

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**Université Mohammed Seddik Benyahia - Jijel
U.M.S.B.Y**

Faculté des Sciences Exactes et Informatique



THESE

Présentée pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Science

Spécialité : **Chimie Physique**

Par : **M. TELMANI Khalid**

Sujet

**Elaboration de nouveaux matériaux semi-conducteurs en
vue de leurs applications pour le traitement des eaux**

Soutenue le 26/06/ 2022, devant le jury composé de :

M / A. BOUDJERDA	Professeur, U.M.S.B.Y-Jijel	Président
M / H. LAHMAR	Maître de conférence-A, U.M.S.B.Y-Jijel	Directeur de thèse
M / A. BOUAINÉ	Professeur, U.M.S.B.Y-Jijel	Examineur
M / N. NASRALLAH	Professeur, U.S.T.H.B-Alger	Examineur
M / G. REKHILA	Maître de conférence-A, U.S.T.H.B-Alger	Examineur
M / B. KHENNAOUI	Maître de conférence-A, C.U.A.B-Mila	Examineur
M/ M. BENAMIRA	Professeur, U.M.S.B.Y-Jijel	Invité

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A La mémoire de mes parents

A Toute ma famille

Telmani Khalid

REMERCIEMENTS

*Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au sein du Laboratoire LEND à l'université M.S.B.Y Jijel. Tout d'abord, je remercie **Dieu** le tout puissant, qui m'a donné la foi et la force pour accomplir ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Directeur du LEND, Mr **N. MAHAMADIOUA**, M.C.A à l'UMSBY, Jijel, pour m'avoir accepté au Laboratoire, pendant plusieurs années de doctorat. Je voudrais remercier aussi mon directeur de thèse **Mr H. LAHMAR**, pour ses conseils et de m'avoir donné l'opportunité de préparer mon Doctorat au sein de son équipe et de m'avoir fait part de ses compétences scientifiques. Je le remercie pour votre suivi continu et pour le soutien permanent qu'il m'a apporté tant par mes qualités humaines que scientifiques. Merci également pour ses précieux conseils très utiles dans tous les domaines ainsi que pour la qualité qu'il a toujours exigée aussi bien lors du déroulement des travaux depuis mon encadrement à la rédaction de cette thèse.*

*Mes remerciements vont également à Mr **A. BOUDJERDA**, Professeur à l'U.M.S.B.Y, Jijel, qui a accepté avec une grande sympathie de présider ce jury de soutenance.*

*Tous mes remerciements s'adressent aussi aux membres du jury : Mr **B. KHENNAOUI** MCA au centre universitaire abdelhafid boussouf Mila, Mr **A. BOUAINÉ** Professeur à l'université de JIJEL, Mr **G. REKHILA** MCA à l'université de L'USTHB, et Mr **N.NASRALLAH**, Professeur à L' U.S. T.H.B-Alger qui ont accepté d'évaluer ce travail ainsi que **Mr M.BENAMIRA** Professeur à l'U.M.S.B.Y, Jijel (invité) . Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.*

*Je dis merci à ma femme **HANA**, pour la bonne ambiance et l'aide qu'elle a su entretenir en tout moment et surtout au cours de la réalisation de ce travail.*

*Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à cette thèse, ainsi que tous mes collègues et je cite entre autres : **Hamid, Badiss, Hakim, RIAD et Yacine** .*

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Titre	Page
I.1	<i>Quelques propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène</i>	10
I.2	<i>Énergie de bande interdite pour certains photocatalyseurs</i>	19
I.3	<i>Quelques travaux liés à l'utilisation des photo-catalyseurs SC dans la dégradation du bleu de méthylène</i>	20

III.1	<i>Température de frittage des oxydes utilisés</i>	58
III.2	<i>Conditions expérimentales en Mode Mott-Shottky.</i>	65
III.3	<i>Rapport de masse d'hétéro-système utilisés dans la photodégradation, [BM](30 mg L⁻¹), V_{TBM}(50 mL)</i>	69

IV.1	<i>Paramètres physiques de NiBi₂O₄ et CuFe₂O₄</i>	80
IV.2	<i>Récapitulatifs des paramètres optimums de la photo-réduction</i>	95
IV.3	<i>Photo-catalyseurs à hétérojonctions rapportés dans la littérature pour le dégagement d'hydrogène</i>	105

LISTE DES FIGURES

<i>Figures</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
I.1	<i>Structure du bleu de méthylène</i>	09
I.2	<i>Schéma des réactions se produisant par photocatalyse</i>	16
I.3	<i>Spectre d'énergie solaire</i>	19
I.4	<i>Schéma général de spectrophotomètre UV-visible doubles faisceaux</i>	21

II.1	<i>Structures de bandes (A) métaux et d'isolants, (B) photo-génération électron-trou dans semi-conducteur intrinsèque (non dopé et sans défaut) et (C) structure de bande de type n et des semi-conducteurs de type p.</i>	30
II.2	<i>(A) Photo-utilisation possible d'une paire électron-trou dans une réaction solide/liquide interface ou sa recombinaison radiative ($h\nu_1, h\nu_2$), (B) transitions électroniques directe et indirecte dans un semi-conducteur</i>	31
II.3	<i>Evolution de la probabilité $F_n(E)$ en fonction de $(E-E_F)$ et de la température.</i>	32
II.4	<i>(A) Comparaison de la distribution de charge et de potentiel au niveau du métal/solution et une interface semi-conducteur/solution (B) de type n. Semi-conducteur de type N avant (C) et après (D) contact avec un couple redox en solution à l'obscurité.</i>	34
II.5	<i>Diagramme énergétique d'une jonction semi-conductrice (type p) électrolyte.</i>	45
II.6	<i>Réponse chronoampérométrique de l'électrode semi-conductrice de type n pendant la lumière Périodes « on » et « off », adaptées</i>	47
II.7	<i>Schéma d'une photoanode semi-conductrice de type n et d'une cathode métallique dans une cellule photoélectrochimique sous éclairage lumineux et polarisation anodique</i>	48

III.1	<i>Procédé de préparation de $NiBi_2O_4$</i>	57
III.2	<i>Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC.</i>	59

III. 3	<i>Dispositif de mesure de la variation thermique de la résistance électrique.</i>	62
III. 4	<i>Mode de transport d'électrons à travers le bulk et en surface du matériau</i>	62
III. 5	<i>Dispositif de mesures électrochimiques</i>	64
III. 6	<i>Autre dispositif d'études électrochimiques.</i>	65
III. 7	<i>Dispositif de mesure du potentiel de la solution en fonction temps.</i>	66
III. 8	<i>Réacteur de photo dégradation de (MB) sous lumière visible.</i>	67
III.9	<i>Réacteur de photo dégradation de (MB) sous lumière solaire</i>	70
III.10	<i>Dispositif pour la photo production d'hydrogène</i>	71

IV. 1	<i>DRX de NiBi₂O₄ synthétisé par voie citrate, insert spectre DRX de ZnO</i>	76
IV. 2	<i>DRX de CuFe₂O₄ synthétisé par voie nitrate</i>	76
IV. 3	<i>a) Microscopie électronique à balayage du spinelle NiBi₂O₄, b) agrandissement de la zone sélectionnée.</i>	77
IV. 4	<i>Spectre IR à transformée de Fourier du spinelle NiBi₂O₄ préparé par la méthode citrate</i>	78
IV. 5	<i>Variation de la conductivité électrique en fonction de 1000/T a) NiBi₂O₄ b) CuFe₂O₄.</i>	79
IV. 6	<i>Voltamogramme cyclique du système NiBi₂O₄/BM(30 mg L⁻¹) dans le noire en solution aérée, (pH ~ 7).</i>	81
IV. 7	<i>Courbe J (V) de p-CuFeO₂</i>	82
IV. 8	<i>Caractéristique de NiBi₂O₄ par Mott Schottky tracée dans la solution de travail (pH ~ 12) à une fréquence de 100 kHz.</i>	84
IV. 9	<i>Graphiques de Mott-Schottky collectés pour CuFe₂O₄ à l'aide d'électrolyte Na₂SO₄ 0,5 M</i>	84
IV. 10	<i>Evolution de la densité de courant en fonction du temps avec un système de chopping (lumière/noir) pour NiBi₂O₄</i>	85
IV. 11	<i>La variation de la réflectance diffuse et la dérivée correspondante en fonction de λ pour NiBi₂O₄</i>	87
IV. 12	<i>Transition optique directe de NiBi₂O₄ (n= 2)</i>	87
IV. 13	<i>La variation de la réflectance diffuse de CuFe₂O₄ (insert son transition optique directe).</i>	88

IV. 14	<i>Transition optique directe de NiBi_2O_4 ($n=2$)</i>	89
IV. 15	<i>Diagramme de bande d'énergie d'hétéro-système $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/$ électrolyte (MB)</i>	90
IV. 16	<i>Cinétique d'adsorption de MB (30 mg/L) en présence de $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/$ solution (pH ~ 7)</i>	93
IV. 17	<i>Effet de la masse de jonction $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{BM}$ (pH ~7) sur le % de la réaction de photo-dégradation.</i>	94
IV. 18	<i>L'influence de pH sur la photo-dégradation de MB (30 mg/L) en présence de $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/$ solution ($T \sim 25^\circ\text{C}$)</i>	95
IV. 19	<i>Courbe chrono-potentiométrique d'adsorption et de photo dégradation de MB sur $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.</i>	96
IV. 20	<i>Spectre Uv vis de la photo-dégradation du MB (30 mg/L) en présence de $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/$ solution BM (pH ~ 7) sous lumière artificielle.</i>	97
IV. 21	<i>Spectres UV-visible de MB (30 mg/L) à différents instants sur $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sous lumière solaire</i>	98
IV. 22	<i>Evolution de la dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps</i>	99
IV. 23	<i>Cinétique de dégradation du Bleu de Méthylène sur $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ à pH ~ 7, $T 25^\circ\text{C}$, (dose de 1 mg/mL de catalyseur)</i>	100
IV. 24	<i>Diagramme des bandes d'énergie de l'hétéro-système $\text{CuFe}_2\text{O}_4 / \text{ZnO}$ /électrolyte</i>	103
IV. 25	<i>Evolution du volume d'hydrogène sur la jonction $\text{CuFeO}_2/\text{ZnO}$</i>	104

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
Abs	Absorbance	
n_i	Porteur de charge donneur	m^{-3}
p_i	Porteur de charge accepteur	m^{-3}
$E_{ox/red}$	Potentiel d'oxydoréduction	mV
BC	Bande de conduction	
BV	Bande de valence	
BI	Bande interdite	
E_{BV}	Potentiel de la bande de valence	V
E_{BC}	Potentiel de la bande de conduction	V
α	Coefficient d'absorption optique	
σ	Conductivité	$(\Omega m)^{-1}$
ρ	Résistivité	Ωm
k	Constante de Boltzmann $1,38 \times 10^{-23}$	JK^{-1}
E_F	Niveau de Fermis	V
n	Concentration en électrons	m^{-3}
p	Concentration en trous	m^{-3}
CE	Contre électrode	
I-V	Courbe Intensité-Potentiel	
DRX	Diffraction des rayons X	
ENH	Electrode normale à hydrogène.	
ECS	Electrode de référence au calomel saturé.	
CE	Contre électrode en platine	
ET	Electrode de travail	
RCS	Région de l'espace chargé	
ΔE_n	Energie d'activation pour un matériau SC de type n	eV
ΔE_p	Energie d'activation pour un matériau SC de type p	eV
E_g	Energie de la bande interdite (Energie du gap)	eV
C_{cs}	Capacitance de la couche de charge spatiale	$F^{-2}cm^4$
C_{dc}	Capacitance de la double couche	$F^{-2}cm^4$
C_H	Capacitance de Helmholtz	$F^{-2}cm^4$
C_{GH}	Capacitance de Gulli et chapman	$F^{-2}cm^4$

Liste des Symboles et abréviations

L_H	<i>L'épaisseur de la double couche de Helmholtz</i>	
E_{bp}	<i>potentiel de la bande plate</i>	V
V_{on}	<i>Vonset potential</i>	V
ϵ_0	<i>Permittivité du vide $8,85 \times 10^{-12}$</i>	Fm^{-1}
ϵ	<i>Permittivité du semi-conducteur sans unité</i>	
$h\nu$	<i>Energie d'un photon de lumière</i>	eV
e^-_{BC}	<i>Electron de la bande de conduction</i>	
t^+_{BV}	<i>Trous dans la bande de valence</i>	
W	<i>Région de charge spatiale</i>	nm
L_D	<i>Longueur de diffusion</i>	nm
N_D	<i>Porteurs de charges donneurs</i>	cm^{-3}
NA	<i>Porteurs de charges accepteurs</i>	cm^{-3}
N	<i>Nombre d'Avogadro $6,023 \times 10^{23}$</i>	mol^{-1}
B	<i>Degré du pliage (~ champ électrique)</i>	V/m
e	<i>Charge électrique élémentaire de l'électron</i>	Coulomb
(e^-/t^+)	<i>Paire électron/trous</i>	
I_{ph}	<i>Photo-courant</i>	A/cm^{-2}
C_{st}	<i>Photo-courant généré dans le semi-conducteur</i>	
$I_{Sc/el}$	<i>Le courant d'échange</i>	A
$I_{éch}$	<i>L'intensité lumineuse incidente à la surface du</i>	A/cm^{-2}
$I(x)$	<i>Semi-conducteur, à une profondeur (x)</i>	
	<i>Coefficient d'absorption optique.</i>	
α	<i>Longueur de diffusion</i>	nm
L_D	<i>photo-courant semi-conducteur à large gap</i>	A/cm^{-2}
J_{total}	<i>Photo courant</i>	(A/cm^{-2})
J_{ph} :	<i>pH du point de charge zéro</i>	
pH_{pzc} :	<i>Le rendement quantique sans unité</i>	
η	<i>Duré de vie des porteurs de charges</i>	s
τ	<i>Potentiel</i>	V
E(t)	<i>Intensité temporaire</i>	V
ΔE (t)	<i>Open circuit potential (circuit ouvert)</i>	
OCP	<i>Angle de déplétion</i>	
θ	<i>Phase</i>	(°)

φ	La réflectance diffuse	(°)
CPE	Constant phase element	
$J_{\varphi}(\omega)$	Flux des espèces électro active	$m^2 g^{-1}$
η	Rendement quantique	
μ	Mobilité électrique	$cm^2 V^{-1} s^{-1}$
N_o	Porteurs de charges effectives	site/cm ³
E_a	L'énergie d'activation	eV
E_{cor}	Potentiel de corrosion	V
J_{cor}	Courant de corrosion	mA/cm^2
S_{sp}	Surface spécifique	m^2/g
β	Largeur du pic à mi-hauteur	(°)
D	Taille de la cristallite	nm
m^*	La masse effective de l'électron $9,1 \times 10^{-31}$	kg
m_o	La masse de l'électron au repos	kg
h	La constante de Planck $6,62606957 \times 10^{-34}$	J·S
K_{app}	Constante apparente	min^{-1}
E_{hv}	Energie d'un photon	eV
R	Coefficient de corrélation sans unité	
K_e	Constante d'équilibre	
SC	Semi-conducteur	
λ	Longueur d'onde	nm
O_o	Site d'oxygène	min
$V_{\ddot{O}}$	Lacune d'oxygène selon la notation Kröger-Vink	
PEC	Photo-électrochimique.	
UV	Ultraviolet.	nm
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards	
χ	Électronégativité	
$E_{ox/red}$	Potentiel du couple redox	V
PTFE	Polytétrafluoroéthylène	

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	02
CHAPITRE I : <i>SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</i>	
I-1 MOTIVATION ET ENONCE DU PROBLEME	08
I-2 BLEU DE METHYLENE	09
I-2-1 Utilisation du bleu de méthylène	10
I-2-2 Effets du bleu de méthylène sur l'homme et l'environnement	10
I-3 METHODES D'ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE	11
I-3-1 Méthodes de traitement physique	11
I-3-2 Méthodes de traitement biologique	11
I-3-3 Méthodes de traitement chimique	11
I-4 PHOTOCATALYSE	12
I-4-1 Photocatalyse homogène	13
I-4-2 Photocatalyse hétérogène	14
I-4-3 Principaux avantages de la photocatalyse	15
I-4-4 Limites de la photocatalyse	15
I-5 MECANISME DE LA PHOTOCATALYSE	15
I-5-1 Nickelâtes de bismuth comme photocatalyseur	17
I-5-2 Photo-dégradation des colorants organiques	19

I-6 DOSAGE DU BLEU DE METHYLENE	20
I-6-1 Spectrophotométrie Ultraviolet/Visible	20
I-6-2 Dosage par chromatographie liquide (HPLC)	21
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	24
 CHAPITRE II: THEORIE GENERALE DES SEMI-CONDUCTEURS	
II-1 SCIENCE DES MATERIAUX	29
II-2 STRUCTURE ELECTRONIQUE	29
II-3 NIVEAU DE FERMI	30
II-4 NANOMATERIAUX	33
II-5 MECANISME DE CONDUCTION	34
II-5-1 Semi-conducteur intrinsèque	34
II-5-2 Semi-conducteur extrinsèque	35
II-6 LES DEFAUTS CRISTALLINS	36
II-6-1 Défauts ponctuels	36
II-6-2 Les joints de grains et les dislocations	37
II-6-3 Les états de surfaces	38
II-7 LE POTENTIEL DE LA BANDE PLATE	38
II-8 PROPRIETES OPTIQUES	39
• Notions Sur Le Gap	40

II-9 PHENOMENE DE CONTACT DANS LES SEMI-CONDUCTEURS	41
II-9-1 Interface semi-conducteur/solution et phénomènes associés	41
II-10 COMPORTEMENT PHOTO ELECTROCHIMIQUE DES SEMI- CONDUCTEURS SOUS LUMIERE	43
II-11 OXYDATION PHOTOELECTROCHIMIQUE DE L'EAU	47
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	52
CHAPITRE III: TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
III-1 SYNTHÈSE DES OXYDES	56
III 1-1 Produits chimiques	56
III-1-2 Préparation des semi-conducteurs et des jonctions	56
• <i>Synthèse de NiBi₂O₄/ZnO</i>	56
III-2 PREPARATION DES PASTILLES	57
III-3 PREPARATION DES ELECTRODES DE TRAVAIL	59
III-4 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS UTILISEES	59
III-4-1 Analyses radio cristallographiques	59
III-4-2 Analyse par spectroscopie infrarouge	60
III-4-3 Analyse par microscopie électronique à balayage	60
III-5 MESURES PHYSIQUES	61
III-5 -1 Détermination de la bande interdite (E _g)	61

III-5-2 Mesures électriques des oxydes	61
a) <i>Mesure de la conductivité</i>	61
b) <i>Mesures diélectriques</i>	62
III-6 CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	63
III-6-1 Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques	63
III-6-2 Mesure de la capacitance (Mott-Schottky)	65
III-7 ETUDE PHOTO CATALYTIQUE	66
III-7-1 Etude chrono-potentiométrique	66
III-7-2 Etude chrono-ampérométriques	67
III-7-3 photo dégradation de bleu de méthylène	67
III- 8 OPTIMISATION DES PARAMETRES POUR L'AMELIORATION DE LA PHOTO DEGRADATION	68
a) <i>Description des essais d'adsorption</i>	68
b) <i>Etudes de l'influence de la masse de NiBi₂O₄/ZnO sur le rendement de la photo- dégradation</i>	68
c) <i>Etudes de l'influence de pH</i>	00
III-9 ETUDE DE LA PHOTO DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE SOUS LUMIERE SOLAIRE	69
III-10 ETUDE DE LA PHOTO PRODUCTION D'HYDROGENE	69
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	70

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV-1 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	75
IV-2 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	77
IV-3 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	78
IV-4 MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	78
IV-5 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE De NiBi_2O_4 , CuFe_2O_4 EN MILIEUX DE TRAVAIL	80
IV-5-1 Voltamogramme du système $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{MB}$	80
IV-5-2 Voltamogramme du système $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	81
IV-5-3 Mesures de capacitances	82
IV-5-4 Etude chrono-ampérométrique	85
IV-5-5 Evaluation théorique du potentiel de la bande plate	85
IV-6 PROPRIETES OPTIQUES	86
IV-7 PHOTO-DEGRADATION DE MB SUR L'HETERO-SYSTEME $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	89
IV-8 OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES POUR LA PHOTODEGRADATION DE (BM)	91
a) Etude d'adsorption	92
b) Influence de la masse de $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sur le rendement de la photo- réduction	93
c) Influence de pH	94
d) Test laboratoire de la photo- dégradation de (BM)	95

IV-9 ETUDE CHRONO-POTENTIOMÉTRIQUE	96
IV-10 ETUDE DE LA PHOTO DEGRADATION SOUS LUMIERE SOLAIRE	97
IV-11 DÉTERMINATION DE L'ORDRE ET DE LA CONSTANTE DE VITESSE	99
IV-12 NOTION DE BASE SUR LE PROCESSUS PHOTOCATALYTIQUE	100
IV-12-1 Choix du pH et température	101
IV-12-2 photo production d'hydrogène	102
a) <i>CuFe₂O₄ seule</i>	102
b) <i>Production sous l'hétéro-jonction CuFe₂O₄/ZnO</i>	102
c) <i>Mécanisme photocatalytique de l'hétéro-jonction CuFe₂O₄/ZnO/électrolyte</i>	102
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	108
CONCLUSION GENERALE	110
PERSPECTIVES	113
ANNEXE	120

Introduction Générale

La pollution est le processus consistant à rendre la terre, l'eau, l'air ou d'autres parties de l'environnement sales et dangereux ou impropres à l'utilisation. Cela peut se faire par l'introduction de polluants dans un environnement naturel. La pollution toxique affecte plus de 200 millions de personnes dans le monde, selon Pure Earth, une non-organisation environnementale à but lucratif. Dans certains des endroits les plus pollués au monde, les bébés naissent avec des malformations congénitales, les enfants ont perdu 30 à 40 points de QI et l'espérance de vie peut atteindre 45 ans à cause des cancers et d'autres maladies. La pollution de l'eau se produit lorsque des produits chimiques ou des substances étrangères dangereuses sont introduits dans l'eau, notamment des produits chimiques, des eaux usées, des pesticides et des engrais provenant des eaux de ruissellement agricoles ou des métaux comme le plomb ou le mercure.

La nécessité de maintenir un environnement plus propre pour la survie des vies aquatiques et terrestres, y compris les êtres humains, est très crucial et est un sujet de préoccupation croissante pour les environnementalistes. La pollution causée par des agents tels que les métaux lourds et les colorants fait partie de la liste qui a rendu l'environnement malsain et posé de graves problèmes de santé à la population. Les effluents industriels sont l'une des principales causes de pollution de l'environnement car les effluents rejetés par les industries de teinture sont très colorés avec une grande quantité de solides organiques en suspension (Verma et al, 2012). L'élimination non traitée de cette eau colorée dans la masse d'eau réceptrice cause des dommages à la vie aquatique ou aux êtres humains par effet mutagène et cancérigène. En effet, le rejet de tels effluents est préoccupant pour des raisons à la fois toxicologiques et environnementales.

Plusieurs méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées existantes pour éliminer les colorants, y compris les méthodes physico-chimiques, chimiques et biologiques, telles que la coagulation et la floculation, l'adsorption, l'ozonation, les techniques électrochimiques et la décoloration fongique, la photocatalyse, etc (Nawaz et al, 2014). L'industrie de la teinture et de la finition des textiles a créé un énorme problème de pollution,

c'est l'une des industries les plus chimiquement intensives de la planète et le premier pollueur d'eau potable (après l'agriculture).

Plus de 3600 teintures textiles individuelles sont aujourd'hui fabriquées par l'industrie. L'industrie utilise plus de 8 000 produits chimiques dans divers processus de fabrication de textiles, notamment la teinture et l'impression. Une fraction de ceux-ci sont répertoriés. Bon nombre de ces produits chimiques sont toxiques et nocifs pour la santé humaine, directement ou indirectement (Steffan et al, 2018). De grandes quantités d'eau sont nécessaires pour le traitement des textiles, la teinture et l'impression. La consommation d'eau quotidienne d'une usine textile de taille moyenne ayant une production d'environ 8000 kg de tissu par jour est d'environ 1,6 million de litres. 16% de celle-ci est consommée en teinture et 8% en impression. La consommation d'eau spécifique pour la teinture varie de 30 à 50 litres par kg de tissu selon le type de teinture utilisé.

La consommation globale d'eau pour la teinture du fil est d'environ 60 litres par kg de fil. La section de teinture contribue à 15 à 20 % du débit total d'eaux usées. De l'eau est également nécessaire pour laver le tissu et le fil teints et imprimés afin d'obtenir une résistance au lavage et des arrière-plans lumineux. Agents de lavage comme les savons à base de soude caustique ; des enzymes, etc. sont utilisés à cette fin. Cela enlève le surplus de couleur et de pâte du substrat. De l'eau est également nécessaire pour nettoyer les machines d'impression afin d'éliminer la pâte de couleur en vrac des blanchets d'impression, des écrans d'impression et des cuves de teinture. Il faut environ 500 gallons d'eau pour produire suffisamment de tissu pour couvrir un canapé (Hussain et al, 2018).

La Banque mondiale estime que 17 à 20 pour cent de la pollution industrielle de l'eau provient de la teinture des textiles et des traitements de finition appliqués aux tissus. Quelque 72 produits chimiques toxiques ont été identifiés dans l'eau uniquement à partir de la teinture des textiles, dont 30 ne peuvent être éliminés (Falconer et al, 2021). Cela représente un problème environnemental épouvantable pour les fabricants de vêtements et de textiles. Les usines rejettent des millions de gallons de cet effluent sous forme de déchets toxiques dangereux, pleins de couleurs et de produits chimiques organiques provenant des sels de teinture et de finition. La présence de soufre, de naphthol, de colorants de cuve, de nitrates, d'acide acétique, de savons, de composés du chrome et de métaux lourds comme le cuivre, l'arsenic, le plomb, le cadmium, le mercure, le nickel et le cobalt et certains produits

chimiques auxiliaires rendent tous collectivement l'effluent hautement toxique (Kant et al, 2011).

D'autres produits chimiques nocifs présents dans l'eau peuvent être des fixateurs de teinture à base de formaldéhyde, des adoucissants à base d'hydrocarbures et des produits chimiques de teinture non biodégradables. L'effluent de l'usine a également souvent une température et un pH élevés, qui sont tous deux extrêmement dommageables. La matière colloïdale présente avec les couleurs et l'écume huileuse augmente la turbidité et donne à l'eau une mauvaise apparence et une odeur nauséabonde (Singha et al, 2021). Il empêche la pénétration de la lumière solaire nécessaire au processus de photosynthèse. Cela interfère avec le mécanisme de transfert d'oxygène à l'interface air-eau. L'épuisement de l'oxygène dissous dans l'eau est l'effet le plus grave des déchets textiles, car l'oxygène dissous est essentiel à la vie marine. Cela entrave également le processus d'auto-purification de l'eau.

De plus, lorsque cet effluent est autorisé à s'écouler dans les champs, il obstrue les pores du sol, entraînant une perte de productivité du sol. La texture du sol se durcit et la pénétration des racines est empêchée. Les eaux usées qui s'écoulent dans les égouts corrodent et incrustent les canalisations d'assainissement (Wells et al, 2021). S'il s'écoule dans les égouts et les rivières, il affecte la qualité de l'eau potable dans les pompes à main, la rendant impropre à la consommation humaine. Elle conduit également à des fuites dans les drains augmentant leur coût d'entretien. Une telle eau polluée peut être un terrain fertile pour les bactéries et les virus. Les impuretés dans l'eau affectent le traitement des textiles de plusieurs manières. En récurant et en blanchissant, ils donnent une teinte jaune au tissu blanc.

Les méthodes de traitement des effluents peuvent être classées en méthodes physiques, chimiques et biologiques ; (Le traitement exclusif par l'une de ces trois méthodes s'est avéré insuffisant pour éliminer la couleur et d'autres effluents des eaux usées de l'industrie textile. Bien que certains colorants soient difficiles à biodégrader, peu, en particulier les colorants réactifs hydrolysés et certains colorants acides ne sont pas facilement absorbés par les boues actives ; par conséquent, ils échappent au traitement.

La combinaison de diverses méthodes de traitement des effluents peut éliminer plus de 85 % des matières indésirables. L'effluent résultant est généralement très coloré. Un processus de traitement complémentaire est nécessaire pour éliminer la couleur et si impuretés résiduelles éventuelles.

L'industrie textile a été condamnée à être la pire pollueuse de l'environnement. Il nécessite de grandes quantités de produits chimiques et d'eau à chaque étape du processus de fabrication et de finition des textiles. L'eau est nécessaire pour transporter les produits chimiques dans le tissu et pour le laver au début et à la fin de chaque étape. Il se remplit d'additifs chimiques et est ensuite expulsé sous forme d'eaux usées ; qui à son tour pollue l'environnement. L'eau : une ressource limitée se raréfie ainsi. La pollution de l'eau est en effet un problème grave dans la plupart des pays. L'industrie textile continue de rechercher une solution économique pour décolorer les près de 200 milliards de litres d'effluents colorés produits annuellement.

Les gouvernements ont proposé des lois limitant la quantité et le type de déchets pouvant être déversés en tant que tels. Compte tenu des effets néfastes sur l'environnement et la santé des personnes dus aux effluents rejetés par l'industrie des teintures textiles, nous devons prendre conscience du grave problème et faire tout notre possible pour réduire la pollution et construire des usines de traitement des effluents sur les sites produisant des milliards de litres d'eaux usées (Eggen et al, 2014).

De nombreux colorants sont largement utilisés dans différentes industries, telles que le textile, le papier, le caoutchouc, les plastiques, le cuir, l'alimentation et les produits pharmaceutiques. Ces industries rejettent des eaux usées colorées qui peuvent présenter un danger écotoxique et introduire un danger potentiel de bioaccumulation, qui affecte la chaîne alimentaire humaine. Les eaux usées contenant de petites quantités de colorants peuvent affecter la vie aquatique en raison de leur toxicité et de leur résistance à la dégradation avec le temps. La plupart des colorants sont toxiques et cancérigènes, provoquant des allergies, des irritations cutanées. Des méthodes chimiques, physiques et biologiques ont été utilisées pour éliminer les colorants des eaux usées. L'adsorption est une méthode physique et chimique efficace et peu coûteuse pour éliminer les colorants des eaux usées (Ruan et al, 2019).

Conscient de l'importance de garder notre planète propre, il est donc nécessaire de travailler pour des technologies alternatives respectueuses de l'environnement pour tous les domaines de la vie quotidienne. La production d'énergie durable et la destruction des polluants sont deux des domaines dans lesquels des recherches intenses sont menées.

La photocatalyse à médiation par des semi-conducteurs, est une technique bien établie pour la dégradation des polluants et la production d'hydrogène (combustible propre) par fractionnement de l'eau.

Les travaux en cours visent à synthétiser et caractériser les propriétés physico-chimiques et l'évaluation des performances photocatalytiques de le semi-conducteur (NiBi_2O_4), capable de faire la conversion photocatalytique de l'énergie solaire visible pour générer des paires e^-/h^+ , qui à leurs tour produisent des espèces réactives de l'oxygène par des processus redox pour aider davantage à la photo-dégradation de la solution de bleu de méthylène, un test sur la photo-production d'hydrogène sera réaliser sur un autre système $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.

Verma, Akshaya Kumar, Rajesh Roshan Dash, and Puspendu Bhunia. "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters." *Journal of environmental management* 93.1 (2012): 154-168.

Nawaz, Muhammad Saqib, and Muhammad Ahsan. "Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment." *Alexandria Engineering Journal* 53.3 (2014): 717-722.

Steffan, J. J., et al. "The effect of soil on human health: an overview." *European journal of soil science* 69.1 (2018): 159-171.

Hussain, Tanveer, and Abdul Wahab. "A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing." *Journal of Cleaner Production* 198 (2018): 806-819.

Falconer, Roger A. "Water security: Why we need global solutions." *Engineering* (2021).

Kant, Rita. "Textile dyeing industry an environmental hazard." (2011).

Singha, Kunal, et al. "Harmful environmental effects for textile chemical dyeing practice." *Green Chemistry for Sustainable Textiles*. Woodhead Publishing, 2021. 153-164.

Wells, T., and R. E. Melchers. "Modelling concrete deterioration in sewers using theory and field observations." *Cement and Concrete Research* 77 (2015): 82-96.

Eggen, Rik IL, et al. "Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: the benefits of upgrading wastewater treatment plants." (2014): 7683-7689.

Ruan, Wenqian, et al. "Removal of dyes from wastewater by nanomaterials: a review." *Advanced Materials Letters* 10.1 (2019): 9-20.

Chapitre I
Synthèse Bibliographique

I-1 MOTIVATION ET ENONCE DU PROBLEME

Aujourd'hui, l'augmentation de la population humaine et l'industrialisation croissante ont culminé dans le rejet de différents polluants dans l'environnement. En effet, les eaux usées du textile, papier, caoutchouc, plastiques, cosmétiques et industries pharmaceutiques et alimentaires contiennent des matières colorantes, des solides en suspension, d'autres substances organiques solubles et des métaux lourds qui contaminent la source d'eau. La plupart de ces contaminants en particulier les colorants, existent dans les eaux usées industrielles et même dans notre système d'eau potable, qui sont extrêmement dangereux pour l'environnement et l'homme en raison de leur toxicité et résistance à la dégradation naturelle. De plus, la pénétration de la lumière dans l'eau sera entravée et la photosynthèse des plantes aquatiques sera perturbée en présence de colorants. Suite Surtout, cela tuera la vie aquatique et affectera donc l'écosystème (Khosravi & Eftekhari, 2014). De plus, les colorants sont des polluants dangereux qui peuvent modifier les propriétés physiques et chimiques de tout écosystème.

