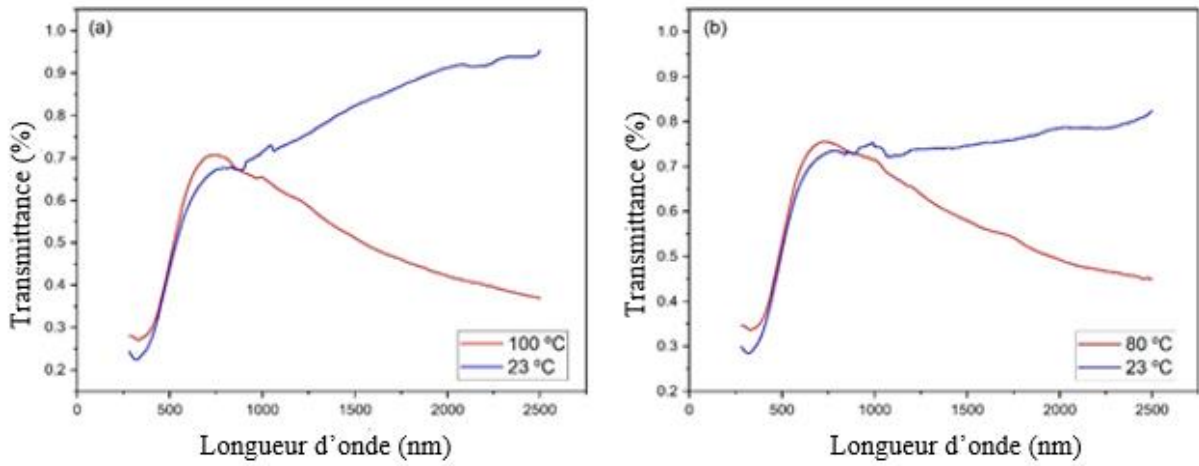


Figure 4-8 Transmittance IR en fonction de la longueur d'onde à différentes températures (a) 23 °C et 100 °C pour de VO₂ et (b) 23 °C et 80 °C pour les films de W-VO₂.

D'autre part, il est bien documenté que le travail de sortie des semi-conducteurs est grandement affectée par le dopage en raison des changements du niveau de Fermi par les donneurs ou les accepteurs [192], [193]. Dans notre étude, le dopage au W a été utilisé pour ajuster le travail de sortie du VO₂ et ensuite réguler le CEI dans l'hétérojonction. La spectroscopie photoélectronique dans l'ultraviolet (UPS) a été réalisée pour mesurer les fonctions de travail du VO₂ et du W-VO₂. Les spectres UPS sont présentés sur la figure 4.9. En conséquence, après étalonnage et en utilisant la région de coupure de l'énergie de liaison élevée, on trouve que le travail de sortie du VO₂ vierge est de 5,52 eV et de 5,23 eV (par rapport au vide) après dopage au W. Le VO₂ est un semi-

conducteur de type n et le W, en tant que donneur, élève son niveau de Fermi, réduisant ainsi sa le travail de sortie.

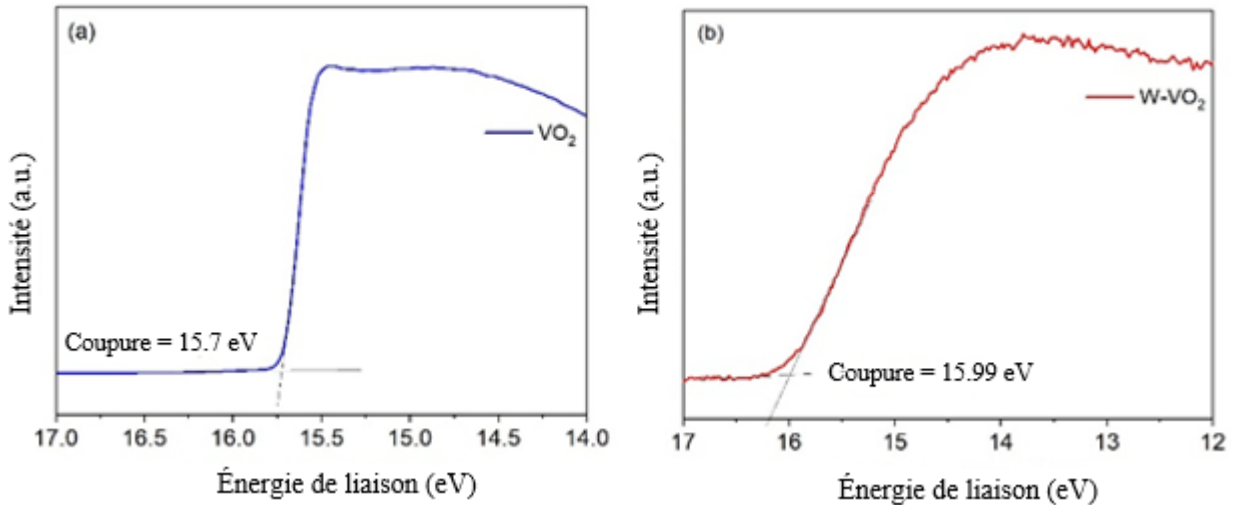


Figure 4-9 Région de coupure de l'énergie de liaison élevée des spectres UPS des films de (a) VO₂ et (b) W-VO₂.

En raison de la force de Coulomb entre les électrons et le noyau atomique, toute modification de la densité électronique peut affecter l'énergie de liaison des éléments. Notamment, lors de la formation d'une hétérojonction entre deux matériaux ayant des fonctions de travail différentes, les électrons libres du matériau ayant le travail de sortie inférieure se dirigent vers le second matériau jusqu'à ce que l'énergie de Fermi (E_f) de l'hétérostructure atteigne une valeur d'équilibre [194]. Par conséquent, la modification de l'énergie de liaison peut être utilisée pour élucider la direction du transfert de charge dans l'hétérojonction. Une diminution de l'énergie de liaison (décalage négatif) signifie que les électrons sont capturés par l'élément (accepteur d'électrons). En revanche, le don d'électrons et une diminution de la densité électronique entraînent un déplacement positif de l'énergie de liaison [194], [195]. Pour étudier l'effet du film de W-VO₂, des hétérojonctions TiO₂/W-VO₂ et W-VO₂/BiVO₄ (d'une épaisseur inférieure à 20 nm) ont été fabriqués. Leurs spectres XPS et UPS ont été comparés à ceux des films de TiO₂ et de BiVO₄ à composant unique. Une analyse XPS a été effectuée pour déterminer les états chimiques des photocatalyseurs. Le pic du spectre à haute résolution du Ti 2p de la figure 4.4(b) peut être déconvolué en deux pics situés à 458,6 eV et 464,3 eV correspondant respectivement aux orbitales Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2} [196]. Ces deux pics sont légèrement déplacés vers des positions d'énergie de liaison plus élevées avec le film de W-VO₂. Les pics XPS Bi 4f du BiVO₄ sont présentés à la figure 4.4(c). Comme on peut le voir

pour le BiVO_4 nu, les deux pics situés à 159,2 eV et 164,5 eV correspondent respectivement à $\text{Bi } 4f_{7/2}$ et $\text{Bi } 4f_{5/2}$ [197]. Pour $\text{W-VO}_2/\text{BiVO}_4$, ces deux pics sont également décalés vers des énergies de liaison plus élevées, similairement au décalage observé pour $\text{Ti } 2p$. Les spectres XPS de $\text{O } 1s$ et $\text{V } 2p$ sont présentés sur la figure 4.10(a). Le spectre $\text{O } 1s$ est déconvolué en deux pics centrés sur 530,2 et 531,7 eV, qui peuvent être attribués respectivement au réseau et au groupe hydroxyle de surface [198]. Les signaux dus à $\text{V } 2p_{3/2}$ et $\text{V } 2p_{1/2}$ de la figure 4.10(a) se trouvent respectivement à 516,9 eV et 524,3 eV, en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [197]. Même si le signal $\text{W } 4f$ du tungstène est généralement pris en compte dans l'analyse XPS, en raison du chevauchement de $\text{W } 4f$ avec $\text{V } 3p_{3/2}$, le niveau central $\text{W } 4d$ est pris en compte dans la présente étude pour confirmer la présence du dopant W dans la structure de VO_2 . La figure 4.10(b) montre les spectres à haute résolution de $\text{W } 4d$ avec les deux pics correspondant à $\text{W } 4d_{5/2}$ et $\text{W } 4d_{3/2}$ centrés respectivement à 247,7 et 260,2 eV.

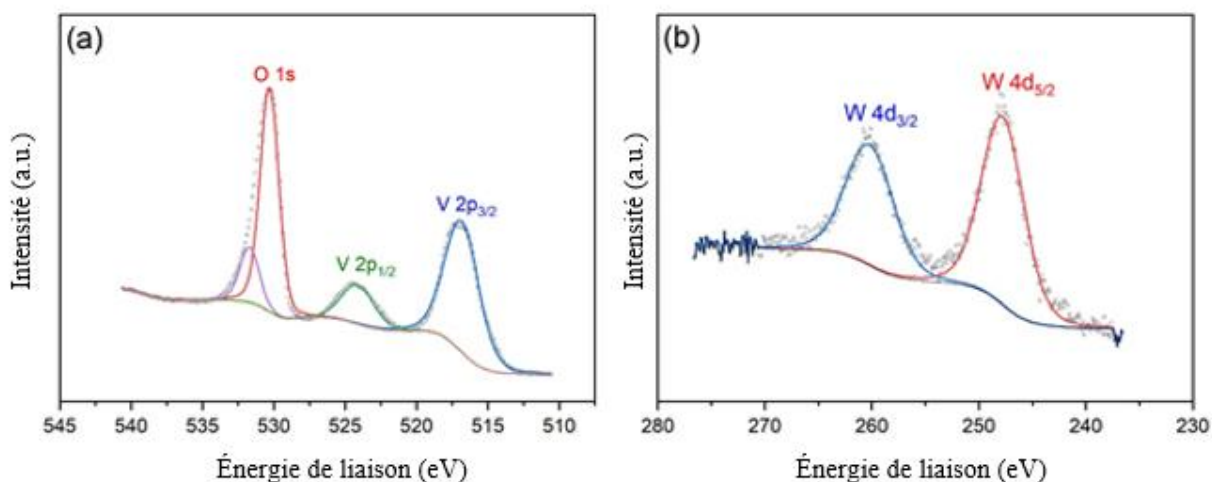


Figure 4-10 Spectres XPS à haute résolution de (a) $\text{O } 1s$ et $\text{V } 2p$ et (b), $\text{W } 4d$.

Dans les photocatalyseurs à hétérojonction, la différence entre les fonctions de travail conduit à la migration des électrons libres, d'où la formation d'un CEI et la flexion de la bande à l'interface [195]. Afin de mettre en évidence la direction du transfert de charge de l'hétérojonction, le travail de sortie des échantillons a été déterminée par UPS. La figure 4.11 montre les spectres UPS des films de TiO_2 et BiVO_4 à composant unique et les hétérojonctions correspondantes avec la couche mince de W-VO_2 . Les travaux de sortie du BiVO_4 et du TiO_2 vierges sont respectivement de 4,67 et 4,47 eV, ce qui est similaire aux résultats des études précédentes pour BiVO_4 [199] et TiO_2 [200]. Comme le montre la figure 4.9, le travail de sortie de W-VO_2 est de 5,23 eV, ce qui est plus élevé

que celles de BiVO₄ et TiO₂. Par conséquent, lors de la formation de l'hétérojonction entre le W-VO₂ et le TiO₂, les électrons circulent du TiO₂ vers le W-VO₂ jusqu'à ce que les niveaux de Fermi soient alignés. Ce résultat est en accord avec la diminution de la densité électronique et l'augmentation de l'énergie de liaison des pics Ti 2p après la formation d'une hétérojonction avec W-VO₂, comme le montre la figure 4.4(b). De même, la formation d'une hétérojonction de BiVO₄ et de W-VO₂ avec le travail de sortie plus élevée conduit au transfert d'électrons de BiVO₄ vers W-VO₂, comme le montre le léger décalage positif des pics Bi 4f par rapport au BiVO₄ seul.

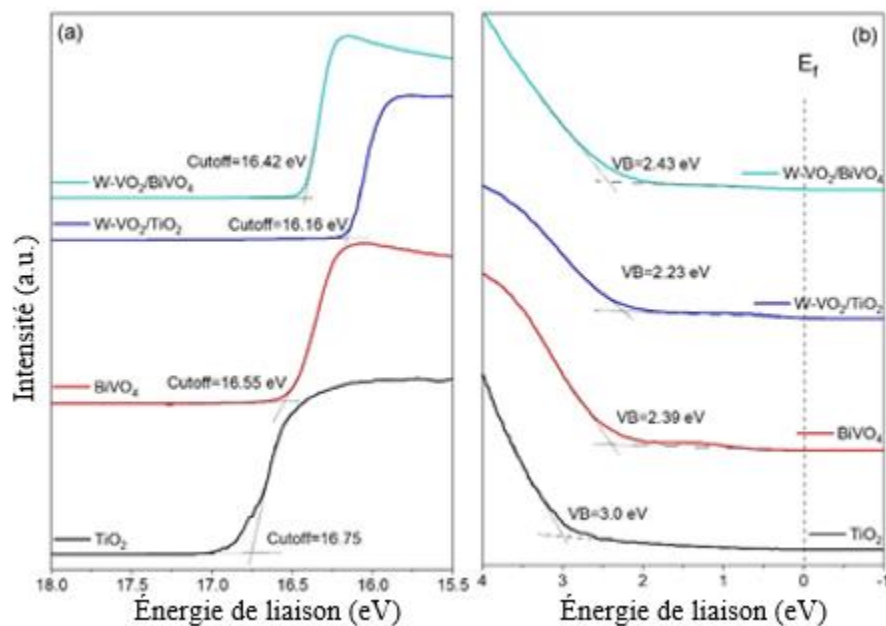


Figure 4-11 (a) Spectres UPS dans la région de coupure de l'énergie de liaison élevée et (b) dans la région de coupure de l'énergie de liaison faible de TiO₂, BiVO₄, W-VO₂/TiO₂ et W-VO₂/BiVO₄ à un seul composant.

4.3. Performance photoélectrochimique

Pour évaluer les performances photoélectrochimiques (PEC) des hétérojonctions, les conditions de la PLD ont d'abord été optimisées pour maximiser la génération de photocourant des films de BiVO₄ et TiO₂ seuls. Dans le cas du TiO₂, la fluence du laser, la pression d'oxygène et la température du substrat pendant le dépôt ont été systématiquement variés et la performance PEC a été évaluée par LSV. Comme l'indique la figure 4.12 pour le TiO₂, la pression d'oxygène est le paramètre le plus influent, suivi de la fluence laser. En conséquence, les valeurs optimales pour le dépôt de TiO₂ sont une température de substrat de 400 °C, une fluence laser de 4 J/cm² et une pression d'O₂ de 75 mTorr, fournissant 0,22 mA.cm⁻² à 1,23 V vs RHE sous une illumination solaire

(AM 1,5G, 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). La faible densité de photocourant du TiO_2 est due à sa faible absorption de la lumière solaire en tant que photocatalyseur à large bande interdite.

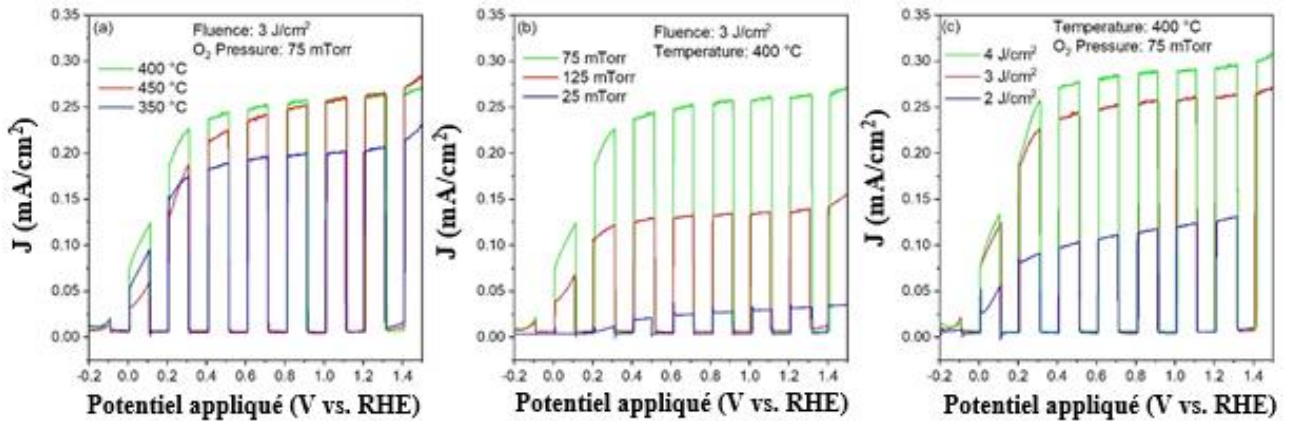


Figure 4-12 Voltampérométrie linéaire à balayage (LSV) en fonction du RHE sous une illumination solaire (AM 1,5 G, 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour l'optimisation des conditions de PLD pour le dépôt de BiVO_4 ; (a) effet de la température de dépôt, (b) effet de la pression d'oxygène.

Comme le montre la figure 4.13, pour le BiVO_4 , les conditions optimisées sont une température de substrat de 450 °C, une fluence laser de 4 J/cm^2 et une pression d'oxygène de 25 mTorr produisant une densité de photocourant de 1,04 mA/cm^2 à 1,23 V vs RHE. Ces conditions optimales ont aussi été utilisées pour déposer des hétérojonctions.

