

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



Université Mohammed Seddik Ben Yahia-jijel U.M.S.B.Y.

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Filière : Science de la matière

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème

**Utilisation de la méthode photo-catalytique en mode hétérogène pour
la dégradation de phénol dans les eaux usées**

Soutenue publiquement le 04/07/2022

Présenté par :

Sami Oussama et Bouklab Oussama

Devant le jury composé de :

M / M. Benamira	Professeur, UMSBY Jijel	Président
M / H. LAHMAR	Maître de conférence-A, UMSBY Jijel	Encadreur
M ^{elle} / W. Remache	Maître de conférence-A, UMSBY jijel	Examinatrice

Année universitaire 2021/2022

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A

Ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

Mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

Ma chère sœur IMENE.S et leurs enfants Saja et Mohammed Anis

Mes chères frères Yasser, Ramí et djamel edine

Mes chers amis Chemesedine, Ahmed, Houssem, et tous les amis proches.

A rabeñ, Youcef, boubekar, Aymen et toute la grande famille ONSÉ Jijel

Aussi pour ma chère amie mouna, rabi yachfik inchallah.

Et à tous mes collègues de ma promotion.

SAMI OUSSAMA

DÉDICACES

*Je dédie ce modeste travail à :
Mes chers parents qui m'ont aidé et m'ont encouragé
pendant toute ma vie d'étude et d'être ma source de
bonheur et de réussite.*

Mes chères sœurs

Mon chers ami B.Mohammed.

Mes oncles Habib, wahid et Ahcen

Mon cousin Aymen et Ilyas

Et à tous mes collègues de ma promotion.

Bouklab Oussama

REMERCIEMENTS

*Le travail présenté a été effectué au sein du Laboratoire pédagogique de l'université MSBY Jijel. Tout d'abord, je remercie **Dieu** le tout puissant, qui nous a donné la foi et la force pour accomplir ce travail.*

Nous remercions sincèrement notre encadreur Dr : H. Lahmar pour son soutien, son encouragement et sa confiance pour son acceptation de mener ce travail et en nous apportant ses conseils afin de mieux maîtriser le sujet.

Nous ne saurons finir sans remercier tous les membres de jury : Pr. Benamira Messoud, Professeur à l'université de Jijel d'avoir accepté de présider ce jury de ce mémoire, Dr. Remache W assila, MCA à l'université de Jijel d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin, un grand merci à tous nos enseignants du département de chimie.

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Titre	Page
I.1	Propriétés chimiques et physiques du phénol (Kirk-Othmer, 1999)	07
I.2	Les grandes classes de composés phénoliques dans les plantes	08
I.3	Potentiel d'oxydation de certaine oxydante	12
I.4	Applications de matériaux photo-catalytiques	22

II.1	Partie du tableau périodique relative aux semi-conducteurs	33

III.1	Température de frittage des oxydes utilisés	51
III.2	Propriétés physique et chimique des matériaux La_2CuO_4 et WO_3	59

LISTE DES FIGURES

Figures	Titre	Page
I.1	Structure du phénol	06
I.2	Classification et structure des polyphénols naturels	07
I.3	Mécanisme de formation photo-induit de la paire électron-trou dans une particule de semi-conducteur TiO ₂ en présence d'un polluant de l'eau (P)	14
I.4	Étapes de la réaction photo-catalytique hétérogène	15
I.5	Taux de réaction photo-catalytique et régimes d'ordre liés à l'intensité lumineuse	20
I.6	Schéma générale de spectrophotomètre UV-visible doubles faisceaux	23

II.1	Diagramme énergétiques dans les différents matériaux	34
II.2	Fonction de Fermi à T= 0 K et à T> 0 K.	35
II.3	Diagramme énergétique dans les semi-conducteurs de type p et n	36
II.4	Structure de bande schématique d'une jonction métal-semi-conducteur dominée par les propriétés globales d'un semi-conducteur de type n. En (a), le métal et le semi-conducteur sont spatialement séparés et non en contact et en (b) en contact. Figure inspirée de [3].	40
II.5	Absorption de la lumière et génération de porteurs, suivie d'un transport de porteurs.	
II.6	Diagramme énergétique schématique d'une photo électrode semi-conductrice de type p dans a) des conditions de bande plate b) des conditions d'accumulation à l'électrode appliquée potentiels plus positifs que le potentiel de bande plate, c) conditions d'épuisement à potentiels appliqués plus négatifs que le potentiel de bande plate ; d) conditions d'inversion potentiels appliqués beaucoup plus négatifs que le potentiel de bande plate.	41 42

II.7	Semi-conducteurs à gap direct	43
II.8	Semi-conducteurs à gap indirect	44
II.9	Diagramme de bande illustrant une transition optique : (a) directe, (b) indirecte	45

III.1	Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC	52
III.2	DRX de a) La_2CuO_4 b) WO_3	53
III.3	Variation de la réflectance diffuse et la dérivée correspondante pour a) La_2CuO_4 , c) WO_3 , Transition optique directe de b) La_2CuO_4 d) WO_3	54
III.4	Isotherme d'adsorption/désorption d'azote obtenu à partir de a) La_2CuO_4 b) WO_3	56
III.5	Dispositif de mesures électrochimiques	57
III.6	Variation de C^{-2} en fonction du potentiel pour $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ à fréquence fixe (10 kHz) en milieu basique, vitesse de balayage 5 mVs^{-1}	58
III.7	Variation de C^{-2} en fonction du potentiel pour WO_3 à fréquence fixe (10 kHz) en milieu basique, vitesse de balayage 5 mVs^{-1} .	59

IV.1	Diagramme de transfert charge ente le p- La_2CuO_4 et n- WO_3 .	65
IV.2	Effet de la masse de jonction $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$ sur le rendement de la photo-dégradation du phénol.	66
IV.3	Cinétique d'adsorption de phénol (10 mg/ L) en présence de $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$	67
IV.4	Effet de pH $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$ sur le rendement de la photo-dégradation du phénol.	68
IV.5	Spectre UV-Vis de dégradation du phénol sous $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$.	69
IV.6	La dégradation photo-catalytique des quelques colorants	70

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
SC	Semi-conducteur	
BV	Bande de valence	eV
BC	Bande de conduction	eV
E_g	Bande interdite (Gap)	eV
E_a	Energie d'activation	eV
T	Température	K
t^+	Trou	
e^-	Electron	
EPA	Agence de protection de l'environnement	
DRX	Diffraction des rayons X	
β	Largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (DRX)	Rad
θ	Angle de diffraction du pic le plus intense (DRX)	Rad
IR	Intra rouge	
D	Taille du cristallite	Nm
S_{sp}	Surface spécifique	m ² /g
R	Reflectance	
Λ	Longueur d'onde	Nm
H	Constante de Planck	J.s
C	Vitesse de la lumière	m/s
A	Coefficient d'absorption	cm ⁻¹
Y	Nombre d'onde	cm ⁻¹
ρ_{exp}	Densité expérimentale	g/cm ³
N	Nombre d'Avogadro	
M	Masse atomique	g/mol
μ	Mobilité	m ² /Vs
N_0	Nombre total des porteurs de charge	sites/cm ³
N_A	Nombre effectif des porteurs de charge	sites/cm ³
K	Constante de Boltzmann	J.K ⁻¹

ϵ	Permittivité relative du matériau	
ϵ_0	Permittivité du vide	F/cm
K	Constante de vitesse de réaction de degré 1	s ⁻¹
C_m	Concentration massique	mg/L
I	Intensité du courant électrique	A
V_{eq}	Volume à l'équilibre	cm ³
R	Constante des gaz parfait	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
N	Nombre de moles	Mol
F	Constante de Faraday	Coulomb.mol ⁻¹
a_i	Activité de l'espèce déterminant le potentiel	
UV	Ultraviolet	
σ	Conductivité électrique	(Ωcm) ⁻¹
V_{fb}	Potentiel de la bande plate	V

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE 02

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 INTRODUCTION 05

I-2 NOTIONS SUR LES PHENOLS 05

I-2-1 Propriétés chimiques et physiques du phénol 06

I-2-2 Type de phénols 07

I-2-3 Aspects chimiques des composés phénoliques 08

I-3 TOXICITE DU PHENOL 09

I-4 UTILISATIONS ET APPLICATIONS DE PHENOL 10

I-4-1 Utilisations 10

I-4-2 Applications 10

I-5 PROCEDES DE TRAITEMENT DE PHENOL 11

I-5-1 procédé d'oxydation avancée 11

I-6 Photo-catalyse 13

I-6-1 Photo-catalyse hétérogène 13

I-6-2 Photo-catalyse homogène 17

I-7 INFLUENCE DE QUELQUE PARAMETRE SUR L'EFFICACITE DES REACTIONS
PHOTOCATALYTIQUE 19

I-7-1 Concentrations des polluants 19

I-7-2 Influence du flux lumineux	20
I-7-3 Influence de la température	21
I-7-4 Influence de la longueur d'onde	21
I-8 DOMAINES D'APPLICATION DE LA PHOTO-CATALYSE	21
I-9 DOSAGE DU PHENOL	22
I-9-1 Spectrophotométrie Ultraviolet/Visible	22
a) Définition	22
b) Appareillage	22
c) Principe	23
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	24
 CHAPITRE II: THEORIE GENERALE DES SEMI-CONDUCTEURS	
II-1 INTRODUCTION	32
II-2 SEMI-CONDUCTEURS	33
II-3 CONDUCTEURS	33
II-4 ISOLANTS	34
II-5 NIVEAU DE FERMI	34
II-6 MECANISME DE CONDUCTION	36
II-6-1 Semi-conducteurs intrinsèques	36
II-6-2 Semi-conducteur extrinsèque	37
II-7 POTENTIEL DE LA BANDE PLATE	38
II-8 PHENOMENE DE CONTACT DANS LES SEMI-CONDUCTEURS	39

II-8-1 Modèle énergétiques conventionnel de l'interface semi-conducteur /électrolyte dans le noir	39
II-9 COMPORTEMENT DES SEMI-CONDUCTEURS SOUS LUMIERE	40
• Photo électrochimie des semi-conducteurs	41
II-10 NOTION SUR LE GAP	43
II-10-1. Gap direct	43
II-10-2 Gap indirect	44
II-11 ETUDE OPTIQUE D'UN SEMI-CONDUCTEUR	44
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	46
 CHAPITRE III: TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
III-1 SYNTHÈSE DES OXYDES	50
III-1-1 Produits chimiques	50
III-1-2 Préparation des semi-conducteurs et des jonctions	50
III-2 PREPARATION DES PASTILLES	51
III-3 PREPARATION DES ELECTRODES DE TRAVAIL	51
III-4 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS UTILISEES	52
III-4-1 Analyses radio cristallographiques	52
III-4-2 Détermination de la bande interdite (E_g)	53
III-4-3 Mesures de la surface spécifique BET	55
III-5 CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES	56
III-6-1 Mesures électrochimiques et photo-électrochimiques	56
III-6-2 Mesure de la capacitance (Mott-Schottky)	57

CHAPITRE IV: Résultats et discussions

IV-1 ETUDE PHOTO CATALYTIQUE	63
IV-1-1 Photo dégradation du phénol en milieu faiblement basique sur l'hétérojonction La ₂ CuO ₄ /WO ₃	63
IV-1-2 Photo dégradation de plusieurs colorants en milieu faiblement basique sur l'hétérojonction La ₂ CuO ₄ /WO ₃	67
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	69
CONCLUSION GENERALE	71

Introduction Générale

La photocatalyse des semi-conducteurs a reçu beaucoup d'attention au cours des trois dernières décennies en tant qu'une solution prometteuse pour les problèmes environnementaux. Depuis la découverte de Fujishima et Honda¹ que l'eau peut être photo-électro-chimiquement décomposé en hydrogène et oxygène à l'aide d'une électrode semi-conductrice (TiO_2) sous UV irradiation, d'importants travaux de la photo catalyse par des phot-catalyseurs semi-conducteurs ont été réalisés. Ces dernières années, les scientifiques et l'intérêt de l'ingénierie pour la photocatalyse hétérogène s'est également concentré sur applications environnementales telles que le traitement de l'eau et la purification de l'air. Beaucoup d'avis des articles sur la photocatalyse des semi-conducteurs peuvent être trouvés dans la littérature.

Pour l'assainissement photocatalytique de l'eau et de l'air en tant qu'application environnementale, les trous de la bande de valence (BV) sont les éléments importants qui induisent la décomposition oxydative des polluants environnementaux. Le trou positif peut oxyder directement les polluants, mais surtout ils réagissent avec l'eau (c'est-à-dire l'ion hydroxyde, OH^-) pour produire le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), qui est l'oxydant très puissant avec un potentiel d'oxydation de 2,8 V (ENH). L'attaque rapide des polluants par $\cdot\text{OH}$ en surface peut les minéraliser en CO_2 , H_2O , etc. TiO_2 est le photocatalyseur le plus populaire en raison de son activité, sa stabilité chimique, sa disponibilité avec de faibles coûts de production et sa non-toxicité. TiO_2 est largement étudié et prouvé qu'il a le potentiel d'oxyder complètement une variété de composés organiques, y compris les polluants organiques persistants.

Notre objectif principal est l'abilisation d'une technique de dépollution par photo électrochimie qui permet de dégrader des composés organiques présents dans l'eau tel que le phénol, et d'autre colorants par photo catalyse en utilisant une jonction approprier p/n comportant l'oxydes : $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$.

Le processus photo-catalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite. Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation « trou » (t^+) et un site de réduction « électron » (e^-).

Les paires électron/trou (e^-/t^+) sont à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux hydroxyles, permettant d'initier une dégradation photo-catalytique par les trous ou une réduction par les électrons photo-excités.

L'efficacité de cette méthode est limitée par la recombinaison des paires (e^-/t^+) car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9 %. Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photo-catalytique tel que le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux, l'utilisation de semi-conducteurs en hétérojonction avec des oxydes qui possèdent une bande de valence plus cathodique (dérives des sous/couches p) afin d'étendre le spectre d'absorption vers le visible ou encore l'addition dans le milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons « trou » pour protéger le matériau.

Ce travail comprend quatre chapitres. Après une introduction générale, une étude bibliographique sur la pollution du phénol dans les eaux, sa source de pollution, sa toxicité et les méthodes de traitement font l'objet du premier chapitre.

Le second chapitre a été consacré à un rappel sur la théorie générale des Semi-conducteurs. Dans un premier temps, on a exposé la conductivité dans les matériaux puis on a décrit les mécanismes de conduction dans les semi-conducteurs voir leurs comportements sous lumière. L'étude des phénomènes de contact dans les semi-conducteurs l'interface semi-conducteur/électrolyte ainsi que l'étude de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le troisième chapitre concerne la méthode de synthèse des matériaux utilisés dans la dépollution de l'eau par le processus photo-catalytique. Les différents paramètres influençant sur la photo-activité ont été optimisés. Nous avons conçu un montage expérimental et développé un mode opératoire permettant la dépollution photo-catalytique. Plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées.

Enfin, dans le quatrième chapitre nous abordons notre étude par les résultats et discussion sur les caractéristiques physiques et électrochimiques des matériaux synthétisés ainsi que les résultats et discussion sur l'application de ces matériaux synthétisés dans la photo-dégradation qui sont données de manière détaillée dans ce chapitre.

Nous finirons cette étude par une conclusion générale qui regroupe les résultats.

Chapitre I
Synthèse Bibliographique

I-1 INTRODUCTION

Le phénol est un désinfectant et un précurseur chimique avec une variété d'utilisations et d'indications. Joseph Lister a introduit le concept de chirurgie antiseptique utilisant du phénol, alors connu sous le nom d'acide carbonique [1]. Les rapports de toxicité n'étaient pas loin derrière. Le phénol est resté un désinfectant pour les soins de santé pendant une grande partie du 20^e siècle, mais son utilisation dans les établissements de santé est désormais rare. Le phénol a une longue histoire en dermatologie en tant que peeling chimique et rajeunissant de la peau, mais les traitements au laser l'ont récemment dépassé [2].

Le phénol est un composant de certains désinfectants ménagers et de divers gargarismes et pommades. Les solutions contenant du phénol sont des remèdes maison contre les poux de tête. Les phénols méthylés, appelés aussi crésols, se trouvent également dans les produits désinfectants domestiques et peuvent produire une toxicité clinique similaire au phénol. Le phénol est un produit chimique de laboratoire couramment utilisé dans l'extraction de matériel d'acide nucléique à partir d'échantillons biologiques [3]. Il sert également de précurseur chimique à de nombreux produits pharmaceutiques et chimiques, notamment l'acétaminophène, l'aspirine, la lévodopa, le propofol et certains herbicides.

I-2 NOTIONS SUR LES PHENOLS

Le phénol est le nom commun de l'hydroxy-benzène, c'est un composé aromatique ayant un groupe hydroxyle attaché au cycle benzénique. Le phénol a été appelé aussi acide carbolique, acide phénique, acide phénylique, hydroxyde de phényle ou oxybenzène. C'est l'unité structurelle de base d'une variété de composés organiques synthétiques [4]. Ainsi, c'est un solide cristallin blanc qui est soluble dans la plupart des solvants organiques.

Le phénol est modérément volatil à température ambiante (il s'évapore plus lentement que l'eau) et assez inflammable. Il a une odeur très forte avec un seuil olfactif de 0,04 PPM, et un goût prononcé de brûlé. Le phénol est un acide faible et sous sa forme ionisée, il est très sensible aux réactions de substitution électrophile et aux oxydations [5]. Les propriétés chimiques et physiques du phénol ont été présentées dans le **tableau I.1**. Le phénol est produit à la fois naturellement et synthétiquement par des procédés chimiques ; naturellement, il a été extrait de la distillation du goudron de houille, synthétiquement, l'oxydation du cumène représente 95 % de la production mondiale de phénol.

Les industries telles que le cuir, la peinture, la pharmacie, la pétrochimie des cokeries, la raffinerie de pétrole, le plastique, les explosifs, l'acier, les pesticides, etc. et les désinfectants utilisent le phénol et ses composés dérivés comme produits et matières premières.

On donne quelques principales utilisations du phénol :

- Le bisphénol A est produit par la réaction de condensation de deux moles de phénol et une mole d'acétone. Il est largement utilisé dans la production de polycarbonates, lentilles ophtalmiques et composants automobiles.
- Les résines phénoliques sont produites par condensation de phénol et de formaldéhyde et utilisés comme adhésifs dans l'industrie du contreplaqué et comme plastifiants. Ils sont également utilisés comme désinfectants et dans les peintures germicides. Amino-phénol, utilisé dans la fabrication de colorants et d'applications photographiques, est obtenue à partir de phénol.
- L'acide acétylsalicylique, dérivé du phénol, est utilisé dans la fabrication d'aspirine. Le phénol a été choisi comme composé modèle dans cette étude parce qu'il est commun [6]. Polluants trouvés dans les effluents de divers déchets industriels, y compris le pétrole et des composés semblables au phénol sont produits dans les voies de dégradation poids moléculaire des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

On représente sur la figure I.1 la structure chimique du phénol.

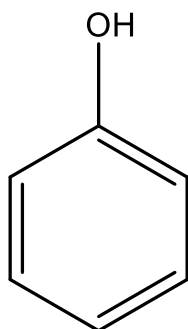


Figure I-1 : Structure du phénol

I-2-1 Propriétés chimiques et physiques du phénol

Le phénol a été isolé pour la première fois du goudron de houille en 1834 et nommé acide carbonique [7]. Depuis 1834, son utilisation a augmenté et 6,4 millions de tonnes ont été produites en 2001.

Le phénol est un incolore, solide cristallin hygroscopique à température ambiante, il est très soluble dans l'eau ainsi que dans nombreux solvants organiques (comme les alcools, les éthers, le chloroforme et plusieurs autres solvants) avec une faible solubilité dans les hydrocarbures paraffinés [8].

Tableau I-1 Propriétés chimiques et physiques du phénol [9]

Propriété	Phénol
Formule	C ₆ H ₅ OH
Poids moléculaire	94,11(g/mol)
Solubilité dans l'eau	87(g/L à 25 °C)
Point de fusion	43(°C)
Point d'ébullition	181,8(°C)
Température d'allumage automatique	715 °C
Point d'éclair (tasse ouverte)	87 °C
Ka	9,89 X 10 ⁻¹⁰

I-2-2 Type de phénols

Les variations de la complexité, de la structure, de la conjugaison, de l'hydroxylation et de la méthylation ont contribué au large éventail de molécules phénoliques naturelles, et plus de 8000 des composés phénoliques ont été identifiées dans les plantes (Harborne et Williams, 2000) [10].