Le processus de teinture actuel est toxique et inutile. Le processus peut libérer de l'eau polluée et produits chimiques. Il y a plus de 100 000 colorants synthétiques différents disponibles sur le marché, produit à plus de 700 000 tonnes par an dans le monde (Adedayo et al, 2004). Dans l'industrie textile à elle seule, jusqu'à 200 000 tonnes de ces colorants sont perdues dans les effluents chaque année pendant le processus de teinture. Cela est dû à l'inefficacité du processus de teinture. La plupart de ces colorants échappent aux procédés conventionnels de traitement des eaux usées et restent dans l'environnement en raison de leur grande stabilité à la lumière, à la température, à l'eau, aux détergents, produits chimiques, savon et autres paramètres (Ogugbue & Sawidis, 2011). En raison des raisons mentionnées ci-dessus, les eaux usées des usines textiles sont qualifiées de plus polluantes en prélevant compte du volume généré ainsi que de la composition des effluents parmi tous les autres secteurs industriels. Par la suite, les eaux usées de teintures ont contribué à de graves problèmes de pollution actuels (Chequer et al, 2013).

Par conséquent, on s'inquiète de plus en plus aux dommages environnementaux causés par les rejets tels que les colorants organiques. Cette préoccupation motive les travaux en cours pour explorer le potentiel de l'utilisation de la photocatalyse pour dégrader la solution de bleu de méthylène. Le catalyseur choisi, le Nickel bismuth (NiBi_2O_4), est capable d'effectuer la

conversion photocatalytique de l'énergie solaire visible (plage de longueurs d'onde de 400 à 700 nm) pour générer e⁻/h⁺ sur la surface photocatalytique.

Les paires e⁻/h⁺ sont impliquées dans la voie vers la génération de radicaux hydroxyle qui est critique pour la décomposition des contaminants. Pour améliorer la génération d'hydroxyle radical et la production d'espèces réactives de l'oxygène tel que les radicaux adapté pour la réaction de dégradation du bleu de méthylène (MB) (Casbeer et al, 2012).

I-2 BLEU DE METHYLENE

Environ 15 % de la production mondiale totale de colorants est perdue au cours du processus de teinture et est rejetés comme effluents textiles. La libération de ces colorants colorés dans les eaux usées à perturber l'écosystème (Lachheb et al, 2002). Le bleu de méthylène est l'un des plus connus colorants organiques et contribue à la pollution des colorants dans la source d'eau. Par conséquent, il a été pris comme modèle de réactif photocatalytique dans ce travail.

Le bleu de méthylène est un composé organique aromatique hétérocyclique. Sa formule chimique est C₁₆H₁₈N₃SCl et la formule structurelle est illustrée à la figure 2-2. Il apparaît comme solide, inodore sous forme de poudre vert foncé qui formera une solution bleue une fois dissoute dans l'eau. Il y a des produits chimiques et les propriétés physiques du bleu de méthylène qui sont présentées dans le tableau I-1.

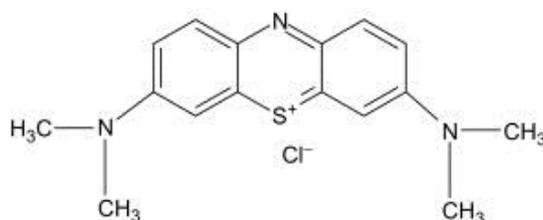


Figure I-1 : Structure du bleu de méthylène.

Tableau I-1 : Quelques propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène

Aspect	Verdâtre foncé, poudre cristallin hygroscopique
Odeur	Presque inodore
Point de fusion	190 °C
Point d'ébullition	Se décompose
Densité	0,6
Valeur de PH	3-5 (solution aqueuse à 1%)

Le bleu de méthylène, illustré dans la figure I-1, a une masse moléculaire relative de 319,85, sous sa forme anhydre. À température ambiante, il s'agit d'une poudre solide, inodore et verte foncé qui donne une solution bleue lorsqu'elle est dissoute dans l'eau. Son point de fusion se situe entre 100 et 190 degrés Celsius et a une densité de 0.6 à 20 °C. Sa solubilité est de 43,6 g/L dans l'eau ; il est également soluble dans l'éthanol.

I-2-1 Utilisation du bleu de méthylène

La production et l'utilisation du bleu de méthylène comme colorant pour papier, colorant de microscopie, intermédiaire chimique, agent médicinal et colorant cosmétique peuvent entraîner son rejet dans l'environnement par le biais de divers flux de déchets. Le tri-hydrate de bleu de méthylène a un maximum d'absorption UV à 663 nm et donc le bleu de méthylène peut être sensible à la photolyse directe par la lumière du soleil (Soltani et al, 2013). Le bleu de méthylène est un colorant cationique et existe sous forme ionique à des valeurs de pH de 5 à 9. L'hydrolyse ne devrait pas être un processus de devenir environnemental important car ce composé manque de groupes fonctionnels qui s'hydrolysent dans des conditions environnementales (Maurya et al, 2006).

I-2-2 Effets du bleu de méthylène sur l'homme et l'environnement

Le MB, bien que n'étant pas considéré comme un colorant très toxique, il peut révéler des effets très nocifs sur les êtres vivants. Après inhalation, des symptômes tels que des difficultés respiratoires, des vomissements, de la diarrhée et des nausées peuvent survenir chez l'homme.

Lorsqu'un excès de colorant bleu de méthylène entre en contact avec des humains, cela peut entraîner des étourdissements, des maux de tête et des maux d'estomac. La douleur thoracique et la confusion sont des effets graves à long terme du MB chez les humains. Les colorants sont cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la vie (Lellis et al, 2019).

Le BM préconisent en application locale contre le vieillissement de la peau. Il améliore la cicatrisation, hydrate la peau et favorise l'épaississement de la partie derme. Antioxydant, il réduit la fabrication de radicaux libres, à l'origine du vieillissement, et souvent due au stress.

Pour l'environnement, la qualité et la transparence des plans d'eau sont affectées même par les petites quantités de colorants présents dans les plans d'eau. Cela conduit à la destruction de la vie aquatique car ces colorants diminuent la pénétration de la lumière, diminuant ainsi l'activité photosynthétique, ce qui entraînera un manque d'oxygène (Muhd et al, 2014).

I-3 METHODES D'ELIMINATION DU BLEU DE METHYLENE

Différentes méthodes de traitement ont été utilisées pour éliminer le colorant bleu de méthylène des eaux usées. Les 3 principales classes de méthodes de traitement sont les méthodes physiques, biologiques et chimiques.

I-3-1 Méthodes de traitement physique

L'élimination des colorants par des méthodes physiques comprend l'adsorption et l'échange d'ions. Les processus sont influencés par un certain nombre de facteurs tels que la température, la taille des particules et le pH. L'adsorption a été principalement utilisée lorsque l'adsorbant est bon marché et facilement disponible, le charbon actif est le plus utilisé en raison de sa capacité d'adsorption plus élevée.

Lors de l'adsorption, les colorants ne sont transférés que de la solution aqueuse sur le matériau absorbant, créant ainsi des problèmes de pollution secondaire. L'échange d'ions n'a pas été largement utilisé en raison de ses limitations, notamment le fait qu'il ne peut pas s'adapter à une large gamme de colorants. La filtration et la coagulation/floculation peuvent également être employées dans le cadre des méthodes de traitement physique (Mohammed et al, 2014).

I-3-2 Méthodes de traitement biologique

Les méthodes de traitement biologique comprennent l'utilisation de processus tels que la dégradation aérobie et anaérobie ; cela implique l'utilisation de champignons, d'algues ou de bactéries appropriés pour la bio-absorption ou la dégradation des colorants dans l'eau. Les champignons, étant de nature extracellulaire, ont l'avantage de pouvoir tolérer des concentrations très élevées de colorants. Ces méthodes sont également affectées par des facteurs tels que le pH et le temps de contact, comme dans les méthodes de traitement physique (Rafatullah et al, 2010).

I-3-3 Méthodes de traitement chimique

Il s'agit notamment de la technique du réactif de Fenton, de l'ozonisation et des méthodes photocatalytiques. Ces méthodes relèvent de certains processus d'oxydation avancés (POA) (Yahiaoui et al, 2013) qui se concentrent sur l'oxydation complète des composés organiques en produits qui ne sont pas inoffensifs comme le dioxyde de carbone et l'eau. Les POA peuvent être divisés en deux groupes

- i) les POA non photochimiques - ceux-ci incluent l'oxydation à l'air humide, l'ozone/peroxyde d'hydrogène, l'ozonation, les cavations et les procédés de type Fenton et Fento.
- ii) les POA photochimiques – ces processus de photocatalyse. Le but des POA est de produire des radicaux libres hydroxyles (OH^\cdot) et de les utiliser comme oxydants forts qui détruiront les composés qui ne peuvent pas être oxydés par l'oxydant conventionnel (Douafer et al, 2018).

Les principes de base des POA sont :

- o La lumière tombe sur la surface du catalyseur semi-conducteur
- o Les électrons de la bande de valence sont excités et se déplacent vers la bande de conduction
- o Des trous sont laissés dans la bande de valence et ceux-ci réagiront avec l'eau pour produire des radicaux hydroxyles
- o La réaction oxydante entre les radicaux et les polluants

organiques à lieu, produisant des intermédiaires biodégradables

- Les oxydants réagissent avec les intermédiaires biodégradables dans un processus appelé minéralisation ; cela produit de l'eau, du dioxyde de carbone et d'autres ions inorganiques.

I-4 PHOTOCATALYSE

Parmi les autres processus d'oxydation avancés, la dégradation photocatalytique à l'aide de semi-conducteurs a été considérée comme la plus efficace. C'est une combinaison de photochimie et de catalyse (Lahmar et al, 2020). Dans cette technique, le semi-conducteur est utilisé comme catalyseur qui agira comme un milieu d'oxydation. Un photocatalyseur idéal doit être peu coûteux, non toxique, hautement photoactif et stable dans les conditions dans lesquelles le polluant est présent.

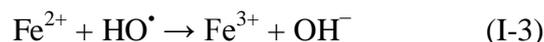
La photocatalyse peut être définie comme l'accélération d'une photoréaction en présence d'un catalyseur (Ohama & Gemert, 2011). La photocatalyse a un énorme potentiel pour traiter les substances organiques contaminants dans l'eau et l'air (Umar & Abdul Aziz, 2013). Par conséquent, elle devient une nouvelle approche prometteuse pour résoudre les problèmes environnementaux tels que la dégradation de contaminants potentiellement toxiques et dangereux de l'eau, y compris les colorants organiques et déchets. Il est également appliqué dans de nombreuses autres applications, y compris le contrôle des odeurs, purification de l'air, stérilisation et thérapie anticancéreuse, fractionnement de l'eau pour produire de l'hydrogène gazeux, l'inactivation des cellules cancéreuses, etc.

L'élimination des contaminants tels que les colorants organiques impliquent le transfert des composés entre les phases ou de la source au traitement installations. Idéalement, les contaminants peuvent être dégradés photocatalytiquement en dioxyde de carbone et eau. De plus, cela peut être fait sans déchets ou sous-produits supplémentaires (Casbeer et al, 2012). La photocatalyse peut être divisée en deux classes homogènes et hétérogènes (Fukuzumi et al, 2016).

I-4-1 Photocatalyse homogène

Les réactifs et les photocatalyseurs existent dans la même phase, les photocatalyseurs homogènes courants sont les systèmes d'ozone et de photo Fenton, et ceux-ci sont plus efficaces à des niveaux de pH inférieurs car à un pH plus élevé, le fer précipitera (Cieśla et al, 2004). Le fer devra également être retiré après le traitement ce qui est l'un des inconvénients majeurs.

Des ions hydroxyle sont produits et agissent comme espèces réactives. La concentration de peroxyde d'hydrogène et l'intensité de la lumière UV sont également quelques-uns des paramètres qui contrôlent la réaction de type Fenton (Hennig et al, 1999). Le principal avantage est qu'il peut utiliser une lumière d'environ 450 nm, ce qui lui permet d'utiliser la lumière du soleil, ce qui constitue une méthode rentable. Le mécanisme de production d'ions hydroxyle dans le procédé Fenton est illustré ci-dessous.



I-4-2 Photocatalyse hétérogène

Le catalyseur et les réactifs sont dans des phases différentes. Les photocatalyseurs les plus couramment utilisés sont les oxydes et sulfures de métaux de transition en tant que semi-conducteurs. Les semi-conducteurs possèdent un espace entre les deux bandes, la bande de valence et la bande de conduction, et c'est ce qu'on appelle l'énergie de bande interdite (Fox et al, 1993). Le semi-conducteur comprend une bande de valence remplie et une bande de conduction vide.

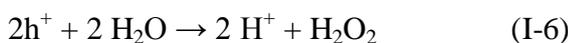
Lorsque la lumière tombe sur le semi-conducteur, l'énergie doit être suffisamment égale pour exciter un électron de la bande de valence remplie et le propulser vers la bande de conduction vide. La bande de valence est laissée avec des trous de bande de valence positifs, et la bande de conduction à l'état excité aura des électrons (Pelizzetti et al, 2012).

Les porteurs de charge dans les trous et les électrons résultants peuvent subir certains processus qui incluent ;

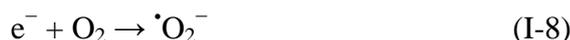
- i) Ils peuvent se recombiner et libérer de l'énergie d'entrée sous forme de chaleur
- ii) Ils peuvent se coincer dans la surface du catalyseur
- iii) Recombinaison des porteurs de charge piégés
- iv) Les donneurs ou accepteurs d'électrons adsorbés à la surface du semi-conducteur peuvent également réagir des porteurs (Hoffmann et al, 1995).

Le but de la conception de la photocatalyse est de faciliter les réactions entre

- a) Les trous générés réagissent avec les réducteurs pour produire des produits oxydés (réactions oxydatives)



- b) Les électrons excités réagissent avec les oxydants pour produire des produits réduits (réactions réductrices)



I-4-3 Principaux avantages de la photocatalyse

Parmi les principaux avantages de la photocatalyse on cite :

- i) Elle ne transfère pas les polluants d'une phase à l'autre comme dans les autres méthodes de traitement conventionnelles. Il en résulte la production de produits inoffensifs
- ii) Moins d'intrants chimiques sont nécessaires
- iii) Il y a moins de production de déchets secondaires
- iv) Peut être appliqué dans toutes les phases (gazeuse, aqueuse, solide)
- v) Utilise l'énergie solaire qui est renouvelable et non polluante (Kalogirou, 2004).

I-4-4 Limites de la photocatalyse

- i) Nécessite une meilleure séparation des charges
- ii) La recombinaison des porteurs de charge peut affecter le processus

I-5 MECANISME DE LA PHOTOCATALYSE

Les réactions d'oxydation et de réduction sont réalisées par des photocatalyseurs activés par l'énergie de la lumière ($h\nu$). Un électron (e^-) est excité de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du photocatalyseur lorsqu'il est irradié avec de l'énergie lumineuse et laissant ainsi un trou photogénéré (h^+). A ce stade, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est connue sous le nom de « bande interdite ».

La figure I-2 décrit le processus d'un photocatalyseur absorbant l'énergie lumineuse afin de produire des paires e^-/h^+ (Wenderich et al, 2016). L'oxydation avancée est l'une des processus d'oxydation qui peuvent se produire avec les paires e^-/h^+ produites. Lorsque le processus photocatalytique se produit dans une solution aqueuse, l'eau et les ions hydroxyde réagissent avec h^+ photogénéré pour former des radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), qui est le principal oxydant dans l'oxydation photocatalytique des composés organiques (Casbeer et al, 2012).

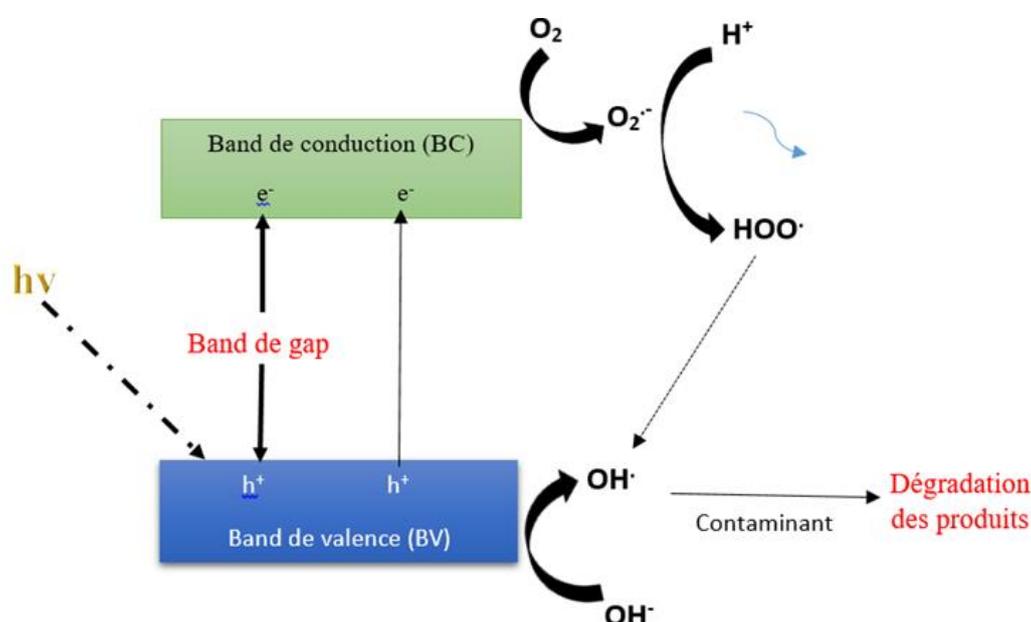
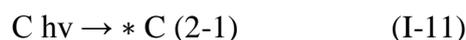
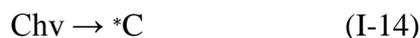


Figure I-2 : Schéma des réactions se produisant par photocatalyse (Casbeer et al, 2012)

En photocatalyse, le catalyseur peut accélérer la photoréaction par interaction avec le substrat dans son état fondamental ou son état excité en fonction de la photoréaction spécifique. une photoréaction sensibilisée se produit lorsque la lumière est adsorbée par le catalyseur (C). Ceci peut se produire via deux manières différentes qui sont par transfert d'énergie ou transfert d'électrons. Dans transfert d'énergie, c'est en formant un état activé du réactif d'intérêt, S, qui est plus facilement oxydables que leur état fondamental. La réaction est la suivante :



La deuxième voie est via le transfert d'électrons, c'est en agissant soit comme un accepteur d'électrons, soit en donneur.



Le produit, P, est formé à partir du substrat activé le long de la courbe d'énergie potentielle pour le cas du transfert d'énergie. Dans le cas du transfert d'électrons, un nouveau chemin de réaction est ouvert lorsque le photosensibilisateur transfère un électron au substrat (Ohama & Gemert, 2011).

I-5-1 Nickelâtes de bismuth comme photocatalyseur

Un photocatalyseur, est défini comme une substance qui est activée en adsorbant, un photon et est capable d'accélérer une réaction sans être consommé (Umar & Abdul Aziz, 2013). Le photocatalyseur fournit une voie pour la conversion de l'énergie solaire telle que la lumière UV, lumière visible et infrarouge, etc. pour l'utilisation dans les processus d'oxydation et de réduction. Au cours des dernières années, semiconducteurs en tant que photocatalyseurs

ont suscité beaucoup d'intérêt et d'attention. contrairement à Le dioxyde de titane (TiO_2) utilisé depuis longtemps.

Par conséquent, il peut être facilement séparé du mélange réactionnel réaction post-photocatalytique. De plus, la bande interdite est l'un des facteurs qui doivent être pris en considération lorsqu'il est utilisé comme photocatalyseur. La bande interdite étroite permet l'activité photocatalytique sous irradiation de lumière visible qui a la longueur d'onde de 400-700 nm et représente 46% de l'énergie solaire. La figure II-3 montre le spectre de l'énergie solaire. Les nickelâtes ont attirés beaucoup d'attention ces dernières années.

La distribution des cations dans cette structure peut être représentée par $[\text{Ni}_{2x}+\text{Bi}_{1-3x}]_A[\text{Ni}_{1-2x}+\text{Bi}_{1+3x}]_B\text{O}_4$. Le paramètre d'inversion, x , est égal à 0 pour les spinelles inverses, et x est égal à 1 lorsque le spinelle est normal. La répartition des cations a des effets importants sur la symétrie cristalline et les propriétés de ces nickelâtes, selon la méthode de préparation telle que méthode sol gel, co-précipitation, synthèse par combustion, méthodes hydrothermales assistées par émulsion, etc. basées sur la méthode de préparation, NiBi_2O_4 peut cristalliser en symétrie tétragonale ou cubique (Lahmar et al, 2020). Le NiBi_2O_4 a une bande interdite relativement étroite qui est de 1,76 eV comme elle peut être observé à partir du tableau I-2. De plus, NiBi_2O_4 est chimiquement et thermiquement un matériau stable.

En plus de cela, la taille et la structure du photocatalyseur affecteront les performances de dégradation des composés organiques. La morphologie de surface comprend la taille des particules et la taille des agglomérats, est un facteur important qui devait être pris en considération dans le processus de dégradation photocatalytique. Il existe une relation directe entre la couverture de surface du photocatalyseur ainsi que les composés organiques. Le taux de réaction photocatalytique sera régi par le nombre de photons frappant le photocatalyseur. Cela implique que la réaction ne se produit que dans la phase absorbée du photocatalyseur (Kogo et al, 1980).

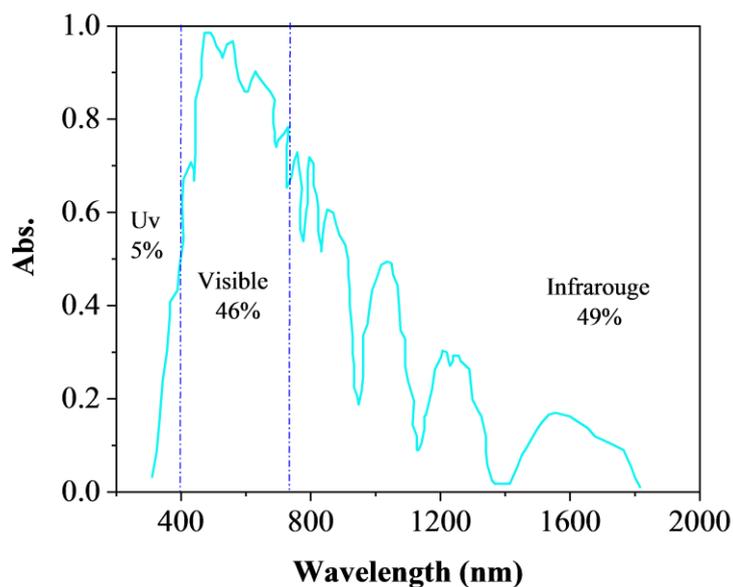


Figure I-3 : Spectre d'énergie solaire (Casbeer et al, 2012)

Tableau I-2 : Énergie de bande interdite pour certains photocatalyseurs

Photocatalyseurs	Energie de Gap (eV)
MgFe ₂ O ₄	2.18
CaFe ₂ O ₄	1.9
NiBi ₂ O ₄	1.76
CuBi ₂ O ₄	1.5
CuCr ₂ O ₄	1.39
SrTiO ₃	3.5
Fe ₂ O ₃	2.3
TiO ₂	3.24
SnO ₂	3.2
CdS	2.4
WO ₃	2.8
Ag ₃ VO ₄	2.2
Gd ₂ CuO ₄	1.41

I-5-2 Photo-dégradation des colorants organiques

Au fil des années, de nombreux efforts ont été consacrés au développement de structures hétérogènes. Les photocatalyseurs avec leurs activités élevées pour leurs applications environnementales, y compris la purification de l'air, désinfection de l'eau, assainissement des déchets dangereux et purification de l'eau. Le titania s'est avéré être le plus adapté aux applications environnementales généralisées parmi divers photocatalyseurs oxyde semi-conducteurs (Zhang et al, 2018). Cependant, deux principaux inconvénients qui sont une faible efficacité quantique en raison du taux de recombinaison élevé des photo-induits paires électron-trou (e^-/h^+) et faible capacité d'absorption dans la région de lumière visible, a limité l'efficacité des réactions photocatalytiques du TiO_2 (Yang et al, 2010).

Ainsi, beaucoup d'efforts ont été faits pour augmenter l'activité photocatalytique des photocatalyseurs. Beaucoup de matières organiques peuvent être décomposées en matières inorganiques et à faible toxicité par processus de photocatalyse (Tahir et al, 2020). Le tableau I-3 résume quelques travaux liés à l'utilisation des semi-conducteurs avec et sans hétérojonction comme des photo-catalyseurs dans la dégradation du bleu de méthylène.

Tableau I-3 : Quelques travaux liés à l'utilisation des photo-catalyseurs SC dans la dégradation du bleu de méthylène.

Paramètre Photocatalyseur	Colorant MB (mg/L)	Dose de photo-catalyseur (mg/L)	Source d'irradiation	Dégradation (%)	Sources
ZnO	50	1000	UV	55	(Li et al, 2001)
TiO ₂	100	1000	UV	60	(Senthil et al, 2005)
2% Ag-ZnO	30	1000	UV	100	(Wang et al, 2004)
CuFe ₂ O ₄	30	1000	$\lambda > 400 \text{ nm}$	90	(Guo et al, 2001)
CuFe ₂ O ₄ /Bi ₂ O ₃	140	1400	$\lambda > 400 \text{ nm}$	100	(Munir et al, 2020)
CuBi ₂ O ₄ /CuO	30	1000	$\lambda > 400 \text{ nm}$	100	(Nogueira et al, 2019)
Ag/CuBi ₂ O ₄ / Ag ₂ MoO ₄	25	900	$\lambda > 400 \text{ nm}$	100	(Zhang et al, 2021)
3% WO ₃ -TiO ₂	12.5	1200	UV	66	(Li et al, 2001)
CeO ₂	40	500	UV	100	(Zhang et al, 2017)

I-6 DOSAGE DU BLEU DE METHYLENE

Il existe plusieurs méthodes pour le dosage du bleu de méthylène, comme la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), la spectrométrie d'absorption moléculaire (UV-Vis). Pour les eaux de plus fortes concentrations, les échantillons doivent être dilués. La limite de détection des deux méthodes se situe aux environs de 0.001 et 0,005 mg/l respectivement. Dans notre cas, nous avons utilisé la spectrophotométrie ultraviolet/visible pour l'analyse du BM.

I-6-1 Spectrophotométrie Ultraviolet/Visible

- a) **Définition** : La spectrophotométrie UV-visible est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre, c'est une méthode de dosage directe qui ne nécessite pas la détermination de standard.
- b) **Appareillage** : La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre illustré par la figure (I-4).

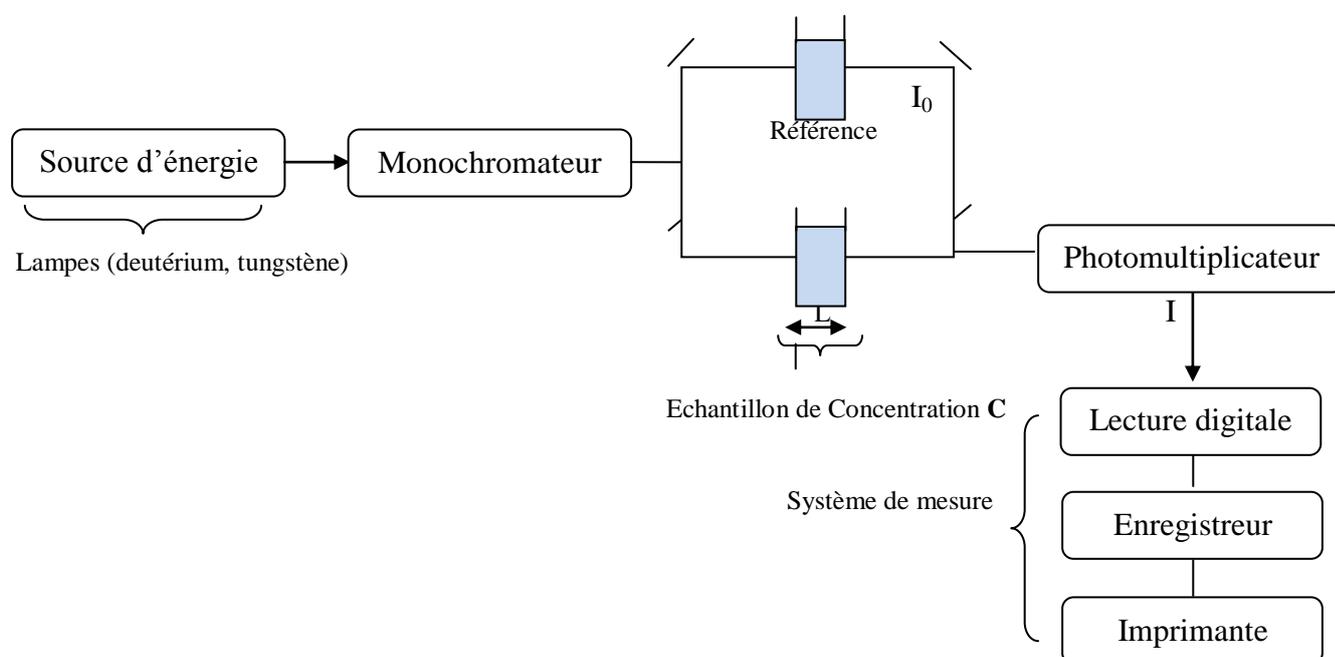


Figure I-4 : Schéma générale de spectrophotomètre UV-visible doubles faisceaux.

c) **Principe** : Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorbance d'une solution pour une longueur d'onde donnée. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de **Beer-Lambert** (Calloway et al, 2020) qui montre une relation proportionnelle entre l'absorbance et la concentration. Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage ($Abs = f(C)$), l'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation (I-18).

$$A = \epsilon.l.c \quad (I-18)$$

Avec :

A : Absorbance ou densité optique, nombre sans dimension ;

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$) ;

l : longueur de la cuve, dans notre cas $l = 1 \text{ cm}$;

c : concentration de l'espèce à doser.

I-6-2 Dosage par chromatographie liquide (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été développée à la fin des années 1960 et début des années 1970. Aujourd'hui, il est largement appliqué pour les séparations et les purifications dans une variété de domaines tels que les produits pharmaceutiques, la biotechnologie, l'environnement, les polymères et l'alimentation secteurs I. Au cours de la dernière décennie, l'HPLC est devenue la méthode de choix pour l'analyse d'une large variété de composés. Son principal avantage par rapport à la chromatographie en phase gazeuse (GC) est que les analytes n'ont pas besoin d'être volatils, les macromolécules conviennent donc à l'analyse HPLC. L'HPLC est réalisée par l'injection d'une petite quantité de liquide dans un fluide en mouvement. Le flux de liquide est la phase mobile, qui passe à travers une colonne remplie de particules de la phase stationnaire.

a) Séparation d'un mélange

La séparation d'un mélange en ses composants dépend de différents degrés de rétention de chaque composant de la colonne. La mesure dans laquelle un composant est conservé dans la colonne est déterminée par son partage entre la phase mobile liquide et l'état stationnaire.

En HPLC, ce partitionnement est affecté par le rapport soluté/stationnaire interactions phase et soluté/phase mobile¹. Ainsi, contrairement à la GC, les changements dans la composition de la phase mobile peuvent avoir un impact énorme sur la séparation (Snyder et al, 2012). Comme les composés ont une mobilité différente, ils sortent de la colonne à des moments différents; c'est-à-dire qu'ils ont des temps de rétention différents, t_R . Le temps de rétention est le temps entre l'injection et la détection. Les échantillons HPLC doivent être filtrés avant l'injection, pour éliminer toute matière particulaire. Cet échantillon doit être dissous dans la phase mobile ou un solvant plus faible que le mobile phase pour assurer de bonnes formes de pics chromatographiques. En HPLC, la taille de l'échantillon (volume) est déterminée par le diamètre interne de la colonne.

b. Programmation des solvants

Une bonne séparation d'un couple donné de composés par HPLC dépend du choix de la colonne et de l'efficacité globale du système (Gupta et al, 2012). La position relative des divers composants de l'échantillon sur le chromatogramme est affectée par une interaction de type soluté-solvant avec le substrat de la colonne en compétition avec une interaction soluté-solvant avec la phase mobile. L'efficacité de la colonne concerne l'élargissement d'une bande initialement compacte de solutés lors de son passage dans la colonne. Pour les échantillons avec une large gamme de temps de rétention, il est souvent souhaitable d'utiliser une programmation par solvant, moyennant quoi la composition de la phase mobile varie en continu ou par étapes au fur et à mesure que la séparation se déroule.

En général, l'HPLC est utilisée pour la séparation de composés organiques, inorganiques, biologiques, de polymères et de composés thermiquement labiles par des méthodes qualitatives et quantitatives. Les applications spécifiques courantes de l'HPLC comprennent des analyses quantitatives et/ou qualitatives d'acides aminés, d'acides nucléiques, d'acides gras, de protéines dans des échantillons physiologiques ; mesurer les niveaux de médicaments actifs, de sous-produits synthétiques, de produits de dégradation dans les industries pharmaceutiques ; mesurer les niveaux de composés dangereux tels que les pesticides et les insecticides; surveiller les échantillons environnementaux et purifier les composés des mélanges (Singh et al, 2013).