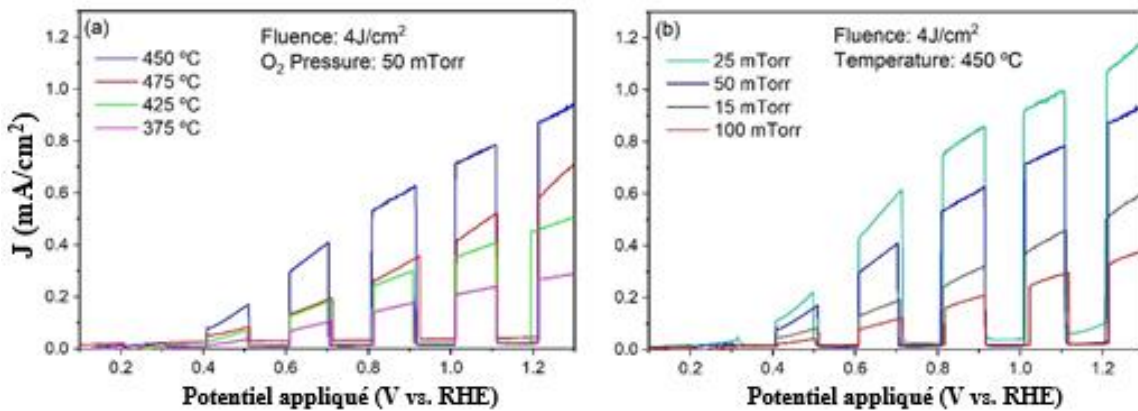


Figure 4-13 Voltampérométrie linéaire à balayage (LSV) en fonction du RHE sous une illumination solaire (AM 1,5 G, 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour l'optimisation des conditions PLD pour le dépôt de BiVO_4 ; (a) effet de la température de dépôt, (b) effet de la pression d'oxygène

Les figures 4.14(a) et 4.14(b) comparent la LSV hachée et la densité de photocourant transitoire de TiO_2 , BiVO_4 et de l'hétérojonction. Pour tous les échantillons, des réponses rapides du photocourant ont été observées dans des conditions transitoires lumière/obscurité. D'après la figure

4.14(c), le photovoltage de BiVO₄/TiO₂ augmente de 35 % par rapport à celui de BiVO₄. Cela peut être dû à la passivation de la surface de BiVO₄ par TiO₂ et à l'absorption de la lumière UV du spectre solaire par TiO₂, ce qui entraîne une tension photoélectrique supplémentaire par rapport à BiVO₄. L'utilisation de TiO₂ pour la passivation de la surface des photoanodes et l'augmentation de la tension photoélectrique ont déjà été rapportées [201],[202]. En faisant varier l'épaisseur de la couche de TiO₂ sur le BiVO₄, Usman et al [202] ont mentionné qu'il faut faire un compromis entre la passivation de la surface et la résistance des porteurs de charge. Ils ont également montré qu'une couche ultramince de TiO₂ améliore l'activité photocatalytique en passivant la surface du BiVO₄, alors qu'une couche épaisse de TiO₂ réduit l'activité photocatalytique. On s'attend à ce que le dépôt de TiO₂ sur BiVO₄ améliore les performances PEC des hétérojonctions par rapport aux analogues monocomposants. Cependant, comme le montrent les figures 4.14(a) et 4.14(b), la performance PEC de BiVO₄/TiO₂ diminue par rapport à celle du BiVO₄, ce qui s'oppose à son photovoltage plus élevé. La diminution de la performance PEC de BiVO₄/TiO₂ est mentionnée dans la littérature comme étant le résultat de la formation d'un alignement défavorable de bandes chevauchantes entre BiVO₄ et TiO₂ [98], [99], [100]. Dans l'hétérojonction chevauchante ou de type I, les paires d'électrons et de trous s'accumulent dans le photocatalyseur dont la bande interdite est plus faible, ce qui augmente le taux de recombinaison et gaspille les porteurs de charge avant qu'ils ne soient utilisés [103]. En utilisant un photovoltage de surface transitoire (TS-SPV), Xie et al. [105] ont montré que certains électrons excités à haute énergie dans BiVO₄ sont capables de franchir la barrière de bande interdite, bien que le nombre de ces électrons soit limité. Cheng et al [196] ont conclu qu'une tension de polarisation élevée est nécessaire pour transférer les électrons photoexcités du BiVO₄ au TiO₂, ce qui entrave l'application pratique des dispositifs PEC. Une tendance similaire est observée dans la présente étude. En appliquant des potentiels élevés (>1,7 V vs RHE), les performances PEC du BiVO₄/TiO₂ peuvent être supérieures à celles du BiVO₄ seul en surmontant les barrières de transfert de charge. Comme le montre la figure 4.14(a), le dépôt d'environ 20 nm de W-VO₂ entre TiO₂ et BiVO₄ améliore considérablement les performances PEC. À 1,23 V vs RHE, l'échantillon BiVO₄/W-VO₂/TiO₂ délivre un photocourant de 1,99 mA/cm², ce qui est environ 145% supérieur à celui de BiVO₄/TiO₂. À des potentiels appliqués plus faibles, cette amélioration du photocourant est plus importante. Comme le montre la courbe (J-t) de la figure 4.14(b), obtenue en appliquant 1 V vs RHE, on obtient une amélioration de ~160% de la densité de photocourant. Le potentiel transitoire en circuit ouvert de la figure 4.14(c) confirme que

l'échantillon $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ produit un photovoltage beaucoup plus élevé que $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$. Les mesures EIS des échantillons dans l'obscurité et sous illumination (100 mW/cm^2) sont présentées sur les figures 4.14(d) et 4.14e, respectivement. Ils confirment une forte réduction des barrières de transfert de charge en présence de la couche intermédiaire W-VO_2 .

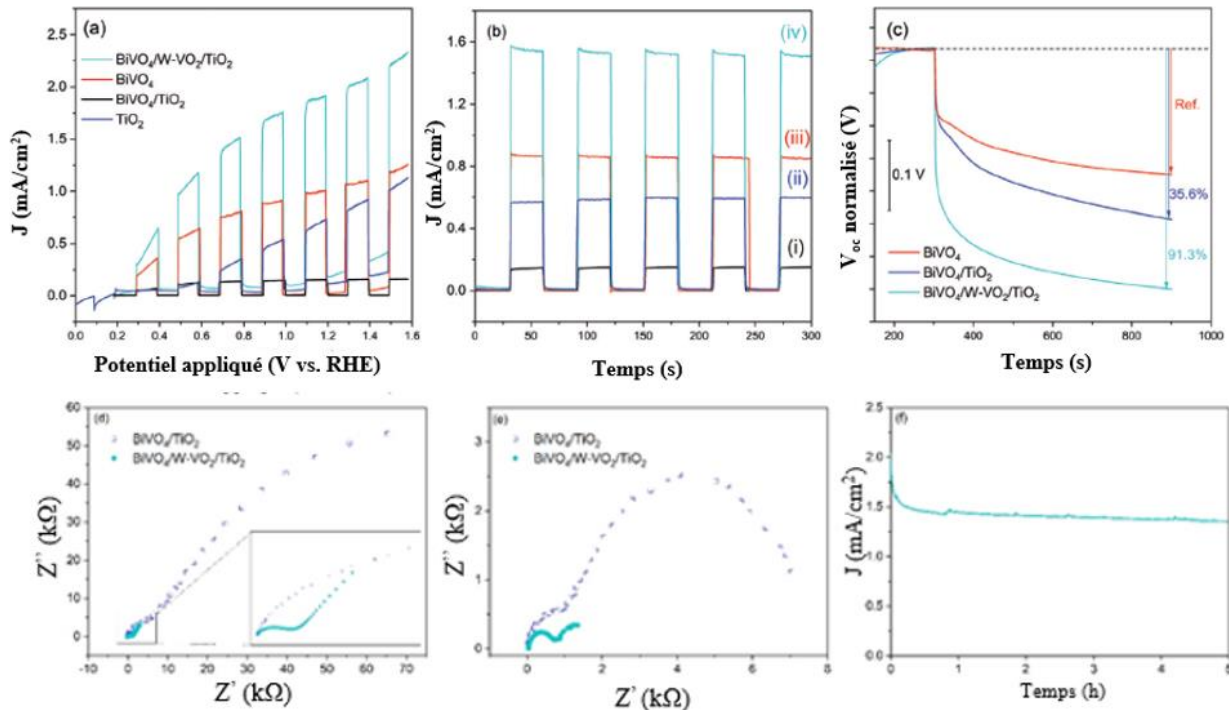


Figure 4-14. (a) Voltampérométrie linéaire à balayage (LSV) et (b) densité de photocourant transitoire de (i) TiO_2 , (ii) $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$, (iii) BiVO_4 , et (iv) $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$; (c) décroissance normalisée de la tension en circuit ouvert des échantillons $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$; (d) spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) des échantillons d'hétérojonction dans l'obscurité; (e) EIS de l'hétérojonction sous illumination solaire simulée (100 mW/cm^2); et test de stabilité à long terme de $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$; (une tension de 0.3 V par rapport au potentiel Ag/AgCl a été appliqué pendant les mesures de la densité de photocourant).

La figure 4.15 et le tableau 4.1 fournissent les valeurs d'ajustement pour le circuit équivalent EIS utilisé. Selon le modèle, la résistance de transfert de charge est réduite de manière significative en présence de la couche intermédiaire W-VO_2 . La figure 4.14(f) confirme également la grande stabilité à long terme du film $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$. Pour comprendre l'origine de cette amélioration des performances PEC, nous avons étudié la position du bord de bande des échantillons de BiVO_4 et de TiO_2 avec et sans couche intermédiaire de W-VO_2 .

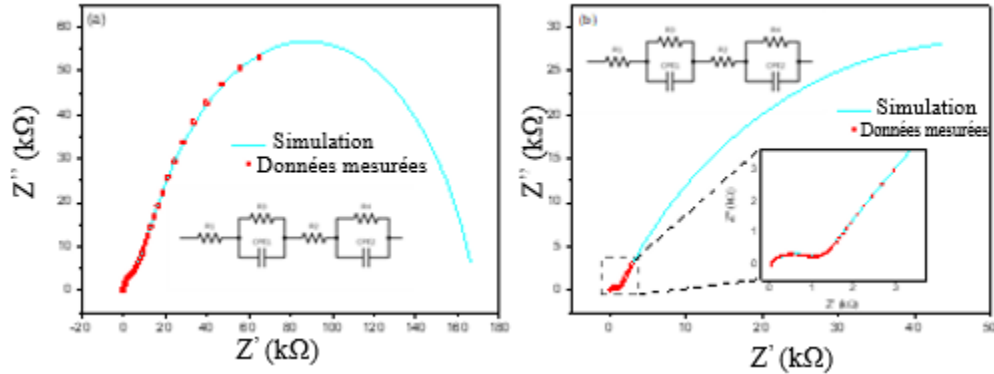


Figure 4-15 Simulation des spectres EIS de (a) $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ et (b) $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ et du circuit équivalent utilisé.

Tableau 4-1 Paramètres de simulation basés sur le circuit équivalent utilisé pour les données EIS mesurées dans l'obscurité. Le circuit équivalent est présenté à la figure 4-15.

	$\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$	$\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$
R1 (ohm)	1.03×10^{-13}	1.03×10^{-13}
R2 (ohm)	9.65×10^{-14}	9.51×10^{-14}
R3 (ohm)	1.61×10^5	9.52×10^4
R4 (ohm)	7308.8	1167.8
CPE1	1.31×10^{-5}	3.92×10^{-4}
CPE2	4.71×10^{-6}	8.4×10^{-6}

4.4. Alignement des bandes et analyse du potentiel de surface

L'alignement des bandes de semi-conducteurs dans les hétérojonctions joue un rôle crucial sur les mécanismes de transfert des porteurs de charge et donc sur la performance photocatalytique [101]. En utilisant la coupure à faible énergie cinétique des spectres UPS comme le montre la figure 4.11(b), on trouve que les maxima de la bande de valence du TiO_2 et du BiVO_4 seuls sont de 3,0 et 2,39 eV sous le niveau de Fermi. En ajoutant les bandes interdites (figure 4.4(a)) aux positions énergétiques de la bande de valence, les bandes de conduction du TiO_2 et du BiVO_4 se situent à 4,26 et 4,50 eV (vs E_{vac}). La figure 4.16(a) illustre le diagramme de bandes, confirmant l'alignement de type I entre TiO_2 et BiVO_4 après la formation de l'hétérojonction. D'autre part, en raison du travail de sortie plus faible du TiO_2 par rapport au BiVO_4 , le flux d'électrons libres vers le BiVO_4 provoque une courbure de la bande vers le haut du côté de TiO_2 et vers le bas du côté de

BiVO_4 , ainsi que la formation d'un décalage de la bande de conduction en forme de pointe à l'interface. En outre, la migration des électrons libres de TiO_2 à BiVO_4 laisse derrière elle des régions chargées positivement et négativement respectivement dans le TiO_2 et le BiVO_4 . Ce transfert de charge conduit à la formation à l'interface d'un CEI qui améliore la séparation spatiale des électrons et des trous photogénérés par diffusion [98],[95]. Toutefois, comme l'indique la figure 4.16(a), dans le cas de l'hétérojonction $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$, la direction du CEI généré est thermodynamiquement défavorable. Plus précisément, le CEI généré dirige les électrons photogénérés dans le BiVO_4 vers l'interface, alors qu'ils font face à la barrière de jonction en forme de pointe. En outre, compte tenu du potentiel de bande de valence plus élevé du TiO_2 , la direction de migration des trous photogénérés dans le BiVO_4 est thermodynamiquement défavorable. Ces trous doivent également surmonter la barrière CEI dans la région de charge d'espace à l'interface afin d'atteindre la surface pour oxyder l'eau dans le cas du fractionnement de l'eau ou pour oxyder des contaminants et/ou des ions hydroxyle dans le cas de la purification de l'eau. Par conséquent, le CEI formé affecte négativement la séparation des charges en augmentant le taux de recombinaison des charges à l'interface, comme indiqué précédemment pour les hétérojonctions $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ [98],[97]-[100]. En plus des positions thermodynamiquement favorables des bord de bande, la direction du CEI doit être correctement alignée pour fabriquer une hétérojonction efficace [98]. Comme le montre la figure 4.11, le travail de sortie et le maximum de la bande de valence du TiO_2 et du BiVO_4 changent en présence de W-VO_2 qui sert d'accepteur d'électrons en raison de son travail de sortie plus élevée. Comme l'illustre la figure 4.16(b), en présence de W-VO_2 à l'interface, une jonction en forme de falaise favorable au transfert d'électrons se forme. Plus important encore, en raison du travail de sortie plus élevée du TiO_2 ($\Phi = 5,06$ eV) observée en présence de W-VO_2 ($\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$) par rapport à $\text{W-VO}_2/\text{BiVO}_4$ ($\Phi = 4,80$ eV), les électrons libres migrent du BiVO_4 vers le TiO_2 et forment respectivement une courbure de bande ascendante et descendante aux interfaces du BiVO_4 et du TiO_2 . En outre, le CEI pointe vers la surface, repoussant les électrons photogénérés vers le contact arrière (FTO) et les trous photogénérés vers la surface pour oxyder l'eau lors du fractionnement de l'eau ou pour oxyder des contaminants et/ou générer des ERO. Bien qu'un léger décalage de la bande de valence en forme de pointe se produise pour les trous photogénérés, cette barrière peut être surmontée par une direction favorable du CEI.

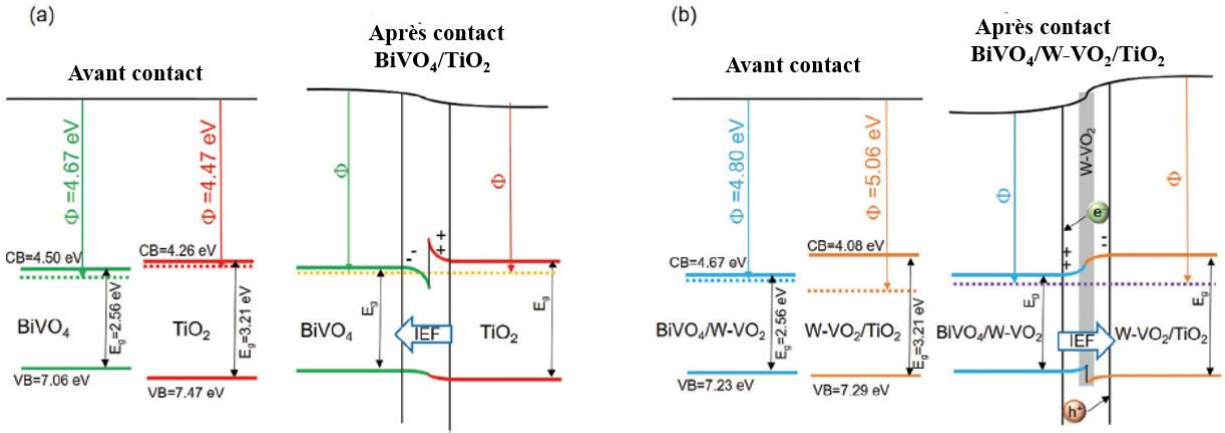


Figure 4-16 Illustration schématique des fonctions de travail et des structures de bande d'hétérojonctions (a) $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ et (b) $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$.

La microscopie de force à sonde de Kelvin (KPFM) est une technique largement utilisée pour mesurer le potentiel de contact local de la surface, basé sur la différence entre les niveaux d'énergie de Fermi d'un échantillon et la pointe conductrice d'un microscope à force atomique [130]. Ici, pour étudier l'effet de l'inversion de la direction du CEI sur le potentiel de surface, une analyse KPFM des hétérojonctions a été réalisée. Par conséquent, on a comparé la différence de potentiel de contact (DPC) des films dans l'obscurité et sous illumination. Comme le montre la Figure 4.17, la DPC de $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ est beaucoup plus élevée que celle de $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$. Il convient de noter que les conditions de dépôt utilisées pour synthétiser le TiO_2 comme couche supérieure étaient similaires pour les deux échantillons, sans traitement de surface supplémentaire. Par conséquent, le potentiel de surface plus élevé de l'échantillon $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ résulte de l'utilisation plus importante des porteurs de charge en réduisant le taux de recombinaison à l'interface $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ et en dirigeant les trous photogénérés vers la surface. Par conséquent, les trous photogénérés préservés en présence de W-VO_2 peuvent être transférés à la surface par le CEI et participer aux réactions photocatalytiques. En l'absence de la couche de W-VO_2 , les trous photogénérés sont confrontés à la barrière CEI qui entrave leur migration vers la surface.

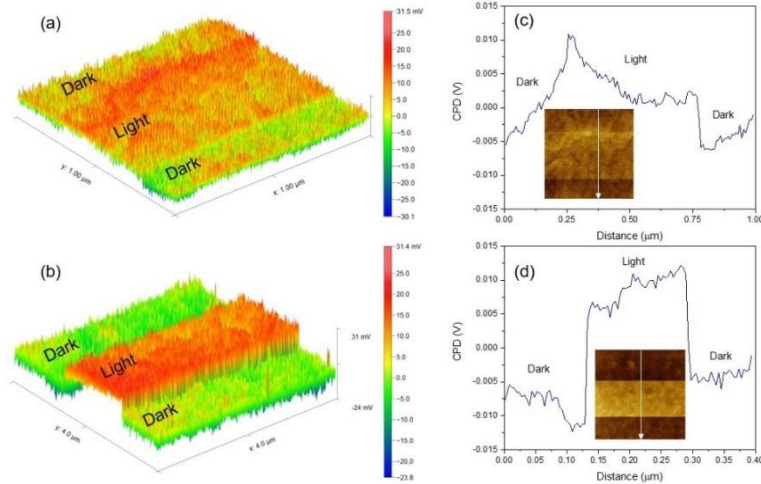


Figure 4-17 Cartographie DPC des films (a) $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ et (b) $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$; graphique DPC de balayage linéaire et de balayage correspondant des films (c) $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$ et (d) $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ dans des conditions d'obscurité et de lumière hachées; les encarts montrent la direction de la ligne de balayage.