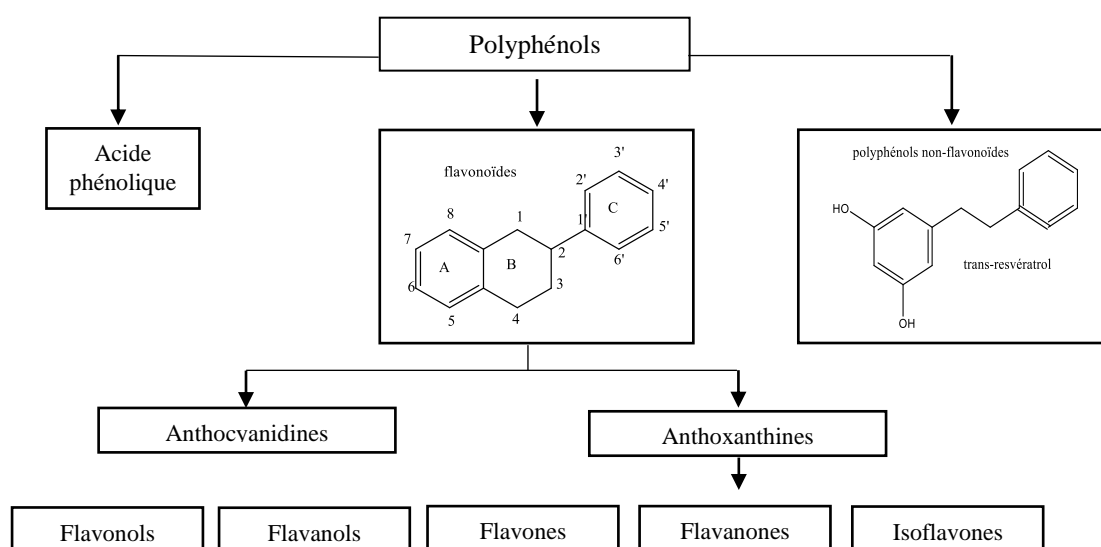


Figure I-2 Classification et structure des polyphénols naturels [11].

I-2-3 Aspects chimiques des composés phénoliques

Les plantes produisent des métabolites secondaires aux propriétés bioactives, et les composés phénoliques représentent un groupe important de ces composés. On les trouve généralement dans les fruits, les légumes, les herbes, les racines, les feuilles et les graines et ils jouent des rôles vitaux tels que la structure, le système de défense inné, la reproduction ou les propriétés sensorielles (couleur, amertume, goût et saveur) et la quantité de composés phénoliques libérés [12]. Peut augmenter en raison de l'exposition aux rayons UV, de l'infection par des agents pathogènes et des parasites et de l'exposition à des températures extrêmes.

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires qui sont synthétisés par les voies du pentose phosphate, du shikimate et des phénylpropanoïdes. Les composés phénoliques sont les métabolites secondaires les plus courants dans le règne végétal et le terme « Phénol » désigne une structure chimique comprenant un cycle phényle portant un ou plusieurs substituants hydroxyle. Les composés phénoliques sont constitués de plusieurs noyaux aromatiques et d'un ou plusieurs groupes fonctionnels hydroxyle [13]. Les composés phénoliques comprennent un groupe diversifié de molécules avec une large gamme de structures chimiques identifiées comme phénoliques monomères, dimères et polymères. Plusieurs classes de composés phénoliques (tableau I-2) ont été classées sur la base de leur squelette carboné de base allant des acides phénoliques.

Tableau I-2. Les grandes classes de composés phénoliques dans les plantes [14].

Composé phénolique	Squelette de base	Exemples
Phénol simple, Benzoquinones	C6	Catéchol, hydroquinone
Acides phénoliques	C6—C1	Acides galliques, salicyliques
Acétophénone, Acide phénylacétique	C6—C2	Tyrosol, p-hydroxyphénylacétique
Acide hydroxycinnamique, Coumarines, Phénylpropanes, Chromones	C6—C3	Caféique, férulique, myristicine, eugénol,

		eugénine, bergénon
Naphtoquinones	C6—C4	Juglone, plomberie
Xanthonés	C6—C1—C6	Mangiférine
Stilbènes, Anthraquinones	C6—C2—C6	Resvératrol d'émodyne
Flavonoïdes, isoflavonoïdes, néoflavonoïdes	C6—C3—C6	Quercétine, cyanidine, génistéine
Bi, tri, flavonoïdes	(C6—C3— C6)2,3	Amentoflavone
Lignanes, Néolignanes	(C6—C3)2	Pinorésinol, eusidérine
Lignines, Catéchol mélanines	(C6—C3)n, (C6)n	Lignines de guaiacyl
Tanins condensés	(C6—C3—C6)n	Procyanidines, propélargonidines

I-3 TOXICITE DU PHENOL

On sait que le phénol est un polluant majeur inclus dans la liste de l'EPA (1979) tel que rapporté par Agarry et coll [15]. Le phénol est toxique même à faible concentration et la toxicité des phénols pour microbiennes a été étudiée.

Par conséquent, les effets polluants inacceptables des déchets sur l'environnement ont été rapportés dans le monde et les effets néfastes du phénol sur la santé sont bien documentés. L'exposition aiguë au phénol provoque des troubles du système nerveux central. Aigu l'exposition au phénol par voie orale entraîne des lésions sanguines, hépatiques, rénales et cardiaques toxicité, y compris un pouls faible, une dépression cardiaque et une tension artérielle réduite. L'ingestion de 1 g de phénol serait mortelle pour l'homme [16]. Hypothermie, dépression myocardique, effet de brûlure sur la peau, irritation des yeux, provoque également les troubles gastro-intestinaux font partie des effets rapportés par les chercheurs. De plus, la consommation d'eau contenant beaucoup les composés phénoliques peuvent provoquer le cancer car il s'agit d'un cancérigène sensible. L'exposition du phénol et ses composés dérivés chez l'homme et les animaux provoquent des dommages au foie et aux reins, atteinte du système nerveux central, diarrhée et excrétion d'urine foncée [17].

En raison de ces effets néfastes sur la santé des composés phénoliques, conformément aux règles de la santé mondiale Organisation le niveau maximal autorisé pour le phénol dans l'environnement est de 0,1 mg/l.

I-4 UTILISATIONS ET APPLICATIONS DE PHENOL

I-4-1 Utilisations

La plus grande utilisation du phénol est la production de composés phénoliques résines. Vient ensuite son utilisation dans la production de caprolactame, un intermédiaire dans la fabrication du nylon 6 et du 2,2-bis-1- l'hydroxy-phénylpropane (bisphénol A), principalement utilisé dans production de résines phénoliques [18]. Le phénol était largement utilisé au XIXe siècle pour le traitement des plaies et comme antiseptique et anesthésique local. Les usages médicaux de phénol comprennent aujourd'hui l'incorporation dans les désinfectants, les antiseptiques, lotions, pommades et onguents. Un autre médecin l'application du phénol est son utilisation comme agent neurolytique, appliqué dans afin de soulager les spasmes et les douleurs chroniques [19]. Le phénol est utilisé dans la fabrication de décapants pour peintures et vernis, laques, peintures, caoutchouc, encre, gaz éclairants, colorants tannants, parfums, savons et jouets.

I-4-2 Applications

Les phénols sont employés dans l'industrie comme antioxydants, intermédiaires de synthèse, désinfectants, agents de tannage, révélateurs photographiques et additifs des lubrifiants et des essences. Ils sont largement utilisés en photographie, dans les industries du pétrole, des peintures, des explosifs, du caoutchouc, des matières plastiques et dans les industries pharmaceutique et agroalimentaire [20]. Les trois principales applications des phénols se situent dans la fabrication des résines phénoliques, du bisphénol A et du caprolactame.

Le phénol intervient aussi dans la fabrication de divers composés : produits pharmaceutiques, colorants et résines synthétiques incolores ou légèrement colorées. C'est un désinfectant à usage général utilisé pour les toilettes, les écuries, les fosses septiques, les sols et les égouts ; on l'emploie également comme solvant d'extraction dans le raffinage du pétrole. Le phénol trouve des applications dans les peintures germicides, vermicide et les colles. Le *catéchol* est notamment utilisé comme antioxydant [21] dans l'industrie du caoutchouc et l'industrie chimique, en photographie, ainsi que dans les colorants, les graisses et les huiles. Il est également employé dans les produits cosmétiques et certains produits pharmaceutiques.

I-5 PROCÉDES DE TRAITEMENT DE PHENOL

Les techniques de traitement des effluents contenant des phénols peuvent être divisées en biologique, physico-chimique conventionnel et processus d'oxydation avancé (POA) [22].

I-5-1 procédés d'oxydation avancée

On a souvent observé que les polluants ne se prêtaient pas aux traitements biologiques peut également être caractérisée par une stabilité chimique élevée et/ou par une grande difficulté à être complètement minéralisé. Dans ces cas, il est nécessaire d'adopter des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que celles adoptées dans les procédés de purification conventionnels [23]. En réponse, le développement de nouvelles méthodes écologiques de destruction de ces polluants est devenu une tâche impérative. Ainsi, au cours de la dernière décennie, de nombreux efforts de recherche ont été consacrés autour le monde pour développer une technique plus récente, plus puissante et très prometteuse appelée avancée Procédés d'oxydation (PAS) pour traiter les contaminants de l'eau potable et industriels [24].

Les POA sont définis comme étant « près de la température ambiante et du traitement de l'eau sous pression » processus qui impliquent la production de radicaux hydroxyles en quantité suffisante pour produire. Bien qu'il soit allégué qu'il y a d'autres espèces en cause, les espèces responsables de la destruction des contaminants dans la plupart des cas semble être la radical hydroxyle (HO^\bullet) [25] qui est instable et assez réactif. En raison de l'instabilité du HO^\bullet radical, il doit être généré en continu « in situ » par voie chimique ou photochimique réactions. Le radical hydroxyle (HO^\bullet) est un puissant oxydant chimique non sélectif qui agit très rapidement avec la plupart des composés organiques [26]. Après le fluor, le radical hydroxyle est le deuxième oxydant connu le plus fort (voir le tableau I-3) ayant un potentiel d'oxydation de 2,8 V par rapport au ENH Il est capable d'oxyder et de minéraliser presque tous les molécule, produisant du CO_2 et des ions inorganiques [27].

Tableau I -3 Potentiel d'oxydation de certains oxydants [28].

Espèces	Potentiel d'oxydation (V) par rapport a ENH
Fluor	3.03
Oxygène atomique	2.42
Ozone	2.07
Peroxyde d'hydrogène	1.78
Radical per-hydroxyle	1.70
Permanganate	1.68
Acide hypo-bromé	1.59
Dioxyde de chlore	1.57
Acide hypochloreux	1.49
Acide hypo-iodé	1.45
Chlore	1.36
Brome	1.09
Iode	0.54

L'un des mécanismes d'oxydation des molécules organiques par le radical hydroxyle est l'extraction de l'hydrogène à partir de molécules organiques (Eq. 1) radicaux qui, par addition d'oxygène moléculaire, produisent des radicaux per-oxaliques (Eq. 2) intermédiaires initient des réactions thermiques (en chaîne) de dégradation oxydative, conduisant finalement à dioxyde de carbone, l'eau et les sels inorganiques [29]. Outre là Les radicaux hydroxyles (Eq. 3) constituent un autre mécanisme de dégradation oxydative. Réaction (3) peut difficilement être distinguée de l'éq. 1 par un transfert ultérieur de protons.



Le schéma de réaction démontre clairement que le taux et l'efficacité de la dégradation oxydative processus, qui sont principalement basés sur la production et la réactivité des radicaux intermédiaires [30], dépendent de l'énergie nécessaire pour homolyser une liaison chimique donnée, et dans une large mesure sur la concentration d'oxygène moléculaire dissous.

Les POA peuvent être classés en deux groupes principaux : les POA non chimiques et POA photochimiques. Les POA non chimiques comprennent la cavitation, le fenton et la fentonlike processus, ozonation à pH élevé, ozone/peroxyde d'hydrogène, oxydation de l'air humide, etc [31]. Les processus d'oxydation photochimiques comprennent (i) les processus homogènes tels que les UV sous vide photolyse, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/O₃/H₂O₂ [32], photo-Fenton, etc., et hétérogène procédés de photo-catalyse [33].

I-6 Photo-catalyse

Le terme photo-catalyse consiste en une combinaison de photochimie et catalyse qui implique que la lumière et le catalyseur sont nécessaires pour réaction. La principale différence de réaction photo-catalytique avec la réaction catalytique classique est que le catalyseur est activé par la lumière autrement que par la chaleur [34]. En général, le procédé photo-catalytique peut être classé comme homogène et photo-catalyse hétérogène basée sur la différence de phases du catalyseur et espèces de réaction [35]. Dans la photo-catalyse homogène, une lampe UV puissante est utilisée pour éclairer l'eau contaminée en présence de Fe³⁺, O₃ ou H₂O₂ qui agissent comme un catalyseur et la réaction ont lieu dans la solution en vrac. D'autre part, photo-catalyse hétérogène peut être définie comme processus catalytique au cours de laquelle un ou plus d'étapes de réaction se produisent au moyen de la génération de paires électron-trou par lumière sur la surface des matériaux semi-conducteurs solides [36].

La distribution et utilisation de l'énergie lumineuse en raison de la présence de catalyseur solide dans un liquide ou mélanges gazeux rend ce processus plus complexe par rapport à homogène processus. Cette thèse est destinée à étudier la photo-catalyse hétérogène dans dégradation des polluants organiques en solution aqueuse [37].

I-6-1 Photo-catalyse hétérogène

Les fondements de la photo-physique et de la photochimie sous-jacente à la photo-catalyse hétérogène utilisant le catalyseur TiO₂ à semi-conducteur ont été abondamment rapportés dans la littérature [38]. Le TiO₂ semi-conducteur a été largement utilisé pour induire une série de réactions réductrices et oxydatives sur sa surface. Ceci est uniquement apporté par la caractéristique distincte d'électron solitaire dans son orbite extérieure. Lorsque l'énergie photonique ($h\nu$) supérieure ou égale à l'énergie de l'intervalle de bande de TiO₂ est allumée sur sa surface, habituellement 3,2 eV (anatase) ou 3,0 eV (rutile), l'électron seul sera photo-excité à la bande de conduction vide en femto-secondes [39].

La **figure I-3** illustre le mécanisme de formation de paires de trous d'électrons lorsque la particule TiO_2 est irradiée avec une valeur $h\nu$ adéquate. La longueur d'onde de la lumière pour une telle énergie photonique correspond généralement à $\lambda < 400\text{nm}$. L'excitation photonique laisse derrière elle une bande de valence vide, et crée ainsi le pair électron – trou ($e^- - h^+$) [40]. La série de réactions oxydatives-réductives en chaîne (Eq. 4-14) qui se produisent à la surface activée par les photons est postulée comme suit :

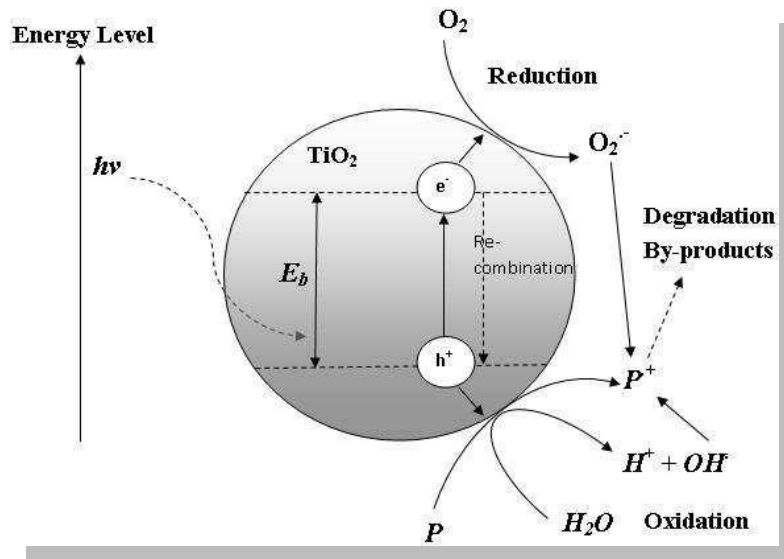
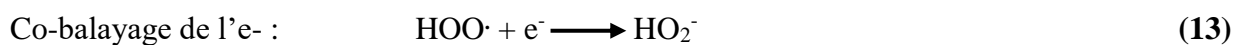
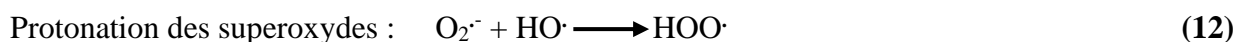
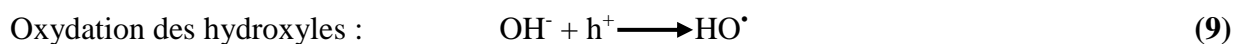
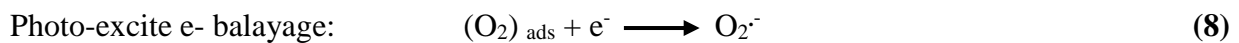
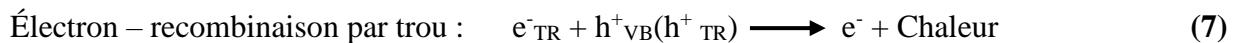
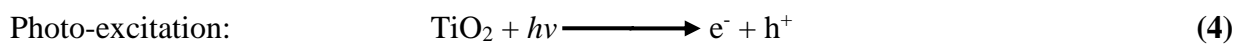


Figure I-3 : Mécanisme de formation photo-induite de la paire électron-trou dans une particule de semi-conducteur TiO_2 en présence d'un polluant de l'eau (P).



Les h^+_{TR} sont des oxydants puissants (+1,0 à +3,5 V contre l'ENH), tandis que les e^- sont de bons réducteurs (+0,5 à -1,5 V contre l'ENH), selon le type de catalyseurs et les conditions d'oxydation, de nombreuses études mécanistes [41] élémentaires sur différents composés organiques de substitution (p. ex., phénol, chloro-phénol, acide oxalique) ont été étudiées en profondeur en ce qui concerne la photo-dégradation sur la surface du TiO_2 . Les composés aromatiques peuvent être hydroxylés par le radical réactif HO^\bullet , qui mène à l'oxydation/addition successive et finalement à l'ouverture de l'anneau [42].

Les intermédiaires qui en résultent, principalement les aldéhydes et les acides carboxyliques, seront davantage carboxylés pour produire du dioxyde de carbone et de l'eau. Puisque la réaction de photo-catalyse se produit sur la surface activée par photon du TiO_2 , la compréhension des étapes de réaction qui implique la photo-dégradation des matières organiques est essentielle dans la formulation de l'expression cinétique. Pour la photo-catalyse hétérogène [43], les composés organiques en phase liquide sont dégradés en leurs intermédiaires correspondants et minéralisés en dioxyde de carbone et en eau, si le temps d'irradiation est prolongé (Eq. 15) :

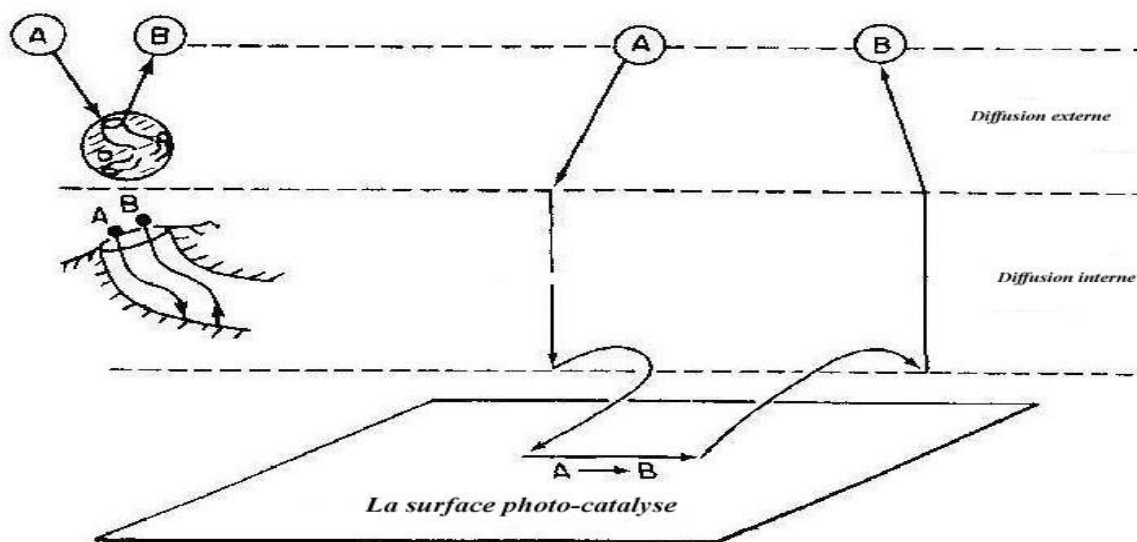


Figure I- 4 : Étapes de la réaction photo-catalytique hétérogène.