Références bibliographique

Soltani, Tayyeb, and Mohammad H. Entezari. "Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 377 (2013): 197-203.

Salimi, Anis, and Aliakbar Roosta. "Experimental solubility and thermodynamic aspects of methylene blue in different solvents." *Thermochimica Acta* 675 (2019): 134-139.

Khosravi, Iman, and Melika Eftekhari. "Na_{0.5}Li_{0.5}CoO₂ nanopowders: facile synthesis, characterization and their application for the removal of methylene blue dye from aqueous solution." *Advanced Powder Technology* 25.6 (2014): 1721-1727.

Adedayo, O., et al. "Decolourization and detoxification of methyl red by aerobic bacteria from a wastewater treatment plant." *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 20.6 (2004): 545-550.

Ogugbue, Chimezie Jason, and T. Sawidis. "Assessment of bio elimination and detoxification of phenothiazine dye by *Bacillus firmus* in synthetic wastewater under high salt conditions." *Journal of Applied Sciences* 11.16 (2011): 2886-2897.

Chequer, FM Drumond, et al. "Textile dyes: dyeing process and environmental impact." *Eco-friendly textile dyeing and finishing* 6.6 (2013): 151-176.

Casbeer, Erik, Virender K. Sharma, and Xiang-Zhong Li. "Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review." *Separation and Purification Technology* 87 (2012): 1-14.

Lachheb, Hinda, et al. "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania." *Applied Catalysis B: Environmental* 39.1 (2002): 75-90.

Maurya, Nityanand Singh, et al. "Biosorption of dyes using dead macro fungi: effect of dye structure, ionic strength and pH." *Bioresource technology* 97.3 (2006): 512-521.

Lellis, Bruno, et al. "Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms." *Biotechnology Research and Innovation* 3.2 (2019): 275-290.

Muhd Julkapli, Nurhidayatullaili, Samira Bagheri, and Sharifah Bee Abd Hamid. "Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes." *The Scientific World Journal* 2014 (2014).

Mohammed, M., A. Shitu, and A. Ibrahim. "Removal of methylene blue using low cost adsorbent: a review." *Res. J. Chem. Sci. ISSN 2231* (2014): 606X.

Rafatullah, Mohd, et al. "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review." *Journal of hazardous materials* 177.1-3 (2010): 70-80.

Yahiaoui, Idris, et al. "Electrochemical pre-treatment combined with biological treatment for the degradation of methylene blue dye: Pb/PbO₂ electrode and modeling-optimization through central composite design." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52.42 (2013): 14743-14751.

Douafer, S., et al. "Physical and photoelectrochemical properties of the spinel LiMn₂O₄ and its application in photocatalysis." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 118 (2018): 62-67.

Lahmar, H., et al. "Photocatalytic degradation of crystal violet dye on the novel CuCr₂O₄/SnO₂ hetero-system under sunlight." *Optik* 219 (2020): 165042.

Ohama, Yoshihiko, and Dionys Van Gemert, eds. *Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials: state-of-the-art report of the RILEM Technical Committee 194-TDP*. Vol. 5. Springer Science & Business Media, 2011.

Umar, Muhammad, et al. "Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater—a review." *Chemosphere* 90.8 (2013): 2197-2207.

Fukuzumi, Shunichi, et al. "Homogeneous and heterogeneous photocatalytic water oxidation by persulfate." *Chemistry—An Asian Journal* 11.8 (2016): 1138-1150.

Cieśla, Paweł, et al. "Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 224.1-2 (2004): 17-33.

Pelizzetti, Ezio, and Nick Serpone, eds. *Homogeneous and heterogeneous photocatalysis*. Vol. 174. Springer Science & Business Media, 2012.

Hennig, Horst. "Homogeneous photo catalysis by transition metal complexes." *Coordination Chemistry Reviews* 182.1 (1999): 101-123.

Fox, Marye Anne, and Maria T. Dulay. "Heterogeneous photocatalysis." *Chemical reviews* 93.1 (1993): 341-357.

Hoffmann, Michael R., et al. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis." *Chemical reviews* 95.1 (1995): 69-96.

Kalogirou, Soteris A. "Environmental benefits of domestic solar energy systems." *Energy conversion and management* 45.18-19 (2004): 3075-3092.

Wenderich, Kasper, and Guido Mul. "Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: a review." *Chemical reviews* 116.23 (2016): 14587-14619.

Zhang, Jinlong, et al. "Mechanism of photocatalysis." *Photocatalysis*. Springer, Singapore, 2018. 1-15.

Yang, Lixia, et al. "High efficient photocatalytic degradation of p-nitrophenol on a unique Cu₂O/TiO₂ pn heterojunction network catalyst." *Environmental science & technology* 44.19 (2010): 7641-7646.

Kogo, Katsuyuki, Hiroshi Yoneyama, and Hideo Tamura. "Photocatalytic oxidation of cyanide on platinized titanium dioxide." *The Journal of Physical Chemistry* 84.13 (1980): 1705-1710.

Tahir, Muhammad Bilal, et al. "Role of nanophotocatalysts for the treatment of hazardous organic and inorganic pollutants in wastewater." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (2020): 1-25.

Calloway, Dean. "Beer-lambert law." *Journal of Chemical Education* 74.7 (1997): 744.

Snyder, Lloyd R., Joseph J. Kirkland, and Joseph L. Glajch. *Practical HPLC method development*. John Wiley & Sons, 2012.

Gupta, Vibha, et al. "Development and validation of HPLC method-a review." *International research journal of pharmaceutical and applied sciences* 2.4 (2012): 17-25.

Singh, Ranjit. "HPLC method development and validation-an overview." *Journal of Pharmaceutical Education & Research* 4.1 (2013).

Chakrabarti, Sampa, and Binay K. Dutta. "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst." *Journal of hazardous materials* 112.3 (2004): 269-278.

Wang, R., et al. "Hu, doi: 10.1016/j.apsusc.2003.12.012." *J. Appl. Surf. Sci* 227 (2004): 312-317.

Senthilkumaar, S., K. Porkodi, and R. Vidyalakshmi. "Photodegradation of a textile dye catalyzed by sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ via ultrasonic irradiation." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 170.3 (2005): 225-232.

Li, X. Z., et al. "Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141.2-3 (2001): 209-217.

Guo, Xiaojun, et al. "Heterogeneous photo-Fenton processes using graphite carbon coating hollow CuFe₂O₄ spheres for the degradation of methylene blue." *Applied Surface Science* 420 (2017): 792-801.

Munir, Sana, et al. "Synthesis, characterization and photocatalytic parameters investigation of a new CuFe₂O₄/Bi₂O₃ nanocomposite." *Ceramics International* 46.18 (2020): 29182-29190.

Nogueira, Adailton C., et al. "Improved visible light photoactivity of CuBi₂O₄/CuO heterojunctions for photodegradation of methylene blue and metronidazole." *The Journal of Physical Chemistry C* 123.42 (2019): 25680-25690.

Zhang, Xiaofang, et al. "Construction of Ag/CuBi₂O₄/Ag₂MoO₄ composites for enhanced degradation of methylene blue and the proposed possible photocatalytic mechanism." *Materials Letters* 288 (2021): 129388.

Zheng, Xiaogang, et al. "Synthesis of X-architecture CeO₂ for the photodegradation of methylene blue under UV-light irradiation." *Journal of Alloys and Compounds* 705 (2017): 131-137.

Chapitre II
Théorie générale des
Semi-conducteur

II-1 SCIENCE DES MATERIAUX

La science des matériaux est une matière interdisciplinaire avec une combinaison de chimie, physique et ingénierie. La science et la technologie des matériaux jouent un rôle essentiel dans le développement de la civilisation humaine. Depuis l'âge de pierre on connaît l'âge du bronze, l'âge du fer et à l'heure actuelle des matériaux synthétiques vieillissent, donnant des plastiques et des composites fibreux à construire de la technologie légère (Bensaude et al, 2001). En tant que phase de développement, la science des matériaux s'est étendue à une nouvelle ère qui n'est autre que l'ère des matériaux intelligents. Les matériaux intelligents pourront sélectionner et exécuter des fonctions spécifiques en réponse à un changement dans un stimulus externe.

En général, les matériaux peuvent être classés en polymères, céramiques, métaux, semi-conducteurs et composites. En raison de l'énorme croissance de la science et de la technologie, les matériaux avec différentes fonctions ont été développées, telles que les supraconducteurs, optiques, électriques et matériaux magnétiques. Le domaine multidisciplinaire de la science des matériaux a conduit au développement des matériaux intelligents tels que capteurs, actionneurs, optoélectronique, magnétoélectrique et matériaux biomimétiques (Kakani et al, 2014). Une autre phase importante dans le développement de la science des matériaux et des matériaux hybrides.

II.2. STRUCTURE ELECTRONIQUE

La théorie de la structure de bande électronique de la matière à l'état solide classe un matériau comme métal, semi-conducteur ou isolant selon la valeur de sa bande interdite (E_g). L'accumulation des atomes dans la matière solide entraînent la formation de « bandes d'énergie » : valence occupée par les électrons (BV) et de conduction sans électrons (BC). Dans les métaux, la BC inoccupé par les électrons coïncide avec la BV occupé par des électrons (figure II.1 A) (Li , 2012). Dans ce cas les porteurs de charge peuvent se déplacer librement de la BV à la BC sans activation énergétique, fournissant ainsi une bonne conductivité. Dans le cas des isolants, la zone interdite (gap énergétique) est grande, par exemple > 6 eV, et ainsi la conductivité électrique est complètement supprimée (Rhoderick et al, 2012).

Dans le cas des semi-conducteurs (Par exemple $\sim 1-6$ eV) une activation ou absorption d'énergie thermique externe de la lumière ($h\nu$) est nécessaire pour exciter et transférer des électrons de la BV à la BC (figure II.1 B). Aussi, contrairement aux métaux, la conductivité électrique des SC augmente à des températures élevées (Mohiuddin et al, 2011).

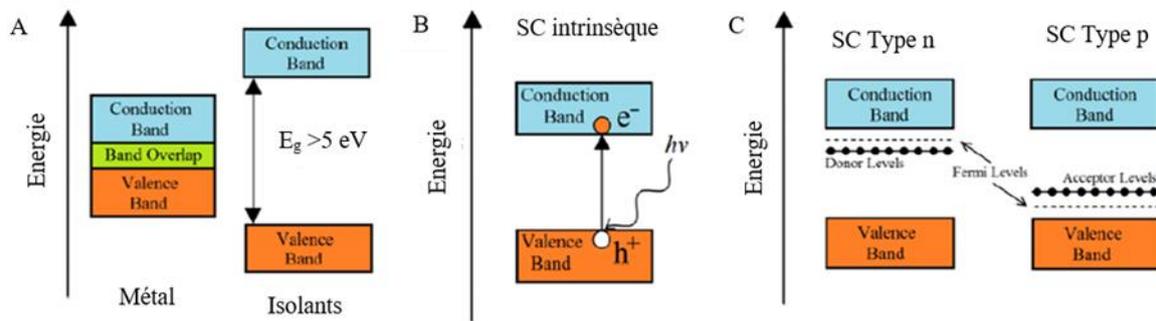


Figure II-1 : Structures de bandes (A) métaux et d'isolants, (B) photo-génération électron-trou dans semi-conducteur intrinsèque (non dopé et sans défaut) et (C) structure de bande de type n et des semi-conducteurs de type p.

En conséquence de la transition électronique (e^-) de la BV à BC, dans la bande de valence un trou (h^+) est laissé. Cependant, un vrai cristal semi-conducteur d'oxyde métallique possède des défauts structurels (Van Dijken et al, 2000) et/ou impuretés, qui se traduisent par l'apparition de niveaux d'énergie donneurs ou accepteurs, proches des bords de la BC ou la BV, respectivement (Figure II.1 C).

Un semi-conducteur (SC) de type n détient des niveaux d'énergie supplémentaires occupé par des électrons, tandis que celui avec des niveaux d'énergie vide supplémentaires situés plus près de la BV, qui peut être occupé par les électrons de la BV est de type p. De telles situations conduisent au décalage de l'énergie du niveau de Fermi (EF) de la position de bande interdite moyenne typique pour les semi-conducteurs intrinsèques à BC pour le SC de type n ou à BV dans le SC de type p.

II-3 NIVEAU DE FERMI

Le niveau de Fermi peut être soit décrit comme un niveau d'énergie auquel la probabilité qu'un état électronique soit occupé est de 1/2 ou en termes de thermodynamique, il correspond au potentiel électrochimique de l'électron dans les solides. Dans ce contexte, il convient de mentionner par exemple que le TiO_2 est de la même manière que le ZnO , est un SC de type n (Shim et al, 2000). En général, le sort d'une paire de porteurs de charge séparés peut être dualiste, soit ils migrent à la surface du semi-conducteur et participent à des réactions d'oxydoréduction (e^- , h^+ : électron réactif et trou), ou se recombinent pour libérer de l'énergie sous forme d'émission de la lumière ($h\nu_1$) ou dissipation thermique (Spencer et al, 2013) (figure II.2 A).

Les niveaux accepteurs et donneurs peuvent servir comme niveaux de piégeage pour les électrons et les trous. Les porteurs de charges piégés (e_{tr}^- , h_{tr}^+) peut être y sont désactivés et ne participent à aucune réaction de surface, se recombinant finalement et libérant de l'énergie en chauffant localement la structure cristalline (Paramasivam et al, 2012) ou par émission de lumière d'une énergie inférieure à l'énergie de la lumière absorbée ($h\nu_2$).

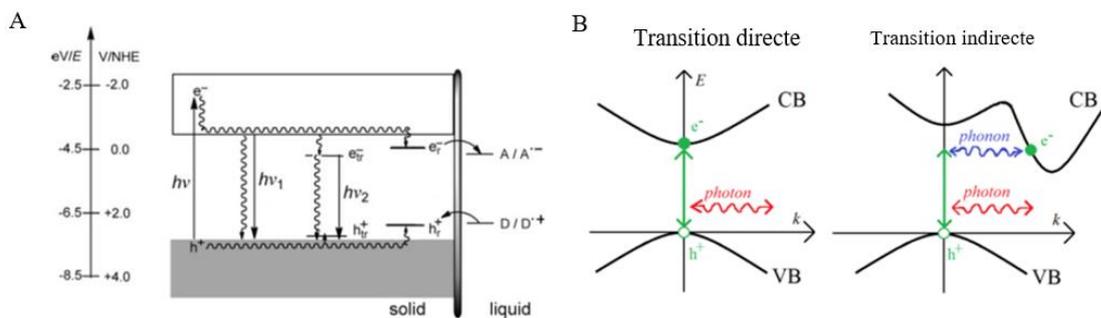


Figure II-2 : (A) Photo-utilisation possible d'une paire électron-trou dans une réaction solide/liquide interface ou sa recombinaison radiative ($h\nu_1$, $h\nu_2$) [17], (B) transitions électroniques directe et indirecte dans un semi-conducteur.

En outre, deux types différents de transitions électroniques caractérisent les semi-conducteurs (figure II. 2 B). Dans une description simplifiée de l'énergie, la transition électronique peut se produire lorsque le minimum de la BC est situé à la même valeur du vecteur d'onde (k) que le maximum de la BV et tel transition est appelée « directe ».

En revanche, lorsque ces maxima de positions sont déplacés, la transition « indirecte » se produit. Alors que la quantité de mouvement est conservée dans la transition directe et seule l'énergie des photons est nécessaire pour une telle transition, la transition indirecte nécessite en plus un phonon absorbé pour obéir aux lois de la transition de quantité de mouvement vers une plus grande valeur de k .

En revanche, pour un semi-conducteur de type n : $E_F > E_{Fi}$ (qui traduit le fait que les électrons sont plus nombreux que les porteurs intrinsèques : $n_0 \gg n_i$ et E_F est proche du niveau de BC) ; il est proche de la bande de conduction de telle sorte que les électrons peuvent être facilement excités et contribuent ainsi à la conduction. Pour un semi-conducteur de type p : $E_F < E_{Fi}$, et alors E_F est proche du niveau de BV.

La fonction $f_n(E)$ est la probabilité d'occupation (à l'équilibre) d'un niveau énergétique (E) par un électron ; elle est donnée par la relation (Shockley et al, 1952) :

$$f_n = \frac{NCOE(entre)E\langle E + dE \rangle}{NCD(entre)E\langle E + dE \rangle} = \frac{n(E)dE}{n_c(E)dE} \quad (\text{II-1})$$

$$f_n = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} \quad (\text{II-2})$$

Le niveau de Fermi (E_F) par définition correspond à une probabilité d'occupation égale à 1/2 quelle que soit la température T . La figure (II-3) donne l'évolution de $f_n(E)$ en fonction de la différence ($E - E_F$) à différentes températures ; sa valeur varie plus ou moins rapidement de 1 à 0 en passant toujours par le point 0,5 pour $E - E_F = 0$.

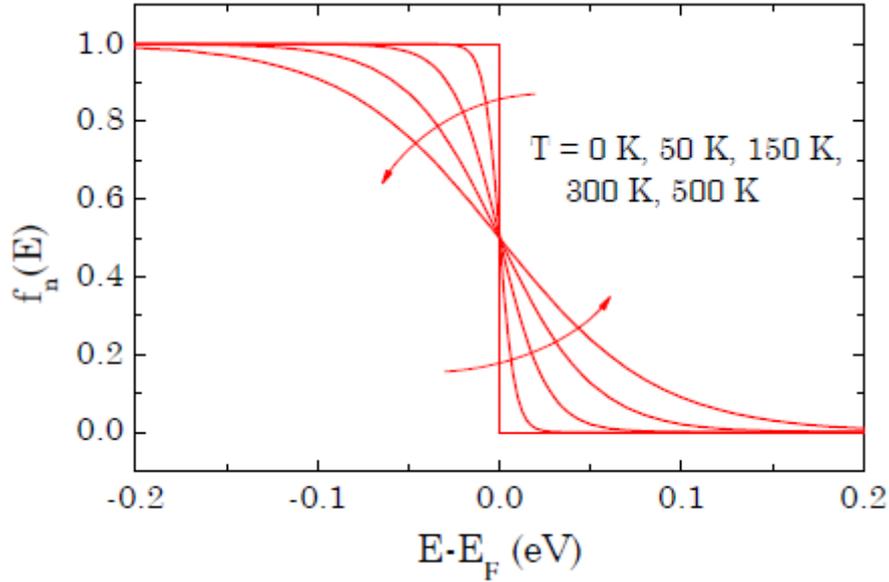


Figure II-3 : Evolution de la probabilité $f_n(E)$ en fonction de $(E-E_F)$ et de la température.

La probabilité $f_p(E)$ qu'un niveau E soit occupé par un trou est complémentaire de celle des électrons $f_n(E)$:

$$f_p = 1 - f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} \tag{II-3}$$

Pour une différence $(E - E_F)$ supérieure à quelques meV, le terme en exponentiel est fortement supérieur à 1 et l'équation (II-2) se simplifie :

$$f_n(E) \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} = \exp\left(-\frac{E - E_F}{KT}\right) \tag{II-4}$$

Dans le cas où $(E - E_F)$ est inférieur à quelques kT , c.à.d. $(E_F - E)$ supérieur à quelques meV, l'approximation des trous devient:

$$f_p(E) \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} = \exp\left(-\frac{E - E_F}{KT}\right) \tag{II-5}$$

Le niveau intrinsèque, E_{Fi} se situe près du milieu de la band interdite :

$$E_i = \frac{E_c - E_v}{2} \quad (\text{II-6})$$

II-4 NANOMATERIAUX

Un matériau avec au moins une dimension linéaire inférieure à 100 nm peut être défini comme un nanomatériau. Une énorme attention est attirée principalement en raison de leurs propriétés considérablement différentes par rapport à leurs homologues à grande échelle. Parmi de nombreuses uniques caractéristiques des nanomatériaux, une en particulier doit être mentionnée ici. Les nanomatériaux sont caractérisés par une grande surface et en ce sens une énergie de surface élevée (S_{surface}) (Becheri et al, 2008) est une conséquence de en tant que telle, exprimée par :

$$U_{\text{surface}} = \gamma \rho \frac{M}{d} \times \frac{1}{d} \quad (\text{II-7})$$

Où ρ est la densité de matériau, M est la masse molaire, d est le diamètre des particules, tandis que γ est l'énergie de surface spécifique. Selon l'équation (II-7), l'énergie de surface augmente inversement proportionnel à la taille de la particule.

II-5 MECANISME DE CONDUCTION

Dans un semi-conducteur, ils existent deux types de conduction : la conduction par électrons et la conduction par trous. Si dans un cristal certaines liaisons entre atomes sont rompues, les électrons sont libres de se déplacer. L'emplacement de la liaison cassée est appelé trou. Sous l'effet du champ électrique les électrons se déplacent dans le sens inverse du champ et les trous se déplacent dans le sens du champ (Chiu et al, 2014). Cet effet peut se produire sous illumination.

II-5-1 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur composé de matériau semi-conducteur sous sa forme extrêmement pure. (Exemples : Si, Ge) L'écart énergétique est si petit que même dans une température ambiante ; il y a beaucoup d'électrons qui possèdent suffisamment d'énergie pour franchir le petit écart d'énergie entre la BV et les bandes de conduction.

Alternativement, un semi-conducteur intrinsèque peut être défini comme celui dans lequel le nombre d'électrons de conduction est égal au nombre de trous, pour ce cas particulier, on définit une concentration intrinsèque n_i (égale aux concentrations n et p) donnée par l'équation suivante :

$$n_i = p_i = AT^{3/2} \exp\left[-\frac{E_g}{2KT}\right] \quad (\text{II-8})$$

Où

$$A = 2 \left(\frac{KT}{2 \times \pi \times \frac{\hbar}{2}} \right)^{\frac{3}{2}} \times (m_e \times m_t)^{\frac{3}{4}} \quad (\text{II-9})$$

Avec, A: est une constante spécifique du matériau.

k : constante de Boltzmann ($= 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}^{-1}$)

T : température absolue (K) et $\hbar = h/2\pi$

m_e, m_t : masses effectives de l'électron et du trou respectivement.

Ce type de matériau ne peut pas exister réellement, due soit aux défauts cristallins soit aux impuretés chimiques et la conductivité est très faible à cause de la faible concentration électronique ($\sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$).

II-5-2 Semi-conducteur extrinsèque :

Dans un semi-conducteur intrinsèque, le niveau de Fermi est situé près du centre de la bande interdite. Le niveau de Fermi représente le travail moyen effectué pour éliminer un électron du matériau (fonction de sortie) et dans un semi-conducteur intrinsèque les concentrations d'électrons et de trous sont égales.

Dans un semi-conducteur extrinsèque, avec les dopants complètement ionisés, il y a un déséquilibre dans l'électron et le trou concentration. C'est à son tour récent dans la position de niveau de Fermi étant décalé du centre de la bande interdite vers soit la bande de conduction ou bande de valence selon le type de dopant (Liu et al, 2014). Selon la nature des impuretés il existe deux types des semi-conducteurs ; type n et type p :

a) Type n : Dans ce cas les électrons deviennent les porteurs majoritaires responsables de la conduction électrique, ceci est obtenu par dopage avec des éléments de valence supérieure (ex. dopage de Si par P). Dopé par des atomes pentavalents 1) Les électrons sont des porteurs de charge majoritaires. Les trous sont des porteurs de charges minoritaires. 2) Il donne des électrons, donc connu comme atomes donneurs. 3) Le Bismuth, Antimoine, Arsenic et le phosphore sont les éléments utilisés pour se doper.

b) Type p : les trous sont responsables de la conduction et sont majoritaires. Les concentrations en électrons et en trous peuvent s'exprimer par les relations suivantes. Dopé par des d'atomes trivalents, 1) Les trous sont majoritairement porteurs de charges. Les électrons sont des porteurs de charges minoritaires. 2) Il accepte les électrons, donc connu comme atomes accepteurs. 3) L'Aluminium, Gallium, Indium et le bore sont les éléments utilisés pour se doper (King et al, 2012).

$$n = N_c \exp \left[- \left(\frac{\Delta E_n}{KT} \right) \right] \quad (\text{II-10})$$

$$p = N_v \exp \left[- \left(\frac{\Delta E_p}{KT} \right) \right] \quad (\text{II-11})$$

N_c et N_v sont respectivement les densités des états d'énergie dans les bandes BC et BV. ΔE_n et ΔE_p sont les énergies d'activation.

II-6 LES DEFAUTS CRISTALLINS

Un défaut cristallin est une interruption de la périodicité du cristal. La périodicité d'un cristal représente la répétition régulière des positions atomiques dans les trois directions de l'espace. Le défaut de ligne affaiblit la structure le long d'un espace unidimensionnel, et le type et la densité des défauts affectent les propriétés mécaniques des solides. Ainsi, la formation et l'étude des dislocations sont particulièrement importantes pour les matériaux de structure tels que les métaux (Estreicher et al, 1995).

II-6-1 Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels comprennent les lacunes du treillis, les atomes auto-interstitiels, les atomes d'impureté de substitution et les atomes d'impureté interstitiels.

Une *lacune* consiste en l'absence d'atome dans un site cristallographique donné et peut être généré par agitation thermique. Leur concentration varie comme suit,

$$n = N \exp\left(\frac{-W_l}{K_B T}\right) \quad (\text{II-12})$$

Où : N est la concentration des sites et W_l l'énergie de formation d'une lacune.

Un atome du cristal peut occuper une position interstitiel mais sa concentration est très faible comparé à celle des lacunes (Veyssière et al, 1995). Une lacune peut être cationique ou anionique. Dans le premier cas, elle cède au réseau cristallin une charge positive qui peut être délocalisée. Elle peut accepter des électrons, (matériau type n). En revanche, une lacune anionique laisse dans le réseau une charge négative, qui agit comme un donneur d'électrons (type p).

II-6-2 Joints de grains et dislocations

Différents phénomènes peuvent avoir lieu dans les joints de grains et influencent les propriétés physiques des matériaux. La taille des grains a tendance à augmenter avec le temps, dans les matériaux purs et peut dégrader les propriétés mécaniques. La rapidité de la croissance dépend fortement de la température (Escaig et al, 1963). Quant aux défauts comme les impuretés modifient toutes les propriétés physiques du solide, notamment électriques.

Les dislocations sont des défauts dans l'arrangement des atomes et leur comportement détermine les propriétés mécaniques des métaux. Ces défauts peuvent introduire des états énergétiques dans la bande interdite comme donneurs ou accepteurs (Vincent et al, 1978). En revanche, les joints de grains se produisent à l'interface de deux grains différents et peuvent agir comme des pièges ou des centres de recombinaisons.

Lorsque la périodicité du réseau atomique est interrompue le long de certaines directions, une cristallite est appelée dislocation. Deux types de luxations : la luxation du bord et la luxation à vis une dislocation de bord est un défaut lorsqu'un demi-plan d'atomes supplémentaire est introduit à mi-chemin du cristal, déformant les plans d'atomes proches. Une dislocation de bords se déplace donc en direction du vecteur de Burgers, tandis qu'une dislocation de vis se déplace dans une direction perpendiculaire au vecteur de Burgers (Montheillet et al, 1973).

II-6-3 Etats de surfaces

Les états de surfaces (sub-band gap) sont des niveaux d'énergie dans la bande interdite et peuvent être donneurs ou accepteurs d'électrons (Shalish et al, 2001), en fonction de la valeur de son énergie.

II-7 POTENTIEL DE LA BANDE PLATE

Il y aura un équilibre entre le niveau de Fermi (état physique) dans le matériau semi-conducteur (SC) et le couple redox $E_{ox/red}$ (état électrochimique), lorsqu'un SC est immergé dans un électrolyte redox de potentiel $E_{ox/red}$, ces deux états sont liés par la relation (Lahmar et al, 2015):

$$E_F \text{ (eV)} = - (E_{ox/red} + 4,75) \quad \text{(II-13)}$$

La relation (II-13) constitue la base de la photo-électrochimie. La valeur - 4,75 eV représente l'énergie de l'électrode au calomel saturée (ECS) par rapport au vide absolu. Le potentiel de la bande plate (flat band potential V_{fb}) est déterminé à partir de la variation de la capacité différentielle de la couche de charge spatiale (C_{cs}) en fonction du potentiel appliqué (V). La relation (II-14) (de Mott-Schottky) exprime la capacité appliquée dans le domaine de potentiel qui correspond à une situation de déplétion des porteurs majoritaires.

$$\frac{1}{C_{cs}^2} = \frac{1}{C_{dc}^2} + \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 N(V - V_{bp} - \frac{KT}{V})} \quad (\text{II-14})$$

Avec: C_{dc} étant la capacité de la double couche, ε la permittivité du matériau, ε_0 la permittivité du vide, N la concentration effective des porteurs de charge, e la charge de l'électron, V_{bp} le potentiel de la bande plate. La différence $(V - V_{fb} = B)$ représente la courbure des bandes à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

Le tracé de C_{sc}^{-2} en fonction du potentiel conduit à une droite de pente positive pour un semi-conducteur de type- n et négative pour un semi-conducteur de type- p . La pente et l'intersection avec l'axe des abscisses donnent respectivement le potentiel V_{fb} et la concentration des porteurs de charge.

II-8 PROPRIETES OPTIQUES

La « bande interdite optique » d'un semi-conducteur peut être déterminée à partir du spectre UV-vis de d'absorption avec l'utilisation de la loi de Lambert-Beer :

$$I_{tr} = I_0 \times \exp(-\alpha d) \quad (\text{II-15})$$

Où I_0 est l'intensité lumineuse incidente, tandis que I_{tr} est l'intensité après le passage de la lumière à travers un film mince de l'épaisseur d , et α est le coefficient d'absorption du matériau solide. Ici, il faut noter que l'équation II.15 peut être utilisée dans le cas d'une surface de matériau plane sans intensité lumineuse perd à cause de la diffusion et de la réflexion. De plus, dépend de l'énergie de la lumière, et ça doit être spécifiée pour une longueur d'onde donnée. Le coefficient d'absorption est corrélé à l'énergie de la bande interdite optique selon l'équation de Tauc ([Lahmar et al, 2012](#)) :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = \alpha_0 (h\nu - E_g) \quad (\text{II-16})$$

où α_0 est la constante matérielle ($10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$), n : est un type de transition électronique donné pour semi-conducteur indirect ($n = 2$) et direct ($n = 1/2$), en rappelant que TiO_2 est indirect, et ZnO est direct SC. Tracé $(\alpha h\nu)^{1/n}$ en fonction de l'énergie de la lumière incidente ($h\nu$) et en extrapolant la ligne droite à la valeur zéro.

On peut déterminer la valeur de la bande interdite optique. Le coefficient d'absorption (σ), selon la règle d'urbach (Studeniyak et al, 2014), dépend de température et énergie photonique, d'après l'équation :

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \times \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{KT}\right] \quad (\text{II-17})$$

Où α_0 est la coordonnée d'énergie optique du point de convergence et est la pente paramètre du bord d'absorption défini comme (Rai et al, 2013):

$$\sigma(T) = \sigma_0 \times \frac{2K_B \times T}{h\omega} \tanh\left(\frac{h\omega}{2K_B \times T}\right) \quad (\text{II-18})$$

Où α est une constante indépendante de la température qui représente l'énergie des phonons associée à ce que l'on appelle la « queue d'absorption d'Urbach ». Selon l'équation (II-18), le coefficient d'absorption augmente de façon exponentielle dans la plage du bord d'absorption. Tandis que s'en rapprochant, la densité d'états de VB et CB, liée à la population de leur états de surface, se manifeste par une augmentation progressive, ce qui explique l'absorption d'Urbach'. Cela signifie qu'une absorption plus prononcée doit être observée lorsque proche de la valeur de bande interdite de SC.

II-8-1 NOTION SUR LE GAP

Bien que les électrons d'un atome isolé aient des niveaux d'énergie permis bien définis, le comportement de ces électrons dans un réseau cristallin périodique est différent. Si la distance entre les atomes est suffisamment petite, la présence des atomes voisins génère une sorte d'interférence entre les niveaux permis de chaque atome.

Pour des très basses températures, la bande de conduction se trouve vide d'électrons et la bande de valence est complètement occupée, par ce que l'énergie thermique n'est pas suffisamment importante pour ioniser les atomes du réseau cristallin. A des températures normales un bon nombre des atomes ionisés ont déjà cédé leurs électrons à la bande de conduction, dans laquelle ils participent à la conduction électrique avec une charge négative.

La bande de valence, présente un nombre de niveaux inoccupés (trous) égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction (dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque); ces niveaux inoccupés peuvent être occupés par un électron de valence d'un atome voisin et ainsi se déplacer dans le réseau cristallin, et participer à la conduction électrique comme s'ils étaient des particules chargées positivement (Yoder et al, 201996).

a) Gap direct : Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k (Gu et al, 2007).

b) Gap indirect : Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k . La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect (Yuan et al, 2018).

II-9 PHENOMENE DE CONTACT DANS LES SEMI-CONDUCTEURS

II-9-1 Interface semi-conducteur/solution et phénomènes associés

La théorie du transfert de charge à l'interface semi-conducteur/solution a été décrite par le modèle de Marcus-Gerischer (Gerischer, 1969). Il y a deux raisons principales de différences dans le processus de transfert de charge au niveau interface semi-conducteur/solution et métal/solution. L'un est une concentration beaucoup plus faible des porteurs de charges mobiles dans les semi-conducteurs conduisant à une structure différente d'une double couche (Figure II.4 A, B) et par conséquent différentes limitations cinétiques, et la seconde est l'implication de deux types de porteurs de charge (électrons et trous) dans l'interface de réactions à l'interface semi-conducteur/solution (Gerischer, 1983).