Pour étudier l'effet du CEI sur la direction des trous photogénérés vers la surface, des tests LSV ont été réalisés en utilisant un filtre de coupure de 420 nm pour la source lumineuse en l'absence et en présence d'un piègeur de trous (Na_2SO_3 0,5M). Comme le montre la figure 4.18, des différences remarquables dans les densités de photocourant ont été observées avec et sans piègeur de trous, ce qui suggère une forte contribution de l'injection de trous à la génération de photocourant. Comme le montre la figure 4.4(a), dans la gamme de lumière visible utilisée ($\lambda > 420$ nm), le TiO_2 en tant que couche supérieure en contact avec l'électrolyte ne peut pas être activé. Par conséquent, compte tenu de la structure plane de la structure, les trous photogénérés devraient provenir de la couche de BiVO_4 et atteindre la surface après avoir surmonté la barrière de décalage de bande. Comme le montre la figure 4.18, les différences de densités de photocourant avec et sans piègeur de trous sont beaucoup plus importantes pour l'échantillon $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$, ce qui confirme la formation d'un alignement de bande favorable et d'un CEI en présence de la couche W-VO_2 . Ceci s'accompagne d'une meilleure capacité à diriger les trous photogénérés vers la surface en passant la barrière interfaciale avant la recombinaison. Ces trous épargnés peuvent être utilisés pour dégrader des contaminants difficiles à traiter, tels que les antibiotiques, soit par un mécanisme d'oxydation directe ou un mécanisme indirect via la génération d'ERO puissantes (plus de détails sont fournis dans la section sur les performances photocatalytiques pour l'élimination des antibiotiques).

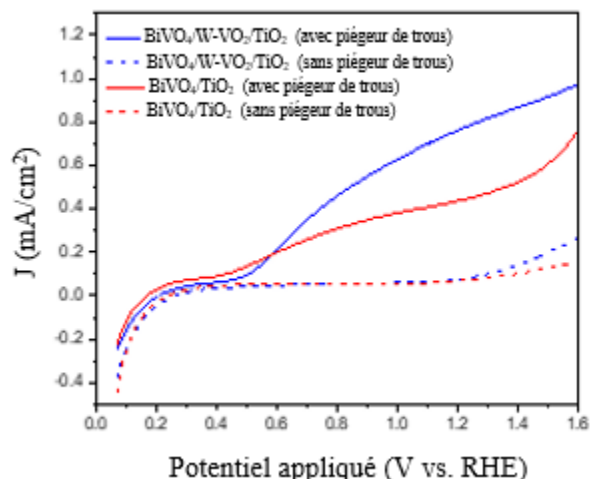


Figure 4-18 Voltammétrie à balayage linéaire (LSV) des échantillons $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ et $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ dans le domaine visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$) avec et sans piègeur de trous.

Comme mentionné ci-dessus, la couche W-VO_2 dont le travail de sortie est plus élevé que celles de BiVO_4 et TiO_2 est utilisée dans le présent travail pour réguler l'alignement des bandes et le CEI. Il a été précédemment rapporté que le travail de sortie de l'or (Au) est d'environ 5,2 eV [199], ce qui est très proche de celle de la couche de W-VO_2 étudiée ici. Par conséquent, à des fins de comparaison, nous avons fabriqué un échantillon $\text{BiVO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$ en remplaçant la couche W-VO_2 par une couche mince d'or (Au). Comme le montre la figure 4.19, la densité de photocourant de $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ n'est pas améliorée par la présence de la couche d'or. Cela peut s'expliquer par le fait que cette couche conductrice crée un canal pour le passage simultané des électrons et des trous à travers l'interface, ce qui peut favoriser la recombinaison des charges à l'interface. En revanche, le W-VO_2 à des températures inférieures à T_{MIT} possède des bandes de conduction et de valence distinctes qui peuvent fournir des voies exclusives pour les électrons et les trous.

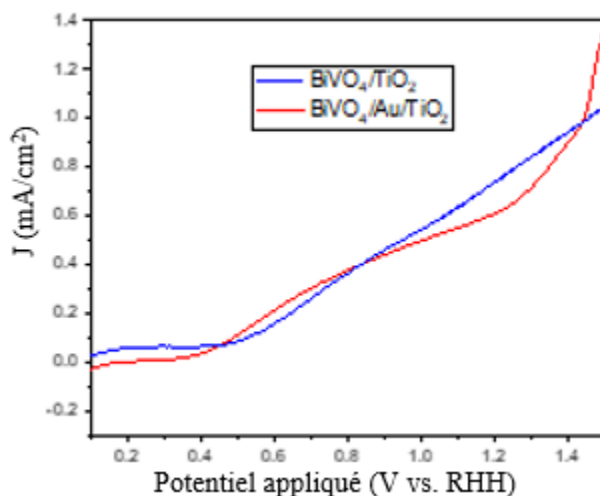


Figure 4-19 Voltammétrie à balayage linéaire (LSV) des échantillons $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ et $\text{BiVO}_4/\text{Au}/\text{TiO}_2$.

4.5. Performance photocatalytique pour l'élimination des antibiotiques

La présence de contaminants émergents tels que les antibiotiques dans l'environnement aquatique pose de graves risques pour la santé publique et l'écosystème aquatique [203]. En raison de leur toxicité et de leur faible biodégradabilité, la dégradation des contaminants émergents par des procédés biologiques de traitement de l'eau est généralement inefficace [204]. Comme alternative, la dégradation photocatalytique est vue comme respectueuse de l'environnement et rentable pour dégrader des polluants toxiques dans l'eau [205]. Cependant, en traitement de l'eau, les photocatalyseurs commercialisés les plus développés se présentent sous forme de poudre, ce qui nécessite des systèmes de filtration coûteux et énergivores pour récupérer les particules de photocatalyseur après le processus [203]. En outre, le rejet de nanoparticules dans l'environnement est considéré comme une préoccupation majeure en raison de leur impact potentiel sur la santé humaine, les écosystèmes et l'environnement [206],[207]. Par conséquent, le développement de films et de photocatalyseurs immobilisés constitue une solution pratique résolvant le problème de la récupération [208]. L'hétérojonction $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ sous forme de couches minces montre une activité photocatalytique élevée pour l'élimination photocatalytique non assistée de la tétracycline, un antibiotique difficile à traiter dans l'eau, et ce, sans nécessiter d'étape de récupération après traitement. D'après les résultats PEC, l'échantillon $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ peut réduire de manière significative la recombinaison des porteurs de charge par rapport à $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ en favorisant le CEI et l'alignement des bandes. Dans cette section, nous allons étudier le rôle des porteurs de charge épargnés sur l'efficacité de la dégradation de la TC, la cinétique de dégradation,

la formation de sous-produits et la détoxification de la solution. Comme le montre la figure 4.20(a), l'élimination de la TC en l'absence de photocatalyseurs est négligeable en raison de la faible absorption de lumière visible ($\lambda > 420$ nm) par des molécules de TC. En raison de sa large bande interdite et de sa faible absorption de lumière dans le visible, l'efficacité d'élimination de TiO_2 pur est également faible. L'utilisation du photocatalyseur BiVO_4 conduit à l'élimination d'environ 61 % de la TC après 4 heures de traitement. Comme on peut le déterminer à partir de la figure 4.20(a), l'efficacité de dégradation est plus faible pour $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ que pour BiVO_4 avec seulement $\sim 48\%$ d'élimination de TC obtenue après 4h. Le pourcentage d'élimination le plus élevé, soit environ 87% est obtenu pour $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$. La figure 4.20(b) présente la constante de vitesse du premier ordre pour l'élimination de la TC en utilisant des photocatalyseurs à composant unique et à hétérojonction. Comme on peut le constater, la constante de vitesse d'élimination obtenue pour $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ est d'environ 225% plus élevée qu'en utilisant $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ et d'environ 110% plus levée qu'en utilisant BiVO_4 . La figure 4.20(c) confirme la grande stabilité du $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ en tant que photocatalyseur optimal pour trois cycles successifs d'élimination photocatalytique de la TC. Dans l'ensemble, les performances photocatalytiques des photocatalyseurs à la fois en termes d'élimination de la TC et de stabilité sont en accord avec les résultats de la PEC. Le taux de dégradation photocatalytique plus élevé pour $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ par rapport aux autres photocatalyseurs est dû à la meilleure séparation des porteurs de charge qui peut contribuer à la dégradation de la TC par des réactions d'oxydoréduction directes ou indirectement par la formation d'espèces réactives d'oxygène (ERO). En d'autres termes, en utilisant une fine couche de W-VO_2 pour réguler le CEI et favoriser l'alignement des bandes, les porteurs de charge peuvent être utilisés pour éliminer la TC avant de se recombinés à l'interface $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$.

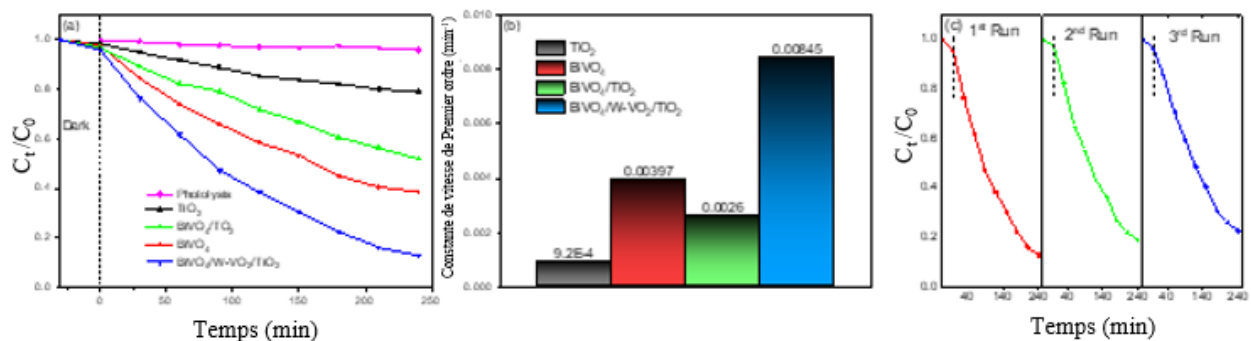


Figure 4-20 (a) Performances photocatalytiques des échantillons TiO_2 , BiVO_4 et hétérojonction pour l'élimination de l'antibiotique TC sous irradiation de lumière visible, (b) constante de vitesse cinétique du premier ordre, (c) stabilité de l'échantillon $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ pour trois cycles successifs d'élimination photocatalytique du TC.

4.6. Formation de sous-produits et évaluation de la toxicité

Il est bien connu que certains sous-produits peuvent être très toxiques, même à des concentrations infimes [106]. Par conséquent, outre une activité photocatalytique et une stabilité élevée, les performances d'un photocatalyseur doivent être évaluées en termes de génération de produits de dégradation et de leur toxicité. Comme le montre la figure 4.21(a), divers produits de dégradation ont été générés au cours de l'élimination photocatalytique de la TC. Les intensités des pics des PD détectés par spectrométrie de masse permettent de comparer leur concentration dans les solutions traitées avec les photocatalyseurs pendant 4h. Les intensités relatives (normalisées) des pics associés aux PD sont présentées sur la figure 4.21(a). D'après les résultats, les solutions traitées avec TiO_2 et $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ ont des concentrations plus élevées de PD, tandis que $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ était le photocatalyseur le plus efficace pour réduire la formation de sous-produits (conformément aux régions en vert sur la figure 4.21(a)). Ces résultats sont en accord avec l'efficacité de dégradation de la TC (figure 4.20) et la performance PEC des photocatalyseurs (figure 4.14). La toxicité des solutions traitées avec les photocatalyseurs a été évaluée à partir de la densité optique à 600 nm (DO_{600}) en utilisant une souche cible (JM103 E. coli). Comme le montre la figure 4.21(b), la solution de TC avant traitement présentait une toxicité élevée pour E. coli, comme l'indique la faible croissance bactérienne et donc la faible densité optique. En revanche, l'utilisation d'eau désionisée comme solution de contrôle montre une forte croissance bactérienne. Selon la figure 4.21(b), et en accord avec les performances de dégradation de la PEC et de la TC, la solution traitée avec le TiO_2 conduit à la plus faible croissance bactérienne et à la plus petite densité optique. Comme l'indique la figure 4.21a, les intensités des pics (concentration) des PD à longue chaîne tels que PD 479, PD 477, PD 461, PD 459 et PD 431 sont les plus élevées

dans la solution traitée par TiO_2 . Ces sous-produits dont les structures chimiques sont relativement similaires à celles de la TC peuvent présenter une toxicité similaire (ou plus élevée) contre les micro-organismes dans l'environnement. La formation de PD à longue chaîne pourrait être due à la génération d'une quantité insuffisante d'ERO par le TiO_2 en raison de sa large bande interdite. En outre, la croissance bactérienne et la détoxification de la solution sont les plus élevées pour $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$, et très supérieures à celles obtenues pour $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$.

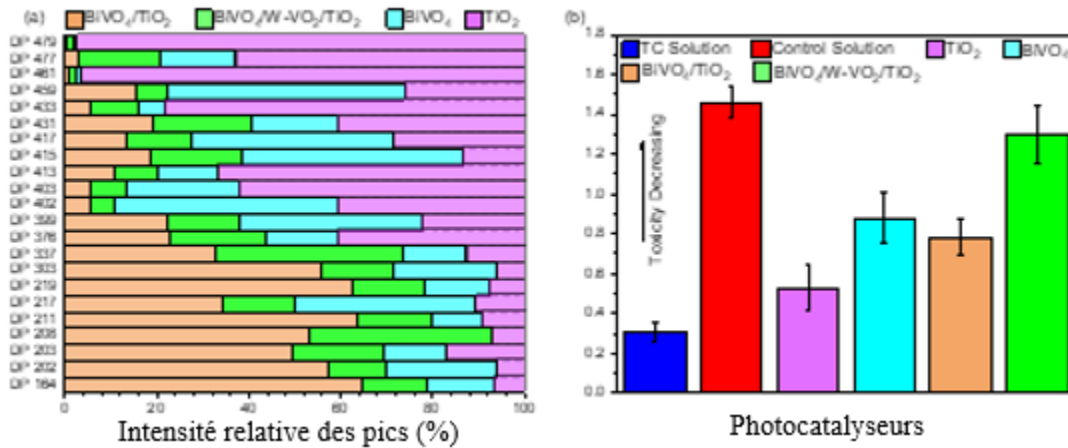


Figure 4-21 (a) Intensité relative des pics des PD détectés par spectrométrie de masse en tandem à haute résolution (LC/HRMS/MS), (b) DO600 de la culture d'*E. coli* préparée par les solutions traitées par différents photocatalyseurs.

Pour visualiser l'efficacité de détoxification des photocatalyseurs et la croissance bactérienne, $\sim 400 \mu\text{l}$ des solutions préparées soit pour le test DO600 soit après dilution ont été versées sur le BL solidifié dans des boîtes de Pétri et incubées pendant une nuit à 37°C . Les images correspondantes sont présentées à la figure 4.22. Les points lumineux dans les figures ImageJ indiquent les colonies d'*E. coli* qui se sont développées, ce qui est un indicateur de l'efficacité de détoxification des photocatalyseurs. Comme prévu et conformément aux résultats de la densité optique, la croissance bactérienne plus élevée a lieu dans la solution traitée avec $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$, tel qu'indiqué par le nombre élevé de colonies. Ceci supporte l'importance du CEI et de l'alignement des bords de bande quant à la capacité de détoxification de ce photocatalyseur.

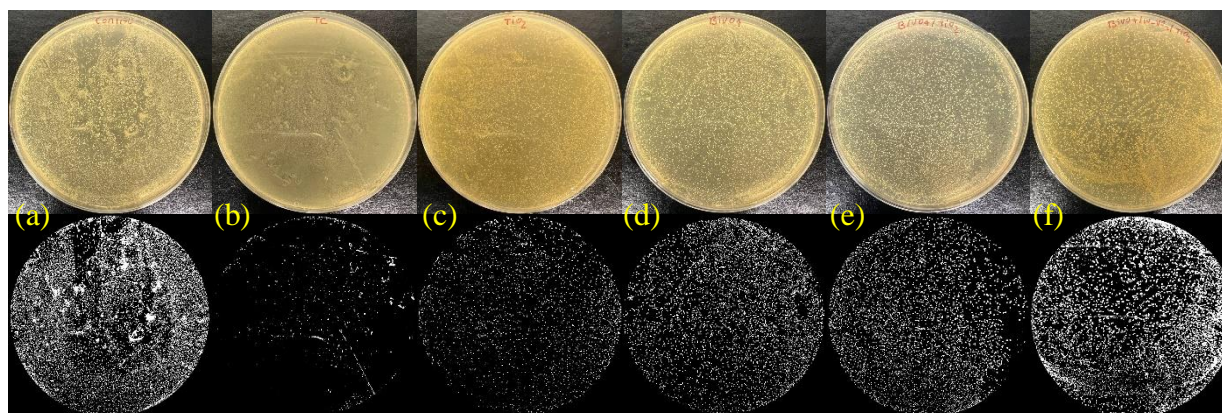


Figure 4-22 Croissance des colonies d'*E. coli* dans (a) l'eau désionisée comme test de contrôle, (b) la solution de TC non traitée, et les solutions traitées pendant 4h avec les photocatalyseurs (c) TiO_2 , (d) BiVO_4 , (e) $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ et (f) $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$. Les images correspondantes sont présentées dans la deuxième rangée et les points lumineux représentent les colonies d'*E. coli* qui se sont développées sur la surface du BL solidifiée.