La réaction de photocatalyse globale telle que représentée par (Eq. 15) peut être décomposé en cinq étapes indépendantes, qui sont illustrées à la figure I-4.

- Transfert en masse du ou des contaminants organiques (p. ex., A) dans la phase liquide à la surface du TiO₂.
- L'adsorption des contaminants organiques sur la surface TiO₂ activée par les photons (c.-à-d. l'activation de la surface par l'énergie des photons se produit simultanément à cette étape).
- Réaction de photo-catalyse pour la phase adsorbée sur la surface du TiO₂ (p. ex., A B).
- Désorption des intermédiaires (p. ex., B) de la surface du TiO₂.
- Transfert massique du ou des intermédiaires (p. ex., B) de la région d'interface au liquide en vrac.

En ce qui concerne la détermination du taux, le taux global de réaction est égal à l'étape la plus lente. Lorsque les étapes de transfert de masse (1 et 5) sont très rapides par rapport aux étapes de réaction (2, 3 et 4), les concentrations organiques à proximité immédiate des sites actifs sont indiscernables de celles de la phase liquide en vrac. Dans ce scénario, les étapes de transfert de masse ne limitent pas la vitesse et n'influent pas sur la vitesse globale de la réaction photo-catalytique.

Vinodgopal et Kamat (1992) [44] ont signalé la dépendance du taux de photo-dégradation du substitut organique à la couverture de surface des photo-catalyseurs utilisés. Cela souligne l'importance de l'adsorption moléculaire ou du contact de surface avec le catalyseur pendant la dégradation photo-catalytique. Si les étapes de transfert de masse limitent le débit, un changement des conditions d'aération ou d'écoulement liquide au-delà du photo-catalyseur TiO₂ devrait modifier le taux de réaction photo-catalytique global.

De même, l'interaction superficielle des microorganismes avec le catalyseur utilisé lors de la photo-désinfection est essentielle pour améliorer le taux d'inactivation. Lorsque le ROS généré est en contact étroit avec les micro-organismes, la paroi cellulaire sera le premier site attaqué par le ROS. La couche de lipo-polysaccharide de la paroi externe de la cellule est le site initial attaqué par le ROS photo-induit [45]. Ceci est suivi par l'attaque de site sur la couche de peptidoglycane, la peroxydation d'une membrane lipidique et l'oxydation éventuelle des protéines dans la membrane [46]. Tout cela entraînera une fuite rapide d'ions de potassium des cellules bactériennes, ce qui réduira directement la viabilité des cellules.

La diminution de la viabilité cellulaire est habituellement liée à la peroxydation des composants phospholipidiques polyinsaturés de la membrane cellulaire (c.-à-d. la perte des fonctions cellulaires essentielles) et finit par entraîner la mort cellulaire. La formation du stress oxydatif et ses effets sur la membrane cellulaire peuvent être observés en utilisant la microscopie de force atomique avancée ou la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflexion totale atténuée [47]. On sait que le taux d'adsorption et l'éventuelle photo-inactivation sont positivement corrélés à l'effet bactéricide du catalyseur TiO_2 . Dans ce cas, le transfert de la cellule bactérienne à proximité immédiate du site de ROS généré en surface reste l'étape limite de vitesse dans la réaction de photo-désinfection [48].

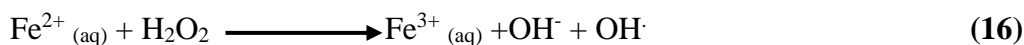
I-6-2 Photo-catalyse homogène

La réaction de Fenton est un processus qui n'implique aucune irradiation de lumière par-rapport à la réaction hétérogène de photocatalyse de TiO_2 , alors que la photo-Fenton réagit jusqu'à 600 nm en longueur d'onde lumineuse. Il a été reconnu pour la première fois dans les années 1960 et demeure l'un des AOP les plus appliqués pour sa capacité à dégrader des charges élevées de composés organiques, même dans des conditions très salines [49].

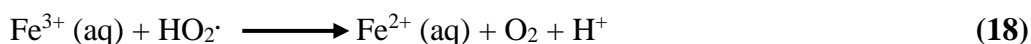
De nombreuses études sur la photo-exposition Dégradation du fenton des polluants de l'eau tels que le chloro-phénol, les pesticides et les composés phénoliques ou aromatiques avec une charge organique pouvant atteindre 25 g l^{-1} ont été réalisées. Un certain nombre de publications ont fourni un examen complet de la compréhension de base et de la clarté des principes qui sous-tendent la réaction photo-Fenton. En l'absence de source lumineuse, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sera décomposé par les ions Fe^{2+} en phase aqueuse, ce qui entraînera la formation de radicaux hydroxyles [50]. La réaction photo-Fenton est accélérée lorsqu'une source lumineuse est présente, provoquant une décomposition rapide du H_2O_2 par des ions ferreux ou ferriques et entraînant la formation de radicaux. Tous ces fer-hydroxy ou fer soluble [51].

Les complexes peuvent absorber non seulement les rayons UV, mais aussi la lumière visible. Toutefois, les espèces oxydantes responsables de la réaction photo-Fenton sont toujours en discussion [52]. Ces réactions de Fenton et de photo-Fenton peuvent se produire simultanément avec la photocatalyse de TiO_2 pendant la période d'irradiation UV-Vis, après la photocatalyse de TiO_2 ou le processus photo-Fenton autonome. La réaction de Fenton est considérée comme fortement corrélée avec le post [53].

La réaction de photocatalyse de TiO_2 et ainsi, est décrite en détail ici. Le mécanisme de la réaction de Fenton est montré dans Eq. 16 :



Le Fe^{2+} peut être ramené au Fe^{3+} via différents mécanismes :



Lorsqu'une source de lumière est présente, le taux de photo-Fenton a été positivement amélioré par rapport à l'état sombre. Cela est principalement dû à la régénération de $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ à partir de l'effet photochimique de la lumière et la génération simultanée de l' $\text{HO}\cdot$ radicaux dans le système.

Un tel cycle de réversion de $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ est continu dans la génération d' $\text{OH}\cdot$, à condition que la présence de H_2O_2 dans le système soit substantielle. La régénération du $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ à partir du $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ est l'étape limitant la vitesse dans le cycle catalytique du fer, si une petite quantité de fer est présente.

Cette réaction photo-assistée est appelée « réaction de photo-fenton », où une telle réaction peut être activée par des longueurs d'onde d'irradiation allant jusqu'à 600 nm [54]. Il est connu que cette réaction fonctionne mieux sous des longueurs d'onde plus longues car elles sont capables de surmonter les effets de filtre interne en photo-lysant les complexes de fer ferrique [55].

L'effet de filtre interne fait référence à l'adsorption compétitive des photons par d'autres espèces absorbant la lumière dans l'eau. Même si le photo-Fenton a une photo-activité plus élevée que la photocatalyse hétérogène, son fonctionnement dépend largement de plusieurs paramètres de qualité de l'eau.

Dans la réaction de Fenton [56], la formation des complexes de fer hautement photo-actifs dépend fortement du pH de l'eau et de la teneur en ions.

On a signalé que le pH 2,8 était le pH optimal fréquent pour la réaction photo-Fenton. C'est parce qu'à un pH si bas, la précipitation n'a pas lieu et favorise davantage la présence d'espèces de fer dominantes de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ dans l'eau.

I-7 INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRE SUR L'EFFICACITE DES REACTIONS PHOTOCATALYTIQUE

L'efficacité du processus d'oxydation photo-catalytique dépend de certains paramètres. Afin d'optimiser la performance du PCO, il est nécessaire d'étudier comment ces paramètres affectent le processus de dégradation photo-catalytique. Ces paramètres et leurs effets sur le BCP ont été grandement étudiés dans la littérature [57]. Ces paramètres peuvent être classés en deux catégories : les paramètres de processus liés à la conception du réacteur (p. ex., vitesse de l'air, intensité lumineuse) et les paramètres environnementaux liés aux caractéristiques de l'air à traiter. Les effets des principaux paramètres importants pour ce travail sont décrits dans les sous-sections suivantes.

I-7-1 Concentrations des polluants

En ce qui concerne les différentes catégories de COV [58] et les grandes gammes de concentrations, il est généralement admis qu'une augmentation de la concentration initiale entraîne une diminution de l'efficacité d'élimination et des taux de minéralisation. L'incidence d'une concentration plus élevée de COV sur les réactions du BCP peut être analysée à partir de différents aspects [59]. À mesure que la concentration augmente, la limitation des sites actifs entraîne une adsorption concurrentielle, de sorte que le rapport entre les espèces actives et les molécules polluantes diminue et, par conséquent, plus de COV peuvent quitter le milieu sans subir de dégradation [60]. De plus, une grande quantité d'intermédiaires éventuellement générés lors des réactions du BCP peut occuper les sites actifs, ce qui entrave la progression de la dégradation.

Mo et al ont constaté que l'efficacité d'élimination du toluène a diminué de 30 % lorsque la concentration de toluène est passée de 1 à 4 ppm. Ils ont attribué cela à l'effet d'adsorption concurrentiel entre les molécules de toluène. De même, Vildoza et al ont montré que l'augmentation de la concentration d'entrée de 2-propanol de 100 à 700 ppb a considérablement réduit le taux de minéralisation d'environ 90 % à 63 %. D'autre part, Sleiman et al n'ont pas noté d'influence significative de la concentration à l'entrée (20 - 400 ppb) sur les taux de conversion et de minéralisation du toluène [61]. Ils ont expliqué qu'à cette plage de concentrations de toluène, le BCP n'est pas limité par le nombre de sites actifs sur le TiO₂ et qu'il n'y a aucun effet d'adsorption concurrentiel entre les sous-produits et le toluène.

I-7-2 Influence du flux lumineux

L'intensité lumineuse est l'un des principaux paramètres qui influent sur la dégradation photo-catalytique et joue donc un rôle crucial sur le taux de dégradation. Pour une longueur d'onde donnée, une augmentation de l'intensité lumineuse entraîne une génération plus élevée des paires électron-trou ($e/h+$). Ainsi, le taux de dégradation augmente habituellement avec une intensité lumineuse plus élevée [62]. La relation entre l'intensité lumineuse et la dégradation photo-catalytique est décrite dans la littérature par une loi de puissance :

$$r = kI^n \quad (19)$$

Où r est la vitesse de réaction, k , constante cinétique, I est l'intensité de la lumière et n est l'ordre de la réaction et prend des valeurs entre 0 et 1.

À faible intensité lumineuse, la production de paires électron-trou est faible et donc ils sont rapidement consommés par les réactions chimiques entraînant une augmentation linéaire de la vitesse de réaction ($n = 1$). À intensité lumineuse moyenne-élevée, le taux de formation des paires électron-trou est plus élevé que leur consommation conduisant à la recombinaison des charges entraînant une augmentation de demi-ordre du taux de réaction ($n = 0,5$). À très haute intensité lumineuse [63], la recombinaison électron-trou est si rapide que le taux de réaction ne dépend plus de l'intensité lumineuse et atteint un plateau ($n = 0$). La figure I-5 présente les taux de réaction des régimes d'ordre.

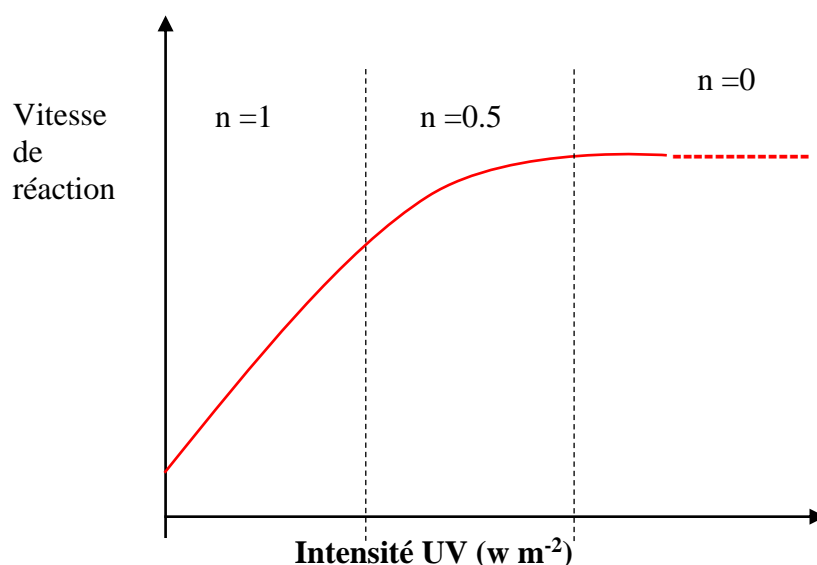


Figure I-5 : Taux de réaction photo-catalytique et régimes d'ordre liés à l'intensité lumineuse

I-7-3 Influence de la température

Il est généralement admis que la température joue un rôle mineur, car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du TiO₂ est faible. Cependant, de forts changements de température entraîneront des modifications des propriétés absorbantes du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation.

I-7-4 Influence de la longueur d'onde

Les effets photochimiques des sources de lumière avec des gammes d'émission de longueurs d'onde différentes auront une conséquence profonde sur le taux de réaction photo catalytique, selon les types de photo catalyseurs utilisés – phase cristalline, la composition anatase-rutile et tout état de modification de la photo catalyseur. En utilisant le Degussa P-25 TiO₂ commercial, qui a un rapport cristallin d'anatase 70/80 : 20/30, une longueur d'onde légère à $\lambda < 380$ nm est suffisante pour l'activation photonique. La phase cristalline du TiO₂ rutile a une énergie de bande passante plus faible d'EB $\sim 3,02$ eV, comparativement à l'anatase TiO₂ de 3,2 eV [64]. Cela signifie que le TiO₂ rutile sera activé avec une longueur d'onde lumineuse allant jusqu'à 400 nm, en fonction du seuil d'intervalle de bande du type de TiO₂ rutile utilisé. Pour l'irradiation UV, son spectre électromagnétique correspondant peut être classé comme UV-A, UV-B et UV-C, selon sa longueur d'onde émettrice.

L'intervalle UV-A s'étend de 315 à 400 nm (3,10 à 3,94 eV), tandis que l'intervalle UV-B est de 280 à 315 nm (3,94 à 4,43 eV) et l'intervalle UV-C germicide est de 100 à 280 nm (4,43 à 12,4 eV). Dans la plupart des études précédentes, la lumière UV-A fournit des photons de lumière suffisants pour l'activation photonique du catalyseur. Comme pour l'irradiation solaire extérieure [65], les UV-C sont généralement absorbés par l'atmosphère et n'atteignent pas la surface de la terre. Seul le système de photo réacteur à lampes peut utiliser l'irradiation UV-C synthétiquement pour l'activation photonique du catalyseur et la réduction des micro-organismes viables.

I-8 DOMAINES D'APPLICATION DE LA PHOTO-CATALYSE

L'application de matériaux photo-catalytiques a augmenté rapidement au fil du temps, de la production d'énergie propre par l'utilisation de l'eau et de la lumière comme matières premières, à la protection de l'environnement, aux matériaux autonettoyants et auto-stérilisants, aux miroirs et fenêtres antibuée.

Le tableau I.4 présente une sélection des nombreuses applications actuelles de la photocatalyse connues aujourd'hui.

Tableau I.4. Applications de matériaux photo-catalytiques

groupe	Application
production d'énergie	Production de H ₂ à partir de l'eau
traitement écologique	Dégradation oxydative des contaminants dans eau, air et sol
surfaces fonctionnelles	Surfaces autonettoyantes
	Surfaces antifongiques et anti algues
	Antibuée des surfaces vitrées
médical	traitement du cancer
	Antibactérien
	contrôle des odeurs

I-9 DOSAGE DU PHENOL

D'autre part, Il existe plusieurs méthodes pour le dosage du phénol HPLC, UV-Vis. Pour les eaux de plus fortes concentrations, les échantillons doivent être dilués.

I-9-1 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-6).

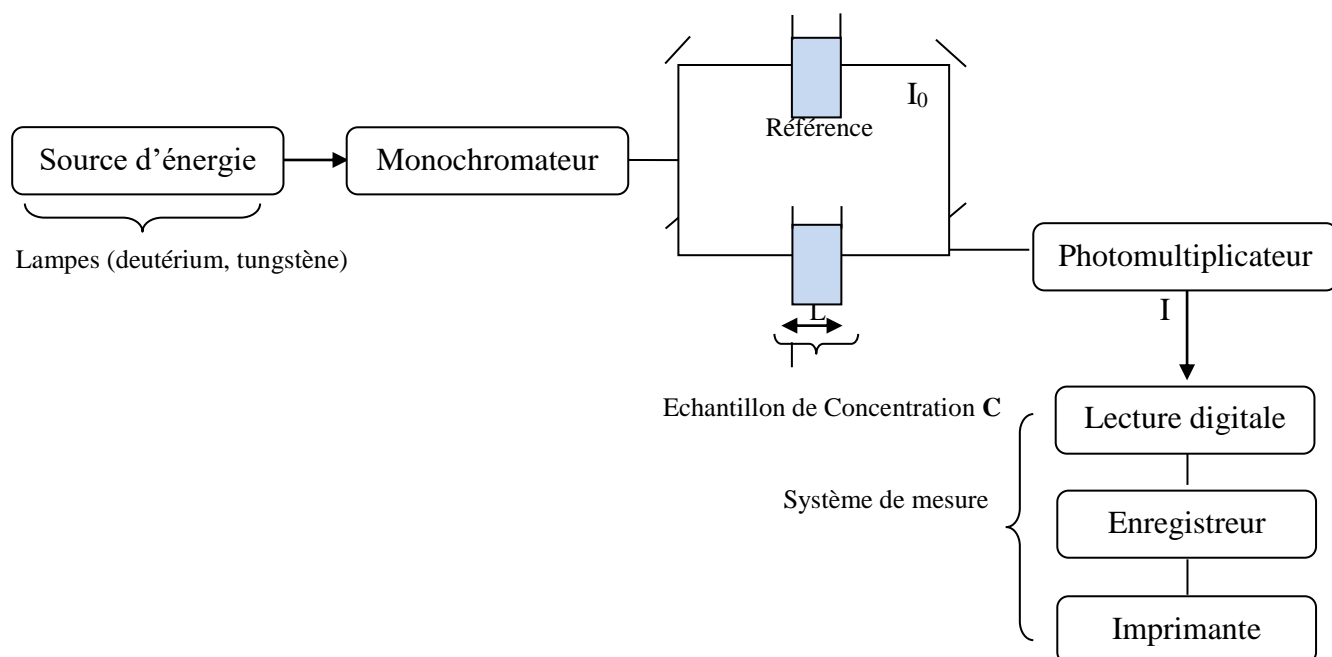


Figure I-6 : Schéma générale de spectrophotomètre UV-visible doubles faisceaux.

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** [66,67] 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.6).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (20)$$

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.