Après immersion d'un semi-conducteur de type n dans la solution contenant un couple redox (dans l'obscurité), les électrons circulent d'une phase à l'autre pour atteindre l'équilibre des niveaux d'énergie de Fermi des deux phases (E_F et E_F , redox, respectivement).

Cela conduit à une redistribution des porteurs de charge dans la région proche de l'interface dans le semi-conducteur de 10 nm à 1000 nm d'épaisseur (appelée couche de charge d'espace) et finalement à la «flexion de bande» et à la chute de potentiel $\Delta\phi_{SC}$ à travers la couche de charge d'espace (Figure II.4 B et D).

Lorsque l' E_F de semi-conducteur type n avant équilibrage se situe au-dessus de E_F , redox, les électrons des niveaux de donneurs de flux de semi-conducteur vers l'électrolyte, conduisant au développement de la couche de charge spatiales chargée (couche d'appauvrissement) dans le semi-conducteur et provoquant une courbure de la bande vers le haut. Dans le même temps, les charges négatives de contreponds sont accumulées du côté de la solution électrolytique et la chute de potentiel $\Delta\phi_H$ se forme dans la couche de Helmholtz avec épaisseur (0,4 nm - 0,6 nm) (Figure II.4, B).

Cependant, en raison de la plus faible densité de charge dans la couche d'espace du semi-conducteur que celle dans la couche de Helmholtz, la chute de potentiel ($\Delta\phi_{SC}$) dans le semi-conducteur est le principal facteur déterminant la capacité total de l'interface. En revanche, la couche de Helmholtz ne peut être négligée à l'interface métal/solution en raison de la densité électronique très élevée dans le métal par rapport à la densité de charge (ions) dans la solution (figure II-4, A).

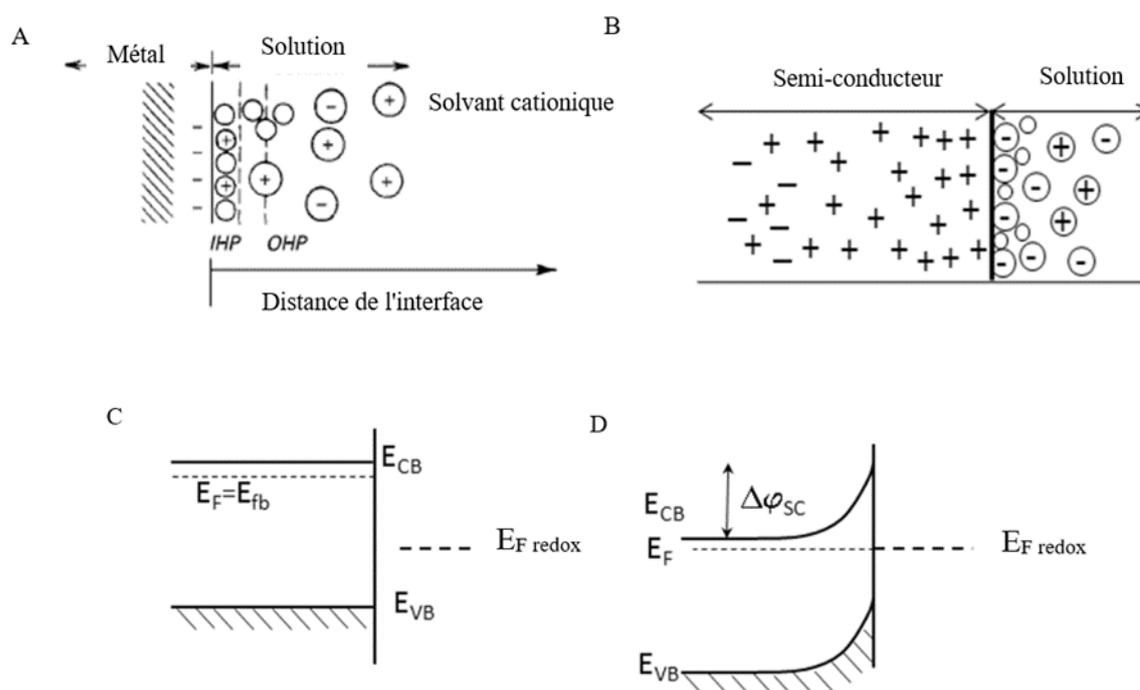


Figure II.4 : (A) Comparaison de la distribution de charge et de potentiel au niveau du métal/solution et une interface semi-conducteur/solution (B) de type n. Semi-conducteur de type N avant (C) et après (D) contact avec un couple redox en solution à l'obscurité.

A l'équilibre. Les niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte sont égaux ce qui fait apparaître dans le solide une contre-charge. Cette contre-charge résulte de l'ionisation des dopants qui sont soit des donneurs dans le cas d'un semi-conducteur de type n soit des accepteurs dans le cas d'un semi-conducteur de type p. Cette contre-charge définit dans le semi-conducteur une zone appauvrie de porteurs majoritaires appelée région de charge spatiale.

L'une des conséquences de l'appauvrissement en charges à la surface est la création d'un champ électrique dirigé vers la surface dans le cas d'un semi-conducteur de type n ou dirigé vers le volume dans le cas d'un semi-conducteur de type p.

II-10 COMPORTEMENT PHOTO ELECTROCHIMIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS SOUS LUMIERE

L'étude photo électrochimique nous permet :

1. D'étudier les courbes intensités potentielles (I-V)
2. Reconnaître le type de matériau semi-conducteur (p ou n) et de positionner leur bandes BV et BC à partir du potentiel de la bande plate E_{bp} . Ce dernier correspond à la séparation des courbes (I -V) sous la lumière et dans le noir. E_{bp} est caractéristique du matériau et correspond au début de manifestation du photo courant I_{ph} proportionnel au flux lumineux et peut être exprimé par (Scaife, 1980):

$$I_{ph} = C_{st} \times (V_{bp} - V) \quad (II-19)$$

Après la mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec un couple redox, un équilibre électrochimique s'établit, le niveau de Fermi E_F au sein du SC et son équivalent dans la solution (potentiel électrochimique) s'égalisent. Un champ électrique de jonction ΔU résulte d'un transfert de charges entre le SC et le couple redox sous forme d'un pliage des bandes. Sous illumination, les réactions photo-électrochimiques entre les paires photo-

générées sont séparées par le champ ΔU dans la région RCS du SC conduisant aux réactions redox suivantes :

Électrode (E) :



Contre électrode (CE) : (II-21)



La séparation de charges s'effectue dans la zone du pliage où règne le champ électrique sur une longueur W :

$$W = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0\beta}{n \times e} \right)^{1/2} \quad (\text{II-24})$$

Les électrons sont excités par des photons d'énergie adéquate ($h\nu > E_g$). L'irradiation d'un SC de type n (resp. type p) entraîne l'apparition d'un photo-courant anodique (resp. cathodique) avec un pliage de bandes dirigé vers le haut (resp. vers le bas). Au niveau de la contre électrode, les électrons excités dans la bande BC suivent le circuit extérieur pour réduire l'eau en hydrogène. Les trous se déplacent en sens opposé vers l'interface (semi-conducteur/électrolyte) pour oxyder les espèces réductrices (capteur de trous), ceci pour éviter le phénomène de photo-corrosion et d'augmenter aussi la durée de vie du matériau. Le capteur de trous permet de favoriser la séparation des charges (Doufar et al, 2020). Le schéma ci-dessous illustre le processus du transfert de charges pour un matériau SC de type p :

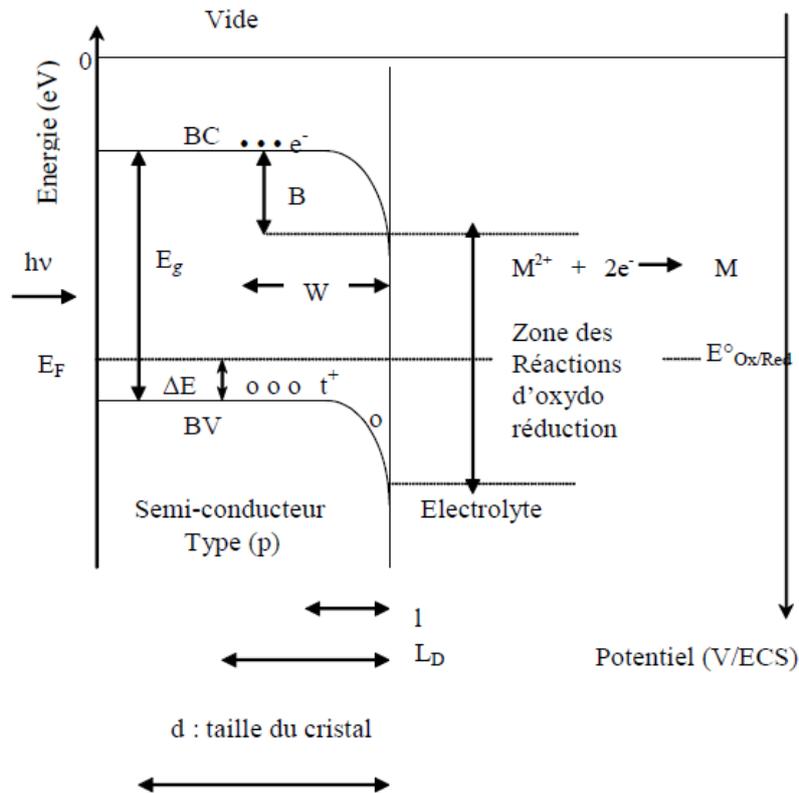


Figure II-5 Diagramme énergétique d'une jonction semi-conductrice (type p) électrolyte.

B : band bending ou pliage de bandes

ΔE : Energie d'activation

l : longueur de pénétration de la lumière $l = 1/\alpha$, fonction de la longueur d'onde λ

α : Coefficient d'absorption.

W : domaine d'existence du champ électrique

L_D : distance parcourue par les porteurs de charge avant leur recombinaison, longueur de diffusion.

Les photons monochromatiques traversent une longueur égale à $1/\alpha$ en fonction de la longueur d'onde λ , α étant le coefficient d'absorption optique et dépend de λ .

Les électrons générés dans la longueur de diffusion L_D ont une grande probabilité de diffuser vers RCS où ils pourront être séparés par le champ électrique de jonction. Les paires (e^-/t^+) se recombinent au-delà de la longueur de diffusion (L_D); la recombinaison s'accompagne d'un effet radiatif (émission de rayonnements lumineux de photon) ou par un effet thermique (dégagement de la chaleur transmise au réseau cristallin).

Pour éviter la recombinaison des paires (e^-/t^+), il faut que la longueur W de RCS soit plus grande que la longueur de pénétration (l) de la lumière.

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 KT}{2e^2 N_D} \right) \quad (\text{II-25})$$

Cependant, en raison de la présence de défauts tels que les états de surface, un photocourant de point zéro peut varier. Une telle relation courant-tension peut être observée pour des cristallites de 3 nm à 30 nm taille, malgré le fait que la couche de charge d'espace ne se forme pas (Barbé et al, 1997). Cela peut être observé uniquement lorsque ces particules forment des agrégats sous forme de films poreux épais ou réseaux.

Ainsi, la valeur du photocourant montre l'efficacité de la photogénération de charge transporteurs. De plus, lorsque la valeur j_{ph} est supérieure à zéro, cela signifie que l'électrode joue le rôle de photoanode, alors que si $j_{ph} < 0$ l'électrode est photocathode.

Comme présenté ci-dessus, le photocourant peut être mesuré sous un éclairage constant avec changement linéaire du biais appliqué (c'est-à-dire voltamétrie à balayage linéaire, LSV), mais aussi sous biais constant avec des périodes sombres et éclairées (transitoires, Figure II.6). Dans l'initiale secondes d'allumage/extinction de la lumière les pointes caractéristiques suivies d'une exponentielle des décroissances de courant en quelques secondes jusqu'aux valeurs à l'état d'équilibre sont observées. Ils proviennent de la recombinaison électronique avec des trous libres ou piégés en surface (Rothenberger et al, 1985).

Après la pointe pendant la période d'allumage de la lumière, la valeur actuelle se stabilise ($j(\infty)$) si le taux d'arrivée des trous est équilibré par recombinaison et le transfert de charge à l'interface semi-conducteur/solution (Natarajan et al, 1998). Lorsque la lumière est éteinte, la production de trous est interrompue et les électrons remontent vers la surface pour se recombiner avec les trous restants entraînant la pointe dans la direction opposée.

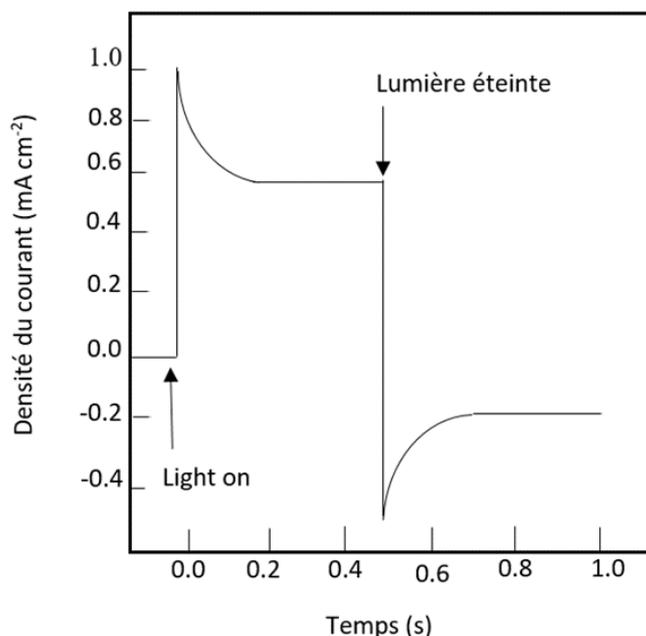


Figure II.6 Réponse chronoampérométrique de l'électrode semi-conductrice de type *n* pendant la lumière Périodes « on » et « off », adaptées (Dunn et al, 2014).

L'intensité des pointes dépend du taux de recombinaison des porteurs de charge. En ordre pour estimer le rapport des constantes de vitesse pour le transfert de charge à travers l'interface semi-conducteur/solution (k_{tr}) et pour la recombinaison e^-/h^+ (k_{rec}), les transitoires photocourants $j(t)$ peuvent être analysés selon le modèle proposé par Peter (Peter et al, 2013).

II.11 OXYDATION PHOTOELECTROCHIMIQUE DE L'EAU

L'oxydation photo-assistée de l'eau est une demi-réaction de la division de l'eau. Un tel processus cependant, ne peut pas continuer sur ni ZnO ni TiO₂ sans application d'un biais externe potentiel car le potentiel redox H^+/H^2 est supérieur au niveau d'énergie de Fermi du semi-conducteur (figure II-7).

Par conséquent, le système à trois électrodes est nécessaire, il est équipé d'une photoanode (c'est-à-dire SC de type *n*), la cathode (Pt) et l'électrode de référence (par exemple Ag/AgCl).

L'eau est oxydée par trous, tandis que les électrons photogénérés dans la photoanode s'écoulent vers la cathode en Pt où de l'hydrogène est alors généré, selon le schéma réactionnel :



La photoanode composée de TiO₂ présente une tension photovoltaïque maximale de 0,7 V – 0,9 V [64], ce qui est trop petit pour le fractionnement de l'eau sans biais.

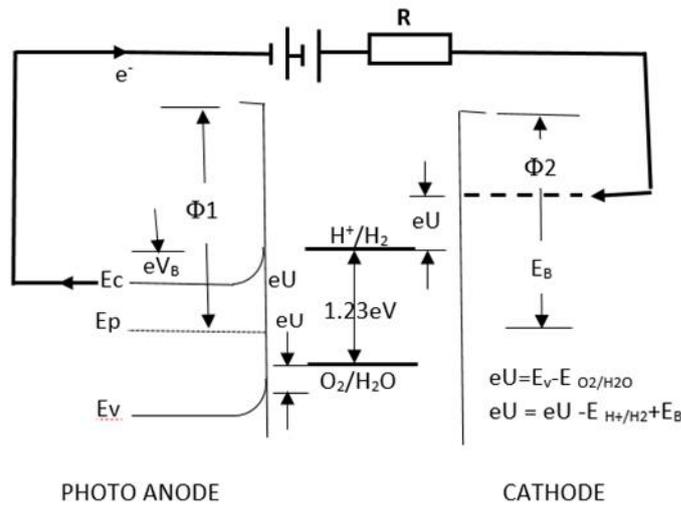
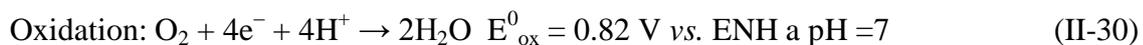
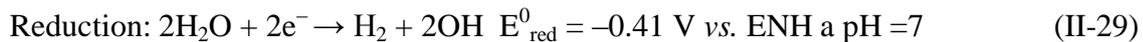


Figure II.7 Schéma d'une photoanode semi-conductrice de type n et d'une cathode métallique dans une cellule photoélectrochimique sous éclairage lumineux et polarisation anodique (Bak et al, 2002).

La réaction globale de fractionnement de l'eau :



L'équation (II-28) est une réaction endothermique avec une enthalpie libre standard de 236,8 kJ mol⁻¹. Demi-réactions d'oxydation et de réduction sont :



Et le processus énergétique résumé peut être corrélé avec l'énergie libre standard par conséquent :

$$E = (E_{red}^0 - E_{ox}^0)e = \Delta G_{H_2O}^0 / 2N_A = hv = 1.23 \text{ eV} \quad (II-31)$$

Contrairement à la dégradation photocatalytique des polluants organiques où la lumière est utilisée pour accélérer les processus spontanés, l'oxydation de l'eau peut être considérée comme un « stockage » d'énergie lumineuse puisque le processus n'est pas spontané dans les conditions ambiantes.

En d'autres mots, la division de l'eau a $\Delta G^0 > 0$, qui est ce qu'on appelle le processus de transfert d'électrons ascendant, tandis que la photocatalyse $\Delta G^0 < 0$ est un processus de transfert d'électrons descendant.

Pour effectuer la réaction de séparation de l'eau sur la photoanode TiO_2 , la surtension est nécessaire. La réaction $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ nécessite généralement un supplément anodique de 0,275 V (U_a , Figure II.7) surtension, tandis que la demi-réaction H^+/H_2 nécessite 0,05 V supplémentaire (U_c , Figure II.7) surpotentiel cathodique pour réaliser la réaction à une vitesse raisonnable (Bak et al, 2002).

Le ΔG^0 pour le fractionnement de l'eau est de 2,46 eV par molécule de H_2O . Deux paires de e^-/h^+ décomposent 1 molécule de H_2O , donc l'énergie requise pour un électron est de 1,23 eV. De ce point de voir un bon candidat pour le fractionnement de l'eau peut être par exemple GaAs avec E_g de 1,4 eV. Cependant, il est sujet à la photocorrosion en milieu aqueux. De plus, en tenant compte du G^0 valeur, l'excès d'énergie est nécessaire pour surmonter les limitations cinétiques de cette réaction, et donc le E_g devrait donc être ≥ 2 eV (Bak et al, 2002). Pour conclure, quelques demandes générales d'un semi-conducteur efficace fonctionnant comme une photo-anode peut être spécifiée :

(1) la bande interdite doit être d'environ 1,9 eV (c'est un compromis de faible bande interdite qui favorise l'absorption d'une large gamme de spectre lumineux, mais pas trop petit pour être surmonté limitations cinétiques).

(2) la BC devrait être plus négatif que le potentiel de réduction de l'eau ($E_{BC} < E_{\text{red}} \text{H}_2\text{O}$).

(3) la BV doit être plus positif que le potentiel d'oxydation de l'eau ($E_{VB} > E_{\text{ox}} \text{H}_2\text{O}$).

(4) le transfert d'électrons via l'interface SC/électrolyte doit être rapide.

(5) la photocorrosion doit être éliminée.

Références bibliographiques

Bensaude-Vincent, Bernadette. "The construction of a discipline: Materials science in the United States." *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences* 31.2 (2001): 223-248.

Kakani, S. L. *Material science*. New Age International (P) Ltd., Publishers, 2004.

Li, Sheng S. *Semiconductor physical electronics*. Springer Science & Business Media, 2012.

Rhoderick, Emlyn Huw. "Metal-semiconductor contacts." *IEE Proceedings I-Solid-State and Electron Devices* 129.1 (1982): 1.

Mohiuddin, M., and S. V. Hoa. "Temperature dependent electrical conductivity of CNT–PEEK composites." *Composites Science and Technology* 72.1 (2011): 21-27.

Van Dijken, A., et al. "Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects." *Journal of Luminescence* 90.3-4 (2000): 123-128.

Shim, Moonsub, and Philippe Guyot-Sionnest. "N-type colloidal semiconductor nanocrystals." *Nature* 407.6807 (2000): 981-983.

Spencer, Ben F., et al. "Time-resolved surface photovoltage measurements at n-type photovoltaic surfaces: Si (111) and ZnO (10 1 0)." *Physical Review B* 88.19 (2013): 195301.

Paramasivam, Indhumati, et al. "A review of photocatalysis using self- organized TiO₂ nanotubes and other ordered oxide nanostructures." *small* 8.20 (2012): 3073-3103.

Shockley, W. T. R. W., and W. T. Read Jr. "Statistics of the recombinations of holes and electrons." *Physical review* 87.5 (1952): 835.

Becheri, Alessio, et al. "Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers." *Journal of Nanoparticle Research* 10.4 (2008): 679-689.

Chiu, Fu-Chien. "A review on conduction mechanisms in dielectric films." *Advances in Materials Science and Engineering* 2014 (2014).

Liu, Chi-Chung, and Chien-Jang Wu. "Transmission properties in a one-dimensional finite extrinsic semiconductor InSb photonic crystal." *Optical Review* 21.4 (2014): 448-454.

King, Tzu-Chyang, et al. "Tunable defect mode in a semiconductor-dielectric photonic crystal containing extrinsic semiconductor defect." *solid state communications* 152.24 (2012): 2189-2192.

Estreicher, Stefan K. "Hydrogen-related defects in crystalline semiconductors: a theorist's perspective." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 14.7-8 (1995): 319-412.

Veyssière, P., and J. Douin. "Dislocations." *Intermetallic Compounds Principles and Practice* 1 (1995): 519.

Escaig, B. "Emission et absorption de défauts ponctuels par les dislocations dissociées." *Acta Metallurgica* 11.6 (1963): 595-610.

Vincent, Par A., and J. Perez. "Etude de l'interaction dislocation défauts ponctuels par méthode ultrasonore sous contrainte quasi statique." *Philosophical Magazine A* 40.3 (1979): 377-397.

Montheillet, F., J. M. Haudin, and G. Frade. "Etude en microscopie électronique du contraste des dislocations décorées dans des structures cubiques." *physica status solidi (a)* 17.2 (1973): 593-607.

Shalish, I., et al. "Surface states and surface oxide in GaN layers." *Journal of Applied Physics* 89.1 (2001): 390-395.

Lahmar, H., et al. "Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system CuCr₂O₄/ZnO." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 353 (2012): 74-79.

Yoder, Max N. "Wide bandgap semiconductor materials and devices." *IEEE Transactions on Electron Devices* 43.10 (1996): 1633-1636.

Gu, Lin, et al. "Band-gap measurements of direct and indirect semiconductors using monochromated electrons." *Physical Review B* 75.19 (2007): 195214.

Yuan, Lin-Ding, et al. "Unified theory of direct or indirect band-gap nature of conventional semiconductors." *Physical Review B* 98.24 (2018): 245203.

Gerischer, H. "Charge transfer processes at semiconductor-electrolyte interfaces in connection with problems of catalysis." *Surface Science* 18.1 (1969): 97-122.

Gerischer, H. "The role of semiconductor structure and surface properties in photoelectrochemical processes." *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 150.1-2 (1983): 553-569.

Scaife, D. E. "Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy." *Solar Energy* 25.1 (1980): 41-54.

Doufar, N., et al. "Structural and photochemical properties of Fe-doped ZrO₂ and their application as photocatalysts with TiO₂ for chromate reduction." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 386 (2020): 112105.

Barbé, Christophe J., et al. "Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications." *Journal of the American Ceramic Society* 80.12 (1997): 3157-3171.

Rothenberger, Guido, et al. "Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles." *Journal of the American Chemical Society* 107.26 (1985): 8054-8059.

Natarajan, Arun, Gerko Oskam, and Peter C. Searson. "The potential distribution at the semiconductor/solution interface." *The Journal of Physical Chemistry B* 102.40 (1998): 7793-7799.

Peter, Laurence M. "Energetics and kinetics of light-driven oxygen evolution at semiconductor electrodes: the example of hematite." *Journal of Solid State Electrochemistry* 17.2 (2013): 315-326.

Dunn, Halina K., et al. "Tin doping speeds up hole transfer during light-driven water oxidation at hematite photoanodes." *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.44 (2014): 24610-24620.

Bak, T., et al. "Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects." *International journal of hydrogen energy* 27.10 (2002): 991-1022.

Studeniyak, Ihor, Mladen Kranjčec, and Mykhailo Kurik. "Urbach rule in solid state physics." *Int. J. Opt. Appl* 4.3 (2014): 76-83.

Rai, R. C. "Analysis of the Urbach tails in absorption spectra of undoped ZnO thin films." *Journal of Applied Physics* 113.15 (2013): 153508.

Chapitre III

Techniques Expérimentales

III-1 SYNTHÈSE DES OXYDES

Lors de notre travail, nous avons synthétisé trois oxydes semi-conducteurs qui sont :

- NiBi_2O_4 : se cristallise dans la structure spinelle
- CuFe_2O_4 : se cristallise aussi dans la structure spinelle
- ZnO : se cristallise dans la structure wurtzite

Ce choix est lié au faible coût et une préparation relativement facile

III 1-1 Produits chimiques

Les produits utilisés pour la synthèse des différents semi-conducteurs sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ou de traitements préalables. Il s'agit de :

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka > 99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka > 99%), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,5 %), BM (Merck, 99.5%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), Azote gaz (Air liquide, 99%), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{KOH}, \text{KCl}$.

III-1-2 Préparation des semi-conducteurs et des jonctions.

- *Synthèse de $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$*

Le spinelle NiBi_2O_4 a été synthétisé par la voie citrate (Fig. III-1). Le nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de haute pureté ($\geq 99\%$), ont été mélangés dans des proportions stoechiométriques ; un excès de 5 % d'acide citrique a été ajouté dans le mélange. La solution obtenue a été agitée et chauffée pour former le gel. Le gel séché a été calciné à 400°C pendant 3 h sous air. Puis la poudre a été broyée dans un mortier d'agate et calcinée à $600^\circ\text{C}/3\text{ h}$, suivie d'une autre calcination à $800^\circ\text{C}/3\text{ h}$ sous air et refroidie par trempage rapide à température ambiante pour assurer l'insertion du bismuth et obtenir la phase spinelle.

ZnO a été préparée comme rapporté dans nos travaux précédents (Lahmar et al, 2012) en dissolvant $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,5 %) dans l'eau, la solution a été déshydratée et dénitrifiée à 300°C . La poudre a été traitée thermiquement à 500°C et l'oxyde présente une couleur jaunâtre pâle.

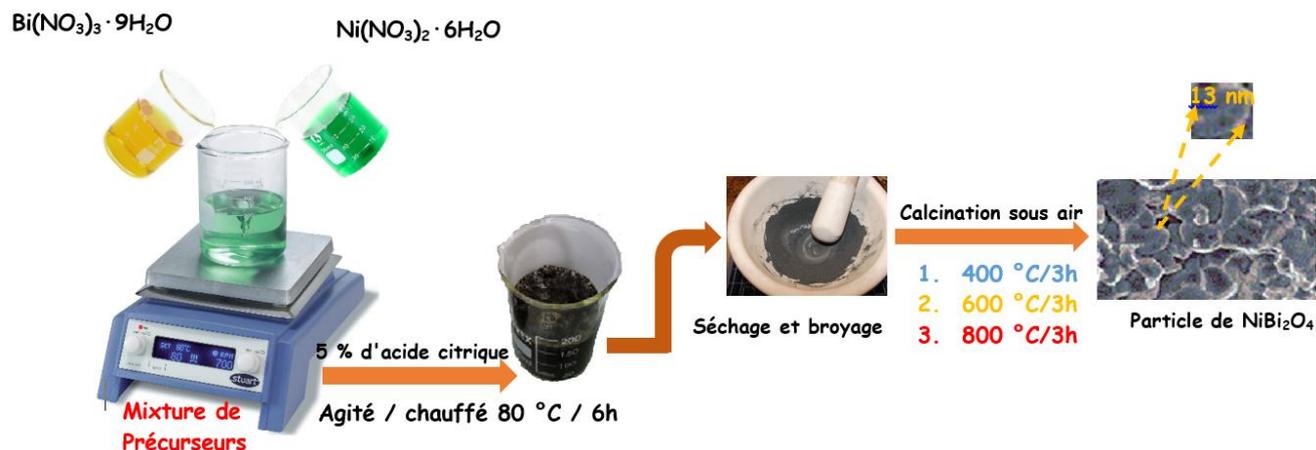


Figure III-1 : Procédé de préparation de NiBi₂O₄.

- Synthèse de CuFe₂O₄

CuFe₂O₄ a été synthétisé par voie nitrate selon la réaction suivante:



Des quantités stoechiométriques de Cu(NO₃)₂ hydraté (Merck, 99%) et de Fe(NO₃)₃, 9H₂O (Fluka > 99%) sont dissoutes dans l'eau, les nitrates en excès sont décomposés à 300 °C sous une plaque chauffante avec agitation magnétique. La poudre amorphe est homogénéisée dans un mortier agate puis calciné à 850 °C. Ce processus opératoire est nécessaire pour l'obtention d'un diffractogramme X, comportant les raies d'une phase unique ; La poudre traitée thermiquement présente une couleur marronn.

III-2 PREPARATION DES PASTILLES

L'étude de certaines propriétés physiques (électrique et électrochimique) des oxydes élaborés exige l'emploi de pastilles dures (Lahmar et al, 2015). Pour cela, l'oxyde est broyé (m ~ 500 mg) et comprimé sous une pression de 5 kbar, sous forme de pastille (Ø= 12 mm, épaisseur ~ 2 mm).

et cela dans le but d'augmenter sa compacité qui doit être supérieure à 75% et d'améliorer les propriétés mécaniques, les pastilles sont frittées à différentes températures qui sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Température de frittage des oxydes utilisés.

Oxyde	Température de frittage °C
NiBi ₂ O ₄	800
CuFe ₂ O ₄	850
ZnO	400

Le rapport de la masse volumique expérimentale sur la masse volumique théorique exprime la compacité (c) en %, qui est une caractéristique importante du frittage ; elle est donnée par la relation (III-2) :

$$C = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{th}}} \times 100 = \frac{mNV_m}{Vm^{\text{th}}} \times 100 \quad (\text{III-2})$$

Où :

m : masse de l'échantillon (g)

V : volume de la pastille (cm³)

N : 6.023×10^{23} molécules/mole

V_m : volume de la maille (cm³)

Le retrait (~15%) est donné par le rapport entre le volume final et le volume initial après le frittage:

$$\frac{V_i - V_f}{V_i} \times 100 \quad (\text{III-4})$$

III-3 PREPARATION DES ELECTRODES DE TRAVAIL

Les propriétés de transport sont étudiées pour les caractérisations électrochimiques et photo électrochimiques, qui nécessite l'emploi de pastilles frittées dans les mêmes conditions de synthèse. Les pastilles possèdent une compacité de l'ordre de 70-80% montrant ainsi une bonne tenue mécanique. La laque d'argent est utilisée afin de minimiser la résistance de contact.

Le contact électrique sur les pastilles est réalisé à l'aide d'un fil en cuivre soudé au moyen de l'étain sur la surface de la pastille peinte. Pour la partie électrochimique, l'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre, de telle sorte que seule une face (1 cm^2) soit en contact avec l'électrolyte aqueux (Fig. III.2). Les oxydes tels qu'ils ont été préparés sont de type p , comme nous le démontrerons ultérieurement par les mesures du pouvoir thermoélectrique ainsi que le tracé des courbes intensité-potentiel $I(V)$ et les courbes de capacité.

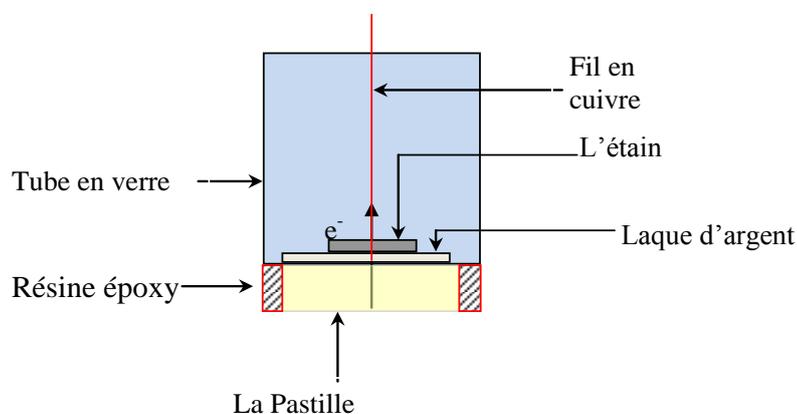


Figure III-2 Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC.