Étant donné que les produits chimiques standard ne sont pas disponibles dans le commerce pour la majorité des PD, l'outil « Toxicity Estimation Software Tool » (T.E.S.T., USEPA) a été utilisé pour prédire la toxicité des PD et étudier les raisons des changements de toxicité. Comme le montre la figure 4.21(a), l'utilisation de la chromatographie liquide à haute résolution et de la spectrométrie de masse en tandem (LC-HR-MS/MS) a permis d'identifier plusieurs PD après la dégradation de la TC par les photocatalyseurs. Les figures 4.23(a), (b) et (c) illustrent respectivement la toxicité aiguë pour le vairon à grosse tête (tête-de-boule) et la daphnie (CL50), et la toxicité orale pour les rats (DL50). L'estimation de la mutagénicité de la TC et des PD est illustrée à la figure 4.23(d). La concentration létale 50 (CL50) représente la concentration d'une substance qui provoque 50 % de mortalité chez la tête-de-boule ou la daphnie. La dose létale (DL50) représente la quantité de substances chimique ingérées qui tue 50 % des animaux de laboratoire comme les rats. En règle générale, des valeurs de concentration aiguë et chronique plus faibles correspondent à une écotoxicité plus élevée. Comme le montre la figure 4.23(a), la TC est considérée comme "très toxique" pour le tête-de-boule et la daphnie en raison des faibles valeurs de CL50 et de DL50, de sa toxicité pour le développement et de sa mutagénicité plausible. Comme on peut le voir, la plupart des PD présente une toxicité inférieure à celle de la TC. Cependant, la toxicité de certains PD tels que PD 399, PD 403, PD 415, PD 417 et PD 479 est plus élevée que celle de la TC. Bien que les concentrations de ces PD soient considérablement inférieures à celles de la TC (sur la base des intensités des pics de LC-HR-MS/MS), la présence de ces contaminants dans la solution traitée, même à de faibles concentrations, peut entraîner une toxicité et une mutagénicité. Par conséquent, un système de dégradation photocatalytique devrait également minimiser la formation de ces

contaminants toxiques. Comme le montre la figure 4.21(a), l'intensité des pics et les concentrations des PD toxiques dans les solutions traitées sont considérablement plus élevées lorsque du TiO_2 seul est utilisé comme photocatalyseur (barres de couleur violette). En comparaison, avec du $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$, la concentration des PD à chaîne courte est significativement plus élevée que celle des PD à chaîne longue. Bien que la plupart des PD à chaîne courte détectés induisent une toxicité plus faible (compte tenu des valeurs plus élevées de CL50 et de DL50 de la figure 4.23), les concentrations de certains PD "toxiques" ayant des propriétés mutagènes possibles, tels que PD 303, PD 431 et PD 433 générés par le photocatalyseur $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$, sont plus élevées que celles obtenues pour BiVO_4 seul. Dans l'ensemble, les photocatalyseurs $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ conduisent à une concentration moindre de PD, en particulier de sous-produits "très toxiques" tels que PD 399, et de sous-produits ayant des propriétés mutagènes possibles tels que PD 433 et PD 459. Ces résultats confirment l'effet positif sur la réduction de la toxicité du CEI. Cet effet positif se reflète également dans la densité optique plus élevée de la solution traitée par $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ en tant que méthode d'évaluation de la toxicité "en volume" (figure 4.21(b)). Les spectres MS/MS (modèles de fragmentation) des PD détectés sont fournis à l'annexe 2. La formule chimique, la masse neutre, les valeurs m/z et la structure chimique des PD détectés sont présentées à l'annexe 3. Les valeurs estimées pour la toxicité aiguë, le facteur de bioconcentration, la toxicité pour le développement et la mutagénicité sont données dans le tableau 4.2.

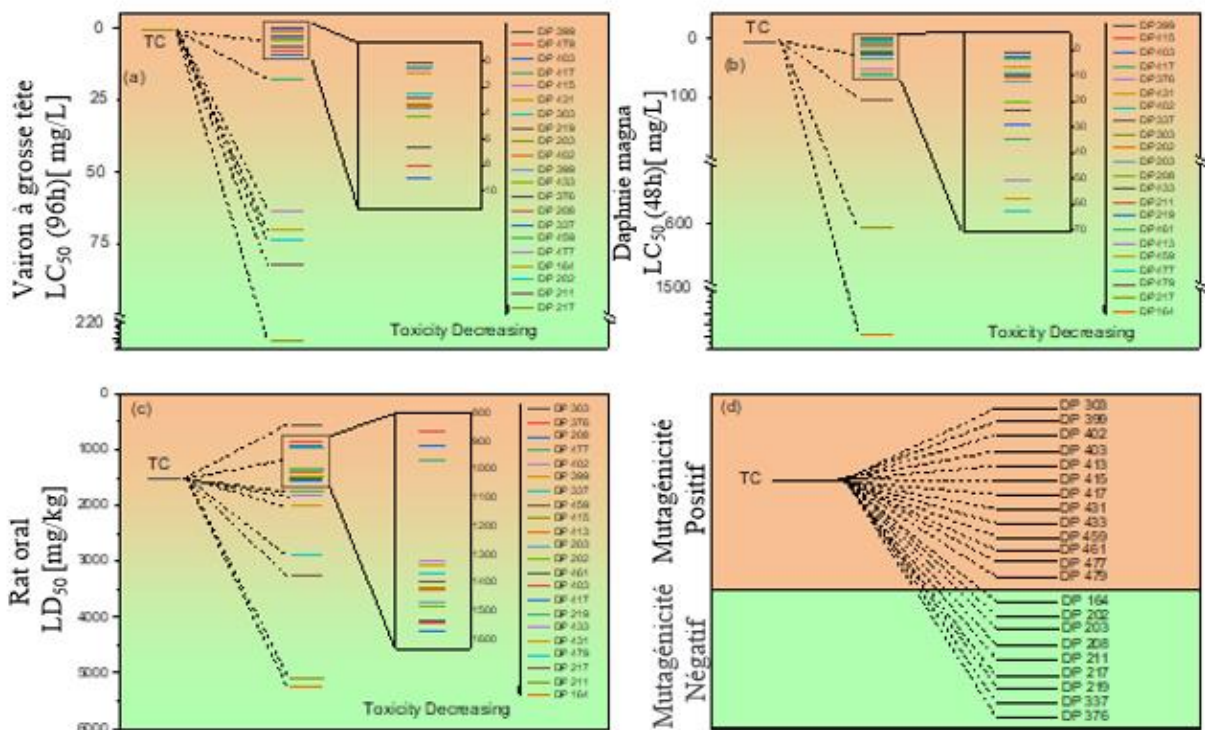


Figure 4-23 Estimation de la toxicité aiguë contre (a) la tête-de-boule, (b) la daphnie magna (CL50), (c) le rat par voie orale (DL50) et (d) la mutagenicité des PD détectés sur la base du logiciel Toxicity Estimation Software Tool (T.E.S.T).

Tableau 4-2 Estimation de la toxicité aiguë pour la tête-de-boule et la daphnie (CL50), de la toxicité orale pour le rat (DL50) du facteur de bioconcentration, de la toxicité pour le développement et de la mutagenicité des PD détectés, sur la base du logiciel Toxicity Estimation Software Tool (T.E.S.T).

PDs	Toxicity Estimation Software Tool (T.E.S.T)					
	Vairon à grosse tête LC ₅₀ (96h) [mg/L]	Daphnie magna LC ₅₀ (48 h) [mg/L]	Voie orale rat LD ₅₀ [mg/kg]	Facteur de bioconcentration	Toxicité sur le développement	Mutagenicité
TC	0.9	5.44	1524.04	0.71	Toxique	Positive
PD 164	70.53	1575.45	5251.55	0.53	Toxique	Négative
PD 202	73.71	10.62	1482.68	54.80	NON-Toxicant	Négative
PD 203	3.27	12.37	1466.78	5.92	Toxique	Négative
PD 208	8.03	20.26	916.56	89.38	Toxique	Négative
PD 211	82.32	28.76	5091.68	2.56	Toxique	Négative
PD 217	227.38	607.84	3264.51	9.75×10^{-2}	Toxique	Négative
PD 219	2.76	28.95	1736.84	1.78	Toxique	Négative

PD 303	2.54	10.46	543.42	4.77	Toxique	Positive
PD 337	9.00	9.53	1368.71	6.78	Toxique	Négative
PD 376	4.20	6.23	861.38	1.14	Toxique	Négative
PD 399	0.15	1.29	1332.82	0.48	Toxique	Positive
PD 402	3.37	8.67	1320.07	2.09	Toxique	Positive
PD 403	0.41	2.91	1538.24	0.2	Toxique	Positive
PD 413	n.a.	50.60	1421.09	0.16	Toxique	Positive
PD 415	0.52	2.57	1412.38	0.89	Toxique	Positive
PD 417	0.47	3.6	1568.39	0.29	Toxique	Positive
PD 431	0.91	6.99	2010.45	0.44	Toxique	Positive
PD 433	3.62	23.17	1827.53	0.15	Toxique	Positive
PD 459	17.87	57.82	1391.84	0.32	Toxique	Positive
PD 461	6.62	34.62	1529.48	0.36	Toxique	Positive
PD 477	64.04	63.15	964.51	8.94×10^{-2}	Toxique	Positive
PD 479	0.33	102.54	2895.26	0.19	Toxique	Positive

4.7. Conclusion

Les photocatalyseurs hétérostructurés sont couramment utilisés dans la photocatalyse, notamment pour la fragmentation de l'eau et l'assainissement photocatalytique de l'environnement. La formation d'hétérojonctions peut potentiellement améliorer l'efficacité de la séparation des charges à l'interface et réduire le taux de recombinaison des porteurs de charge photoinduits par la formation de CEI. Cependant, dans une hétérostructure, l'alignement des bandes et le CEI doivent être thermodynamiquement favorables pour une séparation efficace des porteurs de charge. Ici, en déposant une couche mince de W-VO₂ avec le travail de sortie appropriée entre BiVO₄ et TiO₂, nous avons régulé les fonctions de travail de ces deux semi-conducteurs, ce qui a permis d'inverser le CEI dans une direction favorable. En outre, le décalage thermodynamiquement défavorable de la bande de conduction en forme de pointe dans BiVO₄/TiO₂ s'est transformé en un décalage en forme de falaise dans l'hétérojonction BiVO₄/W-VO₂/TiO₂ pour les porteurs de charge majoritaires. Les tests PEC en lumière visible avec et sans piégeage de trous ont révélé que l'inversion du CEI dans BiVO₄/W-VO₂/TiO₂ peut diriger les trous photo-induits vers la surface, où ils peuvent être utilisés pour oxyder de l'eau ou dégrader des contaminants. En utilisant cette stratégie de modulation du CEI et d'alignement des bandes, et contrairement aux méthodes de dopage classiques, les potentiels rédox de BiVO₄ et TiO₂ sont restés intacts. Nous avons également étudié l'effet de ces porteurs de charge épargnés sur la formation de sous-produits pendant le

traitement photocatalytique du TC et sur l'efficacité de détoxification de la solution. L'utilisation de la LC-HR-MS/MS et du logiciel d'estimation de la toxicité (T.E.S.T) a révélé que, comparée à $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$, l'hétérojonction $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ réduit considérablement la formation de sous-produits toxiques, ce qui se traduit par une efficacité de détoxification plus élevée. En outre, après régulation, la densité de photocourant a été améliorée de $\sim 145\%$ par rapport à $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$, ce qui peut être utilisé pour les réactions de fragmentation de l'eau. À ce jour, le VO_2 a été largement utilisé dans différentes applications telles que les commutateurs, les dispositifs optiques et les revêtements intelligents, les transistors, etc. en raison de ses propriétés électriques et optiques qui changent sous l'effet de stimuli externes. L'accordabilité du travail de sortie du VO_2 et l'existence de bandes de valence et de conduction distinctes peuvent ouvrir de nouvelles voies pour la conception de dispositifs basés sur des hétérojonctions.

Conclusion générale

La photocatalyse suscite beaucoup d'intérêt en tant que technologie potentielle pour éliminer les polluants persistants et toxiques dans l'environnement aquatique. Ce processus est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur et la formation de paires d'électron-trou par irradiation à l'aide d'une source de lumière dont l'énergie est égale ou supérieure à sa bande interdite. Ces porteurs de charges peuvent participer directement à l'élimination des polluants par des réactions redox, ou indirectement par la génération d'espèces réactives de l'oxygène. Cependant, un grand nombre de ces porteurs sont perdus avant d'être utilisés. Par conséquent, malgré un potentiel élevé et de nombreux avantages tels que l'utilisation d'énergie solaire gratuite, un petit nombre de systèmes de photocatalyse sont actuellement utilisés dans le traitement de l'eau. Les principaux obstacles sont le faible rendement photocatalytique sous lumière visible et solaire ainsi que les difficultés et le coût élevé de la séparation des nanoparticules de photocatalyseur dans des dispersions colloïdales. Par conséquent, les principaux objectifs de cette recherche étaient de surmonter ces obstacles et atténuer les limitations susmentionnées en utilisant comme photocatalyseurs des semi-conducteurs TiO_2 et BiVO_4 qui sont largement utilisés, non toxiques, peu coûteux et stables. À cette fin, nous nous sommes concentrés sur le développement de photocatalyseurs sous forme de couche mince et immobilisés (fixes) pour éliminer des contaminants récalcitrants dans l'eau. Bien que les photocatalyseurs sous forme de couche mince puissent permettre d'omettre les étapes de récupération coûteuses, leur efficacité photocatalytique est généralement inférieure à celle des photocatalyses conventionnelles à base de nanoparticules, principalement en raison de sites actifs limités et de longueurs de diffusion des porteurs de charge plus longues. Dans une étape subséquente, pour augmenter l'efficacité de photoconversion des photocatalyseurs sous forme de couches minces, plusieurs stratégies telles que le dopage, la construction d'une nanostructure unidimensionnelle (1D), la formation d'hétérojonctions, et l'ingénierie de bord de bande et de CEI ont été employées.

De plus, pour contrôler systématiquement les matériaux au niveau atomique et les propriétés structurales, la technique de PLD a été utilisée pour ajuster avec précision la stœchiométrie, la porosité et l'épaisseur des photocatalyseurs. La PLD est une technique de fabrication polyvalente qui permet de doper des matériaux et fabriquer des hétérostructures avec une interface de haute

qualité sans contaminations, ce qui en fait un outil puissant pour la fabrication d'hétérostructures. En conséquence, les conditions de dépôt de TiO_2 et BiVO_4 ont été systématiquement optimisées pour maximiser leur activité photocatalytique en termes de génération de photocourant et de décontamination de l'eau.

Dans la première section, les conditions d'anodisation électrochimique ont été optimisées pour développer des réseaux de nanotubes de TiO_2 noir bien alignés (B- TiO_2) avec une meilleure absorption de la lumière. Ensuite, en utilisant la PLD, une fine couche de BiVO_4 a été déposée sur la surface extérieure de B- TiO_2 , ce qui a permis d'obtenir une efficacité élevée d'élimination photocatalytique non assistée élevée pour un antibiotique difficile à traiter sous irradiation à la lumière visible, à savoir la tétracycline. Les nanotubes de B- TiO_2 servent non seulement de nano-échafaudages pour le dépôt de couche mince de BiVO_4 mais contribuent aussi à la formation et à la séparation des porteurs de charge en formant une hétérostructure. On a également observé que l'activité photocatalytique des hétérostructures augmente avec la teneur en BiVO_4 , jusqu'à une épaisseur de dépôt optimale. Suite à une optimisation, une élimination d'environ 80% de la tétracycline a été obtenue après 300 min de réaction photocatalytique sous irradiation à la lumière visible. La constante de vitesse d'élimination pour l'échantillon optimal d'hétérojonction est 0.005 min^{-1} , ce qui est 5 fois plus élevé que celle du nanotube de TiO_2 . L'efficacité élevée de l'élimination est due à la structure 1D, la formation d'une hétérojonction de type II et au dépôt d'une fine couche de BiVO_4 (d'une épaisseur inférieure aux longueurs de diffusion des porteurs de charge) sans bloquer les nanotubes. Cette hétérojonction de type II a été induite par la formation de lacunes en oxygène dans la structure des nanotubes de TiO_2 .

Dans la deuxième partie, en utilisant la PLD, nous avons rationnellement conçu une hétérojonction $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ avec une interface de haute qualité. De plus, en insérant une mince couche intermédiaire de VO_2 dopée au W pour réguler les fonctions de travail, le CEI a été inversé dans la direction souhaitée, tandis que le décalage de bande a été modifié, passant d'une forme de pointe à une forme de falaise favorable au transfert d'électrons, sans rétrécissement de bande. Avec cette modification, une amélioration spectaculaire de l'utilisation des porteurs de charge a été obtenue en réduisant leurs pertes à l'interface. Par la suite, ces porteurs de charge économisés ont été utilisés pour la dégradation photocatalytique de la tétracycline. Après avoir inversé la direction du CEI et modifié les bords de bande par insertion de W- VO_2 , la densité de photocourant a été augmentée

respectivement de 145 % et 91 % par rapport à $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ et BiVO_4 . En outre, sous irradiation de lumière visible, la constante de vitesse cinétique pour l'élimination de la tétracycline par le photocatalyseur $\text{BiVO}_4/\text{W-VO}_2/\text{TiO}_2$ est 225% plus élevée que celle de $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$, en raison de l'utilisation de porteurs de charge avant qu'ils se recombinent, sans dopage des structures BiVO_4 et TiO_2 .

Notamment, en évitant le rétrécissement de l'écart de bande et en conservant les potentiels redox de BiVO_4 et de TiO_2 dans le cadre de la deuxième stratégie (inversion de la direction du CEI), la constante de vitesse cinétique pour l'élimination de la TC sous lumière visible est de $0,0085 \text{ (min}^{-1}\text{)}$, soit 70 % plus élevée que pour la première stratégie, c'est-à-dire le rétrécissement de la bande interdite dans l'hétérojonction des nanotubes de B- $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$. Comparé aux métaux tels que Pt, Au et Ag qui sont largement utilisés pour réguler le CEI et l'ingénierie des bandes, le faible écart de bande interdite, mais possédant des bandes de valence et de conduction distinctes de VO_2 et l'accordabilité de l'écart de bande VO_2 par dopage et stimuli externes peuvent ouvrir une nouvelle voie pour la conception rationnelle de photocatalyseurs d'hétérojonction très efficaces à faible coût.