Références bibliographiques

1. RIBÉREAU-GAYON, Pascal, DUBOURDIEU, Denis, DONÈCHE, Bernard, *et al.* (ed.). *Handbook of enology, Volume 1: The microbiology of wine and vinifications.* John Wiley & Sons, 2006.
2. DOWNS, John W. et WILLS, Brandon K. Phenol toxicity. 2019.
3. MUANDA, François Nsemi. Identification de polyphénols, évaluation de leur activité antioxydante et étude de leurs propriétés biologiques. *Université Paul Verlaine-Metz*, 2010, p. 238.
4. SOUZY, R., AMEDURI, B., et BOUTEVIN, B. Synthesis and (co) polymerization of monofluoro, difluoro, trifluorostyrene and ((trifluorovinyl) oxy) benzene. *Progress in polymer science*, 2004, vol. 29, no 2, p. 75-106.
5. ZAVISKA, François, DROGUI, Patrick, MERCIER, Guy, *et al.* Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2009, vol. 22, no 4, p. 535-564.
6. BASHA, Khazi Mahammedilyas, RAJENDRAN, Aravindan, et THANGAVELU, Viruthagiri. Recent advances in the biodegradation of phenol: a review. *Asian J Exp Biol Sci*, 2010, vol. 1, no 2, p. 219-234.
7. FRANCK, Heinz-Gerhard et STADELHOFER, Jürgen W. Industrial aromatic chemistry: raw materials· processes· products. Springer Science & Business Media, 2012.
8. GETTENS, Rutherford J. et STOUT, George Leslie. Painting materials: a short encyclopedia. Courier Corporation, 2012.
9. Kirk-Othmer, "Concise Encyclopedia of Chemical Technology," 4th ed., Wiley, New York, 1514 (1999).
10. Bravo, L. (1998). Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism and nutritional significance. *Nutrition Reviews* 56, 317 – 333.
11. REGNAULT-ROGER, Catherine, RIBODEAU, Michel, HAMRAOUI, Abdelhaziz, *et al.* Polyphenolic compounds of Mediterranean Lamiaceae and investigation of orientational effects on *Acanthoscelides obtectus* (Say). *Journal of Stored Products Research*, 2004, vol. 40, no 4, p. 395-408.

12. LAURA, A., MORENO-ESCAMILLA, Jesús Omar, RODRIGO-GARCÍA, Joaquín, et al. Phenolic compounds. In : Postharvest physiology and biochemistry of fruits and vegetables. Woodhead Publishing, 2019. p. 253-271.
13. MACHEIX, Jean-Jacques, FLEURIET, Annie, et JAY-ALLEMAND, Christian. Les composés phénoliques des végétaux: un exemple de métabolites secondaires d'importance économique. PPUR presses polytechniques, 2005.
14. Soto, M. L., Falqué, E., & Domínguez, H. (2015). Relevance of Natural Phenolics from Grape and Derivative Products in the Formulation of Cosmetics- Review. *Cosmetics*, 2, 259-276.
15. AGARRY, S. E. et SOLOMON, B. O. Kinetics of batch microbial degradation of phenols by indigenous *Pseudomonas* fluorescence. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2008, vol. 5, no 2, p. 223-232.
16. Kumaran, P., Paruchuri, Y. L., 1996. Kinetics of phenol biotransformation. *Water Resource* 31(1), 11-22.
17. BABICH, H. et DAVIS, D. L. Phenol: A review of environmental and health risks. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1981, vol. 1, no 1, p. 90-109.
18. Kirk RE & Othmer DF (1980) *Encyclopedia of chemical toxicology*, 3rd ed. New York, John Wiley and Sons, vol 17, pp 373-379.
19. Wood KA (1978) The use of phenol as a neurolytic agent: a review. *Pain*, 5: 205-225.
20. SZMANT, Harry H. *Organic building blocks of the chemical industry*. John Wiley & Sons, 1989.
21. GRAY, Nicholas F. *Biology of wastewater treatment*. World Scientific, 2004.
22. OLLER, Isabel, MALATO, S., et SÁNCHEZ-PÉREZ, JAb. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, 2011, vol. 409, no 20, p. 4141-4166.
23. AMINOT, Alain et KÉROUEL, Roger. *Hydrologie des écosystèmes marins: paramètres et analyses*. Editions Quae, 2004.
24. HANANE, TEBIB, DHEHBIYA, CHEREF, et al. Etude théorique de l'élimination des produits pharmaceutiques par le procédé d'électrocoagulation. 2020.
25. MARFAK, Abdelghafour. Radiolyse gamma des flavonoïdes, Etude de leur réactivité avec les radicaux issus des alcools: formation de depsides. Mémoire, Université de Limoges, Limoges, 2003.

26. HAMMAMI, Samiha. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. 2008. Thèse de doctorat. Université de Marne la Vallée.
27. CHERGUI-BOUAFIA, S. et ALLOUNE, R. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications. Rev. Energ. Renouvelables ICRES-07 Tlemcen, 2007, p. 163-170.
28. ZAVISKA, François, DROGUI, Patrick, MERCIER, Guy, et al. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2009, vol. 22, no 4, p. 535-564.
29. GALINDO, Catherine, JACQUES, Patrice, et KALT, André. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂: comparative mechanistic and kinetic investigations. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, vol. 130, no 1, p. 35-47.
30. LEGRINI, Oliveros, OLIVEROS, E., et BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. Chemical reviews, 1993, vol. 93, no 2, p. 671-698.
31. ZAVISKA, François, DROGUI, Patrick, MERCIER, Guy, et al. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2009, vol. 22, no 4, p. 535-564.
32. BOUTITI, Ameer et ZOUAGHI, Razika. Photodégradation du chlorure de 1-hexyl-3-methylimidazolium en milieu aqueux homogène et hétérogène. 2018. Thèse de doctorat. جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
33. LOUBNA, BETTICHE. Elimination de colorants azoïques par le procédé Photo-Fenton. 2018. Thèse de doctorat. Faculté des Sciences et Technologies.
34. RAUF, M. A., MEETANI, M. A., et HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. Desalination, 2011, vol. 276, no 1-3, p. 13-27.
35. SERPONE, N., SALINARO, A., EMELINE, A., et al. Turnovers and photocatalysis: a mathematical description. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, vol. 130, no 2-3, p. 83-94.
36. FOX, Marye Anne et DULAY, Maria T. Heterogeneous photocatalysis. Chemical reviews, 1993, vol. 93, no 1, p. 341-357.

37. DĄBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 2001, vol. 93, no 1-3, p. 135-224.
38. SADEGHI, M., LIU, W., ZHANG, T. G., et al. Role of photoinduced charge carrier separation distance in heterogeneous photocatalysis: oxidative degradation of CH₃OH vapor in contact with Pt/TiO₂ and cofumed TiO₂- Fe₂O₃. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100, no 50, p. 19466-19474.
39. MAWYIN, Jose Amador. Characterization of anthocyanin based dye-sensitized organic solar cells (DSSC) and modifications based on bio-inspired ion mobility improvements. State University of New York at Stony Brook, 2009.
40. GEORGE, Saji, POKHREL, Suman, JI, Zhaoxia, et al. Role of Fe doping in tuning the band gap of TiO₂ for the photo-oxidation-induced cytotoxicity paradigm. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, no 29, p. 11270-11278.
41. KHAKI, Mohammad Reza Delsouz, SHAFEEYAN, Mohammad Saleh, RAMAN, Abdul Aziz Abdul, et al. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation-A review. *Journal of environmental management*, 2017, vol. 198, p. 78-94.
42. DEBORDE, Marie et VON GUNTEN, U. R. S. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—kinetics and mechanisms: a critical review. *Water research*, 2008, vol. 42, no 1-2, p. 13-51.
43. MUÑOZ-BATISTA, Mario J., BALLARI, María M., KUBACKA, Anna, et al. Braiding kinetics and spectroscopy in photo-catalysis: the spectro-kinetic approach. *Chemical Society Reviews*, 2019, vol. 48, no 2, p. 637-682.
44. VINODGOPAL, K. et KAMAT, Prashant V. Photochemistry on surfaces: photodegradation of 1, 3-diphenylisobenzofuran over metal oxide particles. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, vol. 96, no 12, p. 5053-5059.
45. GIANNAKIS, Stefanos, LÓPEZ, María Inmaculada Polo, SPUHLER, Dorothee, et al. Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—Part 1: A review of the mechanisms and the fundamental aspects of the process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vol. 199, p. 199-223.
46. DALRYMPLE, Omatoyo K., STEFANAKOS, Elias, TROTZ, Maya A., et al. A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol. 98, no 1-2, p. 27-38.

47. FAN, Mizi, DAI, Dasong, et HUANG, Biao. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. *Fourier transform-materials analysis*, 2012, vol. 3, p. 45-68.
48. CHONG, Meng Nan, JIN, Bo, CHOW, Christopher WK, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 2010, vol. 44, no 10, p. 2997-3027.
49. STAHL, Shannon S. Palladium oxidase catalysis: selective oxidation of organic chemicals by direct dioxygen-coupled turnover. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, vol. 43, no 26, p. 3400-3420.
50. SUN, Yunfu et PIGNATELLO, Joseph J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2, 4-D by iron (3+)/hydrogen peroxide/UV. *Environmental science & technology*, 1993, vol. 27, no 2, p. 304-310.
51. MALATO, Sixto, FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, Pilar, MALDONADO, Manuel I., et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today*, 2009, vol. 147, no 1, p. 1-59.
52. HERNEY-RAMIREZ, J., VICENTE, Miguel A., et MADEIRA, Luis M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol. 98, no 1-2, p. 10-26.
53. LIN, Sheng H., LEU, Horng G., et al. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*, 1999, vol. 33, no 7, p. 1735-1741.
54. HERNEY-RAMIREZ, J., VICENTE, Miguel A., et MADEIRA, Luis M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol. 98, no 1-2, p. 10-26.
55. HARRISON, R. M. Secondary pollutants. In : *Handbook of air pollution analysis*. Springer, Dordrecht, 1986. p. 343-386.
56. JUNG, Yong Sik, LIM, Woo Taik, PARK, Joo-Yang, et al. Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. *Environmental Technology*, 2009, vol. 30, no 2, p. 183-190.
57. ZHAO, Juan et YANG, Xudong. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and environment*, 2003, vol. 38, no 5, p. 645-654.

58. MAMAGHANI, Alireza Haghghat, HAGHIGHAT, Fariborz, et LEE, Chang-Seo. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, vol. 203, p. 247-269.
59. GODSLAND, Ian F., CROOK, David, SIMPSON, Ruth, et al. The effects of different formulations of oral contraceptive agents on lipid and carbohydrate metabolism. *New England Journal of Medicine*, 1990, vol. 323, no 20, p. 1375-1381.
60. VAN HAMME, Jonathan D., SINGH, Ajay, et WARD, Owen P. Recent advances in petroleum microbiology. *Microbiology and molecular biology reviews*, 2003, vol. 67, no 4, p. 503-549.
61. SLEIMAN, Mohamad, CONCHON, Pierre, FERRONATO, Corinne, et al. Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 86, no 3-4, p. 159-165.
62. JIANG, Jing, LI, Hao, et ZHANG, Lizhi. New insight into daylight photocatalysis of AgBr@ Ag: synergistic effect between semiconductor photocatalysis and plasmonic photocatalysis. *Chemistry–A European Journal*, 2012, vol. 18, no 20, p. 6360-6369.
63. SIN, Jin-Chung, LAM, Sze-Mun, MOHAMED, Abdul Rahman, et al. Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by TiO₂ Photocatalysis: A Review. *International Journal of Photoenergy*, 2012, vol. 2012.
64. SERPONE, Nick. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion-and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts?. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, no 48, p. 24287-24293.
65. CALDWELL, Martyn M. Solar UV irradiation and the growth and development of higher plants. *Photophysiology*, 1971, vol. 6, p. 131-177.
66. GRIMSLEY, Gerald R. et PACE, C. Nick. Spectrophotometric determination of protein concentration. *Current protocols in protein science*, 2003, vol. 33, no 1, p. 3.1.1-3.1.9.
67. GRASSE, Elise K., TORCASIO, Morgan H., et SMITH, Adam W. Teaching UV–Vis spectroscopy with a 3D-printable smartphone spectrophotometer. *Journal of Chemical Education*, 2016, vol. 93, no 1, p. 146-151.

Chapitre II :
Théorie générale des
Semi-conducteurs

II-1 INTRODUCTION

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes que sont les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. On considère comme isolants les matériaux de conductivité ($10^{-8}\text{S/cm} < \sigma < 10^{-14}\text{S/cm}$), comme semi-conducteurs les matériaux tels que ($10^{-8}\text{S/cm} < \sigma < 10^3\text{S/cm}$) (diamant (silicium 10^{-5}S/cm à 10^3S/cm) et comme conducteurs les matériaux tels que $10^3\text{S/cm} < \sigma$ (argent 10^6S/cm) [1].

Les propriétés électriques d'un matériau sont fonction des populations électroniques des différentes bandes permises. La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande. Sous l'action du champ électrique appliqué au matériau l'électron acquiert une énergie cinétique dans le sens opposé au champ électrique. Considérons à présent une bande d'énergie vide, il est évident de par le fait qu'elle ne contient pas d'électrons [2], elle ne participe pas à la formation d'un courant électrique. Il en est de même pour une bande pleine.

En effet, un électron ne peut se déplacer que s'il existe une place libre (un trou) dans sa bande d'énergie. Ainsi, un matériau dont les bandes d'énergie sont vides ou pleines est un isolant. Une telle configuration est obtenue pour des énergies de gap supérieures à $\sim 9\text{eV}$, car pour de telles énergies [3], l'agitation thermique à 300K , ne peut pas faire passer les électrons de la bande de valence à celle de conduction par cassure de liaisons électronique. Les bandes d'énergie sont ainsi toutes vides ou toutes pleines.

Les semi-conducteurs sont largement utilisés dans notre vie quotidienne. Ils sont essentiels dans l'électricité moderne périphérique telle que les ordinateurs personnels, les appareils photo numériques et les téléphones portables [4]. La raison principale qui rend les matériaux semi-conducteurs si importants dans l'industrie moderne technologie est leurs propriétés électriques et optiques uniques.

Un semi-conducteur a conductivité électrique entre celle d'un conducteur et d'un isolant, qui peut être facilement contrôlé sur une large plage [5]. Ce sont des avantages essentiels pour une telle large gamme d'applications. La structure de bande d'énergie du semi-conducteur est l'origine de ces propriétés physiques magiques. La structure des bandes d'énergie des électrons dans un cristal semi-conducteur reflète le potentiel périodique du cristal.

Dans les sections de ce chapitre, nous présenterons une brève description de la structure cristalline, la structure de la bande d'énergie, l'approximation de la masse effective et la densité de états des électrons, décrire le mouvement des électrons dans les semi-conducteurs et étudier leurs propriétés optiques et électriques [6].

II-2 SEMI-CONDUCTEURS

Les semi-conducteurs sont des matériaux ayant une conductivité entre celle des conducteurs (généralement les métaux) et non-conducteurs ou les isolants (comme la plupart des céramiques). Les semi-conducteurs peuvent être des éléments purs, tels que le silicium ou le germanium, ou des composés tels que l'arséniure de gallium ou le séléniure de cadmium.

La conductivité du semi-conducteur est généralement sensible à la température, à l'éclairage, au champ magnétique et à la quantité infime d'atomes d'impuretés. Cette sensibilité à la conductivité fait du semi-conducteur l'un des matériaux les plus importants pour les applications électroniques.

Les matériaux semi-conducteurs ont une conductivité intermédiaire entre les matériaux isolants et les matériaux conducteurs : $10^{-6} \text{ S/m} < s < 10^5 \text{ S/m}$. Au zéro absolu de température, ils se comportent comme des isolants ; leur conductivité augmente avec la température contrairement aux matériaux conducteurs [7].

Tableau II -1 : Partie du tableau périodique relative aux semi-conducteurs

période	Colonne II	III	IV	V	VI
2		B	C	N	
3	Mg	Al	Si	P	S
4	Zn	Ga	Ge	As	Se
5	Cd	In	Sn	Sb	Te
6	Hg		Pb		

II-3 CONDUCTEURS

Un matériau conducteur permet facilement le passage d'un courant électrique à travers lui, c'est-à-dire un matériau qui a une conductivité électrique élevée ou une faible résistivité ρ . Les bons conducteurs sont des matériaux avec $\rho \leq 10^{-6} \Omega/\text{cm}$ [8].

Contrairement aux conducteurs, les isolants ont des résistivités élevées, d'environ 10^{14} à 10^{22} ohm-cm. Les semi-conducteurs occupent une position intermédiaire [9]. Les bandes de conduction et de valence se chevauchent ($E_g=0$), ce qui facilite la conduction électrique.

II-4 ISOLANTS

Le matériau qui ne permet pas à l'électricité de les traverser est appelé matériau isolant électrique. La charge du matériau isolant ne se déplace pas librement, ou en d'autres termes, elle fournit le chemin hautement résistif au courant électrique à travers lequel il est presque impossible que le courant électrique le traverse [10]. Il est utilisé dans la ligne de transmission aérienne entre la tour et le conducteur pour empêcher le flux de courant électrique du conducteur à la terre.

Dans les isolants, la bande de valence est pleine et la bande de conduction est vacante, avec un gap supérieur à 4 eV et une résistivité de 10^{12} Ωm , à titre d'exemple, celle du mica varie entre 10^{10} Ωm et 10^{15} Ωm [11].

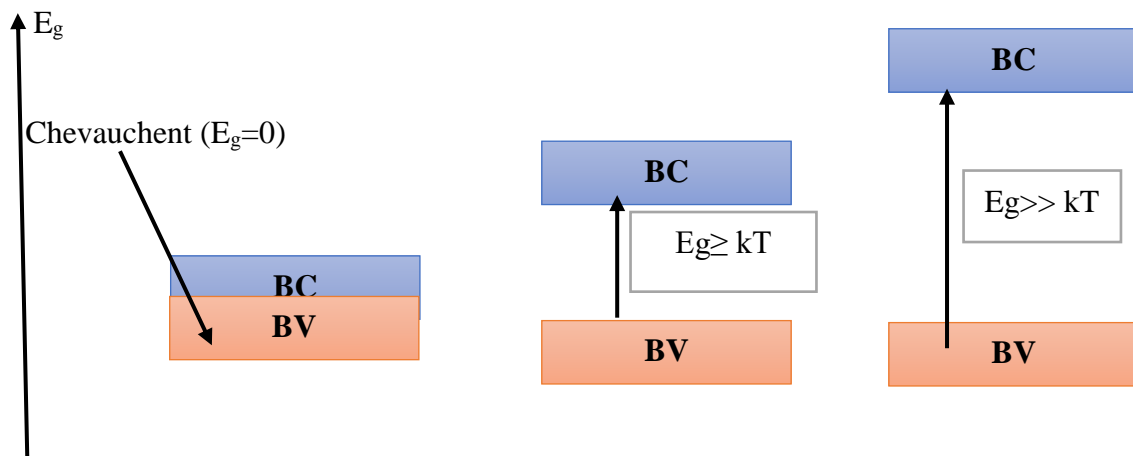


Figure II-1 : Diagramme énergétique dans les différents matériaux.

II-5 NIVEAU DE FERMI

La probabilité qu'un état d'énergie E soit occupé par un électron est donnée par la distribution de Fermi-Dirac.

Le niveau de Fermi décrit le potentiel électrochimique des électrons dans un solide.

Les électrons sont des fermions (ils ont un spin demi-entier) et leur distribution est décrite par la statistique de Fermi-Dirac [12], c'est-à-dire qu'ils obéissent au principe de Pauli. La probabilité d'occupation d'un état électronique situé à l'énergie E est donnée par la distribution de Fermi-Dirac $F(E)$:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F(T)}{K_B T}\right)} \quad (1)$$

Avec

- k_B la constante de Boltzmann,
- T la température
- E_F la valeur de Fermi poste de niveau.

La distribution de Fermi-Dirac est symétrique autour d' E_F et la probabilité d'occupation à E_F est de $1/2$ par définition. A température nulle, $F(E)$ est une fonction en escalier ; tous les états électroniques jusqu'au niveau de Fermi [13] sont occupés, la probabilité de trouver des électrons à des énergies plus élevées est nulle. La position du niveau de Fermi à température nulle, $E_F(T = 0)$, est appelée énergie de Fermi.

À des températures finies, les électrons peuvent être excités thermiquement dans des états électroniques au-dessus de l'énergie de Fermi. La distribution de Fermi-Dirac « s'adoucit » dans une région qui peut être approximée par $\pm 5 k_B T$ autour de E_F .