III-4 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS UTILISEES

III-4-1 Analyses radio cristallographiques

La cristallinité des échantillons a été étudiée en utilisant la diffraction des rayons X (XRD), est une technique communément utilisée pour l'identification de phases cristallines dans un matériau.

Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Focus avec un tube de rayons X à anticathode de cuivre $\lambda_{\text{Ka}1} = 1.5406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{Ka}2} = 1.5445 \text{ \AA}$. La géométrie est de type Bragg-Brentano, et un montage $:\theta\text{-}2\theta$ est utilisé : dans cette configuration, le faisceau incident fait un angle θ avec la surface de l'échantillon et le détecteur est en position 2θ par rapport au faisceau incident. Par analyse de la largeur du pic dans le motif XRD, la taille des cristaux peut être déterminé à l'aide de la relation de Scherrer (Abdullah et al, 2009) : (III-4) permet d'estimer la taille des cristallites (D).

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III-4})$$

Où θ est l'angle de diffraction et β (rd.) la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense. La Surface spécifique est déduite à partir de la relation :

$$S = \frac{6}{\rho_{\text{exp}} \times D} \quad (\text{III-6})$$

Où ρ_{exp} est la masse volumique expérimentale de l'oxyde.

III-4-2 Analyse par spectroscopie infrarouge

Nous avons utilisé un spectromètre FTIR de type Agilent Cary, série 680. Sa gamme spectrale s'étend de 8000 à 400 cm^{-1} et la résolution maximale est de $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Il est connecté aux deux extrémités du réacteur, avec d'une part le spectromètre et d'autre part le détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. Le spectromètre est constitué d'une source infrarouge et d'un interféromètre. Pour minimiser l'influence de l'eau (H_2O) et du dioxyde de carbone (CO_2) sur les spectres FTIR.

III-4-3 Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la morphologie des matériaux, la forme et les dimensions des solides. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau d'électrons, dits primaires qui

balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Nos observations au MEB ont été réalisées sur un appareil JEOL JSM-6700F.

III-5 MESURES PHYSIQUES

Afin d'étudier les propriétés d'absorption optique des échantillons dans la plage de 350 – 700 nm, le spectromètre (Specord 200 Plus) équipé d'une sphère d'intégration PTFE qui est utilisée comme standard. Les spectres UV-vis ont été utilisés pour déterminer l'énergie de la bande interdite optique, par exemple, en moyenne de l'équation de Tauc (Tauc et al, 1966).

III-5 -1 Détermination de la bande interdite (E_g)

La détermination de la bande interdite (E_g) a été effectuée par la *Méthode de la réflectance diffuse*. Pour les oxydes $NiBi_2O_4$ et $CuFe_2O_4$, nous avons utilisé la réflectance diffuse pour la détermination du gap optique, Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (% R), en fonction de la longueur d'onde (λ) pour les deux spinelles qui sont de couleurs grise et marron pour $NiBi_2O_4$ et $CuFe_2O_4$ respectivement. Le gap E_g ainsi que la nature de la transition optique sont déduits à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^n$, en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$); la valeur de $n= 2$ correspond à une transition directe et ($n = 1/2$) à une transition indirecte.

III-5-2 Mesures électriques des oxydes

a) *Mesure de la conductivité*

Nous avons utilisé un montage conçu dans le laboratoire (Fig. III-3) pour la mesure de la conductivité électrique. L'oxyde $NiBi_2O_4$, sous forme de pastille, est placé entre deux cylindres en cuivre chauffés dans une gamme de température (90-250°C). La variation de la résistance électrique (R) a été mesurée à l'aide d'un conductimètre Tacussel (type CD6N), entre les bornes de l'échantillon de surface (S) et d'épaisseur (l), la résistance est convertie en conductivité électrique à partir de la formule suivante :

$$\delta = \frac{l}{R \times S} \quad (III-7)$$

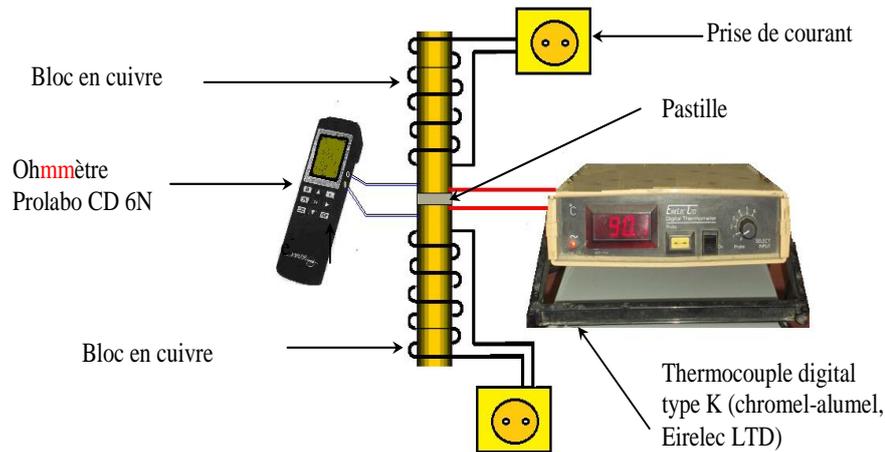


Figure III-3 Dispositif de mesure de la variation thermique de la résistance électrique.

La variation thermique de la conductivité électrique nous renseigne sur le comportement semi-conducteur ou métallique du matériau ; elle permet, dans le cas d'un semi-conducteur, d'aboutir à l'énergie d'activation (E_a), ainsi qu'à la mobilité électrique μ des porteurs de charge. Le mécanisme de transport des électrons est schématisé dans la Figure III-4.

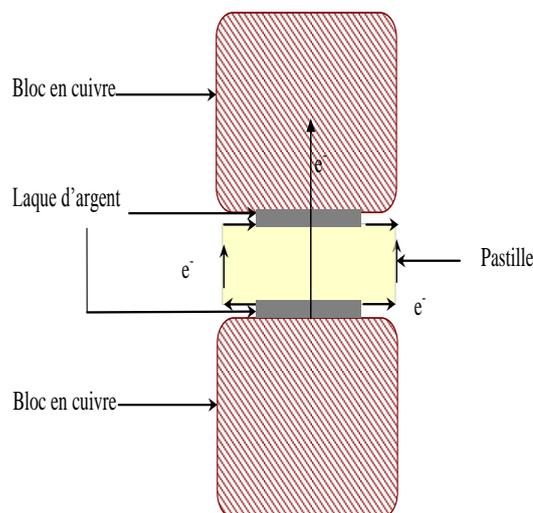


Figure III-4 Mode de transport d'électrons à travers le bulk et en surface du matériau.

b) Mesures diélectriques

Pour les mesures diélectriques, nous avons utilisé le pont de mesure diélectrique (LCR Meter Agilent 4263B) avec une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Le thermocouple et les disques sont connectés par des fils électriques au capacimètre qui enregistre la résistance, la température et les constantes diélectriques réelle et imaginaire (ϵ_r , ϵ_i) dans le domaine des fréquences (100-10⁵ Hz) et dans la gamme de température (300-590 K). Les données sont enregistrées grâce à un logiciel conçu pour ce type d'expérience.

III-6 CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES

III-6-1 Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques

Les propriétés photo électrochimiques sont nécessaires pour déterminer :

1. Le type de conduction dans le semi-conducteur (p ou n).
2. Le domaine de stabilité électrochimique.
3. Le potentiel de la bande plate (V_{bp}) caractéristique du semi-conducteur.
4. Le courant d'échange (I_{ech}).
5. Le potentiel et la vitesse de corrosion.
6. Le potentiel du couple H_2O/H_2 : c à d du potentiel d'hydrogène.

Pour cela, nous avons utilisé le montage (*Fig.III-5*) constitué d'un potentiostat Solarton 1287, piloté d'un ordinateur en utilisant le logiciel corrware.

L'électrode de travail (ET) composé d'une pastille frittée. Le polissage des électrodes ET (Bi_2NiO_4 , $CuFe_2O_4$) est une étape cruciale dans l'étude électrochimique.

L'échantillon préparé est poli à l'aide d'une polisseuse Presimecapol 2B en utilisant du papier abrasif de granulométrie fine (1200 μm). Le polissage est ensuite affiné sur feutrine et l'électrode est rincée avec de l'eau distillée, les caractéristiques géométriques sont répertoriées dans le tableau donné ci-après :

- Une électrode de référence au calomel saturé (*E.C.S*) de marque (Radiometer) dont le potentiel est de 0,246 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Dans la suite du travail, tous les potentiels sont donnés par rapport à *ECS*.

- Une électrode auxiliaire polarisable ou contre électrode (CE) en platine de surface 1cm^2 , la plaque est nettoyée dans l'acide nitrique puis rincée à l'eau distillée.

Avant chaque mesure, on suit le potentiel libre du système, jusqu'à stabilisation du potentiel, condition souhaitable pour obtenir des courbes exploitables (Toutes les courbes sont tracées à une vitesse de 3 mV/s).

Les expériences électrochimiques sont conduites à l'air sous température ambiante dans une cellule remplie de la solution de travail (MB 30 mg/L). Les potentiels sont donnés par rapport à une électrode de calomel saturée (SCE). Le potentiel a été balayé à une vitesse de 5 mV s⁻¹ et contrôlé par un potentiostat Solartron 1287. Le contact électrique avec le fil de cuivre sur la pastille arrière de nos électrode de travail NiBi_2O_4 ; CuFe_2O_4 est fait avec de la laque d'argent. Le culot est isolé dans un tube de verre avec une résine époxy, polie avec de l'alumine 0,05 μm et lavé à fond avec de l'eau.



Figure.III-5. Dispositif de mesures électrochimiques.

- **III-6-2 Mesure de la capacitance (Mott-Schottky)**

Les trois électrodes (Electrode de platine, électrode au calomel saturé ECS et électrode de travail) baignent dans la solution. Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par un potentiostat Soltaron (*Figure. III-5*), une fréquence fixe est appliquée avec un incrément de 10 mV. Les conditions de travail sont regroupées dans le tableau ci-après:

Tableau III.2: Conditions expérimentales en Mode Mott-Schottky.

Oxyde	Milieu	Fréquence
NiBi ₂ O ₄	KOH (pH= 7 et 10)	10 kHz
CuFe ₂ O ₄	Na ₂ S ₂ O ₃ (pH= 7 et 13)	10 kHz

La mesure de la permittivité ϵ (ou constante diélectrique) associée à la mesure de la capacitance nous permet d'accéder grâce à la relation de Mott Schottky à :

- Potentiel de la bande plate V_{bp} à différents pH.
- La densité des porteurs de charge N_A pour ((type p)).
- La longueur de la région de charge spatiale (W).
- La longueur de diffusion des porteurs de charges (L_D), ce cas nécessite des radiations monochromatiques.



Figure.III-6. Autre dispositif d'études électrochimiques.

III-7 ETUDE PHOTO CATALYTIQUE

III-7-1 Etude chrono-potentiométrique

L'activité photocatalytique (PC) des échantillons a été testée en mesurant le taux de photo-décoloration du polluant modèle (bleu de méthylène (MB)), pour la photo-dégradation de colorants (BM).

Nous avons tracé la variation du potentiel en fonction du temps de la solution de travail (30 mg L^{-1} de BM) contenant 100 mg de NiBi₂O₄ sous agitation magnétique (Fig. III-

7). La température est maintenue constante (25 °C) grâce à un bain thermostaté. Après stabilisation du potentiel dans le noir, on allume la lampe tungstène (200 W) et on suit l'évolution du potentiel jusqu'à ce qu'il atteigne un palier de saturation, indiquant une stabilisation du phénomène électrochimique. Les mesures chrono-potentiométriques sont menées dans le but de différencier le phénomène d'adsorption dans le noir et la photo-dégradation sous illumination visible ainsi que le temps correspondant.

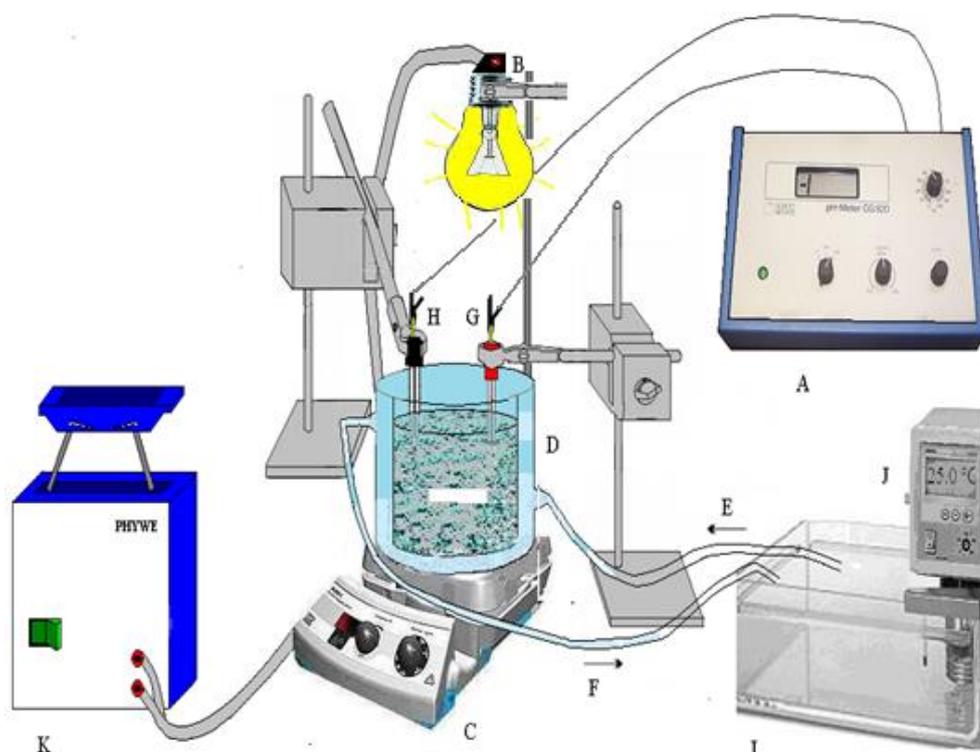


Figure III-7 Dispositif de mesure du potentiel de la solution en fonction temps.

A : Voltmètre-pH mètre (CG820), B : Lampe tungstène (200 W), C : Agitateur magnétique, D : Réacteur à double paroi, E : Entrée d'eau, F : Sortie d'eau, G : Electrode de travail, H : Electrode au calomel Saturé, I : bain thermostaté, J : Thermostat, K : Stabilisateur de courant.

III-7-2 Etude chrono-ampérométriques

Le montage illustré à la figure (III.7) nous a permis de suivre l'étude ampérométrique pour déterminer le type de conduction de notre matériau d'étude. Et la nature des porteurs de charge.

La source d'irradiation est une lampe tungstène (200 W) positionnée sous un réacteur double paroi de façon à focaliser le flux lumineux sur toute la surface de l'électrode de SC qui

est immergé dans la solution de travail (BM, 30 mg L^{-1}) puis on allume et on coupe la lumière à des intervalles de temps réguliers (chaque 30 secondes).

III-7-3 photo dégradation de bleu de méthylène.

Dans la seconde étape, nous procédons aux tests photo-catalytiques pour la solution de bleu de méthylène. A cet effet, un réacteur thermostaté à doubles parois en borosilicate est utilisé. La source d'irradiation est une lampe tungstène (200 W) positionnée cette fois verticalement par rapport à la solution qui contient l'hétéro-système $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ à une distance fixé par un support (Fig. III-8). Le réacteur contient 50 mL de solution à une concentration de (BM, 30 mg L^{-1}). Le milieu de travail est à $\text{pH} \sim 7$ et soumis à une agitation magnétique constante, cela est nécessaire pour assurer la dispersion du catalyseur dans la solution.

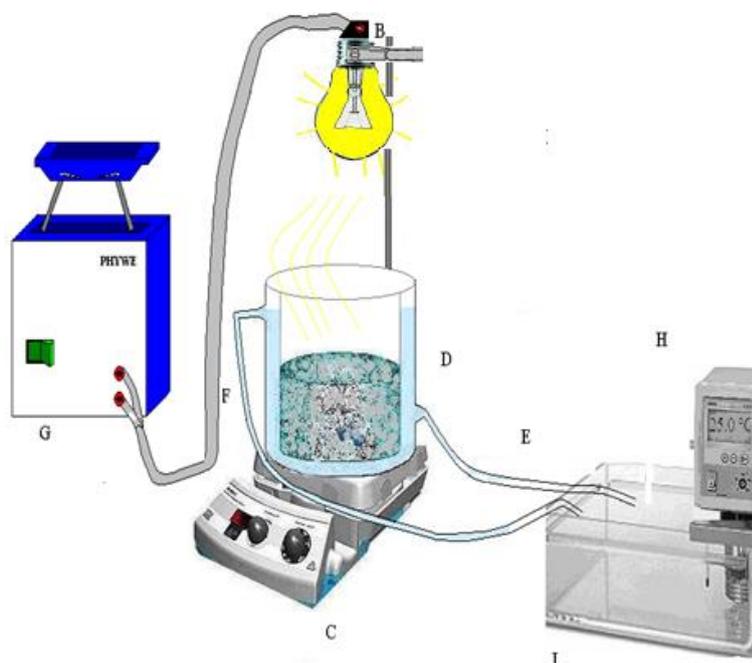


Figure III-7 Réacteur de photo dégradation de (MB) sous lumière visible.

B : Lampe tungstène (200 W), C : Agitateur magnétique, D : Réacteur à double parois, E : Entrée d'eau, F : Sortie d'eau, G : Stabilisateur de courant, H : Thermostat, I : bain thermostaté.

III-8 OPTIMISATION DES PARAMETRES POUR L'AMELIORATION DE LA PHOTO DEGRADATION

III-8-1 Description des essais d'adsorption

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale pour la photo-catalyse. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader sur la surface du catalyseur. En principe ces molécules à l'état adsorbé favorisent la photo-catalyse.

Les expériences d'adsorption à l'obscurité consistent à introduire un volume de 50 mL d'une solution de (BM) (30 mg L^{-1}), dans un photo-réacteur en Pyrex à double parois (capacité 200 mL), en présence de l'hétéro-jonction sous forme de poudre. L'agitation est assurée toute au long de l'opération grâce à un agitateur magnétique, permettant une homogénéisation de la solution et une bonne dispersion des poudres dans l'espace réactionnel. Le réacteur est relié avec un système de circulation d'eau thermo-staée pour travailler à température contrôlée.

Avant d'introduire la solution de bleu de méthylène dans le réacteur, un échantillon témoin est prélevé. Dès que la cinétique d'adsorption commence, on effectue des prélèvements à des intervalles de temps réguliers. Une fois centrifugé (centrifugeuse D1008, 15 min 1500 trs/mn), les échantillons sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV/Visible (Shimadzu1800, $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$) et la valeur de l'absorbance est notée.

III-8-2 Etudes de l'influence de la masse de $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sur le rendement de la photo- dégradation

L'effet du rapport massique de $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sur la photo-dégradation du (BM) a été étudié. Cinq positions différentes de notre mélange ont été testées (Tableau III-2). Afin de déterminer la dose optimale pour une meilleure réaction de dégradation du (BM) avec un volume constant de 50 mL, nous avons utilisé le montage présenté dans la figure (III.8) à une température constante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. L'analyse a été effectuée comme cité ci-dessous.

Tableau III .3. Rapport de masse d'hétéro-système utilisés dans la photo-dégradation.

$$[\text{BM}](30 \text{ mg L}^{-1}), V_{\text{TBM}}(50 \text{ mL})$$

$m_{\text{NiBi}_2\text{O}_4}$ (mg)	50	37.5	25	12.5	0
m_{ZnO} (mg)	0	12.5	25	37.5	50
m_{Totale} (mg)	50	50	50	50	50
$m_{\text{NiBi}_2\text{O}_4}/M_{\text{ZnO}}$	50/0	37.5/12.5	25/25	12.5/37.5	0/50

III-8-3 Etudes de l'influence de pH

Dans des réacteurs de 200 mL, on introduit les mêmes quantités ($\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$: 25 mg/25 mg) ; ensuite on ajoute les mêmes volumes des solutions de BM (50 mL) de concentration initiale (30 mg L^{-1}) sous une agitation de 250 trs/mn pendant une durée d'une heure à différentes pH (5, 6, 7, 8, 9,10). Une fois l'équilibre thermique atteint (saturation) et après une irradiation de 120 min, 5 à 6 mL de chaque phase aqueuse sont prélevés, centrifugés pour séparer les particules solides du liquide puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible à double faisceau (Shimadzu1800, $\lambda_{\text{max}}= 660 \text{ nm}$).

III-9 ETUDE DE LA PHOTO DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE SOUS LUMIERE SOLAIRE

Le but principal de cette étude est de passer de l'échelle des tests au laboratoire qui ont été optimisés sous illumination artificielle à l'échelle réelle avec une illumination solaire (Fig. III-9). Les paramètres optimisés pour le système $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ ont été enregistrés. Les expériences ont été réalisées dans une journée ensoleillée entre 9 h et 16h, au mois de juin. Les tests photocatalytiques ont été réalisés dans un réacteur Pyrex (capacité totale 200 mL). 100 mg de poudre de catalyseur ont été dispersés dans 100 mL de la solution de bleu de méthylène (MB) à 30 mg/L de concentration. L'absorbance a été mesurée avec un spectrophotomètre UV-vis (Shimadzu UV 1800); le taux de dégradation a été calculé à partir de la relation suivante :

$$(\%) = \frac{C_{\text{eq}} - C_t}{C_{\text{eq}}} \times 100 \quad (\text{III-7})$$

C_{eq} et C_t sont respectivement la concentration à l'équilibre après adsorption dans l'obscurité et la concentration au temps (t).

L'intensité lumineuse moyenne (990 mW m^{-2}) a été mesurée avec un luxmètre (Lux Meter Digital RO 1332). Ce flux a été évalué à chaque prélèvement, l'échantillon prélevé est centrifugé, les concentrations résiduelles ont été analysées par un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau (Shimadzu1800, $\lambda_{max}= 660 \text{ nm}$). La température à la fin de la réaction a atteint 32°C .

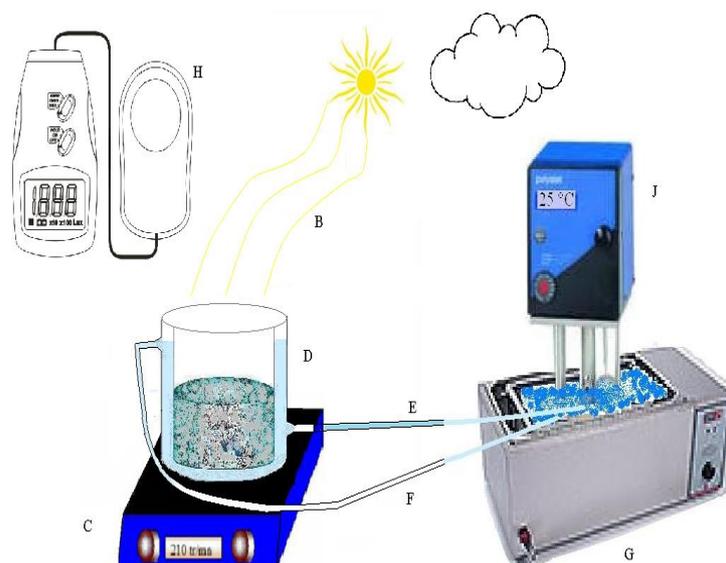


Figure III-9 : Réacteur de photo dégradation de (MB) sous lumière solaire.

B : irradiation solaire, *C* : Agitateur magnétique, *D* : Réacteur a double parois, *E* : Entrée d'eau, *F* : Sortie d'eau, *G* : Bain thermostaté, *H* : Luxmètre (RO 1332), *J* : thermostat.

III-10 ETUDE DE LA PHOTO PRODUCTION D'HYDROGENE

Les tests expérimentaux de production d' H_2 par photocatalyse ont été réalisés à 50°C d'après nos travaux antérieurs (Benamira et al, 2020. Lahmar et al, 2015), ci-dessus, la perte d'eau par vaporisation prédomine. Brièvement, la poudre de photocatalyseur (100 mg) a été introduite dans un réacteur Pyrex équipé d'un système de refroidissement.

La poudre a été dispersée dans 200 mL de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et maintenu sous agitation. Avant chaque test, l' O_2 a été purgé en passant N_2 pendant 30 minutes. La lampe au tungstène (200 W) d'une intensité totale de 29 mW cm^{-2} a été utilisée comme source lumineuse.

L'hydrogène gazeux a été identifié par chromatographie en phase gazeuse avec Clarus® 680 GC PerkinElmer Gas Chromatograph et le volume de H_2 a été quantifié dans un manomètre à eau. Le photocatalyseur a été testé à pH = 7 et 13 par le mélange de CuFe_2O_4 et ZnO dans un rapport massique (1:1); KOH a été utilisé pour contrôler le pH de la Solution.

Des tests à blanc en l'absence de catalyseurs (CuFe_2O_4) sous illumination sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, les volumes trouvés sont retranchés des volumes obtenus en présence du catalyseur. Le volume d'hydrogène dégagé est mesuré aussi volumétriquement par lecture de la dénivellation Δh sur le système de deux burettes graduées, en raison de la solubilité de l'hydrogène dans l'eau (15 ml.L^{-1} d'eau à 25°C).

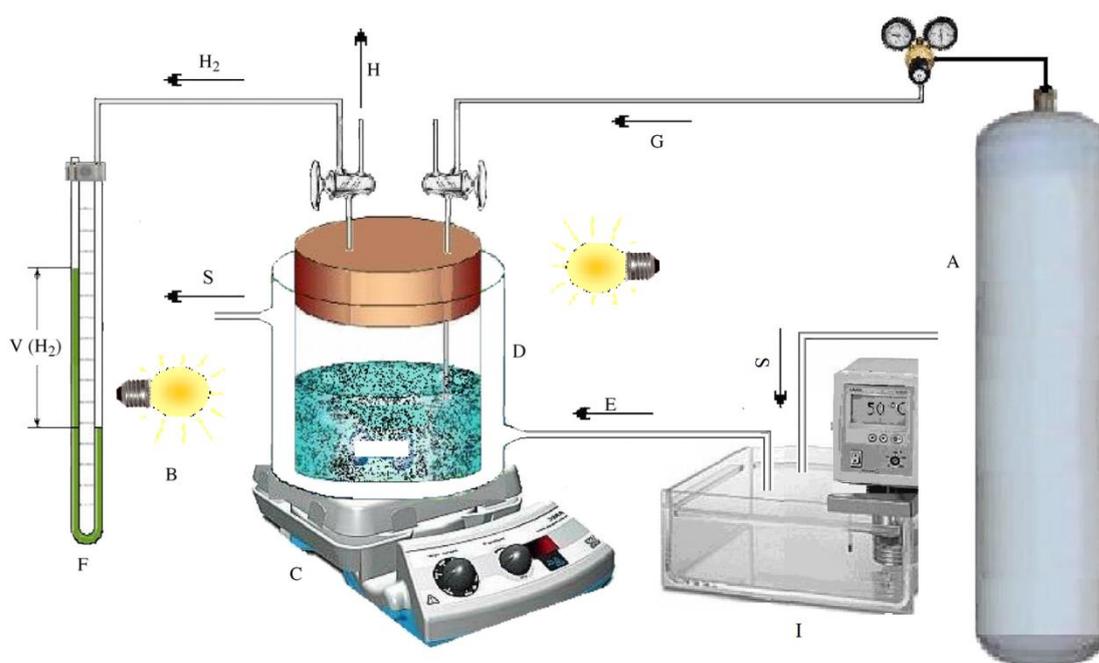


Figure III-10 : Dispositif pour la photo production d'hydrogène.

A : Bouteille d'azote, B : Lampe en tungstène de puissance 200 W, C : Agitateur magnétique, D : Réacteur à doubles parois, E : Entrée d'eau, S : Sortie d'eau, F : manomètre à eau, G : robinet d'entrée d'azote, H : robinet de sortie d'air, I : bain thermostaté.

*Références
bibliographiques*

Abdullah, Mikrajuddin, and Khairurrijal Khairurrijal. "Derivation of Scherrer relation using an approach in basic physics course." *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi* 1.1 (2009): 28-32.

Benamira, M., et al. "Hydrogen production on the new hetero-system Pr₂NiO₄/SnO₂ under visible light irradiation." *International Journal of Hydrogen Energy* 45.3 (2020): 1719-1728.

Lahmar, H., et al. "Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system CuCr₂O₄/ZnO." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 353 (2012): 74-79.

Lahmar, H., and M. Trari. "Photocatalytic generation of hydrogen under visible light on La₂CuO₄." *Bulletin of Materials Science* 38.4 (2015): 1043-1048.

Tauc, J., Radu Grigorovici, and Anina Vancu. "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium." *physica status solidi (b)* 15.2 (1966): 627-637.

Chapitre IV
Résultats et discussions

IV-1 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

L'analyse DRX de la poudre préparée (Fig. IV-1) révèle la présence de pics caractéristiques du NiBi_2O_4 monophasique sans phase d'impureté. Il cristallise en un spinelle cubique (groupe spatial F-43 m) (Chen et al, 2010). La taille des cristallites ($d=21,3$ nm) a été calculée à partir de l'élargissement (β , rd.) des pics DRX. La taille a été spécifiée avec les paramètres de réseau calculés. NiBi_2O_4 a une symétrie cubique, car elle se situe dans les axes, donc le paramètre de réseau (a) a été calculé à partir de l'espacement inter planaire (d) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{IV-1})$$

Le pic (311) a été utilisé pour le calcul du paramètre de maille ($a=8.0399$ Å). Le ZnO présente une bonne cristallinité (Fig. VI-1, Insert) et tous les pics DRX sont indexés sur la base d'une structure hexagonale selon la fiche ASTM JCPDS n°36-1451(Annexes).

CuFe_2O_4 obtenu après calcination à 850 °C (préparé par voie nitrate) révèle l'existence d'une phase pure et homogène. Le spectre Indique que la poudre est principalement composée de structure spinelle (Tasca et al, 2011). La taille des cristaux de nanoparticules calculées est de $16,5$ nm sur la base de l'équation de Scherrer (IV-2).

En supposant des cristallites sphériques et non poreuses, on peut estimer la valeur de la surface spécifique.

Comme mentionné précédemment, la taille de la cristallite (D) est un paramètre crucial en photo-catalyse. Elle est évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur (β , radian) du pic DRX le plus intense, en utilisant la relation empirique :

$$D = \frac{0,94 \times \lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{IV-2})$$

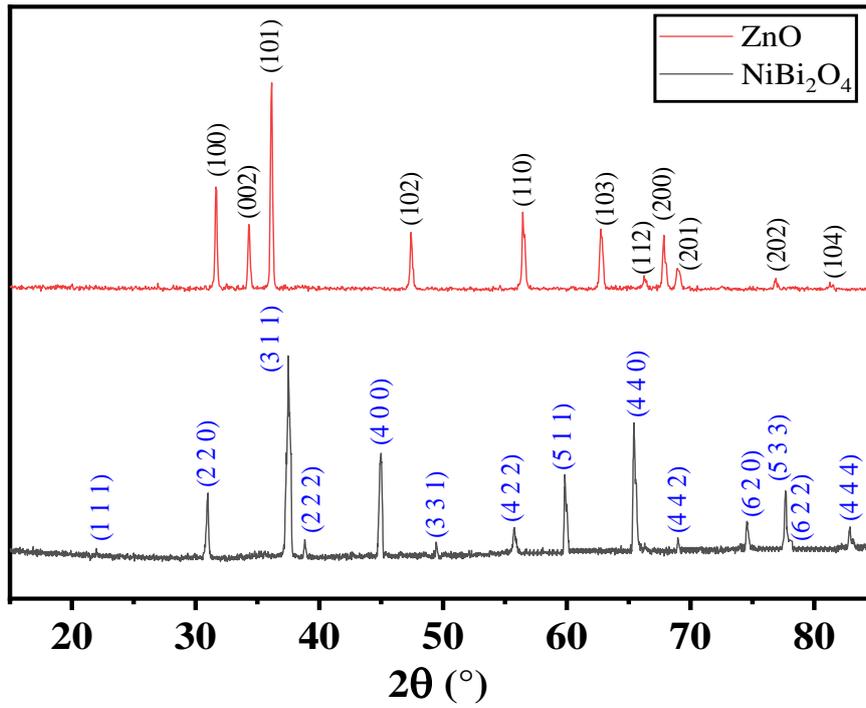


Figure IV-1 DRX de NiBi_2O_4 synthétisé par voie citrate,

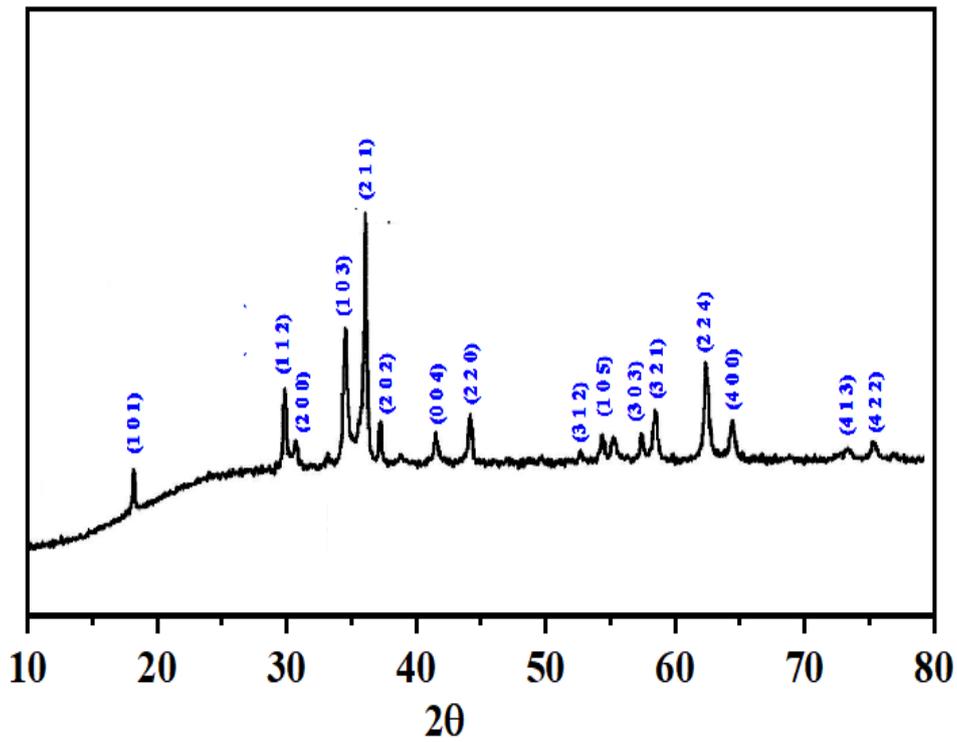


Figure IV-2 DRX de CuFe_2O_4 synthétisé par voie nitrate.