En utilisant l'analyse avancée LC-HR-MS/MS et le logiciel d'estimation de la toxicité (T.E.S.T., USEPA), nous avons détecté les produits de dégradation de la tétracycline et estimé leur toxicité potentielle. Les résultats ont montré que l'épaisseur de BiVO_4 sur les échafaudages de nanotubes de TiO_2 , le rapport de masse entre ces deux semi-conducteurs et la direction du CEI affectent grandement le type et la quantité de sous-produits et, par conséquent, la toxicité des solutions traitées. Nos résultats démontrent que le PLD est un outil puissant et prometteur pour la conception et la synthèse rationnelle d'hétérostructures de haute qualité pour traiter les contaminants toxiques tout en réduisant la formation de sous-produits. De plus, les photocatalyseurs que nous avons développés dans cette étude sont des films très stables qui permettent de s'affranchir des coûts et ses préoccupations environnementales liées à la récupération et à la libération de nanoparticules dans l'environnement. De plus, nous avons réalisé des expériences d'élimination photocatalytique sans appliquer de tension externe et sans ajouter de sels, ce qui est d'une grande importance d'un point de vue pratique et environnemental.

Nous considérons donc que nos travaux de recherche ont apporté une contribution significative aux domaines de la synthèse des matériaux et de l'assainissement de l'environnement. Sur la base des

résultats de cette recherche, les recommandations suivantes sont suggérées pour améliorer encore l'efficacité du processus de photocatalyse pour la purification de l'eau :

- Les stratégies employées dans cette recherche se sont principalement concentrées sur l'ingénierie d'interface. Par conséquent, on s'attend à ce que la modification en volume de TiO_2 et de BiVO_4 puisse améliorer davantage l'efficacité globale de l'hétérostructure. Pour le photocatalyseur TiO_2 , le dopage à l'azote, en particulier le N- TiO_2 dopé par gradient, est suggéré, tandis que le dopage Mo et l'optimisation de l'orientation cristallographique constituent probablement des stratégies efficaces pour les modifications du BiVO_4 .
- Tous les photocatalyseurs de cette recherche sont déposés sur FTO qui est un substrat conducteur et transparent. Par conséquent, les photocatalyseurs développés dans cette recherche peuvent être câblés pour appliquer une tension externe et augmenter encore l'efficacité de séparation de charge dans le processus photoélectrochimique (PEC). Il est recommandé de combiner ces photocatalyseurs avec une technologie bien établie et mature de cellules solaires dans la configuration « tandem » pour utiliser davantage l'énergie solaire.
- Développement d'un système de photoanode double de type hétéro pour améliorer l'efficacité d'absorption de la lumière en raison de la présence de deux photocatalyseurs transparents qui peuvent chacun absorber une partie du spectre de lumière solaire. Dans cette configuration, la recombinaison d'interface commune due à un réseau mal apparié, à un bord de bande défavorable et à la présence de défauts sera évitée. Le TiO_2 en tant que semi-conducteur à large bande absorbe d'abord les photons UV du spectre solaire et génère des radicaux très puissants pour la purification de l'eau. Le BiVO_4 en tant que photocatalyseur à petite bande placé juste derrière lui utilise les photons visibles qui sont transmis à travers le premier absorbeur (TiO_2).

Références

- [1] A. Boretti and L. Rosa, “Reassessing the projections of the World Water Development Report,” *npj Clean Water*, vol. 2, no. 1, 2019, doi: 10.1038/s41545-019-0039-9.
- [2] G. de Marsily, “An overview of the world’s water resources problems in 2050,” *Ecohydrol. Hydrobiol.*, vol. 7, no. 2, pp. 147–155, 2007, doi: 10.1016/S1642-3593(07)70180-5.
- [3] D. T. T. Trinh, W. Khanitchaidecha, D. Channei, and A. Nakaruk, *Synthesis, characterization and environmental applications of bismuth vanadate*, vol. 45, no. 10. Springer Netherlands, 2019.
- [4] P. Atheba, “Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l’adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé Grah Patrick Atheba HAL Id : tel-01752657,” no. December 2009, 2018.
- [5] G. T. Chi, J. Churchley, and K. D. Huddersman, “Pilot-scale removal of trace steroid hormones and pharmaceuticals and personal care products from municipal wastewater using a heterogeneous fenton’s catalytic process,” *Int. J. Chem. Eng.*, vol. 2013, doi: 10.1155/2013/760915.
- [6] I. Sayah, “Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive,” pp. 4–7, 2017.
- [7] S. Tokunaga, H. Kato, and A. Kudo, “Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties,” *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 12, pp. 4624–4628, 2001, doi: 10.1021/cm0103390.
- [8] A. Malathi, J. Madhavan, M. Ashokkumar, and P. Arunachalam, “A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 555, pp. 47–74, 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.02.010.
- [9] J. Song *et al.*, “Tailoring Crystallographic Orientations to Substantially Enhance Charge Separation Efficiency in Anisotropic BiVO₄ Photoanodes,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 7, pp. 5952–5962, 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b00877.
- [10] C. Martinez Suarez, S. Hernández, and N. Russo, “BiVO₄ as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 504, pp. 158–

170, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.11.044.

- [11] P. Et and M. Curie, “Tamar SAISON Oxydes mixtes de bismuth pour la photocatalyse dans le visible,” no. Paris 6, 2011.
- [12] M. Ismail, “Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l’eau dans le visible Mehdi Ismail To cite this version : HAL Id : tel-01538935 soutenance et mis à disposition de l’ensemble de la Contact : dd,” 2017.
- [13] K. Affian, “To cite this version :,” *Rev. Teledetect.*, vol. 8, no. 1, pp. 17–34, 2009.
- [14] Y. Hermans, A. Klein, K. Ellmer, R. Van De Krol, T. Toupance, and W. Jaegermann, “Energy-Band Alignment of BiVO₄ from Photoelectron Spectroscopy of Solid-State Interfaces,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 36, pp. 20861–20870, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b06241.
- [15] H. Song *et al.*, “Microstructure evolution determined by the crystalline phases competition in self-assembled WO₃-BiVO₄ hetero nanostructures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 8, 2018, doi: 10.1063/1.5017570.
- [16] S. R. M. Thalluri, C. Martinez-Suarez, A. Virga, N. Russo, and G. Saracco, “Insights from Crystal Size and Band Gap on the Catalytic Activity of Monoclinic BiVO₄,” *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, no. April, pp. 305–309, 2013, doi: 10.7763/ijcea.2013.v4.315.
- [17] S. Wu, H. Cao, S. Yin, X. Liu, and X. Zhang, “Amino acid-assisted hydrothermal synthesis and photocatalysis of SnO₂ nanocrystals,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 41, pp. 17893–17898, 2009, doi: 10.1021/jp9068762.
- [18] C. Regmi, D. Dhakal, and S. W. Lee, “Visible-light-induced Ag/BiVO₄ semiconductor with enhanced photocatalytic and antibacterial performance,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 6, 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aaa052.
- [19] P. Rajasulochana and V. Preethy, “Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review,” *Resour. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. 175–184, 2016, doi: 10.1016/j.reffit.2016.09.004.
- [20] J. Hoslett *et al.*, “Surface water filtration using granular media and membranes: A review,”

- Sci. Total Environ.*, vol. 639, pp. 1268–1282, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.247.
- [21] T. Rasheed, M. Bilal, F. Nabeel, M. Adeel, and H. M. N. Iqbal, “Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment,” *Environ. Int.*, vol. 122, no. September 2018, pp. 52–66, 2019, doi: 10.1016/j.envint.2018.11.038.
- [22] C. Castillo-zacarías *et al.*, “Science of the Total Environment Antidepressant drugs as emerging contaminants : Occurrence in urban and non-urban waters and analytical methods for their detection,” vol. 757, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143722.
- [23] B. Husk, J. S. Sanchez, R. Leduc, L. Takser, O. Savary, and H. Cabana, “on the susceptibility to source contamination,” pp. 88–103, 2019, doi: 10.2166/wqrj.2019.038.
- [24] M. Dubey, B. P. Vellanki, and A. A. Kazmi, “Analytical Methods A systematic approach of method development for analysis of multiple classes of emerging contaminants in wastewater : a case study of a biological nutrient removal based plant †,” pp. 4363–4376, 2020, doi: 10.1039/d0ay01131b.
- [25] M. Taheran, M. Naghdi, S. K. Brar, M. Verma, and R. Y. Surampalli, “Environmental Nanotechnology , Monitoring & Management Emerging contaminants : Here today , there tomorrow !,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 10, no. February, pp. 122–126, 2018, doi: 10.1016/j.enmm.2018.05.010.
- [26] P. R. Rout, T. C. Zhang, P. Bhunia, and R. Y. Surampalli, “Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 753, p. 141990, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141990.
- [27] M. Topal and E. I. Arslan Topal, “Occurrence and fate of tetracycline and degradation products in municipal biological wastewater treatment plant and transport of them in surface water,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 187, no. 12, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1007/s10661-015-4978-4.
- [28] G. Ying, R. S. Kookana, and D. W. Kolpin, “Occurrence and removal of pharmaceutically active compounds in sewage treatment plants with different technologies,” pp. 1498–1505, 2009, doi: 10.1039/b904548a.

- [29] J. Wang, D. Zhi, H. Zhou, X. He, and D. Zhang, "Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti₄O₇ anode," *Water Res.*, vol. 137, pp. 324–334, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.03.030.
- [30] L. Rizzo *et al.*, "Science of the Total Environment Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment : A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 447, pp. 345–360, 2013, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.01.032.
- [31] C. Bouki, D. Venieri, and E. Diamadopoulos, "Ecotoxicology and Environmental Safety Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants : A review," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 91, pp. 1–9, 2013, doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.01.016.
- [32] D. M. Fernando *et al.*, "Detection of Antibiotic Resistance Genes in Source and Drinking Water Samples from a First Nations Community in Canada," 2016, doi: 10.1128/AEM.00798-16.Editor.
- [33] P. Dadgostar, "Antimicrobial Resistance : Implications and Costs Antimicrobial Resistance : Implications and Costs," 2019, doi: 10.2147/IDR.S234610.
- [34] B. Luo *et al.*, "Fabrication of a Ag/Bi₃TaO₇ Plasmonic Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Tetracycline," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 31, pp. 17061–17069, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b03535.
- [35] S. Kim, P. Eichhorn, and J. N. Jensen, "Removal of Antibiotics in Wastewater : Effect of Hydraulic and Solid Retention Times on the Fate of Tetracycline in the Activated Sludge Process," vol. 39, no. 15, pp. 5816–5823, 2005.
- [36] D. Qiao, Z. Li, J. Duan, and X. He, "Adsorption and photocatalytic degradation mechanism of magnetic graphene oxide / ZnO nanocomposites for tetracycline contaminants," *Chem. Eng. J.*, vol. 400, no. April, p. 125952, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125952.
- [37] X. S. Miao, F. Bishay, M. Chen, and C. D. Metcalfe, "Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 13, pp. 3533–3541, 2004, doi: 10.1021/es030653q.
- [38] P. L. Keen, C. W. Knapp, K. J. Hall, and D. W. Graham, "Seasonal dynamics of tetracycline resistance gene transport in the Sumas River agricultural watershed of British Columbia,

- Canada,” *Sci. Total Environ.*, vol. 628–629, pp. 490–498, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.278.
- [39] S. V. Kite *et al.*, “Nanostructured TiO₂ Sensitized with MoS₂ Nanoflowers for Enhanced Photodegradation Efficiency toward Methyl Orange,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 26, pp. 17071–17085, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c02194.
- [40] L. Yang *et al.*, “Theoretical analyses of organic acids assisted surface-catalyzed reduction of CrVI on TiO₂ nanowire arrays,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 198, pp. 508–515, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.06.002.
- [41] Z. Long, Q. Li, T. Wei, G. Zhang, and Z. Ren, “Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 395, no. April, p. 122599, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122599.
- [42] X. Kang, S. Liu, Z. Dai, Y. He, X. Song, and Z. Tan, *Titanium dioxide: From engineering to applications*, vol. 9, no. 2. 2019.
- [43] X. Yuan *et al.*, “Preparation, characterization and photodegradation mechanism of 0D/2D Cu₂O/BiOCl S-scheme heterojunction for efficient photodegradation of tetracycline,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 291, no. March, p. 120965, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.120965.
- [44] D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemöller, “Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 12, no. 1, pp. 27–47, 2014, doi: 10.1007/s10311-013-0428-0.
- [45] H. Zhang, X. Chen, Z. Zhang, K. Yu, W. Zhu, and Y. Zhu, “Highly-crystalline Triazine-PDI Polymer with an Enhanced Built-in Electric Field for Full-Spectrum Photocatalytic Phenol Mineralization,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 287, no. February, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.119957.
- [46] B. Erjavec, P. Hudoklin, K. Perc, T. Tišler, M. S. Dolenc, and A. Pintar, “Glass fiber-supported TiO₂ photocatalyst: Efficient mineralization and removal of toxicity/estrogenicity of bisphenol A and its analogs,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 183, pp. 149–158, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.10.033.
- [47] A. Mirzaei, M. Eddah, S. Roualdes, D. Ma, and M. Chaker, “Multiple-homojunction

- gradient nitrogen doped TiO₂ for photocatalytic degradation of sulfamethoxazole, degradation mechanism, and toxicity assessment,” *Chem. Eng. J.*, vol. 422, no. May, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.130507.
- [48] W. S. Zou, M. Hong, W. L. Kong, Q. C. Zhao, W. Li, and Y. Wang, “Oxygen Vacancy Defects and Cobalt Nanoparticle-Mediated Charge Separation in Black Ti₃₊Self-Doped TiO₂ Mesoporous Nanotubes for Enhanced Solar-Driven Hydrogen Evolution and Tetracycline Degradation,” *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 2885–2896, 2022, doi: 10.1021/acsaelm.2c00368.
- [49] T. H. A. Nguyen *et al.*, “Green synthesis of Nb-doped ZnO nanocomposite for photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic under visible light,” *Mater. Lett.*, vol. 308, no. PA, p. 131129, 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2021.131129.
- [50] Q. Zhang, R. Dong, Y. Wu, W. Gao, Z. He, and B. Ren, “Light-Driven Au-WO₃@C Janus Micromotors for Rapid Photodegradation of Dye Pollutants,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 5, pp. 4674–4683, 2017, doi: 10.1021/acsaami.6b12081.
- [51] S. Adhikari, K. Sarath Chandra, D. H. Kim, G. Madras, and D. Sarkar, “Understanding the morphological effects of WO₃ photocatalysts for the degradation of organic pollutants,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 29, no. 7, pp. 1591–1600, 2018, doi: 10.1016/j.appt.2018.03.024.
- [52] J. T. Wang *et al.*, “Unveiling the visible–light–driven photodegradation pathway and products toxicity of tetracycline in the system of Pt/BiVO₄ nanosheets,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 424, no. PC, p. 127596, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127596.
- [53] S. Wang *et al.*, “Solvothermal synthesis of CoO/BiVO₄ p-n heterojunction with micro-nano spherical structure for enhanced visible light photocatalytic activity towards degradation of tetracycline,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 135, no. December 2020, p. 111161, 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.111161.
- [54] M. M. Khan, S. F. Adil, and A. Al-Mayouf, “Metal oxides as photocatalysts,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 19, no. 5, pp. 462–464, 2015, doi: 10.1016/j.jscs.2015.04.003.
- [55] S. Dong *et al.*, “Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: A review,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 19, pp. 14610–

14630, 2015, doi: 10.1039/c4ra13734e.

- [56] A. Rachel, M. Subrahmanyam, and P. Boule, "Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, no. 4, pp. 301–308, 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00007-3.
- [57] A. S. Martins, T. T. Guaraldo, J. Wenk, D. Mattia, and M. V. Boldrin Zanoni, "Nanoporous WO₃ grown on a 3D tungsten mesh by electrochemical anodization for enhanced photoelectrocatalytic degradation of tetracycline in a continuous flow reactor," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 920, no. June, p. 116617, 2022, doi: 10.1016/j.jelechem.2022.116617.
- [58] S. Cong, J. Yu, B. Liu, W. Teng, and Y. Tang, "Preparing a dual-function BiVO₄/NiFe-LDH composite photoanode for enhanced photoelectrocatalytic wastewater treatment and simultaneous hydrogen evolution," *New J. Chem.*, vol. 46, no. 31, pp. 15227–15243, 2022, doi: 10.1039/d2nj02210a.
- [59] S. Kahng and J. H. Kim, "Heterojunction photoanode of SnO₂ and Mo-doped BiVO₄ for boosting photoelectrochemical performance and tetracycline hydrochloride degradation," *Chemosphere*, vol. 291, no. P2, p. 132800, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132800.
- [60] B. O. Orimolade, A. O. Idris, U. Feleni, and B. Mamba, "Enhanced visible light driven photoelectrochemical degradation of tetracycline hydrochloride using a BiOI photoanode modified with MnO₂ films," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, no. 0123456789, 2022, doi: 10.1007/s11356-022-23866-0.
- [61] J. Yu, S. Cong, B. Liu, and W. Teng, "Construction of MoS₂/NiFe-Ni foam p-n heterojunction as photoanode for tetracycline degradation and simultaneous cathodic hydrogen evolution," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 5, p. 108437, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108437.
- [62] W. Deng, K. Xiong, N. Ge, M. Yu, L. Chen, and J. Wang, "Cobalt and titanium co-doped zinc ferrite film photoanode with boosted interfacial photoelectrocatalytic activity for efficient degradation of tetracycline via the covalency competition in the Zn-O-Fe backbone," *Chem. Eng. J.*, vol. 433, no. P1, p. 134456, 2022, doi:

10.1016/j.cej.2021.134456.