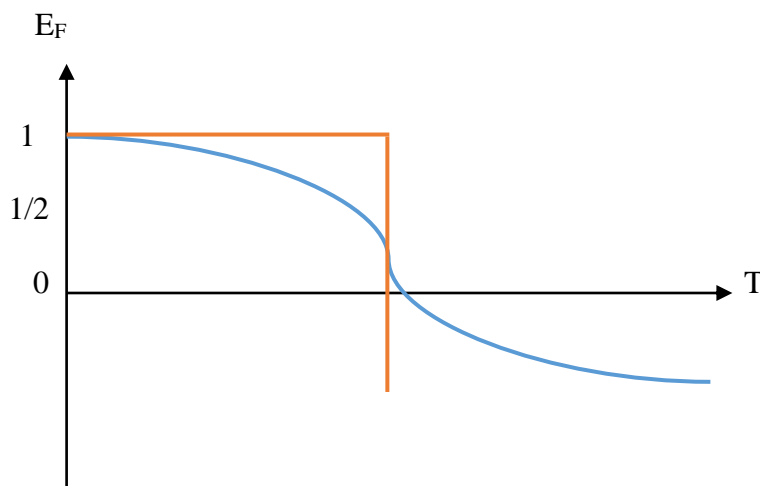


Figure II-2 : Fonction de Fermi à $T = 0$ K et à $T > 0$ K.

- A $T = 0$ K, tous les états d'énergie inférieure à E_F (BV) sont occupés et ceux d'énergie supérieure à E_F (BC) sont libres. Il en résulte que le semi-conducteur se comporte comme un isolant.

- A $T > 0$ K quelques électrons sont libérés des états de BV et occupent des états de BC. Un semi-conducteur non-dopé ou intrinsèque peut ainsi conduire le courant, et sa conductivité électrique est due à la fois aux électrons et aux trous.
- Dans le cas d'un semi-conducteur type p, le niveau E_F est proche du niveau BV. Dans le cas d'un semi-conducteur type n, il est proche du niveau BC (Figure-II.3).

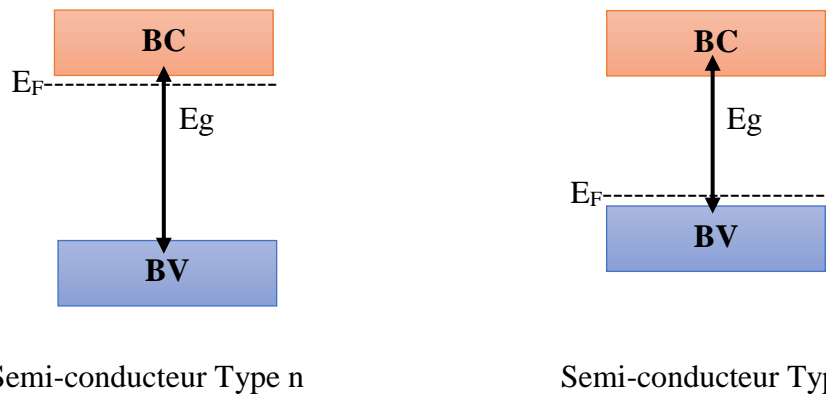


Figure II-3 : Diagramme énergétique dans les semi-conducteurs de type p et n.

II-6 MECANISME DE CONDUCTION

Ils existent deux types de conduction pour un semi-conducteur, la conduction par électron et la conduction par trous. Si dans un cristal certain entre atomes sont repues, les électrons sont libres de se déplacer [14]. L'emplacement de la liaison cassée et 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.

II-6-1 Semi-conducteurs intrinsèques

Il existe deux manières de définir un semi-conducteur intrinsèque. En termes simples, un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur constitué d'un matériau semi-conducteur très pur [15]. Dans une terminologie plus technique, on peut dire qu'un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur où le nombre de trous est égal au nombre d'électrons dans la bande de conduction. La bande interdite d'énergie dans le cas de tels semi-conducteurs est très minime et même l'énergie disponible à température ambiante est suffisante pour que les électrons de valence sautent dans la bande de conduction [16].

Une autre caractéristique d'un semi-conducteur intrinsèque est que le niveau de Fermi de ces matériaux se situe quelque part entre la bande de valence et la bande de conduction. Cela peut être prouvé mathématiquement, ce qui dépasse le cadre de la discussion dans cet article [17]. Si vous n'êtes pas familier avec le terme niveau de Fermi, il fait référence à ce niveau d'énergie où la probabilité de trouver un électron est de 0,5 ou de moitié (rappelez-vous que la probabilité est mesurée sur une échelle de 0 à 1). Si une différence de potentiel est appliquée à travers un semi-conducteur intrinsèque, les électrons se déplaceront vers la borne positive tandis que les trous dériveront vers la borne négative [18].

Le courant total à l'intérieur du semi-conducteur est la somme du courant dû aux électrons libres et aux trous [19]. Si la température du semi-conducteur augmente, le nombre de paires trou-électron augmente et le courant à travers le semi-conducteur augmente. Si la température baisse, l'inverse se produit.

II-6-2 Semi-conducteur extrinsèque

Ce sont des semi-conducteurs dans lesquels l'état pur du matériau semi-conducteur est délibérément dilué par l'ajout d'infimes quantités d'impuretés. Pour être plus précis, les impuretés sont appelées dopants ou agents dopants. Il faut garder à l'esprit que l'ajout de telles impuretés est vraiment très infime et qu'un dopant typique pourrait avoir une concentration de l'ordre de 1 partie sur cent millions de parties ou cela équivaut à 0,01 ppm [20]. Les matériaux choisis pour le dopage sont délibérément choisis de telle manière que soit ils aient 5 électrons dans leur bande de valence, soit ils n'ont que 3 électrons dans leur bande de valence.

En conséquence, ces dopants sont appelés respectivement dopants pentavalents ou trivalents. Le type de dopant donne également naissance à deux types de semi-conducteurs extrinsèques, à savoir les semi-conducteurs de type P et de type N. Un dopant pentavalent tel que l'antimoine est connu sous le nom d'impuretés donneuses car il donne un électron supplémentaire dans la structure cristalline qui n'est pas nécessaire à des fins de liaison covalente et est facilement disponible pour être déplacé vers la bande de conduction. Cet électron ne donne pas lieu à un trou correspondant dans la bande de valence car il est déjà en excès, donc lors du dopage avec un tel matériau [21], le matériau de base tel que le Germanium contient plus d'électrons que de trous, d'où la nomenclature des semi-conducteurs intrinsèques de type N.

D'autre part, lorsqu'un dopant trivalent tel que le bore est ajouté au germanium, des trous supplémentaires ou supplémentaires se forment en raison du processus exactement inverse de ce qui a été décrit dans la section supérieure.

Par conséquent, ce dopant, également appelé accepteur, crée un semi-conducteur de type P. Par conséquent, les électrons sont les porteurs majoritaires (de courant) dans le type N tandis que les trous sont des porteurs minoritaires. L'inverse est vrai pour les semi-conducteurs de type P [22]. Une autre différence est que, alors que le niveau de Fermi des semi-conducteurs intrinsèques se situe quelque part à mi-chemin entre la bande de valence et la bande de conduction, il se déplace vers le haut en cas de type N alors qu'il dérive vers le bas en cas de type P pour des raisons évidentes.

II-7 POTENTIEL DE LA BANDE PLATE

Le potentiel de bande plate est l'une des caractéristiques clés des performances des photo-électrodes. Cependant, sa détermination sur des matériaux nano structurés est associée à une grande incertitude. La complexité, l'applicabilité et les pièges associés aux quatre techniques expérimentales les plus courantes utilisées pour évaluer les potentiels de bande plate sont illustrés à l'aide d'hématite synthétique nano-structurée ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [23] dans des solutions fortement alcalines comme étude de cas.

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).

En utilisant des différentes techniques pour obtenir le potentiel de la bande plate :

a- application de l'équation de Mott-Schottky à la capacité du semi-conducteur, déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique [24] (EIS) en fonction du potentiel d'électrode et de la fréquence de perturbation potentielle :

$$\frac{1}{C_{cs}^2} = \frac{1}{C_{dc}^2} + \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N \left(V - V_{bp} - \frac{RT}{V} \right)} \quad (2)$$

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} : est 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 $1/C^2$ en fonction du potentiel conduit à une droite de pente négative pour un semi-conducteur de type-p et positive pour un semi-conducteur de type-n [25]. La pente et l'intersection avec l'axe des abscisses donnent respectivement le potentiel V_{fb} et la concentration des porteurs.

- b- Analyse Gartner-Butler du carré du photo-courant en fonction du potentiel d'électrode ;
- c- détermination du potentiel de transition entre les photo-courants cathodiques et anodiques lors d'un balayage potentiodynamique lent sous éclairage haché ;
- d- Potentiel d'électrode en circuit ouvert sous haute irradiance.

II-8 PHENOMENE DE CONTACT DANS LES SEMI-CONDUCTEURS

II-8-1 Modèle énergétiques conventionnel de l'interface semi-conducteur /électrolyte dans le noir

Les contacts électriques constituent un composant essentiel de presque tous les dispositifs à base de semi-conducteurs. Pour le cas des photos électrodes semi-conductrices, des contacts électriques ohmiques sont utilisés pour extraire les porteurs majoritaires de la surface arrière. Non seulement la compréhension des jonctions métal/semi-conducteur est nécessaire pour la formation fiable de tels contacts, mais elle fournit également une base utile pour en savoir plus sur les contacts semi-conducteur/électrolyte qui forment la surface avant de redressement d'une photo électrode semi-conductrice [26]. Dans la discussion ci-dessous, une situation idéale dans laquelle le semi-conducteur est exempt d'états de surface, ainsi que de dipôles d'interface, est supposée, comme le montre la figure II-4.

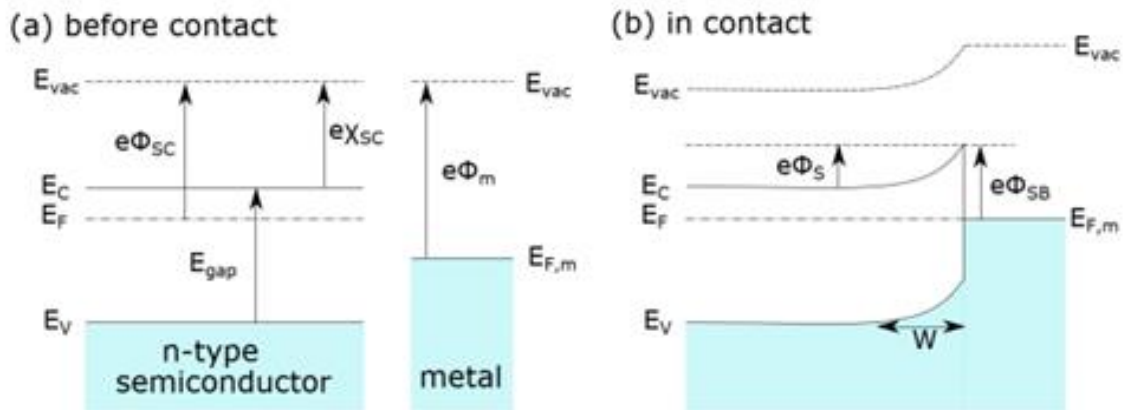


Figure II-4: Structure de bande schématisée d'une jonction métal-semi-conducteur dominée par les propriétés globales d'un semi-conducteur de type n. En (a), le métal et le semi-conducteur sont spatialement séparés et non en contact et en (b) en contact.

La fonction de travail du métal, $e\Phi_m$, est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du métal, $E_{F,m}$, et l'énergie du vide, E_{vac} , (voir Figure II.7 (a)). Lorsqu'un métal et un semi-conducteur sont mis en contact, leurs niveaux de Fermi s'équilibrent (voir Figure II.7 (b)). La discussion suivante portera sur un semi-conducteur de type n, le cas de type p suit de manière équivalente sauf indication contraire [27]. Lorsque $E_F > E_{F,m}$, les électrons s'écoulent du semi-conducteur vers le métal, ce qui entraîne une couche d'appauvrissement en électrons avec des atomes donneurs ionisés et un SCR de largeur W . Cela provoque une flexion vers le haut de la bande près de la surface du semi-conducteur, similaire à celle décrite ci-dessus pour le cas de défauts sur une surface semi-conductrice nue.

II-9 COMPORTEMENT DES SEMI-CONDUCTEURS SOUS LUMIERE

La bande interdite est la principale propriété du semi-conducteur qui détermine la probabilité d'absorption de la lumière. Lorsqu'un photon est absorbé dans un semi-conducteur, son énergie est dépensée pour exciter un électron de valence à la bande de conduction, comme illustré à Figure II-5. Puisqu'il n'y a pas d'états d'énergie à l'intérieur de la bande interdite dans un matériau sans défaut, cela impose une plus faible limite de l'énergie nécessaire à l'absorption égale à la valeur de la bande interdite [28].

Dans les semi-conducteurs à bande interdite indirecte, le processus d'excitation doit s'accompagner d'une modification de la quantité de mouvement électronique, ce qui nécessite la participation de vibrations de réseau organisées appelées phonons.

En conséquence, l'absorption devient un processus à trois particules, et sa probabilité est diminuée en comparaison aux semi-conducteurs à bande interdite directe, dans lesquels il ne s'agit que d'interaction entre les photons et les électrons. Dans certains cas, des exceptions à la l'exigence de trois particules est possible si des états de haute énergie pour lesquels l'impulsion peut être préservée existent au-dessus du bord de la bande de conduction [29], à condition que les photons incidents ont suffisamment d'énergie pour une telle excitation.

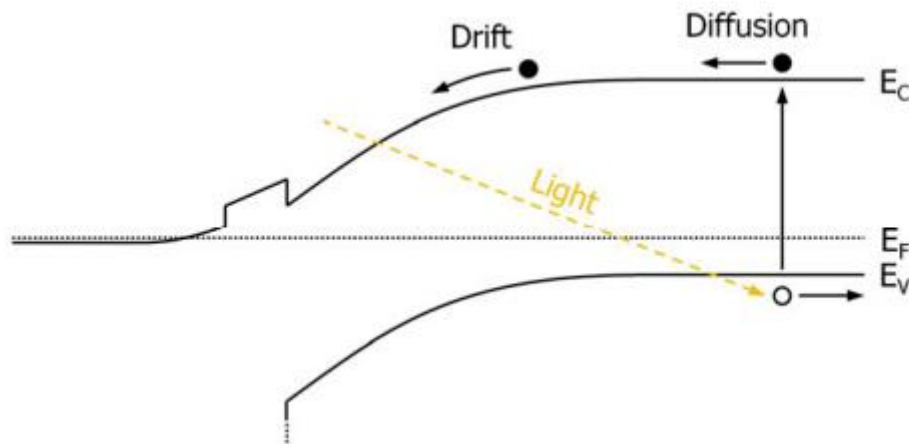


Figure II.5 : Absorption de la lumière et génération de porteurs, suivie d'un transport de porteurs.

- **Photo électrochimie des semi-conducteurs**

Le comportement des semi-conducteurs de type p doit être décrit (le comportement des semi-conducteurs de type n est analogue de manière opposée). Lorsqu'une interface entre une électrode semi-conductrice et une solution se forme, les niveaux de Fermi (E_F) dans les deux phases ne sont pas égaux. C'est la force motrice qui conduit au transfert de charge, afin pour égaliser l' E_F (équilibre) [30]. Par conséquent, il y a une courbure des bandes d'énergie dans le semi-conducteur près de l'interface. Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, l' E_F du semi-conducteur est généralement inférieur à l' E_F des électrons en solution (déterminé par le couple redox en solution), provoquant un transfert d'électrons de la solution vers le semi-conducteur.

L'excès d'électrons à la surface du semi-conducteur de type p provoque une flexion de la bande vers le bas. Dans ces conditions, la surface de le semi-conducteur est appauvri en porteurs majoritaires (trous pour les semi-conducteurs de type p) et la région où cela se produit est communément appelée la couche d'appauvrissement. Dans l'épuisement couche il y a un champ électrique. La région à l'intérieur du semi-conducteur où un courant électrique champ existe est connue comme la région de charge d'espace, et a une capacité associée (C_{sc}).

D'autre part, la région de la solution proche de l'interface où la tension électrique les gouttes de potentiel s'appellent la couche de Helmholtz et ont une capacité associée (CH). En excluant les semi-conducteurs fortement dopés, CH est bien supérieur à C_{sc} . Par conséquent, la plupart du potentiel appliqué global à travers l'interface, des baisses dans la région de charge d'espace et pas du côté solution de l'interface, c'est-à-dire $\phi_{sc} \gg \phi_H$, où ϕ_{sc} représente la chute de potentiel dans la charge d'espace, et ϕ_H représente la chute de potentiel dans la Couche de Helmholtz [31]. Lorsqu'une polarisation électrique externe est appliquée à une interface semi-conducteur électrolyte, les bords de bande en contact avec l'électrolyte sont épinglés (phénomène appelé Fermi niveau épinglage). Par conséquent, la flexion de la bande peut être modifiée en fonction de l'application le potentiel de l'électrode.

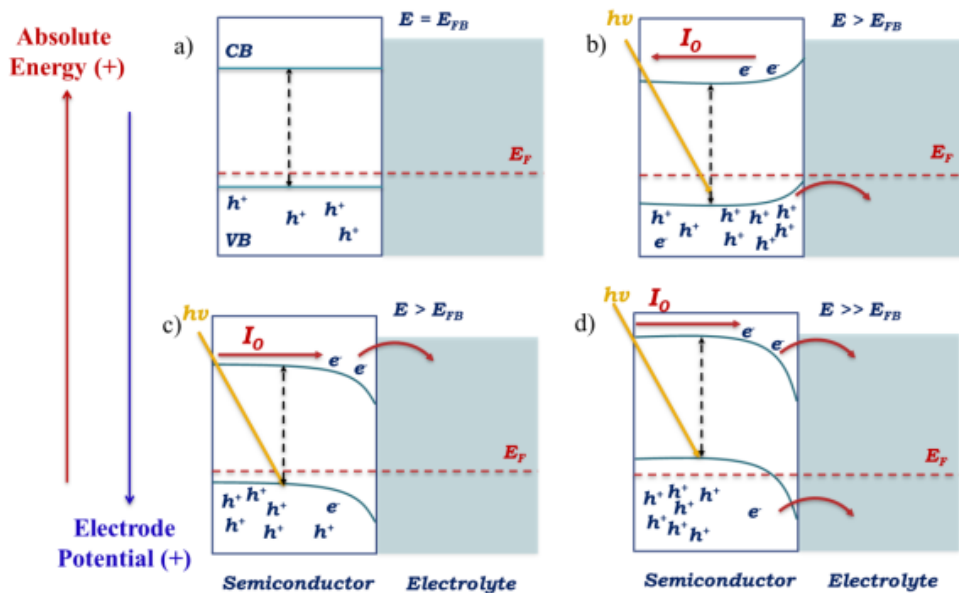


Figure II-6 : Diagramme énergétique schématique d'une photo électrode semi-conductrice de type p dans a) des conditions de bande plate b) des conditions d'accumulation à l'électrode appliquée potentiels plus positifs que le potentiel de bande plate, c) conditions d'épuisement à potentiels appliqués plus négatifs que le potentiel de bande plate ; d) conditions d'inversion potentiels appliqués beaucoup plus négatifs que le potentiel de bande plate.

II-10 NOTION SUR LE GAP

Le terme de gap apparait dans le cadre de la physique des semi-conducteurs lorsqu'on considère la bande de valence et la bande de conduction de ceux-ci.

Entre les deux bandes se trouve un intervalle d'énergie dans lequel un porteur de charge ne peut pas se retrouver, il s'agit d'une bande interdite. L'intervalle d'énergie entre les deux bandes est ce qu'on appelle le gap.

La notion de gap est liée à la représentation de la dispersion énergétique $E = f(k)$ d'un semi-conducteur, donnant la variation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde k .

II-10-1. Gap direct

Dans les semi-conducteurs à gap direct le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (même vecteur d'onde \vec{k}) dans la zone de Brillouin (ZB), figure II.11 : La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) conserve le vecteur d'onde [32].

$$(\Delta\vec{k} = \vec{0}) \text{ Dans ce cas ; } \Delta\vec{p} = \Delta\vec{k} = \vec{0}$$

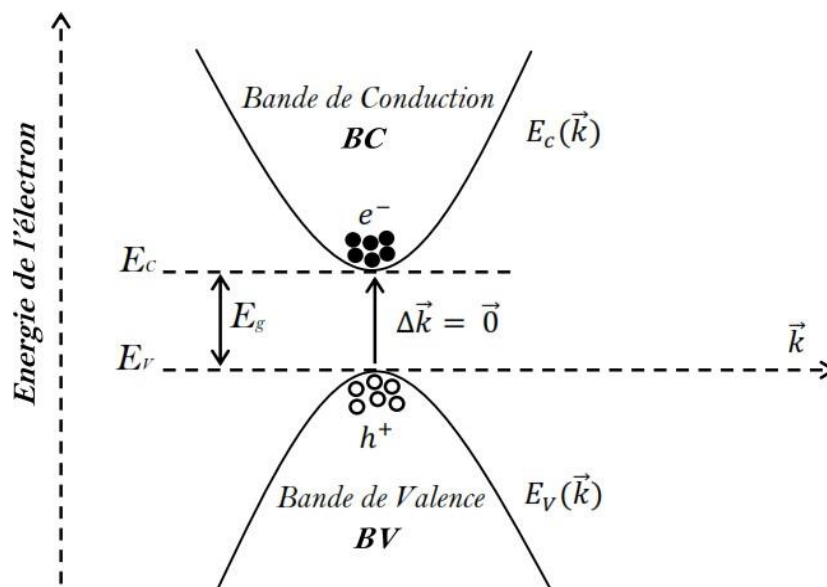


Figure II-7 : Semi-conducteurs à gap direct

\vec{k} est le vecteur d'onde associé à l'électron.