Les tailles de cristallite ($D = 21\text{nm}$ et $D = 16\text{ nm}$), respectivement pour NiBi_2O_4 , CuFe_2O_4 , sont estimées à partir de la largeur du pic (β) le plus intense $[(101)_{\text{NiBi}_2\text{O}_4}$, $(211)_{\text{CuFe}_2\text{O}_4}]$ du spectre DRX $\{D = 0,94 \lambda / (\beta \cos \theta)\}$. En supposant des particules sphériques et non poreuses, la surface spécifique : $S_{\text{SpNiBi}_2\text{O}_4} = 45,9\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $S_{\text{SpCuFe}_2\text{O}_4} = 67,5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ est définie par la relation :

$$S = \frac{6}{\rho_{\text{exp}} \times D} \quad (\text{IV-3})$$

Où, ρ est la masse volumique expérimentale ($\rho_{\text{NiBi}_2\text{O}_4} = 6,127\text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{CuFe}_2\text{O}_4} = 5,38\text{ g/cm}^3$).

IV-2 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La figure IV-3, montre l'image SEM de NiBi_2O_4 , préparée par voie citrate. L'image montre des grains homogènes et uniformes avec une taille moyenne de (25-35 nm). Les grains sont reliés les uns aux autres pour former des grains plus gros, ce qui présage une bonne utilisation comme photocatalyseur. A noter que la taille du grain obtenu par MEB est plus grande que celle obtenue par l'élargissement car les cristallites sont simplement aggloméré en grains. De plus, l'analyse SEM est plus précise que la relation empirique $\{=0.94 \lambda (\beta \cos \theta)^{-1}\}$ que suppose que les cristallites sont sphériques et non poreux, donnant ainsi une approximation grossière.

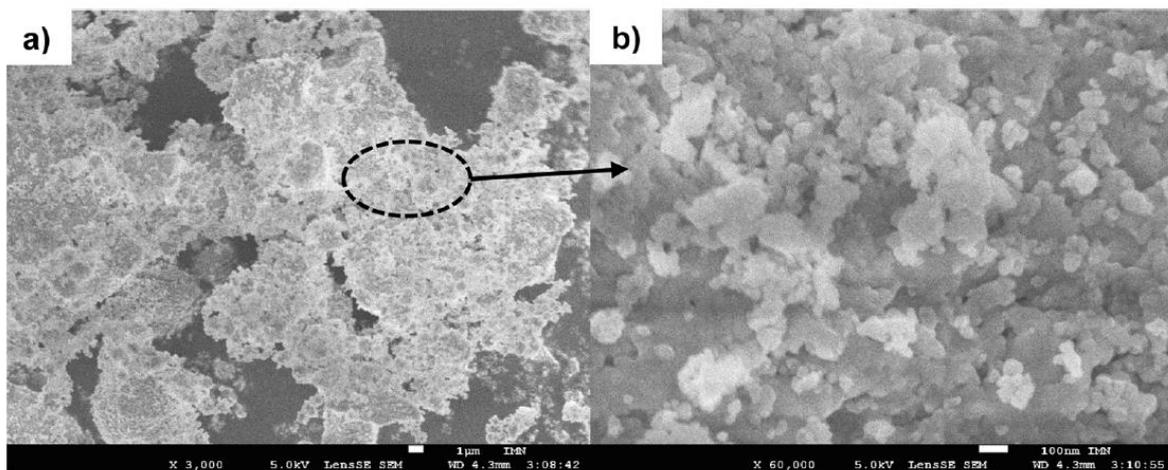


Figure IV-3. a) Microscopie électronique à balayage du spinelle NiBi_2O_4 , b) agrandissement de la zone sélectionnée.

IV-3 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

L'analyse infrarouge du NiBi_2O_4 montre deux bandes d'absorption à caractère métal oxygène à 869 et 570 cm^{-1} (Fig. IV-4) attribuées respectivement à l'octaèdre (Bi_2O_3) et au tétraèdre NiO . Le pic à 3430 cm^{-1} correspond au mode de vibration de groupe OH de l'eau. Le groupement OH est dû à la présence d'une faible quantité d'eau adsorbée à la surface du NiBi_2O_4 .

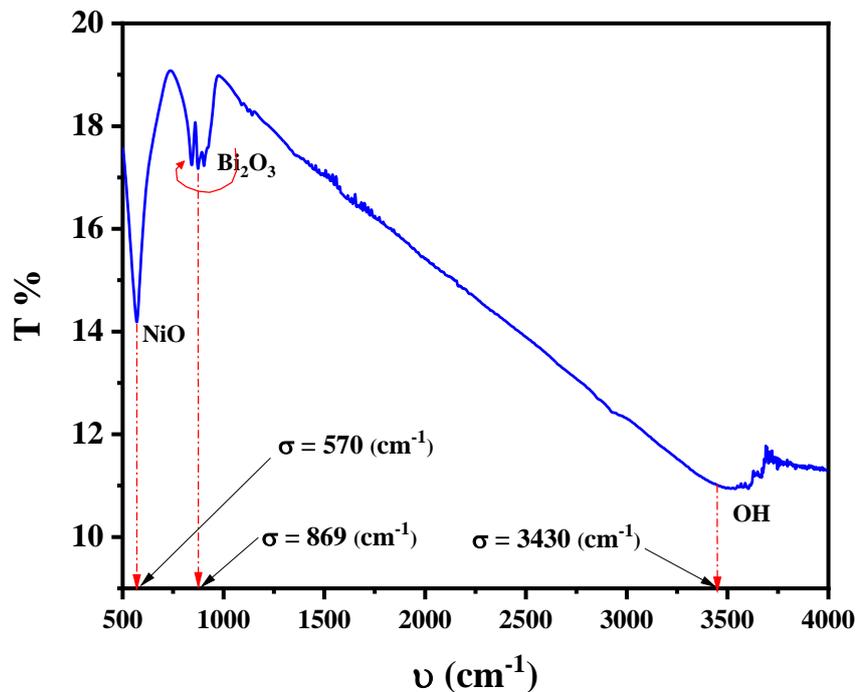


Figure IV-4 Spectre IR à transformée de Fourier du spinelle NiBi_2O_4 préparé par la méthode citrate.

IV-4 MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Les conductivités σ ont été mesurées au moyen du dispositif décrit précédemment (Fig. III-4) en utilisant la formule suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / RT) \quad (\text{IV-4})$$

La variation du logarithme de la conductivité (σ) en fonction de ($1000/T$) est illustré sur la figure IV-5, l'augmentation de $\log \sigma$ avec la diminution de la température

réci-proque indique deux semi-conducteurs un de type NiBi_2O_4 et un autre type CuFe_2O_4 . Les énergies d'activation (E_a) de (0,20 eV pour NiBi_2O_4 , 0,27 pour CuFe_2O_4) sont déduits de la pente $d \log \sigma / dT$, indique un mécanisme de conduction par faible saut de polaron en raison de la valence mixte à travers des octaèdres partageant des coins communs. Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le diagramme de bande d'énergie. Nous avons caractérisé les spinelle photo-électrochimiquement.

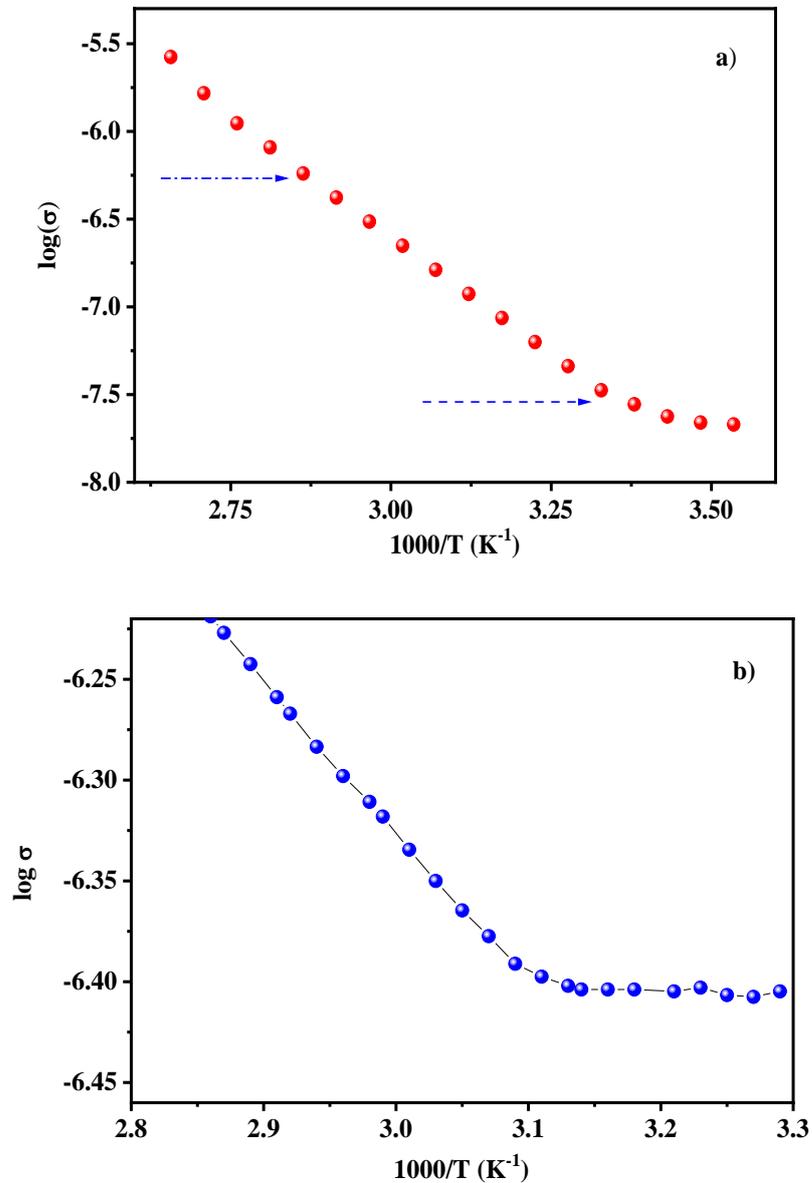


Figure IV-5 Variation de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$
a) NiBi_2O_4 b) CuFe_2O_4 .

Par conséquent l'augmentation de σ avec la température ne peut être attribuée qu'à l'augmentation de la mobilité des électrons qui sont thermiquement activés (Guo et

al, 2006). La mobilité (μ) se calcule aisément à partir de la concentration électronique (N_A) et la conductivité électrique à l'ambiante ($\sigma = 4.47 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$):

$$\mu = \sigma (e N_A)^{-1} \quad (\text{IV-5})$$

Le tableau IV-1 regroupe les paramètres physiques des spinelles obtenus :

Tableau IV.1 : Paramètres physiques de NiBi_2O_4 et CuFe_2O_4 .

	E_a (eV)	E_g (eV)	N_o (cm^{-3})	N_A (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
NiBi_2O_4	0,30	1,76	$8,49 \times 10^{21}$	$1.57 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1,78 \times 10^{-7}$
CuFe_2O_4	0,27	1,41	$8,49 \times 10^{21}$	$1.41 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1,97 \times 10^{-6}$

IV-5 COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE De NiBi_2O_4 , CuFe_2O_4 EN MILIEUX DE TRAVAIL.

IV-5-1 Voltamogramme du système $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{MB}$

La voltampérométrie cyclique est une technique basée sur un balayage du potentiel à une vitesse bien déterminée, passant du côté cathodique vers le côté anodique suivi d'un retour au potentiel de départ.

Sur la figure IV-6, nous avons représenté le voltamogramme cyclique de NiBi_2O_4 initié à partir du côté cathodique sans barbotage préalable afin d'être proche des conditions réelles en comparaison de celui obtenu après barbotage avec un gaz inerte N_2 .

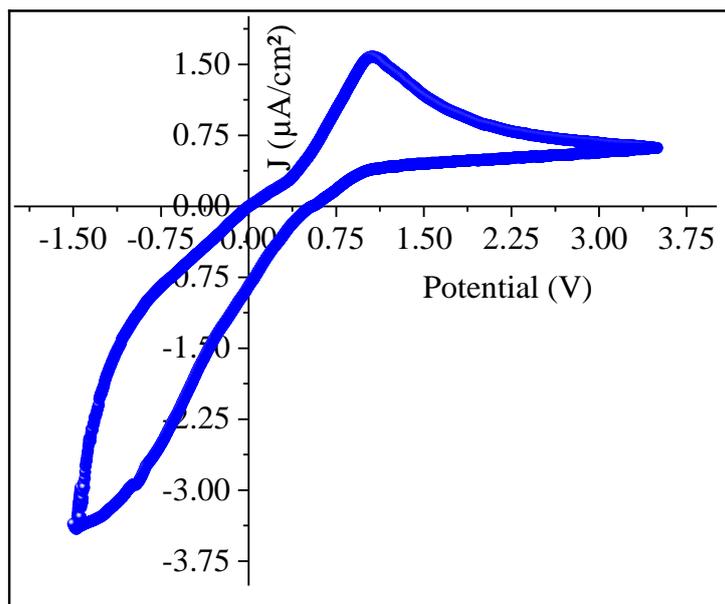


Figure IV-6 Voltamogramme cyclique du système $NiBi_2O_4/BM$ (30 mg L^{-1}) dans le noir en solution aérée, ($pH \sim 7$).

Cette étude est entreprise dans le but d'étudier le comportement électrochimique des oxydes, de déterminer le domaine d'électro-activité du solvant et de délimiter les différents potentiels des couples oxydo-réducteurs. Le voltamogramme de $NiBi_2O_4$ sans barbotage montre la présence d'un pic de potentiel à 1,02 V/ECS attribué à l'oxydation de l'oxygène d'après la littérature (Lide et al, 2004). La décroissance du courant observée au-delà de - 0,9 V/ECS est due à la réduction du solvant (eau) en hydrogène comme l'atteste la présence des bulles de gaz sur l'électrode et l'absence de palier de diffusion.

IV-5-2 Voltamogramme du système $CuFe_2O_4/Na_2SO_4$ 0,5 M

Sur la figure IV-7, nous avons représenté le voltamogramme cyclique de $CuFe_2O_4$ initié à partir du côté cathodique sans barbotage préalable pour être proche des conditions aussi proches que possible des conditions réelles trouvées dans les effluents. La cellule photo-électrochimique permet la conversion d'énergie solaire en énergie chimique (Butler et al, 1980). Le transfert électronique de $CuFe_2O_4-BC$ vers $ZnO-BC$ et ensuite aux molécules d'eau aboutit à la production d'hydrogène, montre clairement la réaction de dégagement d'hydrogène (HER).

Dans la solution saturée en N_2 , par extrapolation de la tangente à la pente et prolongeant au point zéro du courant donne un potentiel HER de -0,38 V/ECS.

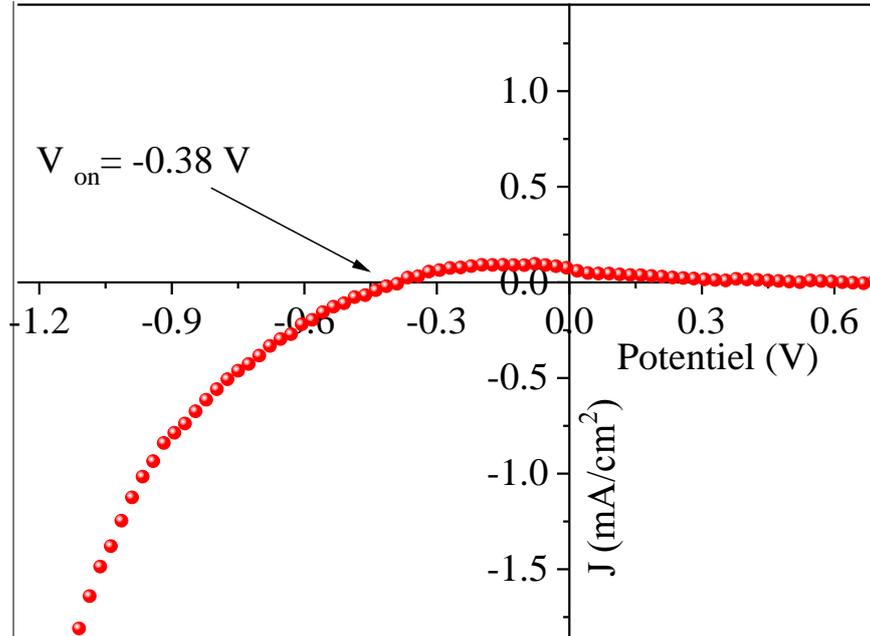


Figure IV-7 Courbe $J(V)$ de $p\text{-CuFeO}_2$

IV-5-3 Mesure de capacitances

La détermination du potentiel de la bande plate (E_{bp}) est obtenue à partir de la relation de Mott-Shottky (Gelderman et al, 2007). L'utilisation de cette technique consiste à tracer l'inverse de la capacité (C^{-2}) en fonction du potentiel appliqué (E). Généralement, la courbe obtenue est une droite et le potentiel de la bande plate (E_{bp} : flat band potential) pourra être évalué pour $C^{-2} = 0$.

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \right) \left(E - E_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \quad (\text{IV-6})$$

C_{sc} : la capacité de la couche de la charge d'espace (RCS)

ϵ : Constante diélectrique du semi-conducteur

ε_0 : Permittivité du vide (8.84×10^{-12} F m⁻¹)

e : La charge de l'électron

Une fréquence de 10 kHz et une vitesse de balayage de 5 mV/s ont été sélectionnées pour le tracé des courbes. La pente négative indique un comportement semi-conducteur de type p .

Le potentiel a été initié à partir 0 V vers la direction cathodique. Les potentiels [$E_{bpNiBi_2O_4}$ (-0,25 V), $E_{bpCuFe_2O_4}$ (-0,40 V)] sont obtenus à partir de l'intersection de la droite C^{-2} avec l'axe des potentiels (Fig. IV-8 et IV-9). La région plateau est due à la déplétion des électrons dans la RCS. Une valeur du potentiel proposé par Gerisher égale au moins ($E - E_{bp} \sim 0.3$ V) est exigée pour une séparation efficace des paires (e^-/t^+). En revanche, les paliers apparaissant, à cause de l'accumulation de charge, peuvent engendrer une inversion des bandes électroniques. Le pliage des bandes à l'interface, sous l'influence du champ électrique de jonction, permet la séparation des paires (e^-/t^+).

Les pentes négative (Fig. IV-7 et IV-8) confirment le comportement de type p des oxydes $NiBi_2O_4$, $CuFe_2O_4$. Dans ce cas, la région de charge d'espace (RCS) est enrichie en porteurs de charges minoritaires (électrons) (Lahmar et al, 2012), ce qui engendre une courbure vers le bas des bandes électroniques. Dans cette couche d'accumulation, le transfert de charges est favorisé. L'épaisseur de cette couche ($W_{NiBi_2O_4}$, ~ 11 nm, $W_{CuFe_2CuO_4}$, ~ 6 nm) est obtenue selon la formule suivante :

$$W = \left(\frac{2\varepsilon_0 (E - E_{bp})}{eN_A} \right)^{0.5} \quad (IV-7)$$

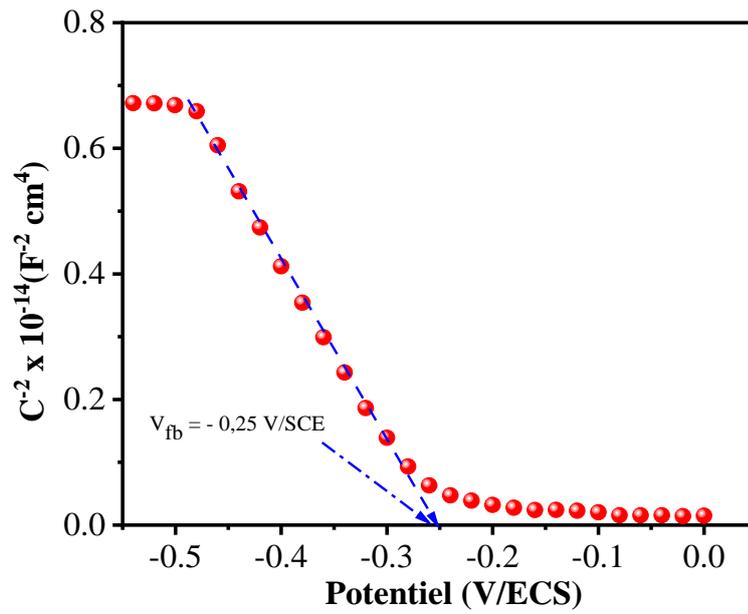


Figure IV-8 Caractéristique de NiBi_2O_4 par method de Mott Schottky tracée dans la solution de travail (pH ~ 12) à une fréquence de 100 kHz.

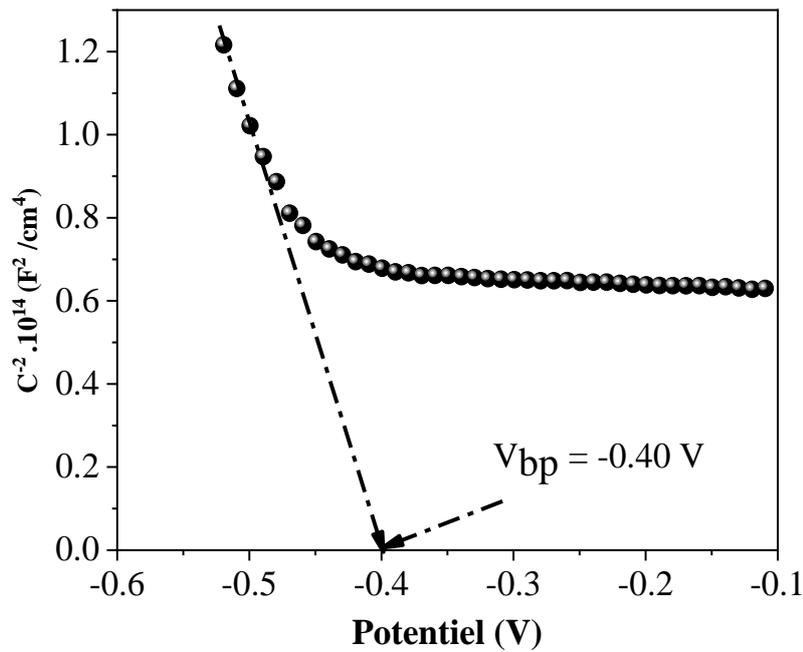


Figure IV-9 Graphiques de Mott-Schottky collectés pour CuFe_2O_4 dans l'électrolyte Na_2SO_4 (0,5 M).

IV-5-4 Etude chrono-ampérométrique

La chrono- ampérométrie du composé NiBi_2O_4 est présentée par la figure IV-10 on remarque que le photo-courant cathodique (J_{ph}) est caractéristique d'un comportement de type p , qui tire son origine de l'insertion de l'oxygène dans le réseau cristallin et qui est responsable de la semiconductivité observée. La densité du courant en fonction du temps, montre une diminution du courant. Cela confirme le comportement caractéristique d'une conductivité de type p où les trous sont les porteurs majoritaires. Quand on coupe la lumière, le courant reprend immédiatement sa valeur initiale ; un tel comportement indique que les pertes de charge par recombinaison sont pratiquement faibles.

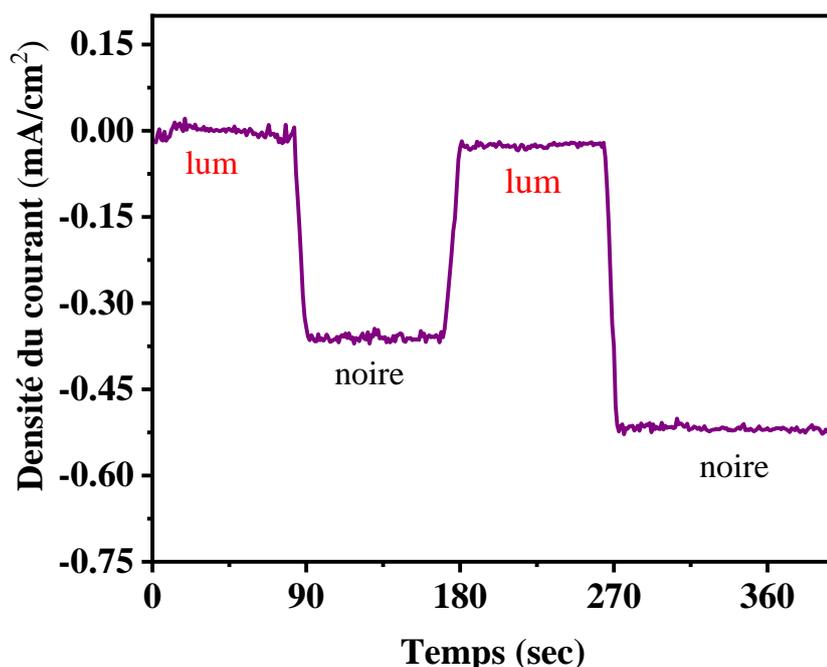


Figure IV-10 Evolution de la densité de courant en fonction du temps avec un système de chopping (lumière/noir) pour NiBi_2O_4

IV-5-5 Evaluation théorique du potentiel de la bande plate

Les valeurs théoriques et expérimentales du potentiel de la bande plate E_{bp} sont différents à cause de l'adsorption spécifique des ions sur la surface de l'électrode. Le potentiel E_{bp} au point de charge zéro (pzc), est obtenu à partir de la relation :

$$E_{\text{bp}}(\text{pzc}) = E_{\text{A}} - 4,75 - E_{\text{a}} \quad (\text{IV-8})$$

Où : 4,75 représente l'énergie de l'électrode au calomel saturée (ECS) par rapport au niveau du vide, pzc (= 6,77 et 6.9), respectivement pour NiBi₂O₄ et CuFe₂O₄, pzc correspond à une charge surfacique du catalyseur nulle, c'est-à-dire les ions H₃O⁺ et OH⁻ adsorbés à la surface du semi-conducteur s'annulent mutuellement.

IV-6 PROPRIETES OPTIQUES

Les spectres de réflectance diffuse (Fig. IV-11 et IV-14) pour les composés NiBi₂O₄ et CuFe₂O₄ sont enregistrés dans le domaine (300-1200 nm). Les courbes dérivées permettent de déterminer la largeur de la bande interdite (E_g) qui correspond au point d'inflexion (λ_o).

$$E_g \text{ (eV)} = 1240/\lambda_o \text{ (nm)} \quad \text{(IV-9)}$$

Cependant pour connaître le type de transition, on utilise la relation de Pankov [11]. La variation du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie des photons incidents (hv) s'exprime par la relation :

$$(\alpha hv)^n = A (hv - E_g) \quad \text{(IV-10)}$$

La valeur précise (701 nm) a été obtenue à partir de la courbe dérivée du spectre de réflectance diffuse du NiBi₂O₄. Pour connaître la nature de la transition, nous avons utilisé la fonction de Munk-Kubelka [20] :

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty \quad \text{(IV-11)}$$

A partir du spectre d'absorption UV-visible, la réflectance diffuse R_∞ = (I/I_o) dif est convertie pour obtenir l'énergie du gap (E_g = 1,76 eV), déterminée par extrapolation de la partie linéaire (α hv)² à hv= 0 (Fig. IV-12) et la transition est directement autorisée.

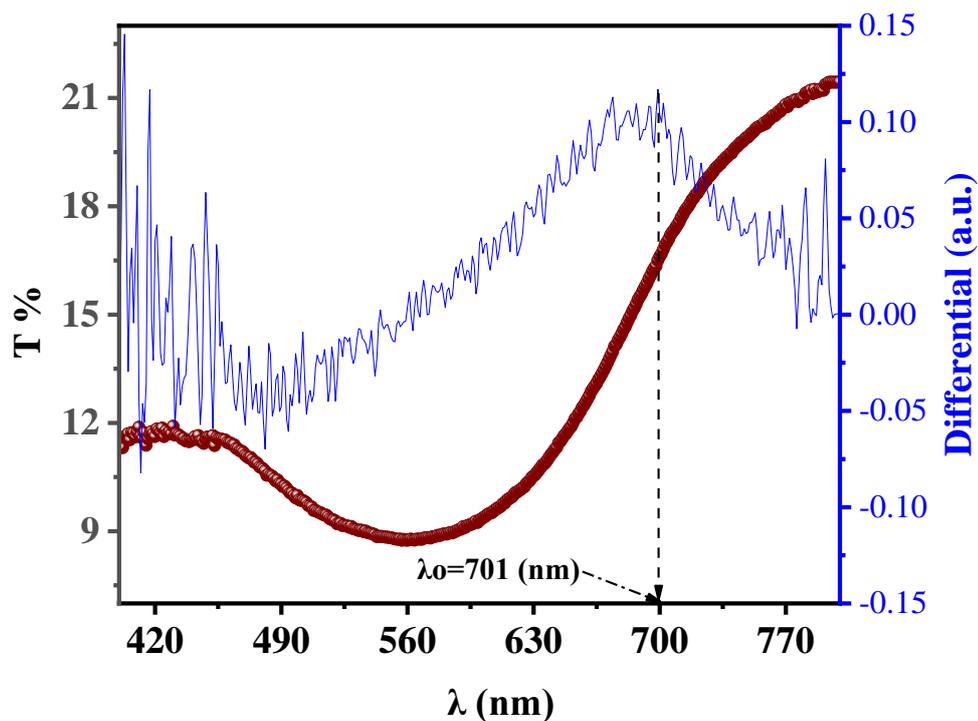


Figure IV-11 La variation de la réflectance diffuse et la dérivée correspondante en fonction de λ pour NiBi_2O_4 .

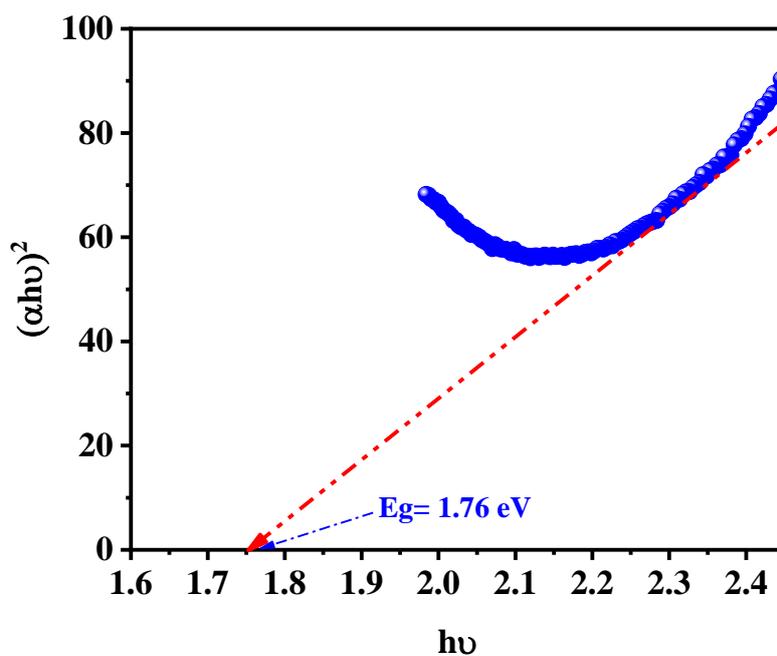


Figure IV-12 Transition optique directe de NiBi_2O_4 ($n=2$).

L'équation de Munk-Kubelka (IV-11) est utilisée aussi pour CuFe_2O_4 afin de déterminer graphiquement le gap optique (E_g). La réflectance diffuse $R_\infty = (I/I_0)_{\text{dif}}$ (Fig. 1b) est obtenue à partir du spectre d'absorption UV-visible converti. E_g a été déterminé par extrapolation de la partie linéaire de la courbe, $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie, pour $h\nu = 0$ et la transition est directement permise (Encart, Fig. IV-13).