- [63] E. Ma, G. Sun, F. Duan, H. Wang, and H. Wang, “Visible-light-responsive Z-scheme heterojunction MoS₂ NTs/CuInS₂ QDs photoanode for enhanced photoelectrocatalytic degradation of tetracycline,” *Appl. Mater. Today*, vol. 28, no. April, p. 101504, 2022, doi: 10.1016/j.apmt.2022.101504.
- [64] E. L. Cates, “Photocatalytic water treatment: So where are we going with this?,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 2, pp. 757–758, 2017, doi: 10.1021/acs.est.6b06035.
- [65] M. Bundschuh *et al.*, “Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to?,” *Environ. Sci. Eur.*, vol. 30, no. 1, 2018, doi: 10.1186/s12302-018-0132-6.
- [66] D. K. Tripathi *et al.*, “An overview on manufactured nanoparticles in plants: Uptake, translocation, accumulation and phytotoxicity,” *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 110, pp. 2–12, 2017, doi: 10.1016/j.plaphy.2016.07.030.
- [67] M. V. Karavasilis and C. D. Tsakiroglou, “Use of immobilized zinc oxide photocatalysts for wastewater treatment: Application to methylene blue degradation,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 100, no. 5, pp. 893–910, 2022, doi: 10.1002/cjce.24199.
- [68] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972, doi: 10.1038/238037a0.
- [69] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, “Review of the anatase to rutile phase transformation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [70] A. Sclafani and J. M. Herrmann, “Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 32, pp. 13655–13661, 1996, doi: 10.1021/jp9533584.
- [71] M. Pelaez *et al.*, “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036.
- [72] Y. Liu *et al.*, “Gold nanocluster sensitized TiO₂ nanotube arrays for visible-light driven

- photoelectrocatalytic removal of antibiotic tetracycline,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 19, pp. 10145–10151, 2016, doi: 10.1039/c6nr01702a.
- [73] X. Zheng, L. Yang, Y. Li, L. Yang, and S. Luo, “Direct Z-scheme MoSe₂ decorating TiO₂ nanotube arrays photocatalyst for water decontamination,” *Electrochim. Acta*, vol. 298, pp. 663–669, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.12.130.
- [74] J. V. Pasikhani, N. Gilani, and A. E. Pirbazari, “Improvement the wastewater purification by TiO₂ nanotube arrays: The effect of etching-step on the photo-generated charge carriers and photocatalytic activity of anodic TiO₂ nanotubes,” *Solid State Sci.*, vol. 84, no. August, pp. 57–74, 2018, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2018.08.003.
- [75] Y. Ye, Y. Feng, H. Bruning, D. Yntema, and H. H. M. Rijnaarts, “Photocatalytic degradation of metoprolol by TiO₂ nanotube arrays and UV-LED: Effects of catalyst properties, operational parameters, commonly present water constituents, and photo-induced reactive species,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 220, no. August 2017, pp. 171–181, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.08.040.
- [76] T. Saison *et al.*, “New insights into BiVO₄ properties as visible light photocatalyst,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 23, pp. 12967–12977, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b01468.
- [77] Y. K. Lai *et al.*, “Nitrogen-doped TiO₂ nanotube array films with enhanced photocatalytic activity under various light sources,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1–3, pp. 855–863, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.121.
- [78] R. Wang, J. Bai, Y. Li, Q. Zeng, J. Li, and B. Zhou, “BiVO₄/TiO₂(N₂) Nanotubes Heterojunction Photoanode for Highly Efficient Photoelectrocatalytic Applications,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1007/s40820-016-0115-3.
- [79] M. F. R. Samsudin, S. Sufian, and B. H. Hameed, “Epigrammatic progress and perspective on the photocatalytic properties of BiVO₄-based photocatalyst in photocatalytic water treatment technology: A review,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 268. Elsevier B.V., pp. 438–459, Oct. 15, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.07.051.
- [80] M. Balamurugan, G. Yun, K. S. Ahn, and S. H. Kang, “Revealing the Beneficial Effects of FeVO₄ Nanoshell Layer on the BiVO₄ Inverse Opal Core Layer for Photoelectrochemical

- Water Oxidation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 14, pp. 7625–7634, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b12516.
- [81] M. Choi, “Photocatalytic and photoelectrochemical activities of strained BiVO₄,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 118, no. 16, 2021, doi: 10.1063/5.0047804.
- [82] Z. Shayegan, C. S. Lee, and F. Haghghat, “TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 334, no. August 2017, pp. 2408–2439, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.09.153.
- [83] J. H. Park, S. Kim, and A. J. Bard, “Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 24–28, 2006, doi: 10.1021/nl051807y.
- [84] G. Yan, M. Zhang, J. Hou, and J. Yang, “Photoelectrochemical and photocatalytic properties of N + S co-doped TiO₂ nanotube array films under visible light irradiation,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 1–2, pp. 553–557, 2011, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.04.063.
- [85] S. Na, S. Seo, and H. Lee, “catalysts Recent Developments of Advanced Ti³⁺ Self-Doped,” pp. 31–34, 2020.
- [86] S. Kalathil, M. M. Khan, S. A. Ansari, J. Lee, and M. H. Cho, “Band gap narrowing of titanium dioxide (TiO₂) nanocrystals by electrochemically active biofilms and their visible light activity,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 14, pp. 6323–6326, 2013, doi: 10.1039/c3nr01280h.
- [87] X. Wang, Y. Li, X. Liu, S. Gao, B. Huang, and Y. Dai, “Preparation of Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanoparticles and their visible light photocatalytic activity,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 36, no. 3, pp. 389–399, 2015, doi: 10.1016/S1872-2067(14)60234-5.
- [88] J. Li *et al.*, “Oxygen vacancy/Ti³⁺ engineered TiO₂ nanotube arrays prepared by in-situ exfoliation with H₂ bubbles: A visible-light-driven self-supporting photocatalyst for detoxification of chlorophenicol,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 6, p. 106670, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106670.
- [89] B. Qiu *et al.*, “Facile synthesis of the Ti³⁺-self-doped TiO₂-graphene nanosheet composites with enhanced photocatalysis,” *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 2–7, 2015, doi: 10.1038/srep08591.

- [90] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, and A. A. Al-Ghamdi, "Heterojunction Photocatalysts," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 20, 2017, doi: 10.1002/adma.201601694.
- [91] J. Low, C. Jiang, B. Cheng, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, and J. Yu, "A Review of Direct Z-Scheme Photocatalysts," *Small Methods*, vol. 1, no. 5, pp. 1–21, 2017, doi: 10.1002/smt.d.201700080.
- [92] X. An *et al.*, "New Insights into Defect-Mediated Heterostructures for Photoelectrochemical Water Splitting," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 8, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1002/aenm.201502268.
- [93] C. Liu *et al.*, "Activating a TiO₂/BiVO₄ Film for Photoelectrochemical Water Splitting by Constructing a Heterojunction Interface with a Uniform Crystal Plane Orientation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 1, pp. 2316–2325, 2022, doi: 10.1021/acsami.1c20038.
- [94] Y. H. Kim *et al.*, "Directional Change of Interfacial Electric Field by Carbon Insertion in Heterojunction System TiO₂/WO₃," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 13, pp. 15239–15245, 2020, doi: 10.1021/acsami.0c00669.
- [95] L. Chen, J. T. Ren, and Z. Y. Yuan, "Enabling Internal Electric Fields to Enhance Energy and Environmental Catalysis," *Adv. Energy Mater.*, vol. 13, no. 11, pp. 1–40, 2023, doi: 10.1002/aenm.202203720.
- [96] S. Li, W. Xu, L. Meng, W. Tian, and L. Li, "Recent Progress on Semiconductor Heterojunction-Based Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting," *Small Sci.*, vol. 2, no. 5, p. 2100112, 2022, doi: 10.1002/smsc.202100112.
- [97] L. Wang *et al.*, "Designing p-Type Semiconductor-Metal Hybrid Structures for Improved Photocatalysis," *Angew. Chemie*, vol. 126, no. 20, pp. 5207–5211, 2014, doi: 10.1002/ange.201310635.
- [98] Y. Zhu, M. W. Shah, and C. Wang, "Insight into the role of Ti³⁺ in photocatalytic performance of shuriken-shaped BiVO₄/TiO₂-x heterojunction," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 203, pp. 526–532, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.10.056.
- [99] M. G. Lee *et al.*, "Crystal Facet Engineering of TiO₂ Nanostructures for Enhancing Photoelectrochemical Water Splitting with BiVO₄ Nanodots," *Nano-Micro Lett.*, vol. 14,

no. 1, pp. 1–15, 2022, doi: 10.1007/s40820-022-00795-8.

- [100] Y. Jia *et al.*, “Boosting interfacial charge migration of TiO₂/BiVO₄ photoanode by W doping for photoelectrochemical water splitting,” *Electrochim. Acta*, vol. 300, pp. 138–144, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.01.106.
- [101] J. Resasco *et al.*, “TiO₂/BiVO₄ nanowire heterostructure photoanodes based on type II band alignment,” *ACS Cent. Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 80–88, 2016, doi: 10.1021/acscentsci.5b00402.
- [102] A. P. Singh, N. Kodan, B. R. Mehta, A. Held, L. Mayrhofer, and M. Moseler, “Band Edge Engineering in BiVO₄/TiO₂ Heterostructure: Enhanced Photoelectrochemical Performance through Improved Charge Transfer,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 8, pp. 5311–5318, 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b00956.
- [103] J. Li *et al.*, “Dramatic enhancement of photocurrent for BiVO₄/TiO₂ heterojunction photoanode with suitable band-match via in-situ band regulation using Ta,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 39, pp. 18202–18210, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.08.029.
- [104] K. H. Ye *et al.*, “Enhancing photoelectrochemical water splitting by combining work function tuning and heterojunction engineering,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11586-y.
- [105] M. Xie, X. Fu, L. Jing, P. Luan, Y. Feng, and H. Fu, “Long-lived, visible-light-excited charge carriers of TiO₂/BiVO₄ nanocomposites and their unexpected photoactivity for water splitting,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 5, pp. 4–9, 2014, doi: 10.1002/aenm.201300995.
- [106] A. Mirzaei, A. Seck, D. Ma, and M. Chaker, “Black TiO₂ Nanotube Array/BiVO₄ Heterojunction Photocatalysts for Tetracycline Removal with High Solution Detoxification Efficiency,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 5, no. 5, pp. 7161–7174, 2022, doi: 10.1021/acsanm.2c01100.
- [107] J. C. Sin, S. M. Lam, K. T. Lee, and A. R. Mohamed, “Degrading two endocrine-disrupting chemicals from water by UV irradiation with the presence of nanophotocatalysts,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 51, no. 16–18, pp. 3505–3520, 2013, doi: 10.1080/19443994.2012.749379.

- [108] R. Gusain, N. Kumar, and S. S. Ray, "Factors Influencing the Photocatalytic Activity of Photocatalysts in Wastewater Treatment," *Photocatal. Adv. Oxid. Process. Wastewater Treat.*, pp. 229–270, 2020, doi: 10.1002/9781119631422.ch8.
- [109] A. B. Patil, K. R. Patil, and S. K. Pardeshi, "Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO," *J. Hazard. Mater.*, vol. 183, no. 1–3, pp. 315–323, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.026.
- [110] M. Qamar and M. Muneer, "A comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin," *Desalination*, vol. 249, no. 2, pp. 535–540, 2009, doi: 10.1016/j.desal.2009.01.022.
- [111] E. S. Elmolla and M. Chaudhuri, "Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution," *Desalination*, vol. 256, no. 1–3, pp. 43–47, 2010, doi: 10.1016/j.desal.2010.02.019.
- [112] R. A. Palominos, M. A. Mondaca, A. Giraldo, G. Peñuela, M. Pérez-Moya, and H. D. Mansilla, "Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO₂ and ZnO suspensions," *Catal. Today*, vol. 144, no. 1–2, pp. 100–105, 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2008.12.031.
- [113] B. Liu *et al.*, "Theoretical kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis by TiO₂ nanotube arrays: The effects of nanotube geometry on photocatalytic activity," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 13, pp. 7471–7479, 2012, doi: 10.1021/jp300481a.
- [114] Z. Liu *et al.*, "Highly ordered TiO₂ nanotube arrays with controllable length for photoelectrocatalytic degradation of phenol," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 1, pp. 253–259, 2008, doi: 10.1021/jp0772732.
- [115] A. G. Kontos *et al.*, "Photocatalytic degradation of gas pollutants on self-assembled titania nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 490, no. 1–3, pp. 58–62, 2010, doi: 10.1016/j.cplett.2010.03.009.
- [116] A. J. Chaudhary, S. M. Grimes, and Mukhtar-ul-Hassan, "Simultaneous recovery of copper and degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous systems by a combination of electrolytic and photolytic processes," *Chemosphere*, vol. 44, no. 5, pp. 1223–1230, 2001,

doi: 10.1016/S0045-6535(00)00350-7.

- [117] Y. Deng, “Developing a Langmuir-type excitation equilibrium equation to describe the effect of light intensity on the kinetics of the photocatalytic oxidation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 337, no. December 2017, pp. 220–227, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.12.059.
- [118] E. Du, Y. X. Zhang, and L. Zheng, “Photocatalytic degradation of dimethyl phthalate in aqueous TiO₂ suspension: A modified Langmuir-Hinshelwood model,” *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 97, no. 1, pp. 83–90, 2009, doi: 10.1007/s11144-009-0014-4.
- [119] A. V. Emeline, V. Ryabchuk, and N. Serpone, “Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions Prospect of distinguishing between two kinetic models,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 133, no. 1–2, pp. 89–97, 2000, doi: 10.1016/S1010-6030(00)00225-2.
- [120] M. V. Shankar, S. Anandan, N. Venkatachalam, B. Arabindoo, and V. Murugesan, “Novel thin-film reactor for photocatalytic degradation of pesticides in an aqueous solution,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 79, no. 11, pp. 1279–1285, 2004, doi: 10.1002/jctb.1124.
- [121] J. M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,” *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
- [122] S. F. Ahmed *et al.*, “Green approaches in synthesising nanomaterials for environmental nanobioremediation: Technological advancements, applications, benefits and challenges,” *Environ. Res.*, vol. 204, no. PA, p. 111967, 2022, doi: 10.1016/j.envres.2021.111967.
- [123] M. Dinescu and R. Physics, “Thin films development by pulsed laser-assisted deposition,” vol. 20, no. October 2014, pp. 43–56, 2020.
- [124] H.-U. Krebs *et al.*, “Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique UHV-chamber,” pp. 1–14, 2001.
- [125] D. Bäuerle, B. Luk’yanchuk, N. Bityurin, and S. Anisimov, *Pulsed-Laser Ablation*. 1994.
- [126] *No Title* . .
- [127] A. J. Haider, T. Alawsi, M. J. Haider, B. A. Taha, and H. A. Marhoon, “A comprehensive

review on pulsed laser deposition technique to effective nanostructure production: trends and challenges,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 54, no. 8, pp. 1–25, 2022, doi: 10.1007/s11082-022-03786-6.

- [128] A. J. Haider, A. A. Jabbar, and G. A. Ali, “A review of Pure and Doped ZnO Nanostructure Production and its Optical Properties Using Pulsed Laser Deposition Technique,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1795, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1795/1/012015.
- [129] T. Ohnishi, M. Lippmaa, T. Yamamoto, S. Meguro, and H. Koinuma, “Improved stoichiometry and misfit control in perovskite thin film formation at a critical fluence by pulsed laser deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 24, pp. 1–3, 2005, doi: 10.1063/1.2146069.
- [130] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee, “Kelvin probe force microscopy and its application,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, no. 1, pp. 1–27, 2011, doi: 10.1016/j.surfrep.2010.10.001.
- [131] A. G. Trovó, R. F. P. Nogueira, A. Agüera, C. Sirtori, and A. R. Fernández-Alba, “Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment,” *Chemosphere*, vol. 77, no. 10, pp. 1292–1298, 2009, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.09.065.
- [132] J. Zhang *et al.*, “Ultra-light and compressible 3D BiOCl/RGO aerogel with enriched synergistic effect of adsorption and photocatalytic degradation of oxytetracycline,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. 4577–4587, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.08.002.
- [133] Q. Sui, W. Gebhardt, H. F. Schröder, W. Zhao, S. Lu, and G. Yu, “Identification of New Oxidation Products of Bezafibrate for Better Understanding of Its Toxicity Evolution and Oxidation Mechanisms during Ozonation,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 4, pp. 2262–2270, 2017, doi: 10.1021/acs.est.6b03548.
- [134] R. Yalavarthi *et al.*, “Radiative and non-radiative recombination pathways in mixed-phase TiO₂ nanotubes for PEC water-splitting,” *Catalysts*, vol. 9, no. 2, 2019, doi: 10.3390/catal9020204.
- [135] K. Trzeciński, M. Szkoda, K. Siuzdak, M. Sawczak, and A. Lisowska-Oleksiak,

- “Electrochemical and photoelectrochemical characterization of photoanodes based on titania nanotubes modified by a BiVO₄ thin film and gold nanoparticles,” *Electrochim. Acta*, vol. 222, pp. 421–428, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.10.194.
- [136] X. Zhou, M. Lickleder, and P. Schmuki, “Thin MoS₂ on TiO₂ nanotube layers: An efficient co-catalyst/harvesting system for photocatalytic H₂ evolution,” *Electrochem. commun.*, vol. 73, pp. 33–37, 2016, doi: 10.1016/j.elecom.2016.10.008.
- [137] B. Yang *et al.*, “Enhanced field emission performance of MXene-TiO₂ composite films,” *Nanoscale*, vol. 13, no. 16, pp. 7622–7629, 2021, doi: 10.1039/d0nr08900a.
- [138] H. Lee, T. H. Park, and D. J. Jang, “Preparation of anatase TiO₂ nanotube arrays dominated by highly reactive facets: Via anodization for high photocatalytic performances,” *New J. Chem.*, vol. 40, no. 10, pp. 8737–8744, 2016, doi: 10.1039/c6nj01625a.
- [139] H. Kashani, H. Gharibi, S. Javadian, and J. Kakemam, “Study of counter electrodes as an effective controlling factor of crystal orientation of TiO₂ nanoarrays used as the anode in lithium-ion batteries,” *New J. Chem.*, vol. 41, no. 21, pp. 12442–12450, 2017, doi: 10.1039/c7nj01467h.
- [140] S. Lee *et al.*, “Crystallographically preferred oriented TiO₂ nanotube arrays for efficient photovoltaic energy conversion,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 7, pp. 7989–7995, 2012, doi: 10.1039/c2ee21697c.
- [141] Y. Sun, Q. Zhao, G. Wang, and K. Yan, “Influence of water content on the formation of TiO₂ nanotubes and photoelectrochemical hydrogen generation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 711, pp. 514–520, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.03.007.
- [142] Y. Y. Song and P. Schmuki, “Modulated TiO₂ nanotube stacks and their use in interference sensors,” *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 4, pp. 579–582, 2010, doi: 10.1016/j.elecom.2010.02.004.
- [143] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, “TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011, doi: 10.1002/anie.201001374.
- [144] M. Pisarek *et al.*, “Materials characterization of TiO₂ nanotubes decorated by Au nanoparticles for photoelectrochemical applications,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 61, pp. 38727–

38738, 2021, doi: 10.1039/d1ra07443a.