$\vec{p} = \vec{k} = m\vec{v}$: La quantité de mouvement.

$E_c(\vec{k})$ et $E_v(\vec{k})$ sont respectivement les relations de dispersion dans la bande de conduction et la bande de valence. E_c et E_v sont respectivement l'énergie minimum de la bande de conduction et l'énergie maximum de la bande de valence.

II-10-2 Gap indirect

Dans le cas des semi-conducteurs à gap indirect le minimum de la bande conduction est situé à une distance $\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$ du maximum de la bande de valence dans la zone de Brillouin (ZB), Figure 2 : La transition électronique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC) est accompagnée par le changement de la quantité de mouvement $\Delta\vec{p}$, c'est-à-dire le vecteur d'onde n'est pas conservé ($\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$ et $\Delta\vec{p} = \Delta\vec{k} \neq \vec{0}$) [33].

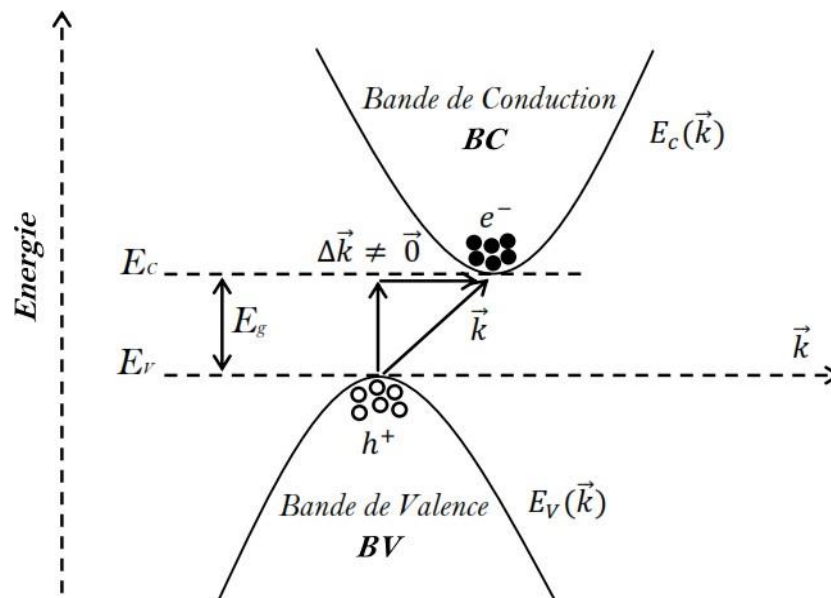


Figure II-8: Semi-conducteurs à gap indirect

II-11 ETUDE OPTIQUE D'UN SEMI-CONDUCTEUR

A la longueur d'onde de la lumière excitatrice (λ_{exc}) du semi-conducteur, est associée une énergie correspondant à la bande interdite du semi-conducteur qui suit la relation suivante :

$$\lambda_{\text{exp}} (nm) = \frac{1240}{E_g (ev)} \quad (3)$$

Les matériaux semi-conducteurs sont classés en deux catégories, ceux à faible bande interdite (< 3 eV) absorbent des photons dans le domaine du visible, et ceux à large bande interdite (> 3 eV) absorbent dans l'ultraviolet.

L'absorption du rayonnement s'effectue dans une zone superficielle d'épaisseur définie à partir de la loi d'absorption, exprimée par la relation de Beer Lambert [34]:

$$I(x) = I_0 \exp(\alpha_\lambda x) \quad (4)$$

I_0 représente l'intensité lumineuse incidente à la surface du semi-conducteur,

$I(x)$ sa valeur à la profondeur (x) de la surface et α le coefficient d'absorption optique en fonction de λ . Le coefficient α suit une variation en fonction de l'énergie ($h\nu$) selon la relation de Pankov :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C(h\nu - E_g) \quad (5)$$

C 'est une constante et n caractérise la nature de l'absorption optique, $n=1/2$ et $n=2$, respectivement pour une transition indirecte et directe. Une transition optique est dite directe, si le maximum de la bande de valence coïncide avec le minimum de la bande de conduction ; ils possèdent la même valeur du vecteur d'onde (k) sur le diagramme $E(k)$ [35].

Dans le cas inverse, la transition électronique entre les deux bandes demande en plus d'un photon, un phonon Ω (quantum d'énergie de vibration du solide) et la transition est indirecte.

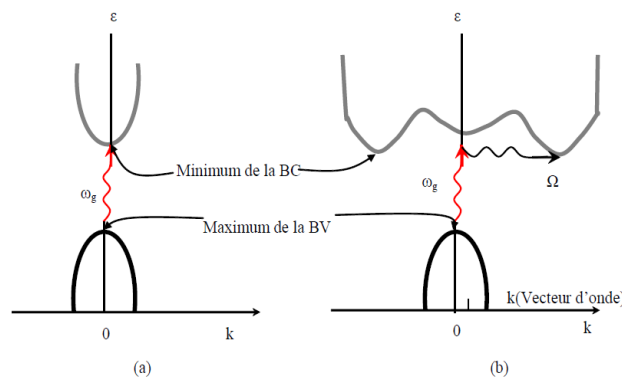


Figure II-9 : Diagramme de bande illustrant une transition optique : (a) directe, (b) indirecte

Références bibliographiques

1. CHEN, Lin-Feng, ONG, C. K., NEO, C. P., et al. Microwave electronics: measurement and materials characterization. John Wiley & Sons, 2004.
2. GILLET, Arnaud, OLIVIER, Philippe, AL MAGHRIBI, Abir, et al. Prédiction des propriétés électrique d'un composite aéronautique= Prediction of electrical properties of an aeronautic composite. In : JNC16. AMAC, 2009. p. 10 p.
3. PERDEW, John P. et LEVY, Mel. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letters*, 1983, vol. 51, no 20, p. 1884.
4. TURLEY, James L. et TURLEY, Jim. The essential guide to semiconductors. Prentice Hall Professional, 2003.
5. EBBESEN, T. W., LEZEC, H. J., HIURA, H., et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996, vol. 382, no 6586, p. 54-56.
6. FISCHETTI, Massimo V. et LAUX, Steven E. Monte Carlo analysis of electron transport in small semiconductor devices including band-structure and space-charge effects. *Physical Review B*, 1988, vol. 38, no 14, p. 9721.
7. HOSONO, Hideo. Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application. *Journal of non-crystalline solids*, 2006, vol. 352, no 9-20, p. 851-858.
8. CHOI, B. J., JEONG, D. S., KIM, S. K., et al. Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition. *Journal of applied physics*, 2005, vol. 98, no 3, p. 033715.
9. GROZA, Joanna R. et ZAVALIANGOS, Antonios. Sintering activation by external electrical field. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, vol. 287, no 2, p. 171-177.
10. FOWLER, John Francis. X-ray induced conductivity in insulating materials. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1956, vol. 236, no 1207, p. 464-480.
11. SAHA, Chinmoy, HALDER, Arindam, et GANGULY, Debarati. *Basic Electronics: Principles and Applications*. Cambridge University Press, 2018.
12. NICOLLIAN, Edward H. et BREWS, John R. *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*. John Wiley & Sons, 2002.
13. BEENAKKER, C. W. J. et STARING, A. A. M. Theory of the thermopower of a quantum dot. *Physical Review B*, 1992, vol. 46, no 15, p. 9667.

14. MOTT, Nevill Francis. Conduction in non-crystalline materials: III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands. *Philosophical Magazine*, 1969, vol. 19, no 160, p. 835-852.
15. VAN ROOSBROECK, W. Theory of the flow of electrons and holes in germanium and other semiconductors. *The Bell System Technical Journal*, 1950, vol. 29, no 4, p. 560-607.
16. LUTZ, Josef, SCHLANGENOTTO, Heinrich, SCHEUERMANN, Uwe, et al. Semiconductor power devices. Physics, characteristics, reliability, 2011, vol. 2.
17. THIERRY-JEBALI, Nicolas. Caractérisations et modélisations physiques de contacts entre phases métalliques et Nitrure de Gallium semi-conducteur. 2011. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon I.
18. SHOCKLEY, W. Negative resistance arising from transit time in semiconductor diodes. *Bell System Technical Journal*, 1954, vol. 33, no 4, p. 799-826.
19. MIHAILETCHI, V. D., WILDEMAN, J., et BLOM, P. W. M. Space-charge limited photocurrent. *Physical review letters*, 2005, vol. 94, no 12, p. 126602.
20. ROCKETT, Angus. The materials science of semiconductors. Springer Science & Business Media, 2007.
21. CAPASSO, Federico. Band-gap engineering: from physics and materials to new semiconductor devices. *Science*, 1987, vol. 235, no 4785, p. 172-176.
22. MACDONALD, Daniel et GEERLIGS, L. J. Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p-and n-type crystalline silicon. *Applied Physics Letters*, 2004, vol. 85, no 18, p. 4061-4063.
23. HALMANN, Martin M. Photodegradation of water pollutants. CRC press, 1995.
24. GELDERMAN, K., LEE, L., et DONNE, S. W. Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott-Schottky equation. *Journal of chemical education*, 2007, vol. 84, no 4, p. 685.
25. HAKIKI, N. E., BELO, M. Da Cunha, SIMOES, A. M. P., et al. Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels: influence of the alloying elements. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, vol. 145, no 11, p. 3821.
26. SAILOR, Michael J. Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications. John Wiley & Sons, 2012.
27. AGRAWAL, Govind P. et DUTTA, Niloy K. Semiconductor lasers. Springer Science & Business Media, 2013.

28. NOZIK, Arthur J. Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots. Annual review of physical chemistry, 2001, vol. 52, no 1, p. 193-231.
29. HAUG, Hartmut, JAUHO, Antti-Pekka, et al. Quantum kinetics in transport and optics of semiconductors. Berlin : Springer, 2008.
30. GERISCHER, Heinz. Electrochemical photo and solar cells principles and some experiments. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1975, vol. 58, no 1, p. 263-274.
31. UENO, Kazunori, SHIMOTANI, Hidekazu, YUAN, Hongtao, et al. Field-induced superconductivity in electric double layer transistors. Journal of the Physical Society of Japan, 2014, vol. 83, no 3, p. 032001.
32. LI, Ping, ZHANG, Chang-wen, LIAN, Jie, et al. First-principle study of optical properties of Cu-doped CdS. Optics Communications, 2013, vol. 295, p. 45-52.
33. YEH, Chin-Yu, WEI, Su-Huai, et ZUNGER, Alex. Relationships between the band gaps of the zinc-blende and wurtzite modifications of semiconductors. Physical Review B, 1994, vol. 50, no 4, p. 2715.
34. OPPENLÄNDER, Thomas. Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts. John Wiley & Sons, 2007.
35. SCHEER, J. J. et VAN LAAR, J. GaAs-Cs: A new type of photoemitter. Solid State Communications, 1965, vol. 3, no 8, p. 189-193.

Chapitre III :
Techniques Expérimentales

III-1 SYNTHÈSE DES OXYDES

Lors de notre travail, nous avons synthétisé deux oxydes semi-conducteurs suivant :

- La_2CuO_4
- WO_3

Ce choix est lié à l'originalité d'une application photocatalytique.

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 :

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), $\text{W}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,5 %), HNO_3 (9 N) (Prolabo 68%), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (Merck, 99.5%), La_2O_3 (Aldrich 97%).

III-1-2 Préparation des semi-conducteurs et des jonctions $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$.

Le semiconducteur La_2CuO_4 a été synthétisé également par voie nitrate selon la réaction suivante :



La_2O_3 (Aldrich 97 %) est fortement hygroscopique ; il est préchauffé à 850 °C, juste avant l'emploi, refroidi dans un dessiccateur et immédiatement pesé. Il est ensuite mélangé avec $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) dans des proportions stœchiométriques. Les nitrates sont pesés avec précision et dissous dans HNO_3 (~ 6 N) ; la solution est évaporée et chauffée sur une plaque chauffante jusqu'à ce qu'il n'y a pas de vapeurs nitreuses de NO_x . La poudre est ensuite comprimée en pastilles puis calcinée à 800 °C pendant 12 h dans un creuset en alumine.

Le produit final qui présente une couleur noire sombre est homogénéisé par broyage puis réchauffé à l'air, à 950 °C, pendant 8 heures. Ce processus opératoire est nécessaire pour l'obtention d'un diffractogramme X, comportant les raies d'une phase unique. WO_3 est préparé par dissolution de $\text{W}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,5 %) dans l'eau, la solution est déshydratée et dénitrifiée à 250°C. La poudre est traitée thermiquement à 500 °C, l'oxyde obtenu a une couleur légèrement jaunâtre.

III-2 PREPARATION DES PASTILLES

L'étude de certaines propriétés physiques (électrique et électrochimique) des oxydes élaborés exige l'emploi de pastilles dures. Pour cela, l'oxyde est broyé ($m \sim 500$ mg) et comprimé sous une pression de 5 kbar, sous forme de pastille ($\varnothing = 12$ mm, épaisseur ~ 2 mm). Afin d'augmenter sa compacité qui doit être supérieure à 75% et d'améliorer les propriétés mécaniques [1], 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
WO ₃	500
La ₂ CuO ₄	950

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 (2) :

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

Où

m : masse de l'échantillon (g)

V : volume de la pastille (cm³)

M : masse molaire du produit

N : 6.023×10^{23} molécules/mole

V_m : volume de la maille (cm³)

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 [2] 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.1). 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.

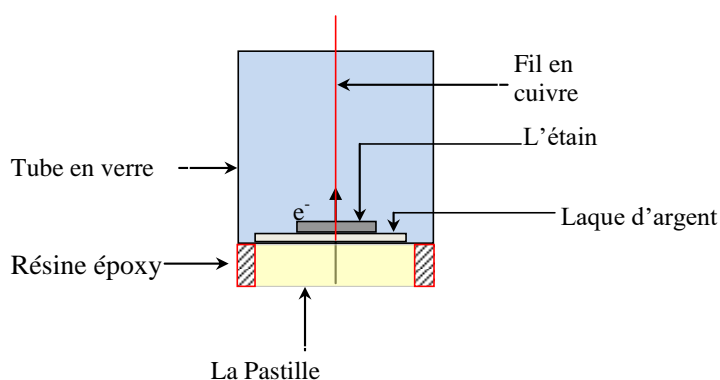


Figure III-1 Mode de transport d'électrons à travers l'électrode SC.

III-4 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS UTILISEES

III-4-1 Analyses radio cristallographiques

L'analyse par diffraction de rayon X permet d'identifier les phases formées, d'indexer les plans réticulaires, en les comparant aux fiches ASTM tirées du logiciel PCDDWIN et de calculer les paramètres de maille. Elle nous a permis aussi de contrôler la pureté des oxydes synthétisés. Cette analyse a été effectuée sur un diffractomètre (Philips PW 1710) en utilisant un rayonnement monochromatique K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 0,154178 \text{ nm}$). La relation empirique de Scherrer (3) permet d'estimer la taille des cristallites (D) [3].

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

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

La_2CuO_4 et WO_3 ont été identifiés par DRX. La_2CuO_4 (fig. 1a) obtenu après calcination à 950 °C (préparé par voie nitrate) révèle l'existence d'une phase pure et homogène en accord avec la fiche JCPDS N ° 38-0709. Tous les pics sont indexés dans une symétrie orthorhombique (Groupe spatiale : Fmmm) avec les paramètres de maille $a = 5,3339 \text{ \AA}$ et $b = 5,4049 \text{ \AA}$ et $c = 1,31109 \text{ \AA}$ [4]. L'oxyde cristallise dans la structure K_2NiF_4 .

La figure III-2b présente le diagramme DRX de WO_3 , les pics sont bien définis ce qui prouve que la poudre est bien cristallisée [5]. Le traitement par le logiciel *HighScore* permet l'identification de la structure comme étant une phase WO_3 monoclinique avec le groupe spatiale P21/n en accord avec la carte (JCPDS n° 00-024-0747). Les deux diagrammes DRX présentent des pics larges, ce qui indique que les grains sont plutôt de taille nanométrique.

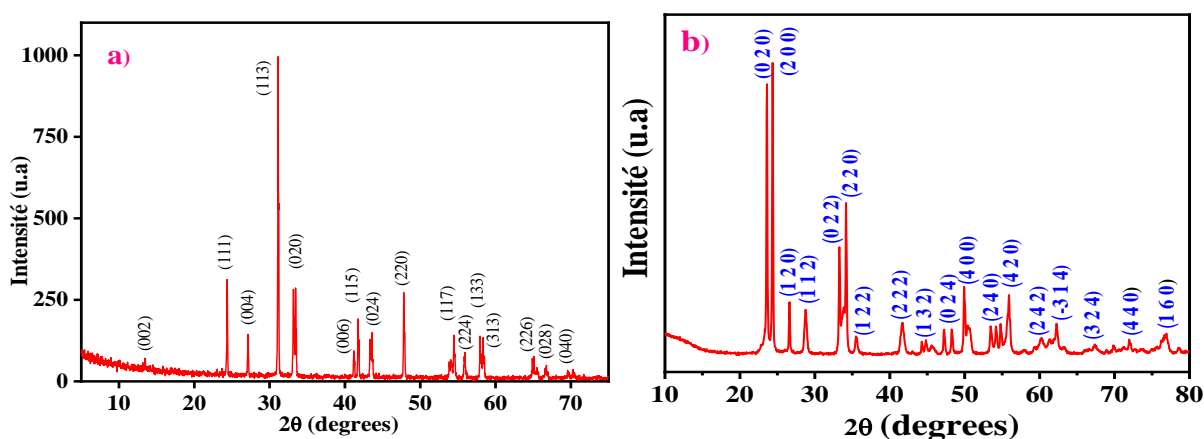


Figure III-2 : DRX de a) La_2CuO_4 b) WO_3 .

III-4 -2 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* [6]. Pour les oxydes La_2CuO_4 et WO_3 , nous avons utilisé la réflectance diffuse pour la détermination du gap optique à l'aide d'un spectrophotomètre (Specord 200 Plus) qui fonctionne dans la gamme (190-1100 nm) ; il est équipé d'une sphère d'intégration PTFE qui est utilisée comme standard. 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 couleur noire. 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.

L'équation de Munk-Kubelka est utilisée pour la détermination de gap optique (E_g):

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty \quad (4)$$

Les figures de la réflectance diffuse $R_\infty = (I/I_0)_{dif}$ (3a ;3c) des deux produits élaborés (La_2CuO_4 , WO_3) sont obtenues à partir du leurs spectre d'absorption UV-visible converti. Pour chaque matériau E_g a été déterminé par l'extrapolation de la partie linéaire de $(\alpha hv)^2$ to $hv=0$, leurs transition est directement permise (figure 3.b.d).