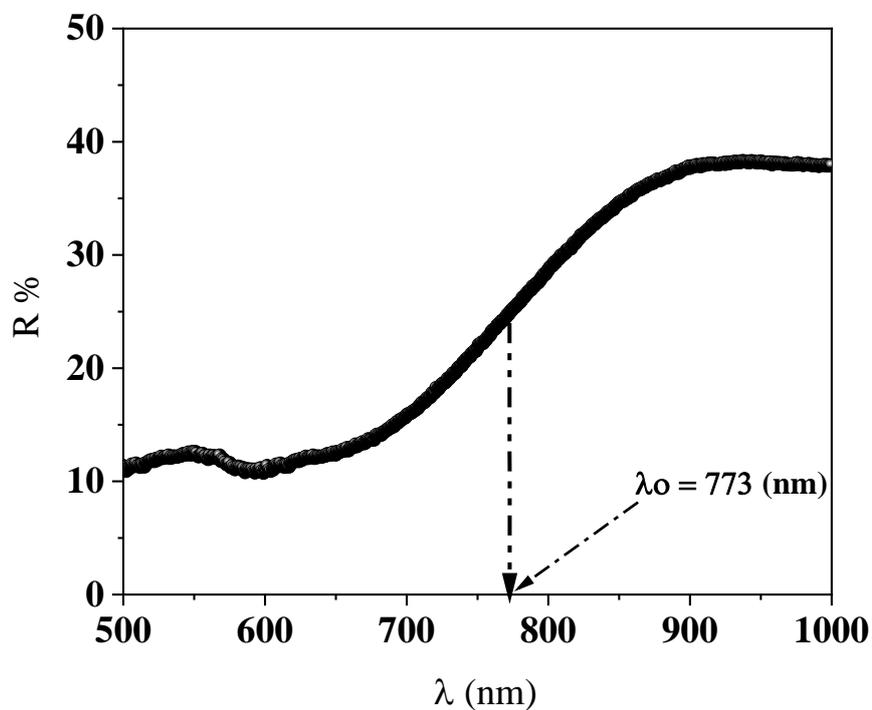


Figure IV-13 La variation de la réflectance diffuse de CuFe_2O_4 directe).

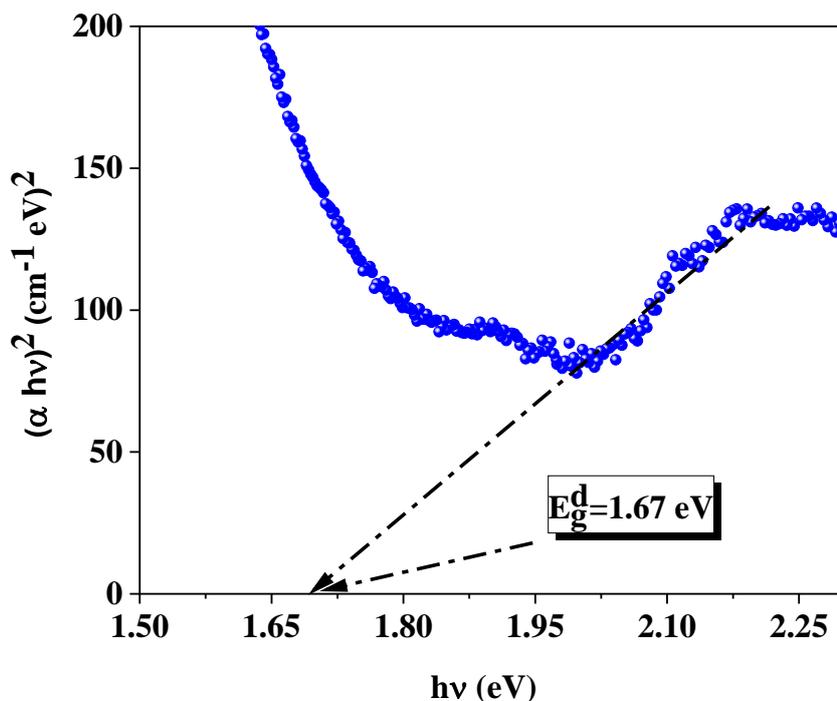


Figure IV-14 Transition optique directe de NiBi_2O_4 ($n=2$).

On subdivise l'application des deux semi-conducteurs sur deux parties. La première partie traite la photo dégradation de MB sur l'hétérojonction $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. La deuxième partie concerne la photo production d'hydrogène sur $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$.

Première partie : Photo-dégradation de MB sur l'hétéro-système $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$

IV-7 PHOTO-DEGRADATION DE MB SUR L'HETERO-SYSTEME $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$

Les réactions photocatalytiques de dégradation de MB ont été réalisées dans le nord-est de l'Algérie en mai à 10 heures devant le bâtiment de notre laboratoire dans un réacteur Pyrex double paroi (capacité de 250 mL) avec circulation d'eau pour assurer le refroidissement et être proche des conditions naturelles, sous irradiation solaire. Le photoréacteur est ensuite rempli de la solution de MB en présence de la poudre de catalyseur. Il est clairement observé que l'hétéro-système améliore la photo activité en positionnant correctement les bandes de conduction des deux SCs comme le montre le diagramme énergétique (Fig. IV-15) qui donne un aperçu des processus d'injection. $\text{NiBi}_2\text{O}_4\text{-CB}$ (-1,57 V) est en dessous de ZnO-CB (-0,58 V), lui-même moins cathodique que le potentiel du couple O_2/O_2^* ($\sim -0,5$ V) responsable de la dégradation du MB.

L'amélioration des performances s'explique par la séparation des charges suivie du transfert d'électrons dû à la courbure de la bande interfaciale. L'énergie de la position de la bande de valence de NiBi_2O_4 est calculée à partir de la relation suivante [29] :

$$E_{BV} = 4,75 + eV_{fb} + 0,059 (\text{pH} - \text{pzc}) + E_a \tag{IV-12}$$

($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,77$) est le pH au point de charge zéro (pzc) ; il est déterminé à partir du pH d'équilibre d'une solution contenant un excès de poudre de NiBi_2O_4 . La formation d'une couche de Helmholtz due à l'adsorption d'ions provoque une chute de potentiel ΔpH qui devrait être pris en compte dans l'équation IV-12. En règle générale, les ions d'hydrogène et d'hydroxyde sont déterminés sous les potentiels dans la double couche de Helmholtz, et la relation peut être simplifiée comme : $\Delta\text{pH} = 0.059 (\text{pH} - \text{pzc})$ à 25 °C peut être négligé. À pH_{pzc} , le nombre d'ions déterminants du potentiel chargés positivement et négativement à l'interface sont égaux et c'est le seul point pour lequel des bandes plates vraiment significatives peuvent être mesurées. En prenant en compte l'effet du pH, l'Eq. (IV-12) permet de donner le bord de la bande positions du semi-conducteur à un pH donné autre que pH_{pzc} .

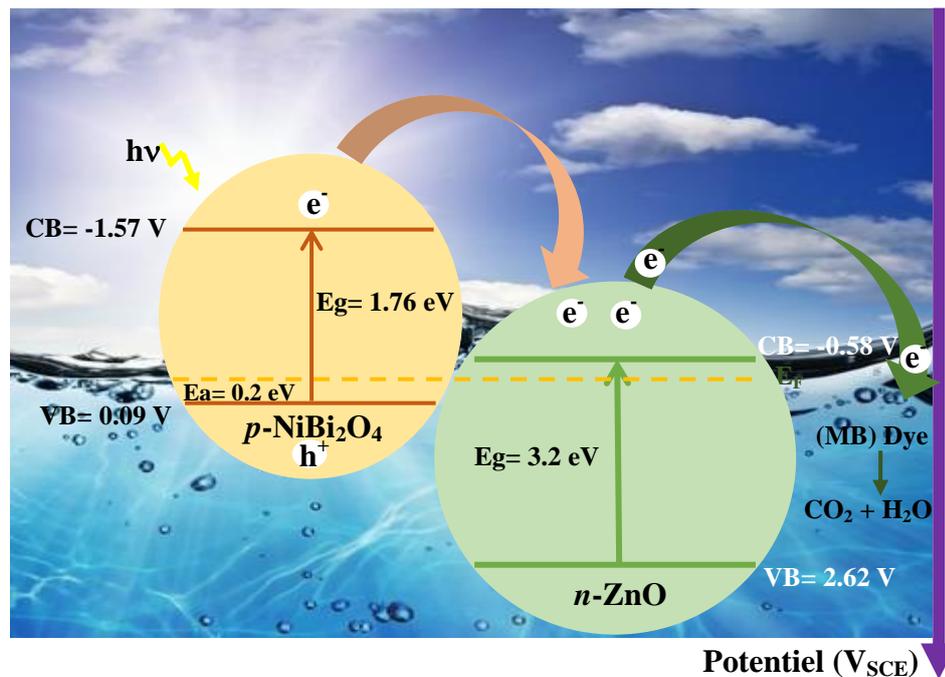
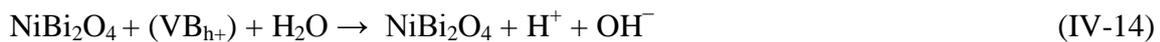


Figure. IV-15. Diagramme de bande d'énergie de l'hétéro-système $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/$ électrolyte (BM).

Les jonctions p-n composées de semi-conducteurs de type p et de type n sont efficaces pour séparer les électrons photogénérés et les trous en raison de la formation d'un potentiel électrique interfacial provoqué par l'égalisation des niveaux de Fermi. De plus, le photocatalytique le rendement dépend de la microstructure (taille des grains, relief superficiel, surface active et porosité). Les électrons générés par l'irradiation du sensibilisateur NiBi₂O₄-CB (-1,57 V) sont injectés dans du ZnO-CB (-0,58 V) agissant comme un pont électronique, puis transféré aux molécules MB absorbées. MB réagit avec les électrons accepteurs, à savoir l'O₂ adsorbé sur la surface du catalyseur en le réduisant en radical superoxyde O₂^{•-} anion.

Concomitamment, les phototrous peuvent oxyder la molécule organique pour former R⁺ ou réagir avec OH ou H₂O pour générer des radicaux [•]OH qui pourraient être responsables de la photodécomposition MB. Le radical [•]OH est un agent oxydant très puissant avec un standard potentiel de +2,8 V (Douafer et al, 2018), capable d'oxyder le MB en produits finaux minéraux. Une concentration initiale de MB (30 mg/L) a été utilisée et les réactions pertinentes à la surface de l'hétéro-système sont exprimées comme suit :



IV-8 OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES POUR LA PHOTODEGRADATION DE (BM)

D'après nos estimations, les concentrations en BM total dans les effluents industriels peuvent atteindre 200 mg / L (Hameed et al, 2009). Par conséquent, Il serait intéressant d'étudier la photodégradation en fonction de la concentration initiale (C₀) dans le domaine (20-200 mg/ L).

a) *Etude d'adsorption*

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption BM, ce temps avoisine 60 minutes (Fig. IV-16). En utilisant l'isotherme de Langmuir pour calculer les quantités adsorbées comme suit :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad (\text{IV-20})$$

Où :

C_i : Concentration initiale (mg / L).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg / L).

V : Volume de la solution (L).

m : Masse d'adsorbant (g).

Le rendement d'adsorption est calculé par la relation :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV.21})$$

Où :

C_0 : concentration initiale du Chromate (mg / L).

C_e : concentration résiduelle du Chromate en solution (mg / L).

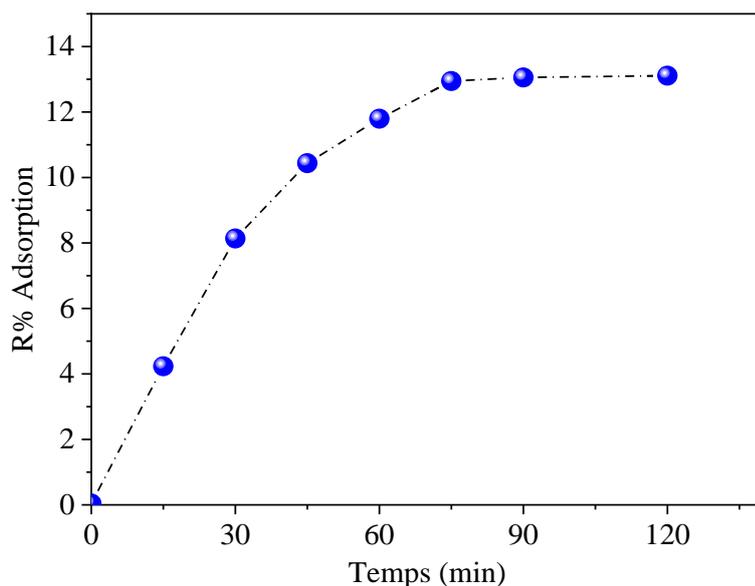


Figure IV-16 Cinétique d'adsorption de BM (30 mg/L) en présence de NiBi₂O₄/ZnO / solution (pH ~ 7)

Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbé, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution. Il y a un transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photo-catalytique, il faut prendre en considération la baisse de concentration non liée à la réduction photo-catalytique des BM et donc on démarre l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption est atteint.

b) Influence de la masse de NiBi₂O₄/ZnO sur le rendement de la photo-dégradation

La vitesse initiale de la photo-dégradation de BM est proportionnelle à la masse de l'hétéro-système. La réaction correspond au rapport de la quantité maximale de NiBi₂O₄/ZnO pour laquelle toutes les particules, c.à.d. la plus grande surface exposée, sont totalement illuminées. Pour des quantités plus importantes de NiBi₂O₄/ZnO, un effet d'écrantage des particules survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. Cette étude nous permet de déterminer le meilleur rapport en masse (dose C_m) de (NiBi₂O₄/ZnO) ; cette valeur optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à :

1. Éviter l'excès de catalyseur
2. Assurer une absorption maximale des photons

La figure IV-17 montre que pour un rapport de 50 %/50 %, le pourcentage de réduction des chromates est maximal. Ce rapport sera utilisé pour les tests ultérieurs

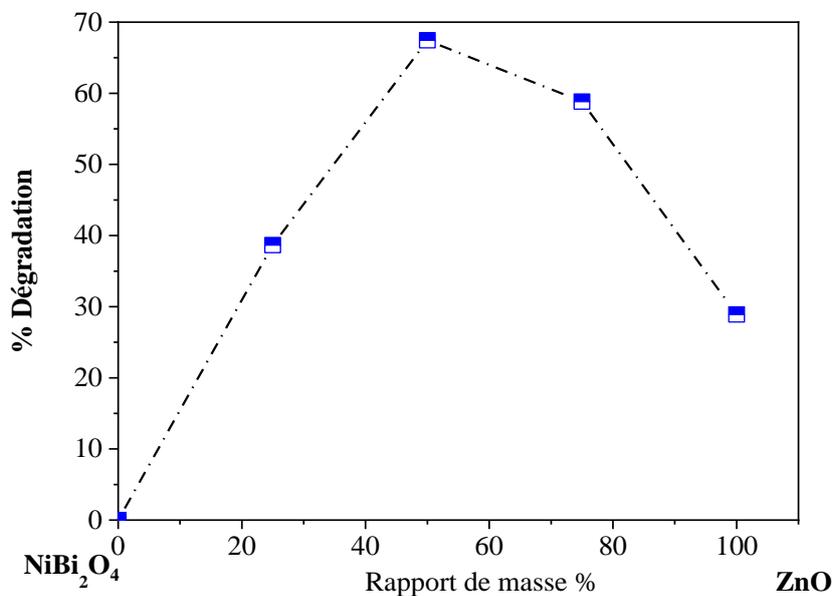


Figure IV-17 Effet de la masse de jonction $NiBi_2O_4/ZnO$ /BM (pH ~7) sur le % de la réaction de photo-dégradation.

c) Influence de pH

Généralement le pH varie dans les milieux aquatiques et il serait intéressant d'étudier la variation pH de la photo-activité. La figure VI-18 montre que le meilleur pourcentage de la photodégradation correspond un pH égale à 7.

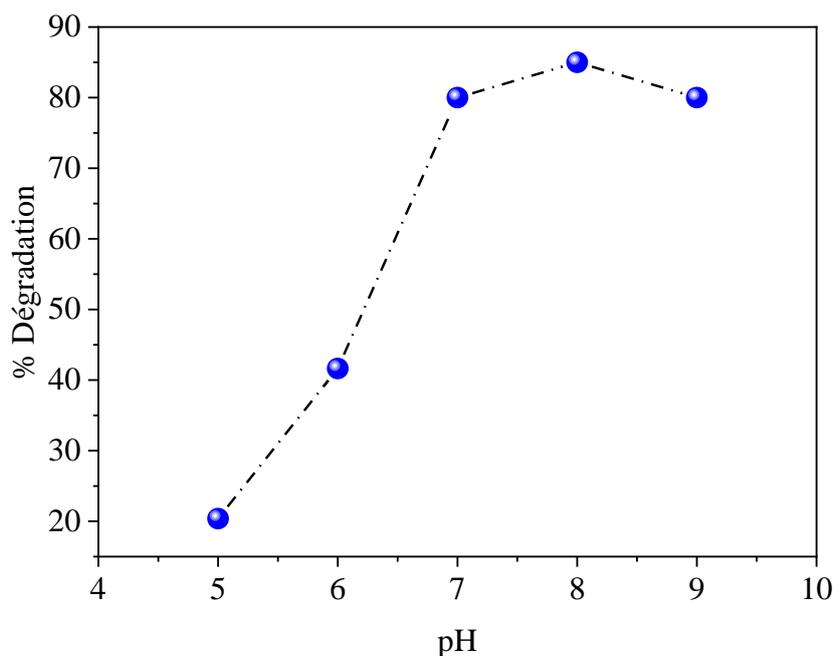


Figure IV-18 L'influence de pH sur la photo-dégradation de BM (30 mg/L) en présence de $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{solution}$ ($T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Tableau IV.2 Récapitulatifs des paramètres optimums de la photo-réduction :

Temps d'équilibre (min)	Rapport de masse (mg)	Température $^\circ\text{C}$	Flux lumineux (mW cm^{-2})	pH
90	25/25	25	const	7

e) Test laboratoire de la photo- dégradation de (BM)

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint. En pratique, au bout d'un temps égal à 60 minutes, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur, quel que soit le couple adsorbant/adsorbat. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 120 minutes. Après cela l'adsorption, un ou plusieurs échantillons de solution sont prélevés en fonction des analyses prévues. Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, on déclenche l'illumination pour le test de la photo-dégradation de BM.

IV-9 ETUDE CHRONO-POTENTIOMÉTRIQUE

Pour déterminer le temp d'équilibre d'adsorption et de la photo dégradation de MB, une étude chrono-potentiométrique a été menée à pH ~ 7 avec une concentration initiale de 30 mg/ L. Cette étude consiste à mesurer le potentiel de la solution par rapport à l'électrode de référence (ECS).

Comme le pH de la solution (pH ~ 7) est supérieur au potentiel de charge zéro (pcz = 6,77), la surface externe de l'oxyde est chargée positivement et favorise l'attraction de la molécule de Bleu de méthylène par des forces électrostatiques avec provoquant d'une diminution significative du potentiel redox. Ce dernier passe de 200 à 90 mV, cela est lié à la décroissance de la concentration de (BM) au cours du temps.

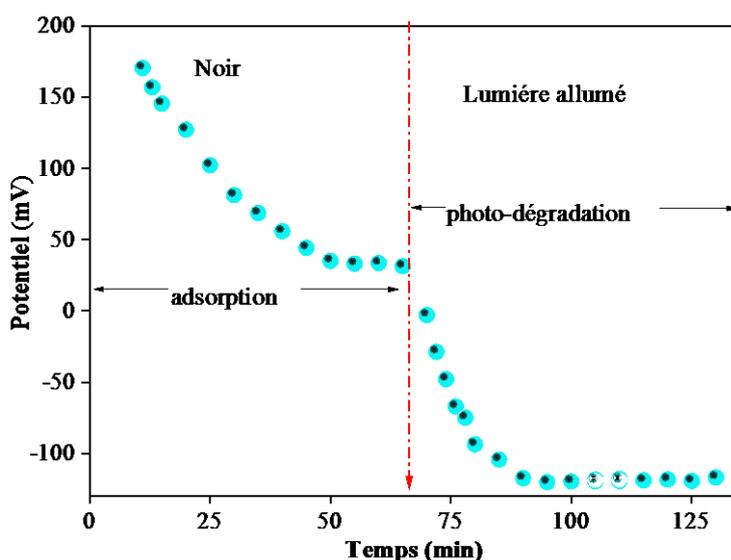


Figure IV-19 Courbe chrono-potentiométrique d'adsorption et de photo dégradation de MB sur NiBi₂O₄/ZnO.

Le potentiel atteint un palier de saturation au bout de 70 min témoignant d'un état d'équilibre d'adsorption dans le noir. La suspension est ensuite éclairée et le potentiel suit à nouveau une allure décroissante dû cette fois à dégradation de (MB) jusqu'à atteindre un second palier d'équilibre. Contrairement aux électrodes, la poudre ne peut pas être polarisée et un critère supplémentaire de spontanéité est que le potentiel libre de NiBi₂O₄ ($E_{\text{libre}} = -0,04\text{V}$), qui est un semi-conducteur de type p, doit être inférieur au potentiel de la bande plate ($V_{\text{bp}} = -0,25\text{V}$) pour permettre la dégradation de (BM).

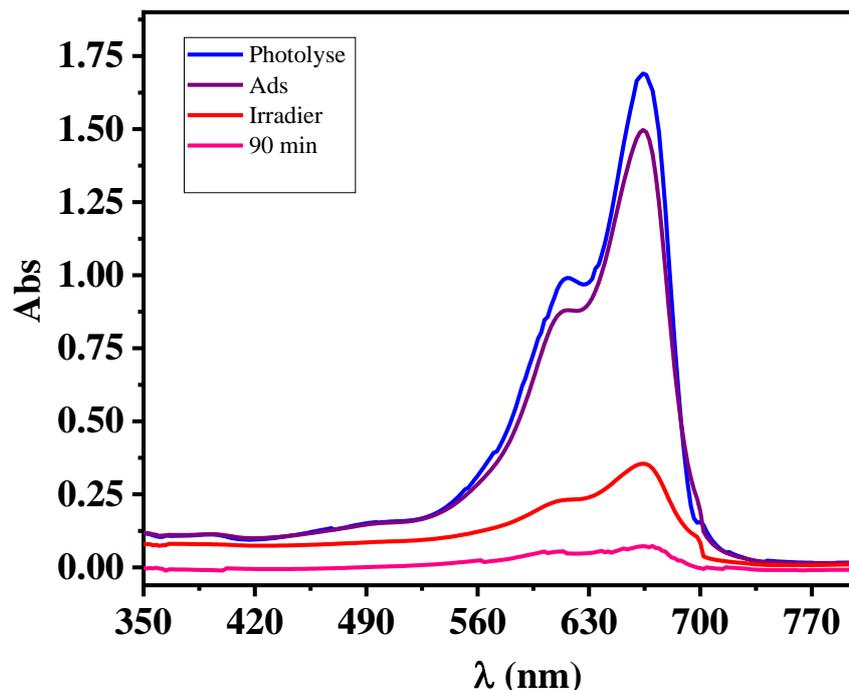


Figure IV-20 spectre Uv vis de la photo-dégradation du MB (30 mg /L) en présence de NiBi₂O₄/ZnO/solution BM (pH ~ 7) sous lumière artificielle.

IV-10 ETUDE DE LA PHOTO DEGRADATION SOUS LUMIERE SOLAIRE

Il est intéressant à ce niveau de tester la photodégradation de BM sous lumière solaire. L'expérience a été effectuée dans des conditions réelles à l'extérieur de laboratoire où aucune correction sur le flux incident n'a été faite. Après 2 heures d'adsorption dans le noir, le réacteur est ensuite exposé au soleil. La minéralisation de BM commence (voir réactions plus haut). La température de la solution a atteint 25 °C à la fin du test.

L'absorbance MB a été mesurée par spectrophotométrie à la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max} = 660$ nm). En l'absence de catalyseur, un faible pourcentage de dégradation du MB, ne dépassant pas 30 %, est enregistré par photolyse. D'autre part, en présence de nouvel hétérosystème NiBi₂O₄/ZnO, la dégradation est quasi totale après seulement 2 h d'irradiation à pH naturel et à T= 25 °C comme le confirme le spectre UV-vis obtenu, et la couleur de la solution a complètement disparu. La figure IV-21 montre la minéralisation au MB en fonction du temps, elle est presque complète sur NiBi₂O₄/ZnO.

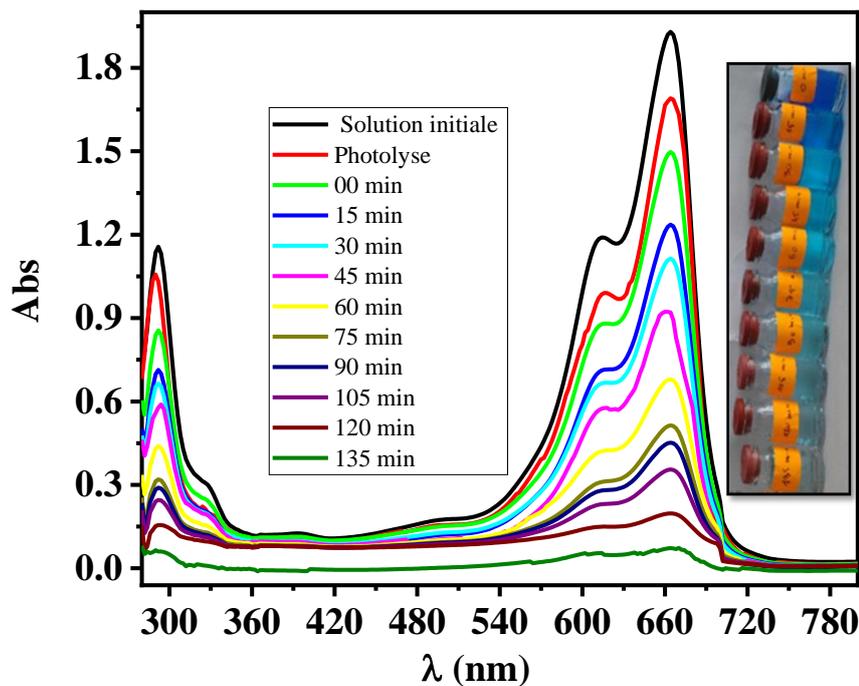


Figure V-21 Spectres UV-visible de MB (30 mg/L) à différents instants sur NiBi₂O₄/ZnO sous lumière solaire

La figure IV-22 présente L'évolution de la dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps la présence d'hétérosystème est responsable à la dégradation BM en produits minéraux pour une concentration initiale de 30 mg/L. La photolyse est réalisée dans les mêmes conditions dans en l'absence de NiBi₂O₄/ZnO, les résultats des tests photocatalytiques pour NiBi₂O₄ et ZnO ont également été montrés séparément sur la même figure.

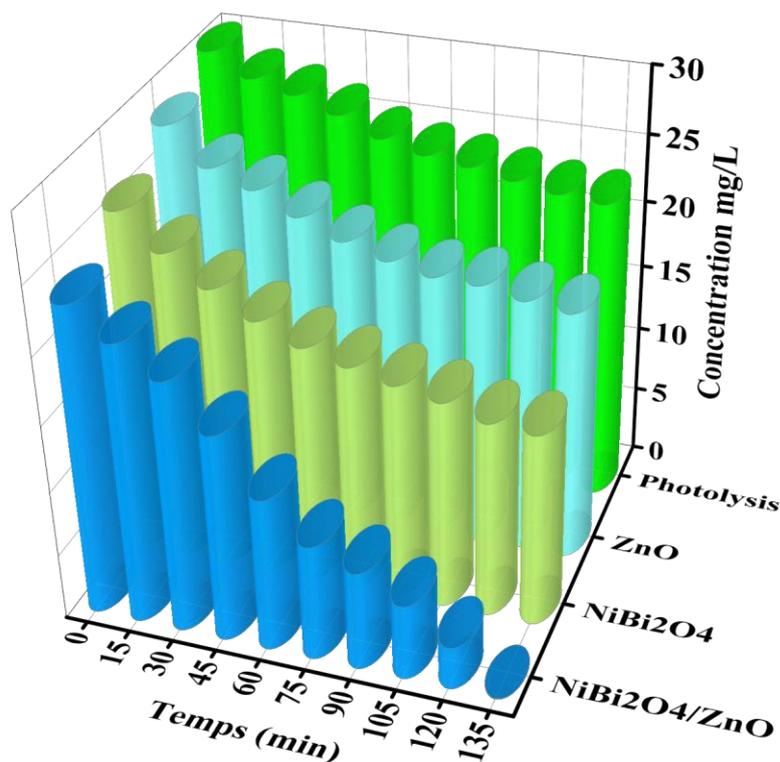


Figure IV-22 Evolution de la dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps

IV-11 DÉTERMINATION DE L'ORDRE ET DE LA CONSTANTE DE VITESSE

L'adsorption a un effet direct sur la photoactivité par la croissance de sites photocatalytiques et la conversion photocatalytique de l'oxydation du MB et la cinétique suivent une loi du premier ordre avec une constante de vitesse de $0,12 \text{ h}^{-1}$. Une la constante apparente de $0,15 \text{ h}^{-1}$ sous irradiation solaire a été déterminée à partir de la pente de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps.

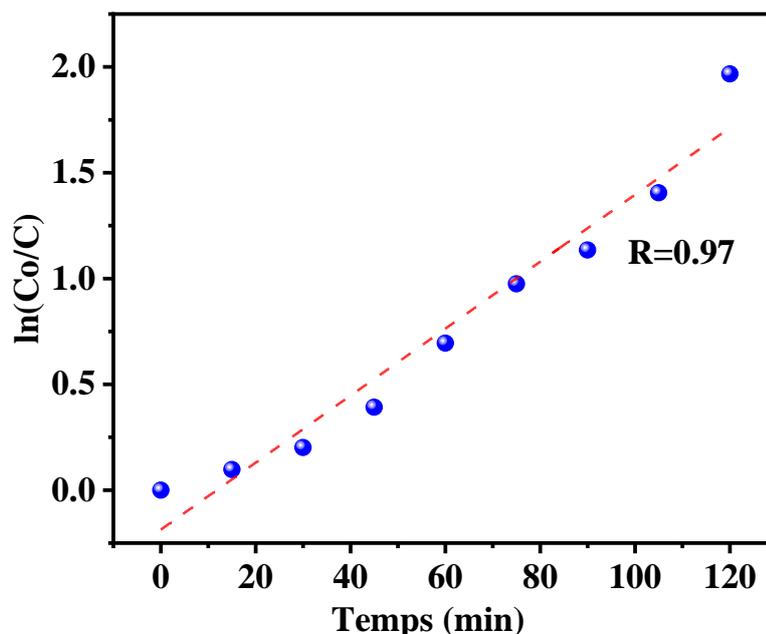


Figure IV-23 Cinétique de dégradation du Bleu de Méthylène sur NiBi₂O₄/ZnO à pH ~ 7, T 25 °C, (dose de 1 mg/mL de catalyseur).

Deuxième partie : Photo production d'hydrogène sur CuFe₂O₄

IV-12 NOTION DE BASE SUR LE PROCESSUS PHOTOCATALYTIQUE

Le processus photocatalytique vise à étudier la photo-dissociation de l'eau par l'illumination d'une suspension d'un oxyde semi-conducteurs (CuFe₂O₄). L'hydrogène gazeux est un produit chimique important qui peut remplacer les combustibles fossiles, sa production à partir de matières premières telles que l'eau a été étudiée (Dutta et al, 2014. Kapdan et al, 2006). En outre, l'hydrogène ne provoque pas de pollution lors de la combustion; il est renouvelable à des capacités énergétiques.

Une stratégie consiste à utiliser des hétérojonctions pour améliorer l'efficacité de gap élevée des bandes SC et pour décaler la photo-réponse spectrale à plus long longueurs d'onde. Par conséquent, le niveau de potentiel du couple redox H₂O/H₂ est de -0,35 V qui peut être positionné de manière appropriée par rapport au BC et l'hydrogène évolue. Ainsi, le l'intérêt semble revenir à la photo-électrolyse de l'eau, qui reste l'un des voies les plus prometteuses pour assurer le stockage de l'énergie dans des conditions d'exploitation douces.

L'absorption énergétique des photons par un semi-conducteur de type p génère des électrons/trou (e^-/h^+), les électrons migrent vers l'interface pour réduire l'eau en hydrogène gazeux lorsque les trous pénètrent dans la masse pour réagir avec le donneur d'électrons (Lahmar et al, 2021).

Notre étude se poursuit sur la réduction de l'eau combinée à l'oxydation du $S_2O_3^{2-}$ comme capteur de trou en augmentant la séparation de charge dans la région de charge spatiale. $CuFe_2O_4$ doit être un bon sensibilisateur puisque sa bande de conduction est positionnée à un potentiel plus négatif que la plupart des oxydes. Cette prédiction a trouvé un support expérimental ; l'hétéro-système $CuFe_2O_4/ZnO$ sera très favorable par rapport à $CuFe_2O_4$ seul.

IV-12-1 Choix du pH et température sur la photo production d'hydrogène

La photo activité sera également déterminée par la mesure du volume d'hydrogène. Le spinelle a déjà été testé au laboratoire pour la réaction :



L'influence des paramètres physiques tels que le pH et la température sur la photo production d'hydrogène a fait l'objet de travaux antérieurs. Les conditions optimales qui favorisent la production d'hydrogène sont obtenues pour une température de $50^\circ C$ et un pH basique. Cette température améliore de manière notable la photoactivité à cause du transfert de masse dans la solution et à un moindre degré de la mobilité des porteurs des électrons dans la bande de conduction.

Dans le réacteur (système fermé Fig III-12), la production d'hydrogène tend vers une saturation au bout de ~ 1 h d'irradiation continue. Ceci est dû au déplacement du potentiel du couple E_{H_2O/H_2} vers le côté cathodique et favorise le processus de recombinaison des paires (e^- , t^+).