- [145] H. Zheng *et al.*, “Black phosphorus quantum dot-sensitized TiO₂ nanotube arrays with enriched oxygen vacancies for efficient photoelectrochemical water splitting,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 42, pp. 15906–15914, 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c04819.
- [146] A. Ghobadi, T. G. Ulusoy, R. Garifullin, M. O. Guler, and A. K. Okyay, “A Heterojunction Design of Single Layer Hole Tunneling ZnO Passivation Wrapping around TiO₂ Nanowires for Superior Photocatalytic Performance,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. February, pp. 1–15, 2016, doi: 10.1038/srep30587.
- [147] A. G. Junior *et al.*, “Black TiO₂ thin films production using hollow cathode hydrogen plasma treatment: Synthesis, material characteristics and photocatalytic activity,” *Catalysts*, vol. 10, no. 3, 2020, doi: 10.3390/catal10030282.
- [148] M. Zhao *et al.*, “The role of oxygen vacancies in the high cycling endurance and quantum conductance in BiVO₄-based resistive switching memory,” *InfoMat*, vol. 2, no. 5, pp. 960–967, 2020, doi: 10.1002/inf2.12085.
- [149] G. Wang, X. Xie, X. Cui, J. Liu, and L. Jiang, “Photoinduced Pt/BiVO₄/Bi₂O₃ Heterostructures for Methanol Oxidation and New Insights on the Photo-/Electrocatalysis Coupling Mechanism,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 11, pp. 4271–4281, 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c00764.
- [150] L. Shi, C. Xu, D. Jiang, X. Sun, and X. Wang, “Enhanced interaction in TiO₂ / BiVO₄ heterostructures via MXene Ti₃C₂ -derived 2D-carbon for highly efficient visible-light photocatalysis.”
- [151] R. Yang, R. Zhu, Y. Fan, L. Hu, and Q. Chen, “In situ synthesis of C-doped BiVO₄ with natural leaf as a template under different calcination temperatures,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 25, pp. 14004–14010, 2019, doi: 10.1039/c9ra01875a.
- [152] Z. He, Y. Shi, C. Gao, L. Wen, J. Chen, and S. Song, “BiOCl/BiVO₄ p-n heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 1, pp. 389–398, 2014, doi: 10.1021/jp409598s.
- [153] D. Wang, Y. Liu, B. Yu, F. Zhou, and W. Liu, “TiO₂ nanotubes with tunable morphology,

- diameter, and length: Synthesis and photo-electrical/catalytic performance,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 7, pp. 1198–1206, 2009, doi: 10.1021/cm802384y.
- [154] F. Barreca, N. Acacia, E. Barletta, D. Spadaro, G. Currò, and F. Neri, “Small size TiO₂ nanoparticles prepared by laser ablation in water,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 21, pp. 6408–6412, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.04.026.
- [155] R. Poonchi Sivasankaran *et al.*, “TiO₂ Nanotube Arrays Decorated with Reduced Graphene Oxide and Cu–Tetracyanoquinodimethane as Anode Materials for Photoelectrochemical Water Oxidation,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 4, no. 12, pp. 13218–13233, 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c02757.
- [156] P. Luan, X. Zhang, Y. Zhang, Z. Li, U. Bach, and J. Zhang, “Dual Quantum Dot-Decorated Bismuth Vanadate Photoanodes for Highly Efficient Solar Water Oxidation,” *ChemSusChem*, vol. 12, no. 6, pp. 1240–1245, 2019, doi: 10.1002/cssc.201900230.
- [157] Z. Li, G. Che, W. Jiang, L. Liu, and H. Wang, “Visible-light-driven CQDs@MIL-125(Ti) nanocomposite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for the degradation of tetracycline,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 57, pp. 33238–33245, 2019, doi: 10.1039/c9ra05600a.
- [158] S. Wu, H. Hu, Y. Lin, J. Zhang, and Y. H. Hu, “Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO₂,” *Chem. Eng. J.*, vol. 382, no. September 2019, p. 122842, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122842.
- [159] S. G. Ullattil, S. B. Narendranath, S. C. Pillai, and P. Periyat, “Black TiO₂ Nanomaterials: A Review of Recent Advances,” *Chem. Eng. J.*, vol. 343, no. January, pp. 708–736, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.01.069.
- [160] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, and C. Silva, “Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 10715–10722, 2015, doi: 10.1039/b000000x.
- [161] Y. Alivov, V. Singh, Y. Ding, L. J. Cerkovnik, and P. Nagpal, “Doping of wide-bandgap titanium-dioxide nanotubes: Optical, electronic and magnetic properties,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 18, pp. 10839–10849, 2014, doi: 10.1039/c4nr02417f.
- [162] J. Eichhorn *et al.*, “Nanoscale imaging of charge carrier transport in water splitting

- photoanodes,” *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 4–11, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04856-8.
- [163] S. J. Hong, S. Lee, J. S. Jang, and J. S. Lee, “Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 5, pp. 1781–1787, 2011, doi: 10.1039/c0ee00743a.
- [164] C. Kim, S. Kim, S. P. Hong, J. Lee, and J. Yoon, “Effect of doping level of colored TiO₂ nanotube arrays fabricated by electrochemical self-doping on electrochemical properties,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 21, pp. 14370–14375, 2016, doi: 10.1039/c6cp01799a.
- [165] N. S. Peighambaroust, S. Khameneh Asl, R. Mohammadpour, and S. K. Asl, “Band-gap narrowing and electrochemical properties in N-doped and reduced anodic TiO₂ nanotube arrays,” *Electrochim. Acta*, vol. 270, pp. 245–255, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.03.091.
- [166] L. Wang, X. Zheng, L. Chen, Y. Xiong, and H. Xu, “Van der Waals Heterostructures Comprised of Ultrathin Polymer Nanosheets for Efficient Z-Scheme Overall Water Splitting,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 57, no. 13, pp. 3454–3458, 2018, doi: 10.1002/anie.201710557.
- [167] A. A. Isari, M. Mehregan, S. Mehregan, F. Hayati, R. Rezaei Kalantary, and B. Kakavandi, “Sono-photocatalytic degradation of tetracycline and pharmaceutical wastewater using WO₃/CNT heterojunction nanocomposite under US and visible light irradiations: A novel hybrid system,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 390, no. January, p. 122050, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122050.
- [168] S. Heckel and J. Simmchen, “Photocatalytic BiVO₄ Microswimmers with Bimodal Swimming Strategies,” *Adv. Intell. Syst.*, vol. 1, no. 8, p. 1900093, 2019, doi: 10.1002/aisy.201900093.
- [169] Z. Cao *et al.*, “Doping of chlorine from a neoprene adhesive enhances degradation efficiency of dyes by structured TiO₂-coated photocatalytic fabrics,” *Catalysts*, vol. 10, no. 1, 2020, doi: 10.3390/catal10010069.

- [170] J. Yu, J. Kiwi, I. Zivkovic, H. M. Rønnow, T. Wang, and S. Rtimi, “Quantification of the local magnetized nanotube domains accelerating the photocatalytic removal of the emerging pollutant tetracycline,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 248, no. November 2018, pp. 450–458, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.02.046.
- [171] C. Ai, D. Zhou, Q. Wang, X. Shao, and Y. Lei, “Optimization of operating parameters for photocatalytic degradation of tetracycline using In₂S₃ under natural solar radiation,” *Sol. Energy*, vol. 113, pp. 34–42, 2015, doi: 10.1016/j.solener.2014.12.022.
- [172] P. Baranowski *et al.*, “Optical signatures of type I-type II band alignment transition in Cd(Se,Te)/ZnTe self-assembled quantum dots,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 117, no. 11, 2020, doi: 10.1063/5.0016326.
- [173] H. Li, H. Yu, X. Quan, S. Chen, and Y. Zhang, “Uncovering the Key Role of the Fermi Level of the Electron Mediator in a Z-Scheme Photocatalyst by Detecting the Charge Transfer Process of WO₃-metal-gC₃N₄ (Metal = Cu, Ag, Au),” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 3, pp. 2111–2119, 2016, doi: 10.1021/acsami.5b10613.
- [174] Q. Kang, J. Cao, Y. Zhang, L. Liu, H. Xu, and J. Ye, “Reduced TiO₂ nanotube arrays for photoelectrochemical water splitting,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 18, pp. 5766–5774, 2013, doi: 10.1039/c3ta10689f.
- [175] A. Naldoni *et al.*, “Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in black TiO₂ nanoparticles,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 18, pp. 7600–7603, 2012, doi: 10.1021/ja3012676.
- [176] L. Yin *et al.*, “Pay special attention to the transformation products of PPCPs in environment,” *Emerg. Contam.*, vol. 3, no. 2, pp. 69–75, 2017, doi: 10.1016/j.emcon.2017.04.001.
- [177] E. L. Schymanski *et al.*, “Non-target screening with high-resolution mass spectrometry: Critical review using a collaborative trial on water analysis,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 407, no. 21, pp. 6237–6255, 2015, doi: 10.1007/s00216-015-8681-7.
- [178] M. Li *et al.*, “Multiple charge-carrier transfer channels of Z-scheme bismuth tungstate-based photocatalyst for tetracycline degradation: Transformation pathways and mechanism,” *J.*

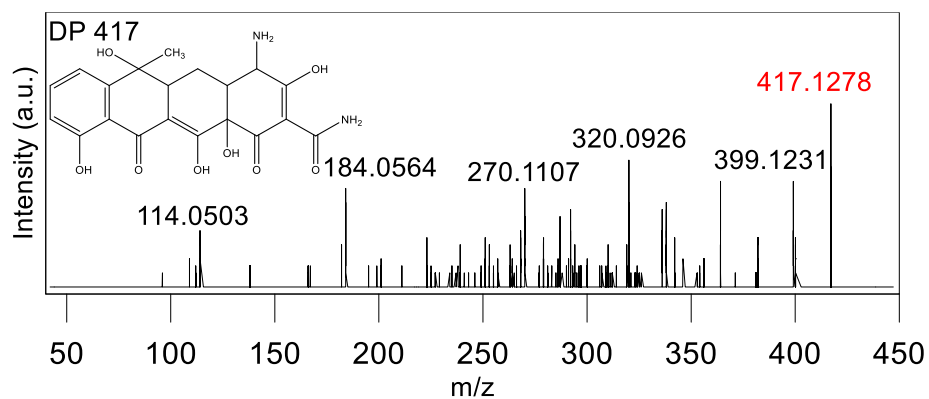
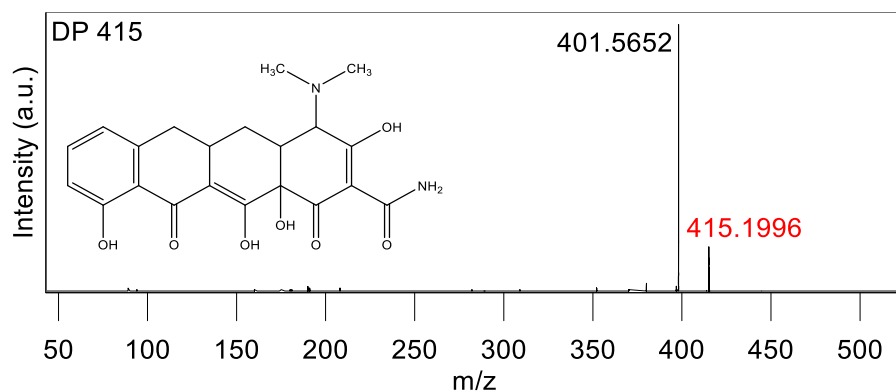
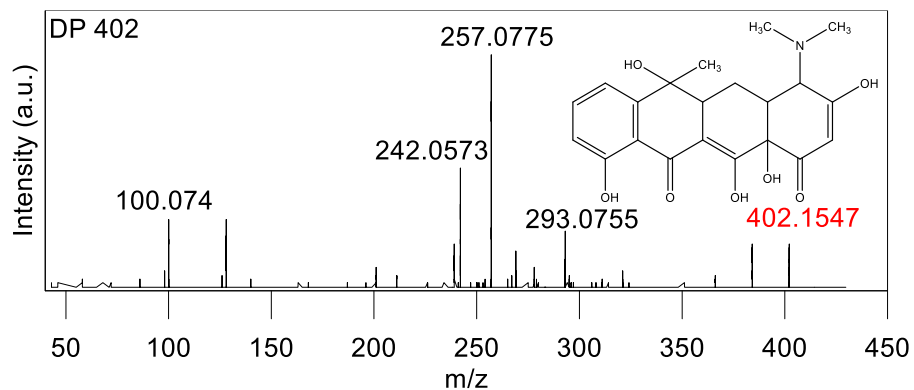
- Colloid Interface Sci.*, vol. 555, pp. 770–782, 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.08.035.
- [179] B. Yang, X. Cheng, Y. Zhang, W. Li, J. Wang, and H. Guo, “Insight into the role of binding interaction in the transformation of tetracycline and toxicity distribution,” *Environ. Sci. Ecotechnology*, vol. 8, p. 100127, 2021, doi: 10.1016/j.ese.2021.100127.
- [180] S. Long *et al.*, “Toxicity of tetracycline and its transformation products to a phosphorus removing *Shewanella* strain,” *Chemosphere*, vol. 246, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125681.
- [181] F. Di Fonzo, C. S. Casari, V. Russo, M. F. Brunella, A. Li Bassi, and C. E. Bottani, “Hierarchically organized nanostructured TiO₂ for photocatalysis applications,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 1, 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/1/015604.
- [182] C. H. Hsu *et al.*, “Description of Photodegradation Mechanisms and Structural Characteristics in Carbon@Titania Yolk–Shell Nanostructures by XAS,” *Small*, vol. 19, no. 2, pp. 1–9, 2023, doi: 10.1002/sml.202203881.
- [183] M. Buffiere *et al.*, “Inkjet-Printed Compact TiO₂ Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells,” *Energy Technol.*, vol. 8, no. 10, 2020, doi: 10.1002/ente.202000330.
- [184] J. Nie *et al.*, “New insights into the plasmonic enhancement for photocatalytic H₂ production by Cu-TiO₂ upon visible light illumination,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 7, pp. 5264–5273, 2018, doi: 10.1039/c7cp07762a.
- [185] X. Ruan *et al.*, “Favorable Energy Band Alignment of TiO₂ Anatase/Rutile Heterophase Homojunctions Yields Photocatalytic Hydrogen Evolution with Quantum Efficiency Exceeding 45.6%,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 12, no. 16, 2022, doi: 10.1002/aenm.202200298.
- [186] J. Cui *et al.*, “2D Bismuthene as a Functional Interlayer between BiVO₄ and NiFeOOH for Enhanced Oxygen-Evolution Photoanodes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 44, 2022, doi: 10.1002/adfm.202207136.
- [187] J. Yu and A. Kudo, “Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO₄,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 16, pp. 2163–2169, 2006, doi: 10.1002/adfm.200500799.

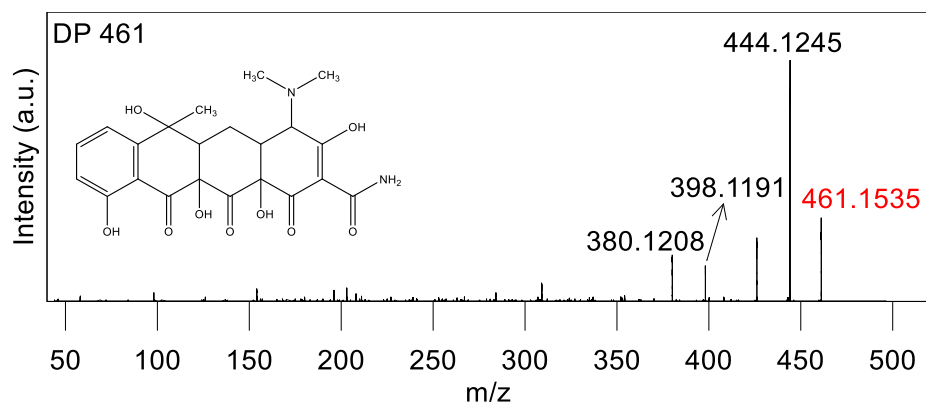
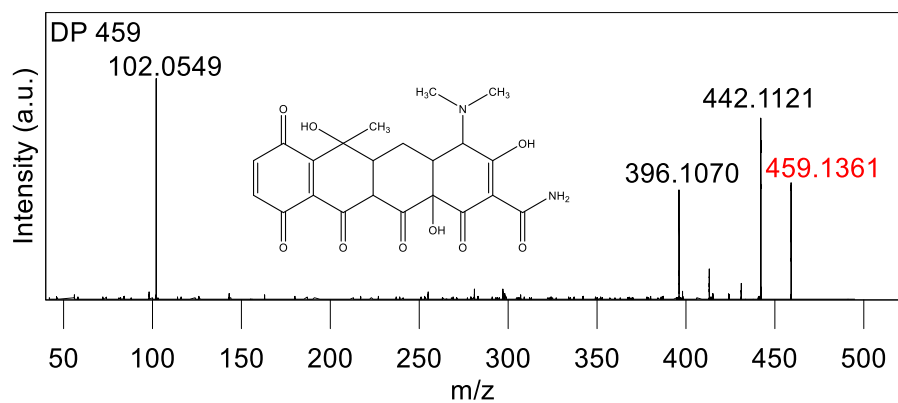
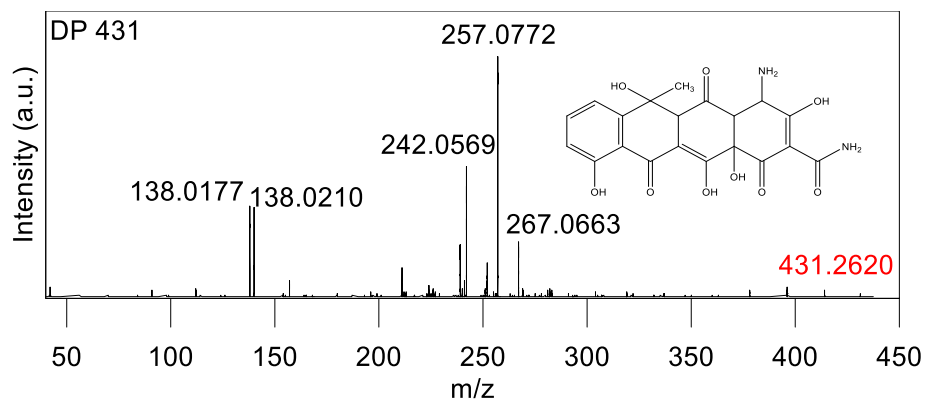
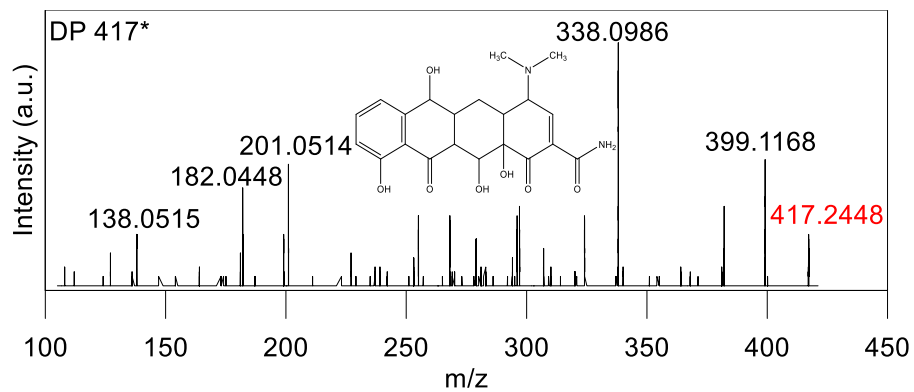
- [188] D. Philo *et al.*, “Lattice Distortion Engineering over Ultrathin Monoclinic BiVO₄ Nanoflakes Triggering AQE up to 69.4% in Visible-Light-Driven Water Oxidation,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 45, 2022, doi: 10.1002/adfm.202206811.
- [189] A. P. Peter *et al.*, “Metal-insulator transition in ALD VO₂ ultrathin films and nanoparticles: Morphological control,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 5, pp. 679–686, 2015, doi: 10.1002/adfm.201402687.
- [190] K. Abbas, J. Hwang, G. Bae, H. Choi, and D. J. Kang, “Control of Multilevel Resistance in Vanadium Dioxide by Electric Field Using Hybrid Dielectrics,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 15, pp. 13571–13576, 2017, doi: 10.1021/acsami.6b16424.
- [191] D. Koch and M. Chaker, “The Origin of the Thermo-chromic Property Changes in Doped Vanadium Dioxide,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 20, pp. 23928–23943, 2022, doi: 10.1021/acsami.2c02070.
- [192] G. Shao, “Work Function and Electron Affinity of Semiconductors: Doping Effect and Complication due to Fermi Level Pinning,” *Energy Environ. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 273–276, 2021, doi: 10.1002/eem2.12218.
- [193] F. F. Abdi, L. Han, A. H. M. Smets, M. Zeman, B. Dam, and R. Van De Krol, “Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode,” *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1038/ncomms3195.
- [194] L. Wang, B. Cheng, L. Zhang, and J. Yu, “In situ Irradiated XPS Investigation on S-Scheme TiO₂@ZnIn₂S₄ Photocatalyst for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction,” *Small*, vol. 17, no. 41, pp. 1–9, 2021, doi: 10.1002/sml.202103447.
- [195] J. Low, B. Dai, T. Tong, C. Jiang, and J. Yu, “In Situ Irradiated X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation on a Direct Z-Scheme TiO₂/CdS Composite Film Photocatalyst,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 6, pp. 1–5, 2019, doi: 10.1002/adma.201802981.
- [196] Y. Chen, W. Huang, D. He, Y. Situ, and H. Huang, “Construction of heterostructured g-C₃N₄/Ag/TiO₂ microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 16, pp. 14405–14414, 2014, doi: 10.1021/am503674e.