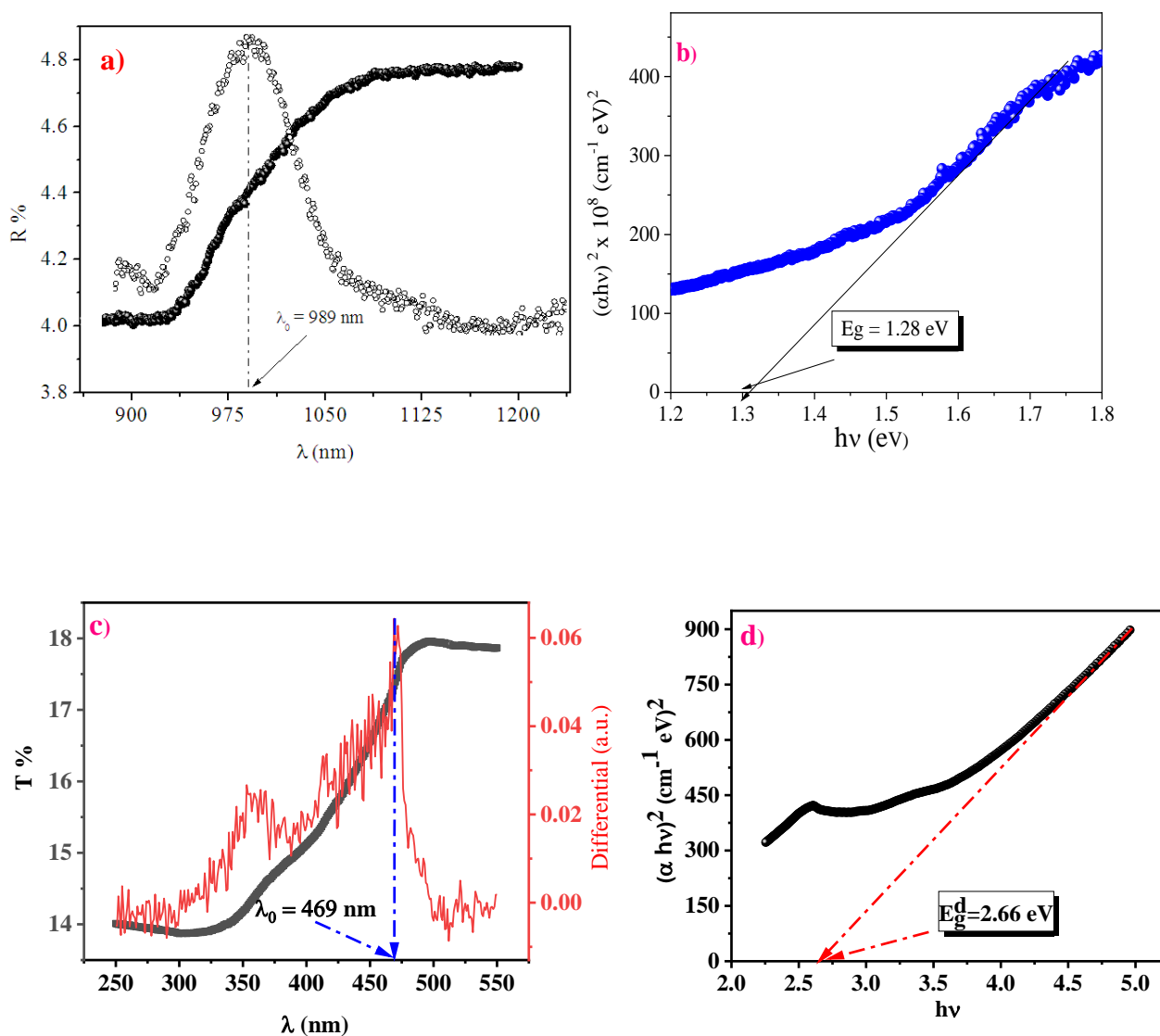


Figure III-3 Variation de la réflectance diffuse et la dérivée correspondante pour a) La_2CuO_4 , c) WO_3 , Transition optique directe de b) La_2CuO_4 , d) WO_3 .

III-4-3 Mesures de la surface spécifique BET

La méthode B.E.T est utilisée comme méthode de référence pour la caractérisation de nos produits (La_2CuO_4 et WO_3), car elle permet d'obtenir rapidement la valeur de surface spécifique. Elle est calculée à partir des isothermes d'adsorption [7], obtenue expérimentalement pour La_2CuO_4 et WO_3 Fig (III-4 'a.b') qui représente le volume d'adsorbat, dans notre cas de l'azote à sa température d'ébullition (-196°C), en fonction de la pression relative, définie comme le rapport entre la pression du gaz et la pression de vapeur saturante du gaz à la température d'analyse. La surface des deux produits est représentée par un nombre fini de sites, occupés au fur et à mesure que l'on augmente la pression relative.

$$P/V(P^0-P) = 1/CV_m + \{(P/P^0) * (C - 1)/(CV_m)\} \quad (5)$$

Où P représente la pression d'équilibre, P^0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure, V le volume du gaz adsorbé à la pression P par gramme de solide, V_m le volume de la monocouche de gaz adsorbée par gramme de solide, C la constante BET, caractéristique du système gaz-solide étudié.

L'équation BET (5) permet de déterminer le volume de la monocouche adsorbée V_m et d'en déduire la surface spécifique de La_2CuO_4 et WO_3 selon l'équation 5.

$$S_{\text{BET}} = (\sigma * V_m * N_A) / V_M \quad (6)$$

Où σ représente la surface occupée par une molécule d'adsorbat ($\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$ pour N_2 à 77 K), V_m le volume de la monocouche de gaz adsorbée par gramme de solide, N_A le nombre d'Avogadro ($6,0224 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), V_M le volume molaire ($22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$).

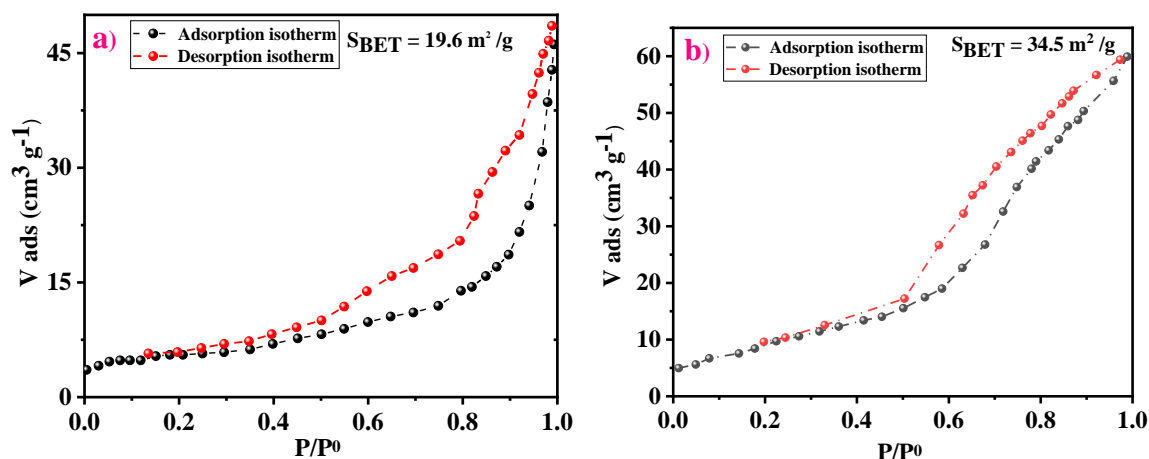


Figure III-4 Isotherme d'adsorption/désorption d'azote obtenu à partir de a) La_2CuO_4 b) WO_3 .

Pour La_2CuO_4 l'isotherme est une combinaison de deux types (I et IV). A faible pression relative, la courbe présente une adsorption élevée, indiquant que le matériau La_2CuO_4 contient des micropores (type I) avec une surface BET de $19.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Par contre dans la région comprise entre 0,5 et 1,0 de pression relative, la courbe présente une boucle d'hystérésis indiquant l'existence de mésopores (type IV). WO_3 présentait une isotherme de type IV, caractéristique de la structure mésoporeuse [5]. Le WO_3 méso-poreux s'est avéré à une surface BET de $34.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

III-5 CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES

III-5-1 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}) qui est caractéristique du semi-conducteur

➤ L'électrode de travail (ET) composée d'une pastille frittée. Le polissage des électrodes ET (La_2CuO_4) est une étape cruciale dans l'étude électrochimique. L'échantillon préparé est poli à l'aide d'une polisseuse Presi mecapol 2B en utilisant du papier abrasif de granulométrie fine ($1200 \mu\text{m}$). Le polissage est ensuite affiné sur feutrine et l'électrode est rincée avec de l'eau distillée.

- Une électrode de référence au calomel saturée (ECS.) 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 1 cm², nettoyée dans l'acide nitrique puis rincée à l'eau distillée.

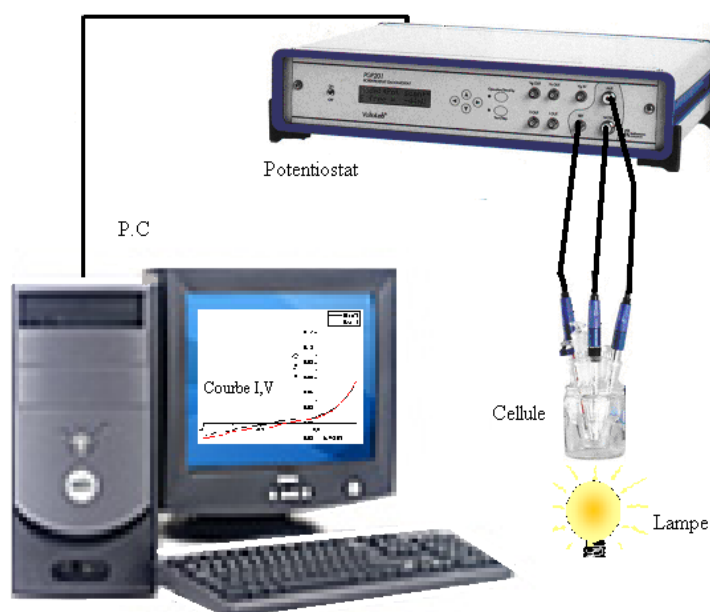


Figure III-5 : Dispositif de mesures électrochimiques

III-5-2 Mesure de la capacitance (Mott-Schottky)

Les trois électrodes en platine, calomel saturé ECS et électrode de travail baignent dans la même solution. Le potentiel de l'électrode de travail (La_2CuO_4) est contrôlé par le potentiostat (Fig. III-5).

La détermination du potentiel de la bande plate (E_{bp}) est obtenue à partir de la relation de Mott-Schottky [8]. 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 estimé pour $C^{-2} = 0$.

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_A} \right) \left(E - E_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \quad (7)$$

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

ϵ : Constante diélectrique du semi-conducteur

ϵ_0 : Permittivité du vide ($8.84 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$)

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 [$E_{bpLa_2CuO_4}$ (-0,34 V), E_{bpWO_3} (-0,46 V)] sont obtenus à partir de l'intersection de la droite C^{-2} avec l'axe des potentiels (Fig. III-6 et III-7). La région plateau est due à la déplétion des électrons dans la RCS. Une valeur du potentiel proposé par Gerisher égale au moins ($E - E_{bp} \sim 0.3 \text{ V}$) 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^+).

La pente négative (Fig. III-6) confirme le comportement de type p de l'oxyde La_2CuO_4 , pour WO_3 elle est positifs.

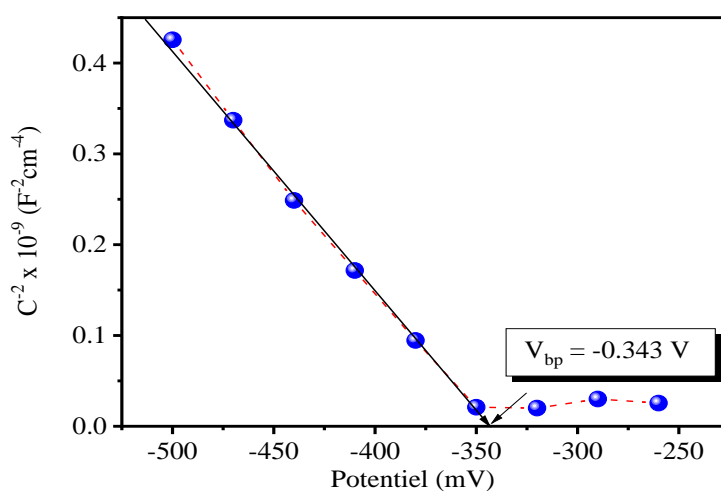


Figure III-6 : Variation de C^{-2} en fonction du potentiel pour La_2CuO_4 à fréquence fixe (10 kHz) en milieu basique, vitesse de balayage 5 mVs^{-1} .

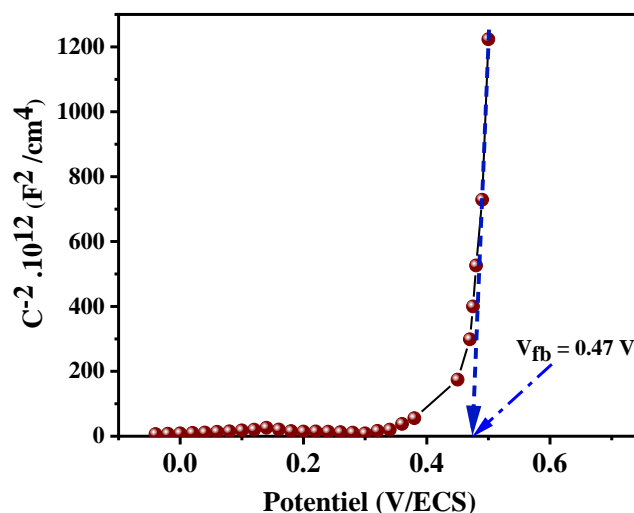


Figure III-7 : Variation de C^{-2} en fonction du potentiel pour WO_3 à fréquence fixe (10 kHz) en milieu basique, vitesse de balayage 5 mVs^{-1} .

Le tableau III-2 présente les résultats récapitulatifs des propriétés physico-chimiques -pour La_2CuO_4 et WO_3 .

Tableau III-2: Propriétés physiques et chimiques des matériaux La_2CuO_4 et WO_3 .

Paramètres /Produits	La_2CuO_4 Hexagonal R-3c group	WO_3 Monoclinic P21/n group
$S_{BET}(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	19.6	34.5
$E_g(\text{eV})$	1.28	2.66
$E_a(\text{eV})$	0.12 [4]	0.43 [5]
$V_{fb}(\text{V}_{SCE})$	-0.28 V	0.47 V

Références bibliographique

1. LAHMAR, H., BENAMIRA, M., AKIKA, F. Z., *et al.* Reduction of chromium (VI) on the hetero-system CuBi₂O₄/TiO₂ under solar light. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, vol. 110, p. 254-259.
2. DOUAFER, S., LAHMAR, H., BENAMIRA, M., *et al.* Physical and photoelectrochemical properties of the spinel LiMn₂O₄ and its application in photocatalysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, vol. 118, p. 62-67.
3. WANG, Yi et CHOO, Hahn. Influence of texture on Hall–Petch relationships in an Mg alloy. *Acta Materialia*, 2014, vol. 81, p. 83-97.
4. LAHMAR, H., REKHILA, G., TRARI, M., *et al.* reduction on the novel heterosystem La₂CuO₄/SnO₂ under solar light. *Env. Progress & S. Energy*, 2015, vol. 34, no 3, p. 744-750.
5. HARIZ, S. Habi Ben, LAHMAR, H., REKHILA, G., *et al.* A novel MgCr₂O₄/WO₃ hetero-junction photocatalyst for solar photo reduction of Cr (VI). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, vol. 430, p. 113986.
6. LAHMAR, H., BENAMIRA, M., MESSAADIA, L., *et al.* Synthesis, physical and photo-electrochemical properties of Gd₂CuO₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 816, p. 152629.
7. LADAVOS, A. K., KATSOULIDIS, A. P., IOSIFIDIS, A., *et al.* The BET equation, the inflection points of N₂ adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, vol. 151, p. 126-133.
8. LAHMAR, H., BENAMIRA, M., DOUAFER, S., *et al.* Photocatalytic degradation of methyl orange on the novel hetero-system La₂NiO₄/ZnO under solar light. *Chemical Physics Letters*, 2020, vol. 742, p. 137132.

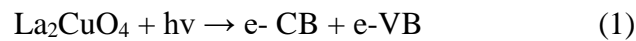
Chapitre IV :
Résultats et discussions

IV-1 ETUDE PHOTO CATALYTIQUE

On subdivise cette partie en deux étapes. La première partie traite la photo dégradation du phénol en milieu faiblement basique sur l'hétérojonction $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$. La deuxième partie concerne la photo dégradation d'autres colorants sur le même hétéro-systèmes.

IV-1-1 Photo dégradation du phénol en milieu faiblement basique sur l'hétérojonction $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$

Le principe de la photocatalyse consiste à activer par irradiation un matériau semi-conducteur en engendrant, selon le modèle « bande gap » la création des paires (électron-trou) qui génèrent des radicaux hydroxyles [1]. En raison de leur pouvoir oxydant très élevé, ces derniers permettent la minéralisation des polluants organiques adsorbés sur la surface du photocatalyseur. En irradiant La_2CuO_4 par des photons de la lumière solaire, un électron e^- passe de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une lacune ou trou h^+ dans la bande de valence. Il y a alors création d'une paire électron-trou (e^-/h^+) selon :



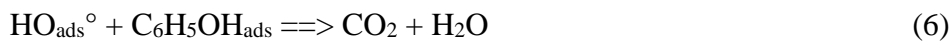
Le processus d'injection est plus clair dans le diagramme d'énergie (figure IV-1) , pour les deux SC comportant l'hétérojonction $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$; Ce couplage a pour but d'augmenter la séparation de charges, d'augmenter la durée de vie des photo charges créées et d'élargir la gamme de longueurs d'onde d'irradiation. Ce processus dépend de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques. Les photoélectrons réagissent avec les substances organiques susceptibles d'accepter des électrons, à savoir l'oxygène adsorbé (O_2) selon la réaction (2) et par la suite la série de réactions (3) et (4) aboutissant à la fin à la formation de radicaux libres (HO^\bullet).



Les trous réagissent avec des substances susceptibles de donner des électrons, à savoir l'eau et le phénol adsorbés sur la surface des catalyseurs composant l'hétérojonction la photo dégradation du phénol en milieu faiblement basique sur l'hétérojonction $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$, suivant la réaction (5) :



Les radicaux hydroxyles formés dans les réactions (3) et (4) sont dotés d'un pouvoir oxydant et participent donc également à la dégradation de phénol selon la réaction (6) :



La vitesse de diffusion des paires électrons (e^-) et trou (h^+) et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : la composition allotropique, la cristallinité, la taille des cristallites. Ces facteurs ont par conséquent une influence sur l'activité photocatalytique également. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant, de sa diffusivité vers la surface des cristallites et de la complexité chimique de sa molécule. Le potentiel de la bande plate, décrit la position énergétique de la VB par rapport au vide :

$$E_{\text{VB}} = V_{\text{fb}} - E_a + 4,74 \quad (7)$$

Les résultats réunis dans le tableau III-1 nous ont permis de tracer le digramme de transfert de charge entre le p- La_2CuO_4 et n- WO_3 . Les énergies d'activation de La_2CuO_4 et WO_3 sont évaluées par des récents travaux [10].

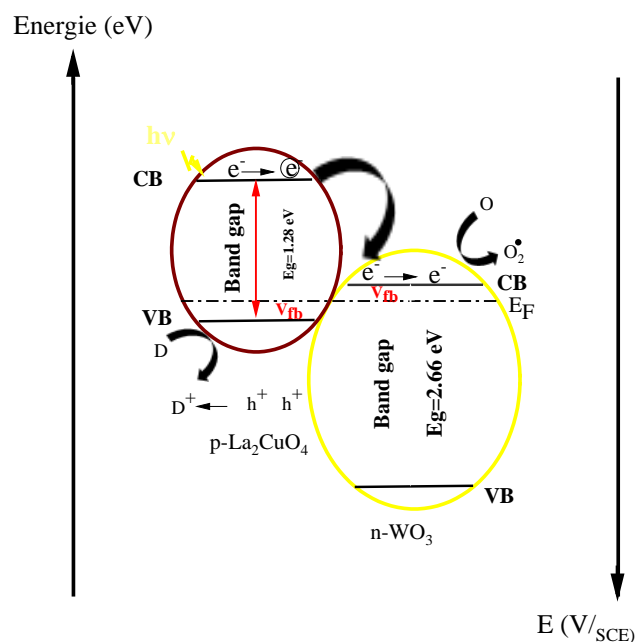


Figure IV-1 : Diagramme de transfert charge ente le p-La₂CuO₄ et n-WO₃.