IV-12-2 photo production d'hydrogène***d) CuFe_2O_4***

CuFe_2O_4 est un matériau SC de couleur maronne, sa bande interdite est de (1,5 eV) où les bandes BV et BC sont indépendantes du pH à cause de leur caractère cationique Cu-3d. Ceci permet de positionner adéquatement le potentiel du couple de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ par rapport à CuFe_2O_4 -BC. Pour un pH donné, le potentiel de la bande BC devient plus négatif que celui du couple ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) et devrait conduire à un dégagement spontané d'hydrogène sous irradiation visible.

Dans notre cas, nous avons travaillé sur CuFe_2O_4 préparé par voie nitrate (CuFe_2O_4) afin d'avoir une surface spécifique élevée, propriété souhaitable en photo catalyse.

e) Production sous l'hétéro-jonction $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$

Pour améliorer la photo activité, l'hétéro-jonction $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ a été testée en utilisant CuFe_2O_4 comme photo-sensibilisateur. Sa bande de conduction (-1V) est positionnée à un potentiel plus négatif que celui de ZnO-BC. Pour ZnO, les bandes sont dépendantes du pH et la variation suit une loi nerstienne (- 0,06 pH).

***f) Mécanisme photocatalytique de l'hétéro-jonction
 $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}/\text{électrolyte}$***

Le gap optique de CuFe_2O_4 est disponible dans la littérature, clairement, le H_2 ne se produit pas dans l'obscurité. Cependant, le fait que l'hydrogène évolue sous illumination indique que la cristallite est polarisée au potentiel négatif (V_{fb}) et que la bande de conduction est positionnée catholiquement par rapport au niveau $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Cela devrait conduire à un écart par exemple d'au moins 1,5 eV, ce qui est une valeur acceptable compte tenu de la couleur noire de notre oxyde. Dans ces conditions de travail, le diagramme de la bande d'énergie permet de prédire thermodynamiquement si l'évolution du H_2 est réalisable ou non. La caractérisation PEC permet d'établir notre diagramme de bandes d'énergie à hétérojonction (Fig. IV-24).

Un sensibilisateur fonctionne comme une pompe à électrons et doit avoir son niveau d'énergie inoccupé le plus bas au-dessus de ZnO-CB et CuFe₂O₄ remplit cette condition. Cette propriété a été exploitée à pH 7 et 13. CuFe₂O₄-CB est sous ZnO-CB lui-même moins cathodique que le potentiel H₂O/H₂ (E_{red}), alors le potentiel CB est inférieur au potentiel de HER et cela devrait conduire à une évolution spontanée de H₂ même dans la base d'électrolyte. Lorsque la lumière visible excite CuFe₂O₄, cela entraîne l'injection d'électrons dans le ZnO-CB, qui libère ensuite de l'hydrogène dans les processus suivants :

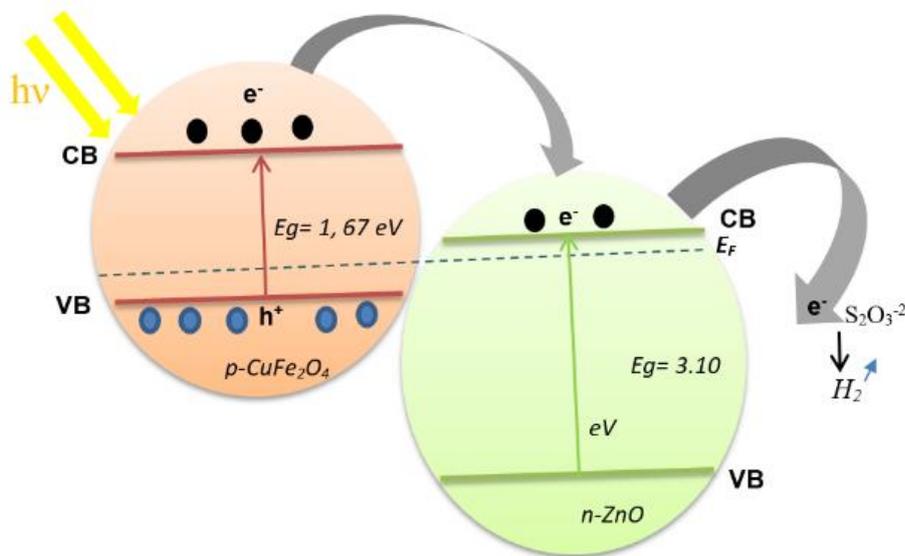
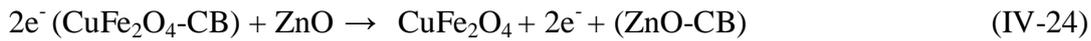


Figure IV-24 Diagramme des bandes d'énergie de l'hétéro-système CuFe₂O₄/ZnO /électrolyte.

Ces réactions semi-électrochimiques se produisent simultanément sur le système (CuFe₂O₄/ZnO), qui se comporte comme une micro diode espace-température compartimentée PEC de dimension nanométrique. L'évolution de H₂ se déroule de manière non homogène ; il peut affecter à la fois le type de réaction et le taux de transfert de charge sur l'interface. HER travaille principalement sur ZnO tandis que l'oxydation de S₂O₃²⁻ se produit sur CuFe₂O₄. La photoactivité est améliorée par un contact étroit entre CuFe₂O₄ et ZnO qui sont couplés en configuration de court-circuit (Fig. IV-25).

Le potentiel de la barrière inter-grains s'effondre et les électrons sont canalisés vers des sites ZnO où la surtension H_2 est relativement faible.

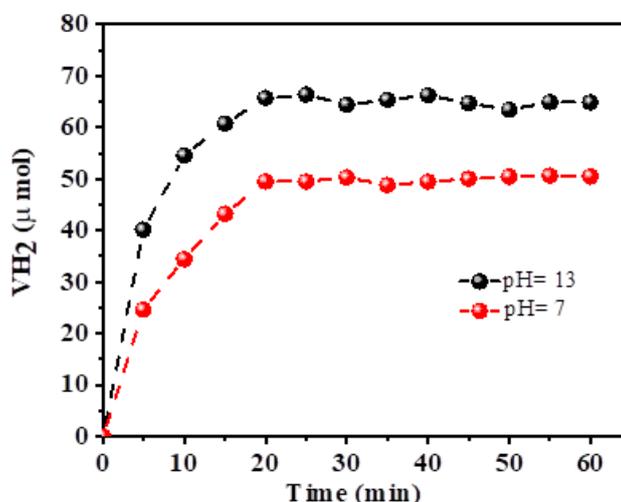


Figure IV-25. Evolution du volume d'hydrogène sur la jonction $CuFe_2O_4/ZnO$.

La figure IV-25 représente l'évolution du volume d'hydrogène en fonction du temps pour la jonction $CuFe_2O_4/ZnO$, (pour $CuFe_2O_4$ seul le taux d'évolution est faible). L'efficacité de l'hétérojonction $CuFe_2O_4/ZnO$ est attribuée à la différence de potentiel entre la bande BC- $CuFeO_2$ et celle de ZnO ($E_{BC/CuFe_2O_4} - E_{BC/ZnO} = 0,17$ V) qui favorise la séparation de charge interprète le bon déroulement de la réaction photo-catalytique dans ces conditions de travail.

Cette différence est définie comme étant la force électromotrice optimale permettant l'injection d'électrons de BC- $CuFe_2O_4$ vers BC-ZnO et annoncée antérieurement par Gerisher. Cette valeur entraîne une séparation efficace des paires (e^- , t^+). Ces derniers diffusent vers les pôles opposés où ils subissent des réactions rédox correspondantes. Au-delà du temps de saturation, on observe une stabilisation de l'évolution d'hydrogène due au déplacement du potentiel H_2O/H_2 vers la direction cathodique qui diminue le potentiel de jonction B à l'interface ZnO/électrolyte et favorise ainsi le processus de recombinaison (e^- , t^+).

La saturation des sites catalytiques par les molécules d'hydrogènes adsorbées est aussi responsable de cette tendance vers la saturation.

La bonne performance est attribuée à la séparation de charge (e⁻/h⁺) en comparaison avec CuFe₂O₄ seul. L'augmentation de l'activité est également attribuée au S₂O₃⁻², qui améliore la séparation des charges et protège CuFe₂O₄ contre la photocorrosion. L'évolution de H₂ a lieu principalement à la surface de ZnO, tandis que S₂O₃⁻² oxydation se produit sur CuFe₂O₄. L'efficacité quantique η (η) est calculée à partir de ce qui suit équation :

$$\eta(\%) = \frac{2VN \times 100}{10^{-6} \times \phi t} \quad (\text{IV-27})$$

Où : V (μmol) est le volume d'hydrogène, N le nombre d'Avogadro, le photon flux ($2,1 \times 10^{19}$ photons s⁻¹) et t(s) le temps ; le facteur 2 est impliqué car HER est un processus à deux électrons. Un rendement quantique (η) de 0,37% et un taux de production de 6,74 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ sont obtenus sous lumière polychromatique. Ce qui suit Le tableau 18.1 donne les valeurs de production d'hydrogène rapportées dans la littérature.

Par la faible mobilité des porteurs et une amélioration du dégagement d'hydrogène a été rapporté par l'ajout de ZnO pour faciliter le transfert d'électrons du sensibilisateur CuFe₂O₄ au ZnO–CB. La diminution de la photoactivité est due à la concurrence réduction du produit final. Le taux de libération de 6,74 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$) obtenu est remarquable par rapport à d'autres articles.

Tableau VI-3 Photo-catalyseurs à hétérojonctions rapportés dans la littérature pour le dégagement d'hydrogène.

Type d' hetero system	Production de l'hydrogen ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Références
CuFe ₂ O ₄ /ZnO	6.74	notre résultat
Pr ₂ NiO ₄ /SnO ₂	24.3	(Benamira et al, 2020)
CuFe ₂ O ₄ /TiO ₂	15.0	(Kezzim et al, 2011)
ZnFe ₂ O ₄ /SrTiO ₃	09.2	(Boumaza et al, 2010)
Bi ₂ S ₃ /TiO ₂	02.9	(Brahimi et al, 2007)
CuFeO ₂ /SnO ₂	02.6	(Derbal et al, 2008)

L'hydrogène est le carburant idéal pour l'avenir car il est propre, économe en énergie et abondant dans la nature. Alors que diverses technologies peuvent être utilisées pour produire de l'hydrogène, seules certaines d'entre elles peuvent être considérées comme respectueuses de l'environnement. Récemment, l'hydrogène solaire généré par séparation photocatalytique de l'eau a attiré une attention considérable et a été largement étudié en raison de son grand potentiel de production d'hydrogène propre et à faible coût.

Le travail que nous avons réalisé donne un examen complet du développement de la séparation photocatalytique de l'eau pour générer de l'hydrogène, en particulier sous irradiation de lumière visible.

Basé sur les principes thermodynamiques, un photocatalyseur semi-conducteur peut générer à la fois de l'hydrogène et de l'oxygène à partir de l'eau lorsque sa bande interdite chevauche les potentiels de la réaction de dégagement d'hydrogène (0 V par rapport à l'électrode à hydrogène réversible, RHE).

Références Bibliographiques

Chen, Kai, et al. "Room-temperature multiferroic properties in NiBi₂O₄." *EPL (Europhysics Letters)* 89.2 (2010): 27004.

Douafer, S., et al. "Physical and photoelectrochemical properties of the spinel LiMn₂O₄ and its application in photocatalysis." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 118 (2018): 62-67.

Lahmar, H., et al. "Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system CuCr₂O₄/ZnO." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 353 (2012): 74-79.

Tasca, Julia E., et al. "Preparation and characterization of CuFe₂O₄ bulk catalysts." *Ceramics international* 37.3 (2011): 803-812.

Guo, Dong, et al. "Effect of annealing on the mobility and morphology of thermally activated pentacene thin film transistors." *Journal of applied physics* 99.9 (2006): 094502.

Lide, David R., ed. *CRC handbook of chemistry and physics*. Vol. 85. CRC press, 2004.

Hameed, B. H., and A. A. Ahmad. "Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass." *Journal of hazardous materials* 164.2-3 (2009): 870-875.

Butler, M. A., and D. S. Ginley. "Principles of photoelectrochemical, solar energy conversion." *Journal of materials science* 15.1 (1980): 1-19.

Derbal, A., et al. "Characterization of new heterosystem CuFeO₂/SnO₂ application to visible-light induced hydrogen evolution." *International Journal of Hydrogen Energy* 33.16 (2008): 4274-4282.

Brahimi, R., et al. "Visible light induced hydrogen evolution over the heterosystem Bi₂S₃/TiO₂." *Catalysis Today* 122.1-2 (2007): 62-65.

Boumaza, S., et al. "Visible light induced hydrogen evolution on new hetero-system ZnFe₂O₄/SrTiO₃." *Applied Energy* 87.7 (2010): 2230-2236.

Kezzim, A., et al. "Visible light induced hydrogen on the novel hetero-system CuFe₂O₄/TiO₂." *Energy Conversion and Management* 52.8-9 (2011): 2800-2806.

Benamira, M., et al. "Hydrogen production on the new hetero-system Pr₂NiO₄/SnO₂ under visible light irradiation." *International Journal of Hydrogen Energy* 45.3 (2020): 1719-1728.

Lahmar, H., et al. "Photocatalytic Evolution of Hydrogen on CuFe₂O₄." *Advances in Renewable Hydrogen and Other Sustainable Energy Carriers*. Springer, Singapore, 2021. 129-136.

Dutta, Suman. "A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20.4 (2014): 1148-1156.

Kapdan, Ilgi Karapinar, and Fikret Kargi. "Bio-hydrogen production from waste materials." *Enzyme and microbial technology* 38.5 (2006): 569-582.

Gelderman, K., L. Lee, and S. W. Donne. "Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation." *Journal of chemical education* 84.4 (2007): 685.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a été consacré à l'étude des propriétés structurales, optiques et photo-électrochimiques de NiBi_2O_4 et son application comme photocatalyseur pour la dégradation du bleu de méthylène, utilisé dans l'industrie textile, sous lumière solaire.

Le travail de cette thèse a été réalisé en présence d'un nouvel hétéro-système $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ en suspension aqueuse sous irradiation. Les résultats expérimentaux ont montré que la dégradation du Bleu de Méthylène (BM) par photocatalyse sous irradiation solaire a donné une faible conversion (< 10 %) de la concentration initiale.

D'autre part, la méthode photo-catalytique, en présence simultanée de l'hétéro-système $\text{NiBi}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ a produit une décomposition totale du BM pour une concentration initiale de 30 mg/L après 2 heures d'irradiation à pH naturel et à température $T = 25^\circ\text{C}$. La cinétique de dégradation suivie d'un premier ordre avec une constante de vitesse apparente de $0,15 \text{ h}^{-1}$. Cette étude comparative a clairement montré l'effet de la photo-catalyse sur la dégradation du BM sous ce nouvel hétéro-système.

Aussi, un autre matériau semi-conducteur (CuFe_2O_4) a été synthétisé par voie nitrates et caractérisé par diverses méthodes :

- Diffraction des rayons X.
- Caractérisation optiques (mesure de gap)
- Caractérisation électriques (mesure de la conductivité électrique).
- Caractérisation photo-électrochimiques (caractéristique Intensité-Potentiel et la mesure de la capacitance totale à l'interface semi-conducteur/électrolyte à fréquence fixe).

Le photo-courant indique une conductivité de type p de l'oxyde CuFe_2O_4 qui a été préparé par voie nitrate. En solution, l'oxyde est stabilisé photo-électrochimiquement par des trous capturés via les espèces réductrices. La position de la bande de conduction prédit une évolution spontanée de H_2 sous lumière visible.

CuFe₂O₄ a été testé avec succès pour la photoproduction d'hydrogène. Ce procédé PEC est limité par la faible mobilité des porteurs et une amélioration du dégagement d'hydrogène a été rapporté par l'ajout de ZnO pour faciliter le transfert d'électrons du sensibilisateur CuFe₂O₄ au ZnO-CB. La diminution de la photoactivité est due à la concurrence réduction du produit final. Le taux de libération de 6,74 (μmol g⁻¹ min⁻¹) obtenu est remarquable par rapport à d'autres travaux publiés.

Les différents résultats obtenus, dans cette thèse, ont apporté des informations importantes concernant la photo-dégradation de MB en milieu aqueux sur une nouvelle hétérojonction, ainsi que pour l'évolution d'hydrogène par photocatalyse.

Les résultats s'avèrent très satisfaisants pour un éventuel développement énergétique et une optimisation d'un procédé industriel photo-catalytique destiné au traitement des eaux chargées en Bleu de Méthylène.

Perspectives

A la suite des travaux que nous avons effectués et aux vues des résultats obtenus, on va entamer une multitude d'axes de recherche dans lesquels on va aborder :

1. Remplacement de nickel par le fer dans NiBi_2O_4 et faire une nouvelle étude des propriétés physiques de FeBi_2O_4 obtenu.
2. Application photo catalytique de la réduction des métaux lourds : Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} .
3. Synthèse du $\text{NiBi}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ et CuFe_2O_4 par méthode sol-gel et par auto combustion afin de voir leurs applications dans le domaine environnemental.
4. Améliorer des performances des catalyseurs pour un type donné de polluant tels que d'autres colorants ou les phénols.
5. Application avec d'autres hétérojonctions, dans la production d'hydrogène.
6. Élaboration des semi-conducteurs en couches minces.
7. Projet à entreprendre à proximité d'un site industriel.

Annexe

1- L'INDEXATION DES DIAGRAMMES DE POUDRE

1-1 Les Principes des méthodes utilisées

Les directions des faisceaux diffractés dépendent des dimensions du réseau cristallin, donc à partir de la liste de d^*hkl . Les paramètres de maille sont calculés à partir du spectre de diffraction X (DRX) (Fig. VI-1) du spinelle $NiBi_2O_4$ qui cristallise dans une symétrie cubique, suivant un réseau de Bravais, les quatre diagonales sont équivalentes, les trois faces du cube sont équivalentes, etc. On peut donc permuter ou prendre les opposés des indices de direction ou de Miller, cela représentera immuablement une direction ou un plan ayant les mêmes propriétés.

Par la résolution de l'équation distance inter-réticulaire (Gergaud, 2015) :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

Où h , k , et l sont les indices de Miller. Les paramètres de maille calculés sont : $a = b = c = .0399 \text{ \AA}$ et qui sont confort avec la littérature (Chen et al, 2010)

Les distances $d(hkl)$ sont pour les matériaux métalliques de l'ordre de quelques angströms, c'est à dire de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde des rayons X, ce qui permettra les phénomènes de diffraction.

Chen, Kai, et al. "Room-temperature multiferroic properties in $NiBi_2O_4$." *EPL (Europhysics Letters)* 89.2 (2010): 27004.

Dans le cas d'une structure hexagonale de ZnO la distance inter-réticulaire est reliée aux paramètres de maille et aux indices de Miller par l'expression suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{1}{c^2}}} \quad (2)$$

De cette formule (Gergaud, 2015), on peut déterminer le paramètre C en prenant les plans pour lesquels h=k=0, l=2, et le paramètre a en prenant les plans pour lesquels h=1, k=l=0.

L'oxyde ZnO présente une bonne cristallinité (Fig. VI-1, Insert) où tous les pics sont indexés dans structure hexagonale wurtzite dans la fiche ASTM Suivante.

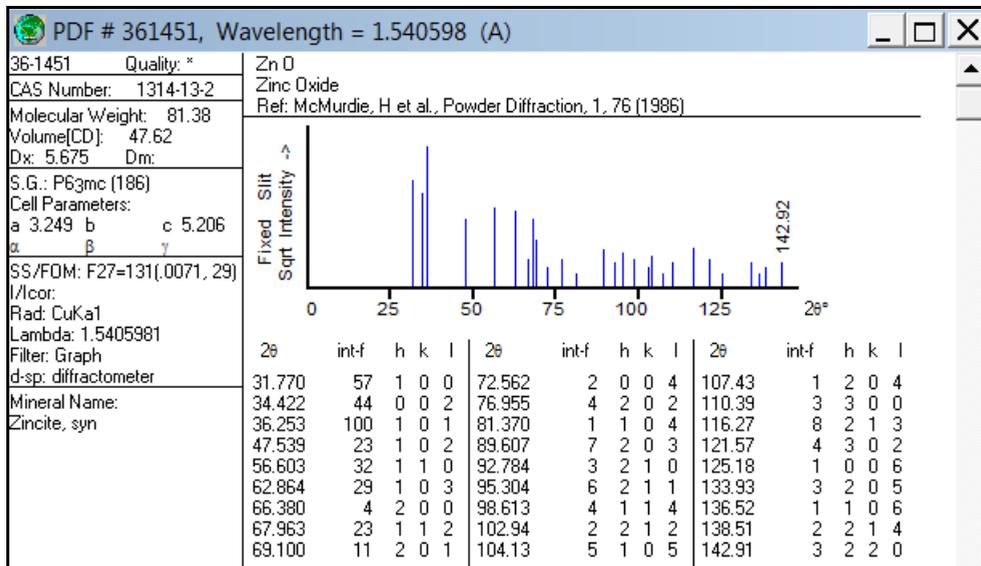


Fig. 1. Fiche ASTM du spinelle ZnO.

Les pics du CuFe_2O_4 sont indexés dans une symétrie tétragonale (Groupe spatiale : I41/amd), la résolution de l'équation distance interarticulaire:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

La comparaison avec les données des fichiers ASTM ci-dessous montre que la poudre obtenue n'est autre que CuFe_2O_4 pur avec une structure tétragonale.

Name and formula

Reference code:	00-034-0425
Compound name:	Copper Iron Oxide
Common name:	copper ferrite
PDF index name:	Copper Iron Oxide
Empirical formula:	CuFe_2O_4
Chemical formula:	CuFe_2O_4

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (Å):	5.8444
b (Å):	5.8444
c (Å):	8.6304
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000

Calculated density (g/cm³): 5.39

Volume of cell (10^6 pm^3): 294.79
Z: 4.00
RIR: -

Subfiles and quality

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

Comments

Color: Blackish yellow-green
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
Sample Preparation: The sample was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA. Stoichiometric amounts of $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ were heated in a platinum boat in pure oxygen with intermittent grinding. 850 C for 18 hours; 875 C for 21 hours; 925 C for 23 hours; 975 C for 20 hours; 975 C for 20 hours; 5 weight of CuO was then added; 900 C for 20 hours; 975 C for 26 hours. The sample contained traces of CuO and an unidentified phase
Structures: It is a tetragonally distorted inverse spinel. The structure was determined by Prince and Treuting (1956). The 'a' dimension given by Prince and Treuting was divided by the square root of 2 to make it conform to the body-centered space group. A cubic phase has also been reported by Verve and Heilman (1947)
Additional Patterns: To replace 6-545
Color: Blackish yellow-green.

References

Thèse de Doctorat, K. Telmani, UMSBY, Jijel, 2022 /

Primary reference:

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20, 47, (1983)

Other:

*Vervej, E., Heilman., J. Chem. Phys., 15, 174, (1947)***Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	1	4.83907	18.319	17.0
2	1	1	2	2.98515	29.908	32.0
3	2	0	0	2.92303	30.559	13.0
4	1	0	3	2.58172	34.719	53.0
5	2	1	1	2.50202	35.862	100.0
6	2	0	2	2.41993	37.122	14.0
7	0	0	4	2.15800	41.826	11.0
8	2	2	0	2.06665	43.768	22.0
9	2	1	3	1.93451	46.930	1.0
10	2	0	4	1.73600	52.683	5.0
11	3	1	2	1.69897	53.923	10.0
12	1	0	5	1.65500	55.477	12.0
13	3	0	3	1.61344	57.035	11.0
14	3	2	1	1.59316	57.829	24.0
15	2	2	4	1.49219	62.158	40.0
16	4	0	0	1.46113	63.632	16.0
17	3	2	3	1.41192	66.127	1.0
18	1	1	6	1.35827	69.099	2.0
19	3	3	2	1.31177	71.920	2.0
20	4	2	0	1.30673	72.241	2.0
21	3	0	5	1.29220	73.184	5.0
22	2	0	6	1.28998	73.331	4.0
23	4	1	3	1.27135	74.586	9.0
24	4	2	2	1.25066	76.037	4.0
25	4	0	4	1.20981	79.094	5.0

Stick Pattern

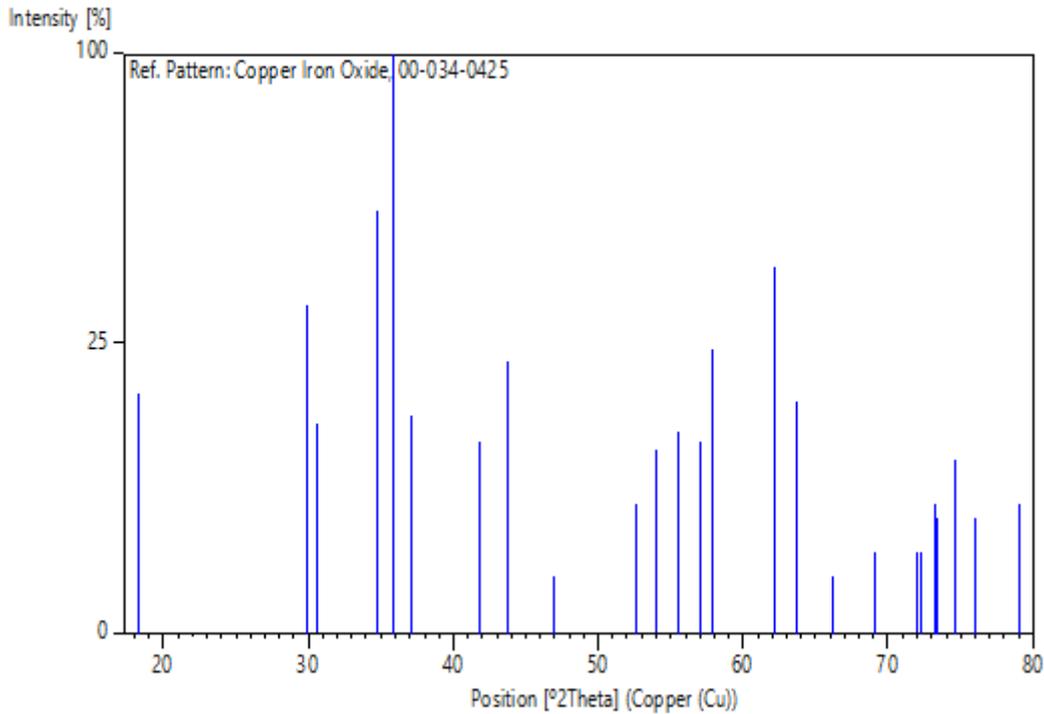


Fig. 2. Fiche ASTM du spinelle CuFe_2O_4 .

1- PREDICTION DU POTENTIEL DE LA BANDE PLAT A PARTIR DE L'ELECTRONEGATIVITE (X)

Le potentiel de la bande plate (E_{bp}) est essentiel pour la photo catalyse. Il est donné par rapport à l'électrode au calomel saturé à partir de la relation suivante (Lahmar et al, 2020) :

$$E_A = E_{bp} + E_a + 0,059 \times \Delta pH \quad (4)$$

Où E_a est l'énergie d'activation c.à.d. la différence entre le niveau de Fermi et la BC (pour un Sc de type n) ou la bande BV (pour un Sc de type p), E_A est l'électroaffinité, $\Delta pH =$ est la chute de potentiel à travers la double couche électrochimique due à l'adsorption spécifique des ions H^+ et OH^- , avec :

$$\Delta pH = pH_{\text{solution}} - pzzp \quad (5)$$

Et pzzp est le pH correspondant à une charge adsorbée nulle sur la surface de la poudre.

2.1 Calcul de la position des bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur par la méthode de Mulliken

Les potentiels de la bande de conduction (E_{BC}) et de valence (E_{BV}) des photocatalyseurs au point de charge nulle peuvent être calculés à partir de la largeur de bande interdite et de l'électronégativité de Mulliken des semi-conducteurs (Mulliken, 2015) selon les formules suivantes :

$$E_{BV} = \chi - E_e + \frac{E_g}{2} \quad (6)$$

$$E_{BC} = \chi - E_e - \frac{E_g}{2} \quad (7)$$

Où χ représente la moyenne géométrique des électronégativités de Mulliken des différents atomes composant le photocatalyseur, E_e l'énergie des électrons libres ($E_e = 4,5$ eV sur l'échelle d'hydrogène) et E_g la largeur de bande interdite du photocatalyseur.

L'électroaffinité des semi-conducteurs peut être déterminée à partir de la relation :

$$E_A = \chi_{sc} - \frac{1}{2} E_g \quad (8)$$

D'après Mulliken l'électronégativité d'un atome neutre est défini comme la moyenne arithmétique de : (A_e) et de l'énergie d'ionisation (E_i) de l'atome :

$$\chi = \left(\frac{A_e + E_i}{2} \right) \quad (9)$$

Le détail des calculs des différents photo-catalyseurs est exposé ci-dessous.

χ Pour chaque semi-conducteur est donné par :

$$\chi_{NiBi_2O_4} = (\chi_{Ni}^1 \times \chi_{Bi}^2 \times \chi_O^4)^{\frac{1}{7}} \quad (10)$$

$$\chi_{CuFe_2O_4} = (\chi_{Cu}^1 \times \chi_{Fe}^2 \times \chi_O^4)^{\frac{1}{7}} \quad (11)$$

$$\chi_{ZnO} = (\chi_{Zn}^1 \times \chi_O^1)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

A partir de la relation :

$$E_{bp} = E_A - (4,75 + \Delta f_c + 0,059 \times \Delta pH) \quad (13)$$

Les paramètres physiques calculés sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1. Paramètres physiques des oxydes synthétisés.

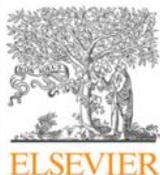
Oxyde	χ	E_g	E_a	pH_{solution}	pzzp	ΔpH	E_{bp}
NiBi ₂ O ₄	3,17	1,76	0,20	7	6,77	-1,33	-0,25
CuFe ₂ O ₄	3,16	1,41	0,27	13	6,9	-6,41	-0,40

Les valeurs (E_{BC} , E_{BV}), obtenues par calcul théorique respectivement sont proches de celles déduites par les courbes de Mott-Schottky.

Gergaud, P. "Théorie et Principe de la Radiocristallographie." *PANanalytical, Marseille, France* (2005): 91-111.

Lahmar, H., et al. "Synthesis, physical and photo-electrochemical properties of Gd₂CuO₄." *Journal of Alloys and Compounds* 816 (2020): 152629.

Mulliken, Robert S. "Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I." *The Journal of Chemical Physics* 23.10 (1955): 1833-1840.



Contents lists available at ScienceDirect

Optik

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijleo

Original research article

Synthesis, optical and photo-electrochemical properties of NiBi₂O₄ and its photocatalytic activity under solar light irradiation

K. Telmani^a, H. Lahmar^{a,b,*}, M. Benamira^{c,**}, L. Messaadia^a, M. Trari^b^a Department of Chemistry, University of Mohamed Seddik Ben Yahia, Jijel, Algeria^b Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, Faculty of Chemistry, USTHB, Algiers, Algeria^c Laboratory of Materials Interaction and Environment (LIME), Department of Chemistry, University of Mohamed Seddik Ben Yahia, Jijel, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Spinel NiBi₂O₄
Optical band gap
Photocatalysis
Methylene blue
Solar light

ABSTRACT

NiBi₂O₄ was synthesized by sol gel method using citric acid as a complexing reagent. The formed gel was dried and calcined for 9 h at three temperature steps (400, 600, 800 °C) to get a single phase with the spinel structure. The as-prepared NiBi₂O₄ was characterized by X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy, and UV-vis diffuse reflectance. The optical band gap ($E_g = 1.76$ eV) was obtained from optical absorption spectroscopy. The thermal variation electrical conductivity, measured in the range (300–473 K), is characteristic of semiconductor, with a conduction mechanism by low polaron hopping and activation energy of 0.2 eV. As application, the methylene blue (MB) was successfully oxidized upon solar light. A removal conversion of 40 % was obtained after 2 h at room temperature. The total photo-oxidation of MB (30 mg/L) was obtained on the new hetero-junction NiBi₂O₄/ZnO at natural pH in less than 2 h. A photocatalytic degradation mechanism occurred through (electron-hole) pairs generation and the redox reactions taking place on the NiBi₂O₄/ZnO surface of MB are proposed to explain the high activity under solar light irradiation. The degradation kinetics followed a first order with an apparent constant rate of 0.15 h⁻¹.

1. Introduction

The dyeing industry uses large amount of water and hundreds dyes are released into the environment with no pretreatment. The quantities liberated into the natural medium are estimated at 20 % of the world production [1–3] and water pollution by dyes becomes one of the most common problems, especially in developing countries. Moreover, with the progress of the textile industry, more and more used dyes are more stable and therefore difficult to eliminate by classical methods. The effluents from textile dyeing require specific treatment given the singular impact they cause in receiving water [4–6]. The dyes are not readily biodegradable under aerobic conditions due to the complexity of chemical structures and the presence of aromatic rings [7–9]. Furthermore, azo dyes can be reduced to carcinogenic by-products under anaerobic conditions [10]. Phenol, basic raw material in the manufacture of dyes, is often found in effluents and phenolic compounds are particularly targeted in the water pollution. Unfortunately, the conventional treatments like adsorption on activated carbon, membrane processes, coagulation-flocculation and chemical oxidation have