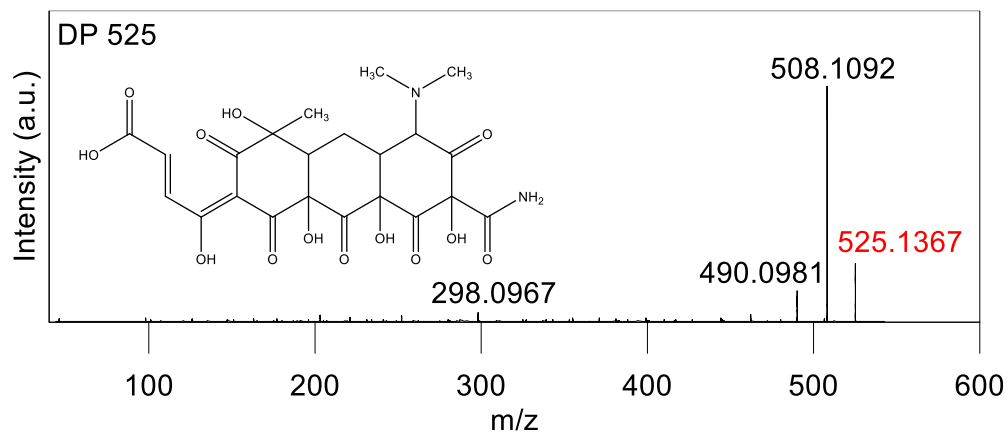
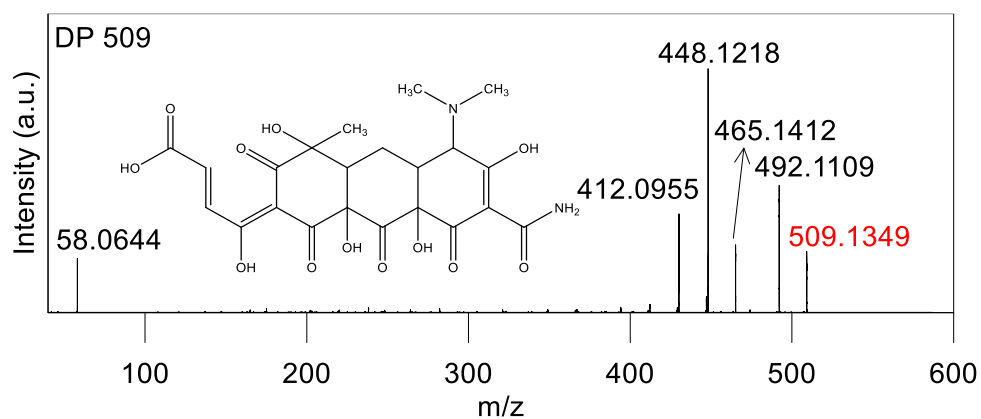
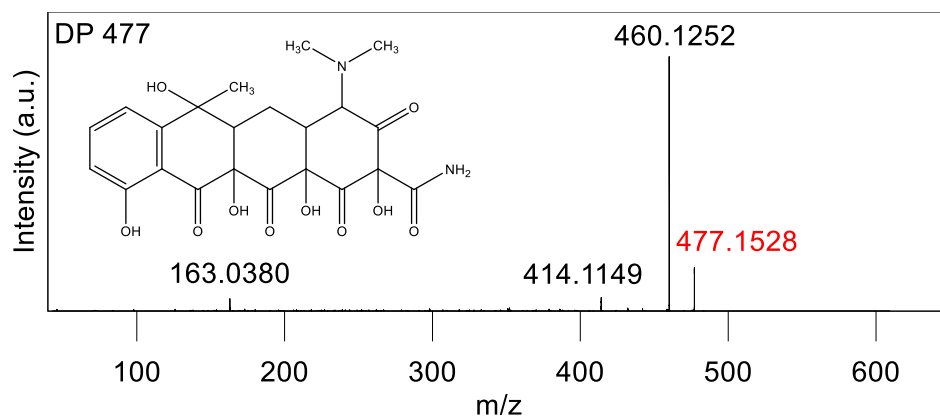
- [197] H. He *et al.*, “Synthesis of BiVO₄ nanoflake array films for photoelectrochemical water oxidation,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 24, pp. 9371–9379, 2014, doi: 10.1039/c4ta00895b.
- [198] X. Zhang *et al.*, “A perovskite solar cell-TiO₂@BiVO₄ photoelectrochemical system for direct solar water splitting,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 43, pp. 21630–21636, 2015, doi: 10.1039/c5ta05838d.
- [199] J. Li, W. Shao, M. Geng, S. Wan, M. Ou, and Y. Chen, “Combined Schottky junction and doping effect in Cd_xZn_{1-x}S@Au/BiVO₄ Z-Scheme photocatalyst with boosted carriers charge separation for CO₂ reduction by H₂O,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 606, pp. 1469–1476, 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2021.08.103.
- [200] M. Tountas *et al.*, “Low Work Function Lacunary Polyoxometalates as Electron Transport Interlayers for Inverted Polymer Solar Cells of Improved Efficiency and Stability,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 27, pp. 22773–22787, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b04600.
- [201] M. G. Ahmed, I. E. Kretschmer, T. A. Kandiel, A. Y. Ahmed, F. A. Rashwan, and D. W. Bahnemann, “A Facile Surface Passivation of Hematite Photoanodes with TiO₂ Overlayers for Efficient Solar Water Splitting,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 43, pp. 24053–24062, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b07065.
- [202] E. Usman, M. Barzgar Vishlaghi, A. Kahraman, N. Solati, and S. Kaya, “Modifying the Electron-Trapping Process at the BiVO₄ Surface States via the TiO₂ Overlayer for Enhanced Water Oxidation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 50, pp. 60602–60611, 2021, doi: 10.1021/acsami.1c16847.
- [203] R. Katal *et al.*, “Pd-Decorated CuO Thin Film for Photodegradation of Acetaminophen and Triclosan under Visible Light Irradiation,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 24, pp. 3–10, 2018, doi: 10.1002/admi.201801440.
- [204] R. Rosal *et al.*, “Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation,” *Water Res.*, vol. 44, no. 2, pp. 578–588, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2009.07.004.

- [205] K. Sun, L. Wang, C. Wu, J. Deng, and K. Pan, "Fabrication of α -Fe₂O₃@rGO/PAN Nanofiber Composite Membrane for Photocatalytic Degradation of Organic Dyes," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 24, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1002/admi.201700845.
- [206] F. Gottschalk and B. Nowack, "The release of engineered nanomaterials to the environment," *J. Environ. Monit.*, vol. 13, no. 5, pp. 1145–1155, 2011, doi: 10.1039/c0em00547a.
- [207] T. Ag and T. Ag, "(nano) -particles into the environment," 2019.
- [208] M. M. Gul and K. S. Ahmad, "Electron beam deposited (Cu₂S-CdS)GO thin film as active electrode for supercapacitor and enhanced photocatalyst for water remediation," *Int. J. Energy Res.*, vol. 46, no. 7, pp. 9371–9388, 2022, doi: 10.1002/er.7811.

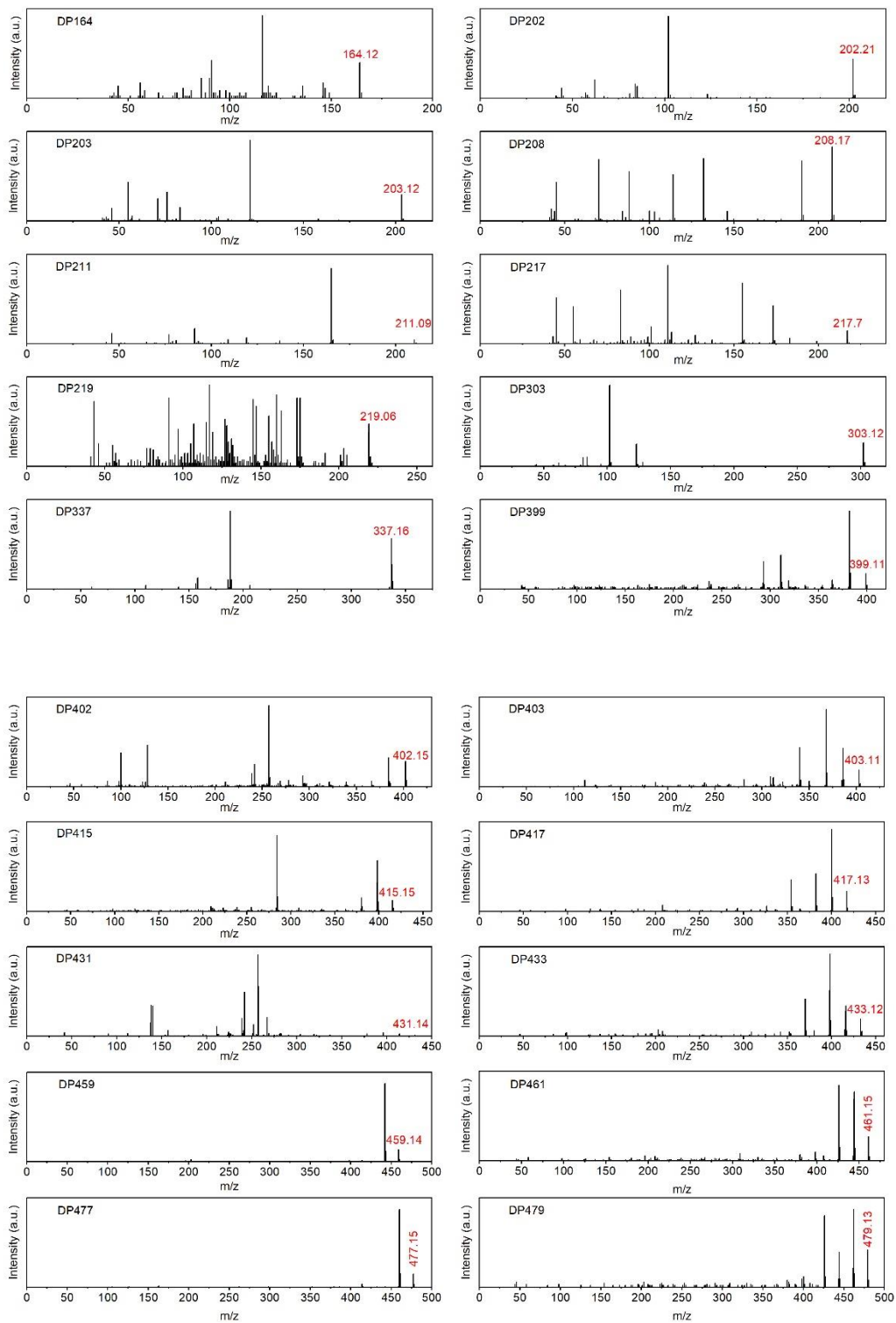
Annexe 1. Spectres MS/MS des PD détectés lors de la dégradation photocatalytique du TC à l'aide de B-TiO₂(225).



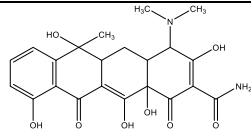
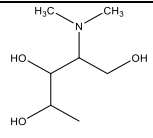
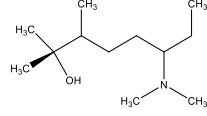
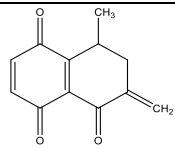
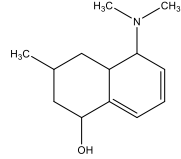
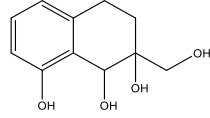
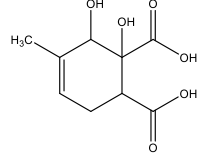
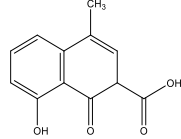
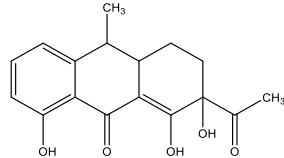
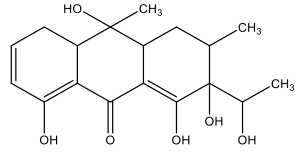


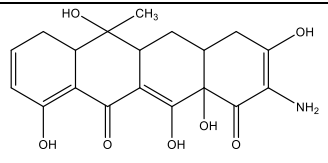
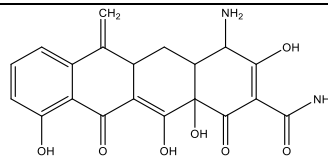
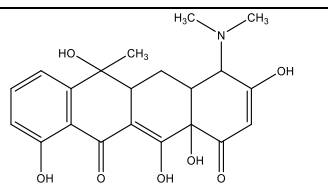
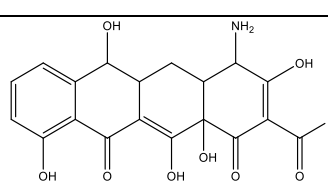
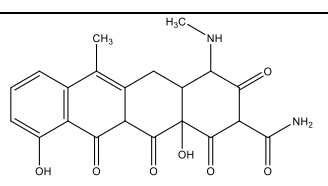
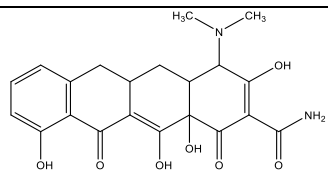
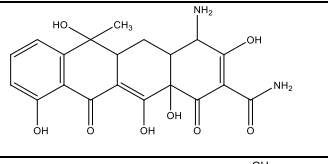
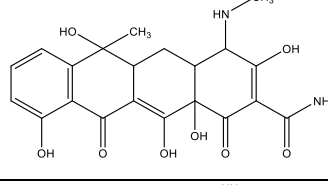
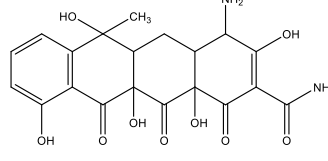


Annexe 2. Spectres MS/MS des PD détectés dans les solutions TC traitées après 4h de dégradation photocatalytique en utilisant BiVO₄/W-VO₂/TiO₂.



Annexe 3. Formule chimique, masse neutre, valeurs m/z et structure chimique des PD détectés à l'aide de BiVO₄/W-VO₂/TiO₂

	Formule	Masse neutre	m/z [M+H] ⁺	Structure chimique
TC	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	444.153	445.157	
PD 164	C ₇ H ₁₇ NO ₃	163.12	164.12	
PD 202	C ₁₂ H ₂₇ NO	201.21	202.21	
PD 203	C ₁₂ H ₁₀ O ₃	202.21	203.12	
PD 208	C ₁₃ H ₂₁ NO	207.16	208.17	
PD 211	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	210.09	211.09	
PD 217	C ₉ H ₁₂ O ₆	216.06	217.07	
PD 219	C ₁₂ H ₁₀ O ₄	218.06	219.06	
PD 303	C ₁₇ H ₁₈ O ₅	302.12	303.12	
PD 337	C ₁₈ H ₂₄ O ₆	336.16	337.16	

PD 376	$C_{19}H_{21}NO_7$	375.13	376.14	
PD 399	$C_{20}H_{18}N_2O_7$	398.11	399.11	
PD 402	$C_{21}H_{23}NO_7$	401.15	402.15	
PD 403	$C_{19}H_{18}N_2O_8$	402.11	403.11	
PD 413	$C_{21}H_{20}N_2O_7$	412.13	413.13	
PD415	$C_{21}H_{22}N_2O_7$	414.14	415.15	
PD 417	$C_{20}H_{20}N_2O_8$	416.12	417.13	
PD 431	$C_{21}H_{22}N_2O_8$	430.14	431.14	
PD 433	$C_{20}H_{20}N_2O_{10}$	432.12	433.12	

PD 459	$C_{22}H_{22}N_2O_9$	458.13	459.14	
PD 461	$C_{22}H_{24}N_2O_9$	460.15	461.15	
PD 477	$C_{22}H_{24}N_2O_{10}$	476.14	477.15	
PD 479	$C_{21}H_{22}N_2O_{11}$	478.12	479.13	