Comme il est intéressant de travailler sous irradiation solaire directe sans concentrateur. Les tests photocatalytiques sont réalisés avec différentes concentrations massiques C_m (La₂CuO₄/WO₃), La vitesse initiale de la photo-dégradation est directement proportionnelle à la masse du catalyseur. La réaction correspond au rapport de la quantité maximale de l'hétérojonction La₂CuO₄/WO₃ pour laquelle la plus grande surface exposée, est totalement illuminée. Pour des quantités plus importantes de La₂CuO₄/WO₃, 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 (La₂CuO₄/WO₃); cette valeur optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à: Éviter l'excès de catalyseur, Assurer une absorption maximale des photons, la quantité de phénol dégradé dépend de ce rapport, les résultats, rapportés sur la Fig. IV-2, ont donné un rapport optimal de 1mg/ mL.

Pour les petites valeurs de C_m , les sites moins actifs pour le processus de dégradation sont disponibles et l'activité augmente. Ce rapport de 1mg/ mL sera utiliser dans les tests ultérieurs pour continuer l'optimisation des bonnes paramétrées de la réaction photo catalytique pour la dégradation du phénol (voir figure IV-2).

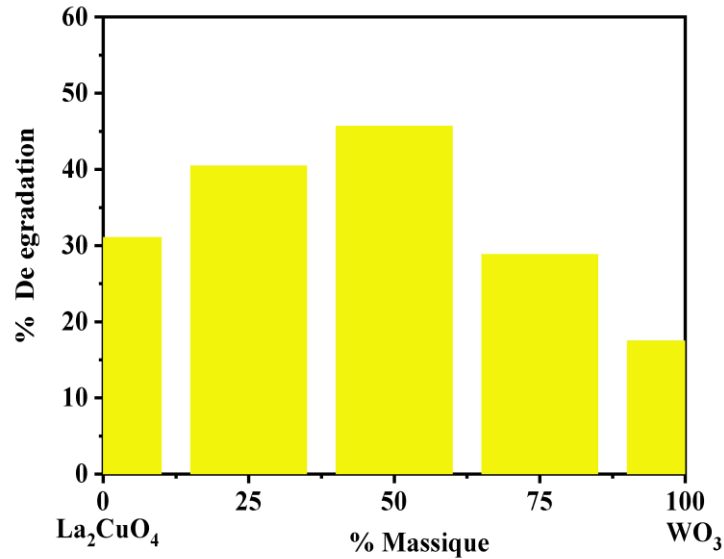


Figure IV-2 : Effet de la masse de jonction La₂CuO₄/WO₃ sur le rendement de la photo-dégradation du phénol.

Pour atteindre l'équilibre d'adsorption du phénol avec ce rapport, nous avons déterminés le temps nécessaire Fig. IV-3 ; ce temps est environ de 90 minutes. Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (8)$$

Où :

- Q_{ads}: quantité adsorbée au temps t (mg g⁻¹).
- C₀: concentration initiale du substrat (mg / L).
- C_t: concentration du substrat (mg / L) à l'instant t.
- V: volume de la solution (L).
- m: masse d'adsorbant (g).

Le rendement d'adsorption est calculé par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (9)$$

Où : C₀: concentration initiale du phénol (mg / L).

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

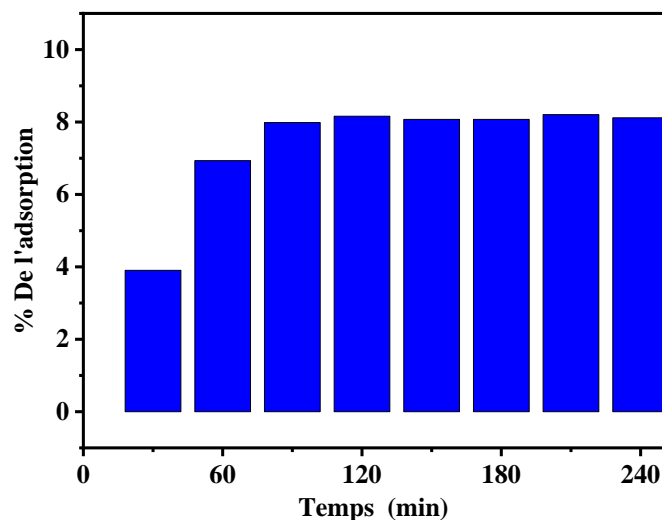


Figure IV-3 : Cinétique d'adsorption de phénol (10 mg/ L) en présence de $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$

Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat, 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 par considération de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photo-catalytique du phénol et donc on démarre l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption est atteint.

L'effet du pH sur l'élimination du phénol (10 mg L^{-1}) photo catalysée par le l'hétéro-système (50% $\text{La}_2\text{CuO}_4/50\% \text{WO}_3$ 1 g/ L) a été examiné dans différents milieux de pH : 3–12 Fig IV-4. Les résultats obtenus montrent qu'à pH 8 moyennement basique la disparition de phénol est plus rapide, ce résultat peut être expliqué par la force d'attraction entre le phénol et la charge de surface du photocatalyseur qui augmentant la probabilité de rencontre avec le photo catalyseur. A pH très basique, on observe une chute de l'activité photocatalytique, ceci est dû à des interactions répulsives entre le phénol et la charge de surface d'hétéro-système photo catalyseur diminuant la probabilité de rencontre avec ce dernier.

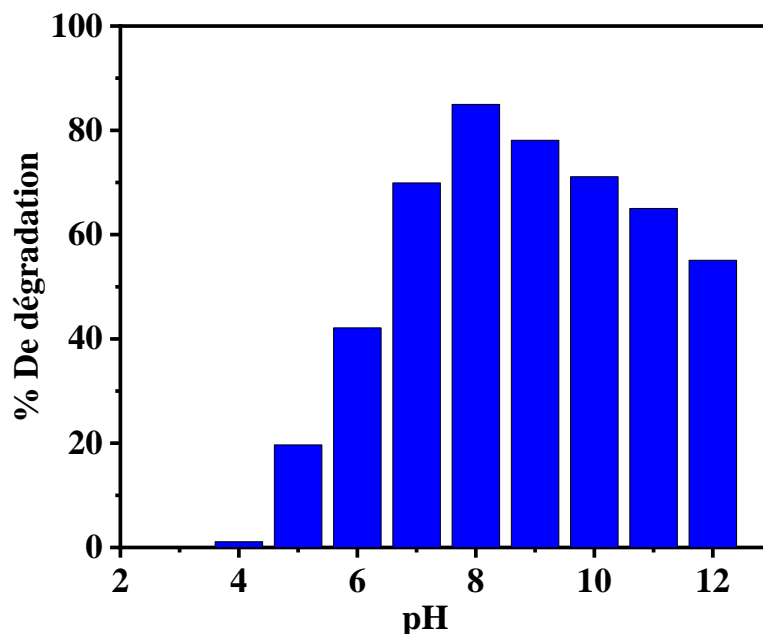


Figure IV-4 : Effet de pH $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$ sur le rendement de la photo-dégradation du phénol.

Sous les conditions optimisées (phénol 10 mg/L a pH ~ 8 , T ~ 25 °C, dose de catalyseur ($\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$) 1 mg/mL, lumière solaire), nous évaluons les tests photocatalytiques pour le phénol. Les expériences ont été réalisées dans une journée ensoleillée au mois de mai 2022. Le réacteur contient 50 ml de solution de phénol soumis à une agitation magnétique constante, cela est nécessaire pour assurer la dispersion du catalyseur dans la solution. La température à la fin de la réaction a atténué 26 °C.

Les échantillons prélevés sont centrifugés et les concentrations résiduelles sont analysées par un spectrophotomètre UV- Visible à double faisceau. Les résultats trouvés sont présentés sur la figure IV-5.

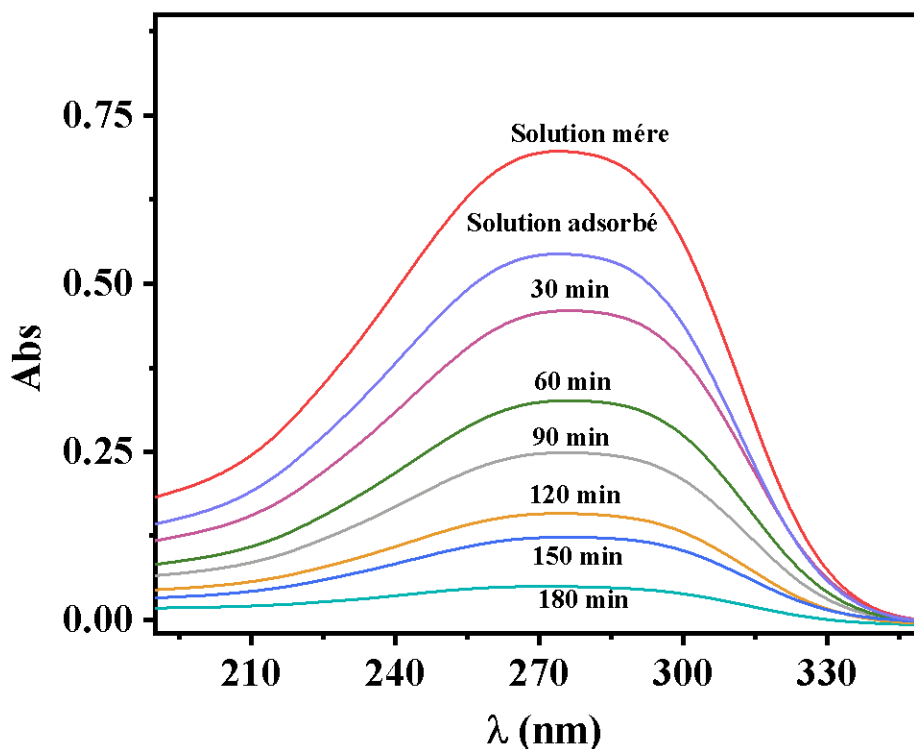


Figure IV-5 : Spectre UV-Vis de dégradation du phénol sous La₂CuO₄/WO₃.

IV-1-2- Photo dégradation de plusieurs colorants en milieu faiblement basique sur l'hétérojonction La₂CuO₄/WO₃

Cette partie est consacrée à l'évaluation de l'activité photocatalytique de la nouvelle hétéro-structure La₂CuO₄/WO₃ pour la photo-dégradation de trois colorants toxiques présents dans l'eau sous la lumière du soleil. L'efficacité photo-catalytique est testée sur le Rouge Congo (RC), le Méthyl Orange (MO) et le Bleu de Méthylène (MB). La₂CuO₄ a été synthétisé avec succès par une autre méthode sol-gel. Des techniques de diffraction des rayons X et de réflexion diffuse ont été utilisées pour confirmer la structure et déterminer l'énergie de la bande interdite. Une décoloration des différentes suspensions est apparue après 2 heures de traitement et s'accompagne d'une minéralisation totale pour RC et d'une dégradation de plus de 90% de MO et MB pour une concentration initiale en colorants de 10 mg L⁻¹.

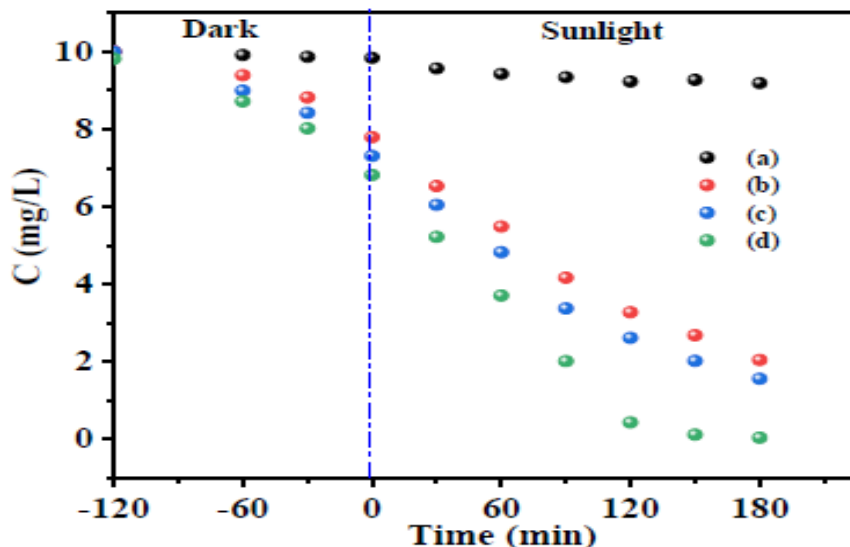
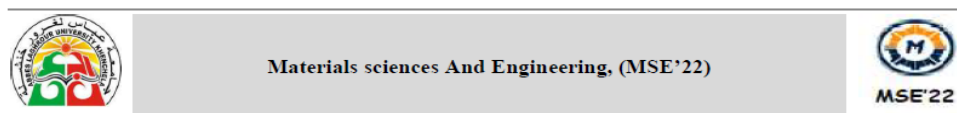


Figure IV-6 : La dégradation photo-catalytique des quelques colorants
a) photolyse b) MO c) MB d) RC.

Cette partie du travail a été présentée dans la conférence nationale qui se déroulait à l'université de Khenchela, **Materials sciences And Engineering, (MSE'22)** dont nous avons l'honneur de la publier sous forme d'un article qui sera indexé dans la base scopus.



La₂CuO₄/WO₃ heterojunction for solar photocatalytic degradation of toxic dyes in polluted waters

O. Sami¹, O. Bouklab², M. Benamira³, and H. Lahmar^{4*}

¹Department of Chemistry, University of Jijel, Algeria

²Department of Chemistry, University of Jijel, Algeria

³Department of Chemistry LIM Laboratory, University of Jijel, Algeria

⁴Department of Chemistry LEND Laboratory, University of Jijel, Algeria

*correspondence E-mail: lahmarhicham18@gmail.com

ABSTRACT

Keywords:

La₂CuO₄/WO₃
photocatalysis
Toxic dyes
Depollution

This work is devoted to the evaluation of the photocatalytic activity of the new hetero-structure La₂CuO₄/WO₃ for the photodegradation of three toxic dyes presented in water under sunlight. The photocatalytic efficiency is tested on Red Congo (RC), Methyl Orange (MO) and Methylene Blue (MB). The heterojunction was successfully synthesized via sol-gel method. X-ray diffraction and diffuse reflectance techniques were used to confirm the structure and to determine band gap energy. Discoloration of the different suspensions appeared after 2 hours of treatment and is accompanied by total mineralization for RC and degradation of more than 90% of MO and MB for an initial dyes concentration of 10 mg L⁻¹.

1. Introduction

In the aquatic environment, the increase in industrial

radiation from a copper anticathode with a wavelength of 0.1540 nm.

The photocatalytic tests were carried out in a Bruker

Références bibliographiques

1. LAHMAR, H., KEBIR, M., NASRALLAH, N., *et al.* Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system CuCr₂O₄/ZnO. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012, vol. 353, p. 74-79.
2. BAALOU DJ, Oussama, ASSADI, Achraf Amir, AZIZI, Mohamed, *et al.* Synthesis and characterization of ZnBi₂O₄ nanoparticles: photocatalytic performance for antibiotic removal under different light sources. *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, no 9, p. 3975.

Conclusion générale

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à la photo-dégradation d'une solution du phénol (de concentration 10 mg L^{-1}). La photolyse directe est très lente et nécessite un temps de traitement long et une énergie importante surtout à l'échelle industrielle, la vitesse de dégradation est accélérée en traitant des solutions ayant très faibles concentrations, et en augmentant l'intensité du flux lumineuse. La vitesse de dégradation du phénol a été nettement améliorée en utilisant un procédé photo-catalytique.

Pour cela, nous avons synthétisé deux semi-conducteurs La_2CuO_4 et WO_3 , permettant la dépollution environnementale dans le milieu aquatique. Les deux matériaux synthétisés ont été caractérisés par diverses méthodes :

- Diffraction de rayon X ;
- BET ;
- Caractérisation optique (gap) ;
- Caractérisations photo-électrochimiques ; mesure de la capacitance.

La détermination de tous les paramètres physiques tels que (E_a , E_g , V_{fb}) a permis de tracer les diagrammes énergétiques des hétéro-jonctions utilisées en photo-dégradation du phénol.

Nous avons utilisé la jonction hétérogène ($p\text{-La}_2\text{CuO}_4/n\text{-WO}_3$) pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques sous lumière solaire. Les tests d'activités photo-catalytiques ont montré que nos structures hétérogènes présentent des activités photocatalytiques guidées par la lumière à haute efficacité par rapport aux cristaux individuels de La_2CuO_4 et WO_3 pour la dégradation de 10 mg de notre produit modèle sous irradiation solaire. L'efficacité photocatalytique améliorée est attribuée à la bonne séparation de charge des deux particules en contact, qui ont permis aux électrons et aux trous photo-générés d'avoir suffisamment de temps pour participer aux réactions photo-catalytiques. Ainsi les résultats de dosage ont prouvé une dégradation totale du phénol.

En exploitant les paramètres optimaux sous lumière solaire nous avons réussi à dégrader plusieurs colorants en utilisant la même jonction ($\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$), dont les résultats s'avèrent très satisfaisants pour un éventuel développement et une optimisation d'un procédé industriel photo-catalytique destiné au traitement des eaux chargées en colorants.

Résumé

Ce travail est consacré à l'évaluation de l'activité photocatalytique de la nouvelle hétérostructure $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$ pour la photodégradation du phénol présent dans l'eau sous l'effet du soleil. L'hétérojonction a été synthétisée avec succès par voie nitrates. En plus de sa caractérisation structurale, La_2CuO_4 a été photo-caractérisé électrochimiquement. L'absorption de la lumière favorise les électrons dans la bande de conduction du sensibilisateur. La bande interdite du semi-conducteur La_2CuO_4 est de 1,28 eV avec une transition optique directe. La_2CuO_4 a été utilisé comme photocatalyseur à hétérojonction avec WO_3 efficace pour la dégradation photocatalytique du phénol. En raison de la bonne séparation de charge des paires électron-trou fortement photogénérées du La_2CuO_4 préparé, la dégradation complète du phénol s'est produite en 3 h sous la lumière naturelle du soleil pour une concentration initiale de 10 mg/mL et à pH ~ 8 avec une dose de 1 mg/mL de catalyseur. Une autre hétérojonction $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$ produite par la technique sol-gel a été testée avec succès sur trois colorants toxiques présentés dans l'eau sous la lumière du soleil avec des résultats positifs.

Abstract

This work is devoted to the evaluation of the photocatalytic activity of the new heterostructure $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$ for the photodegradation of the phenol presented in water under sunlight. The heterojunction was successfully synthesized via nitrate method. In addition to its structural characterization, La_2CuO_4 has been electrochemically photo-characterized. Light absorption favors electrons in the conduction band of the sensitizer. The band gap of the La_2CuO_4 semiconductor is 1.28 eV with a direct optical transition. La_2CuO_4 was used as a heterojunction photocatalyst with WO_3 effective for photocatalytic degradation of the phenol. Due to the good charge separation of the strongly photogenerated electron-hole pairs of the prepared La_2CuO_4 , complete degradation of the phenol occurred within 3 h under natural sunlight for an initial concentration of 10 mg / mL and at pH ~ 8 with a dose of 1 mg / mL of catalyst. Another $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$ heterojunction produced by the sol gel technique was successfully tested of three toxic dyes presented in water under sunlight with positive results.

ملخص

هذا العمل مخصص لتقييم نشاط التحفيز الضوئي لبنية جديدة $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{WO}_3$ المنجزة بتقنية النترات من أجل التحليل الضوئي للفينول المتواجد في الماء، بالإضافة الى خصائصه الهيكلية، تم تمييز La_2CuO_4 ضوئياً كهروكيميائياً. يفضل امتصاص الضوء للإلكترونات المتواجدة في نطاق التوصيل للمحسس. تبلغ فجوة النطاق لأشباه الموصلات La_2CuO_4 1.28 إلكترون فولت مع انتقال بصري مباشر. تم استخدام La_2CuO_4 كمحفز ضوئي غير متجانس مع WO_3 الفعال في التحلل الضوئي للفينول. نظراً لفصل الشحنة الجيدة لأزواج ثقب الإلكترون المولدة ضوئياً بقوة من La_2CuO_4 المحضر، حدث التحلل الكامل للفينول خلال 3 ساعات تحت ضوء الشمس الطبيعي لتركيز أولي قدره 10 ملغم / مل وعند درجة الحموضة ~ 8 بجرعة 1 ملغم / مل من المحفز. تم اختبار آخر للبنية الجديدة غير المتجانسة $\text{La}_2\text{CuO}_4 / \text{WO}_3$ محضرة بواسطة تقنية هلام بنجاح لثلاثة أصباغ سامة معروضة في الماء تحت أشعة الشمس مع نتائج إيجابية.