



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Seddik Ben-Yahia – JIJEL

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de chimie

Mémoire de fin d'études

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème

Synthèse et propriétés photocatalytiques et photoélectrochimiques de quelques semi-conducteurs

Présenté par :

- Saidani Sarah
- Mehidi Nour El Houda

Composition du jury :

- | | | | |
|------------------|-----------------------------------|------------|---------------------|
| ○ Présidente : | M ^{me} Akika Fatma-Zohra | MCA | Université de Jijel |
| ○ Examinatrice : | M ^{me} Acila Meryem | MCB | Université de Jijel |
| ○ Encadreur : | Mr Benamira Messaoud | Professeur | Université de Jijel |

Année Universitaire **2021/2022**

Remerciements

Cette étude a été réalisée au laboratoire pédagogique de chimie de la faculté des sciences exactes de l'université de Jijel, département de Chimie.

En premier lieu, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la volonté, la santé, la force et le courage pour réaliser ce travail.

*Nous adressons nos sincères remerciements à Mademoiselle **Chaibeddra Dina** pour son soutien et ses précieux conseils.*

*Nous tenons à remercier vivement notre encadreur **Professeur Benamira Messaoud**, d'avoir proposé ce sujet très intéressant et de nous avoir guidé avec patience et de nous avoir fait profiter de son savoir et son expérience. Ses précieux conseils et son aide tout au long de la préparation de ce mémoire ainsi que la confiance qu'il nous a témoigné ont été d'une importance capitale.*

*Nous voudrions remercier **Dr. Akika Fatma-Zohra** qui nous a fait le grand honneur d'accepter de présider notre jury.*

*Nous tenons aussi à remercier **Dr. Acila Meryam** d'avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.*

Enfin, nous tenons également à remercier tous nos collègues en master en Chimie des matériaux, toute la promotion 2022 ainsi que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie à tous ceux qui me sont chers,

*À la mémoire de mon très cher père **KHELIFA**, Celui qui m'a appris le sens de la responsabilité et du courage face aux difficultés de la vie. Rien au monde ne vaut tous les efforts fournis jour et nuit pour notre éducation et notre bien-être. Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, ma reconnaissance et mon profond amour. En témoignage de brut d'années de sacrifice et d'encouragement, pourriez-vous trouver dans ce présent travail le fruit de vos sacrifices.*

Que la clémence du dieu règne sur vous.

*À ma très chère MERE **GHANIA**, source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, l'exemple du dévouement et de sacrifice qui n'a jamais cessé de m'encourager et de prier pour moi. Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient être assez éloquentes pour exprimer mon profond amour et mon affection pour toi. Je te dédie ce travail en témoignage de ma profonde reconnaissance. Je lui souhaite un prompt rétablissement pour son opération. Puisse Dieu le tout puissant te préserver et t'accorder santé, bonheur et longue vie.*

*À mon frère **Radhawn** et mes sœurs **Amel, Afnane, Imane** et **ses enfants**. Je vous dédie ce modeste travail en vous souhaitant une vie pleine de bonheur, santé et réussite. Je vous remercie énormément pour votre soutien et j'espère que vous trouverez dans ce mémoire l'expression de mon affection pour vous.*

*À ma belle-mère **Farida** et mon **fiancée** pour votre soutien et vos encouragements. Je vous dédie mon travail en témoignage de mon amour.*

*À **Wassila** ma meilleure amie Tu étais, tu es et tu seras toujours ma meilleure amie, je te souhaite que du bonheur, la réussite dans ta vie et je suis toujours là à tes côtés comme tu étais toujours là pour moi...*

Nour El Houda

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance...

Aussi, c'est tout simplement que...

Je dédie ce mémoire à ...

*À mon père « **TAYEB** », qui m'a donné la vie, qui s'est sacrifié pour mon bonheur et ma réussite.*

*À ma très chère Mère « **RAHIMA** » pour sa patience, sa tendresse qu'elle m'a réservée et son
amour infini.*

*À mes frères : **Fateh, Ahmed, Amar et RabeH.***

*À mes sœurs : **Nassima, Soulef et Moufida.***

*À mes nièces : **Djihane, Hadil et Malak.***

*À toute la famille **Saidani**, sans exception.*

À tous et toutes mes amies.

Sarah

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS.....	i
INTRODUCTION GENERALE	1
 Chapitre I : La pollution et généralités sur la photocatalyse	
I.1. LA POLLUTION :	2
I.1.1. LA POLLUTION INORGANIQUE :	2
I.1.2. LA POLLUTION ORGANIQUE :	3
I.1.3. LES COLORANTS :	3
I.1.3.1. CLASSIFICATION DES COLORANTS	4
I.2. METHODES DE TRAITEMENTS DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES DANS L'EAU :	5
I.2.1. METHODES BIOLOGIQUES :	5
I.2.2. METHODES PHYSIQUES :	5
I.2.3. METHODES CHIMIQUES :	5
I.2.3.1. LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA) :	6
I.3. LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE :	6
I.3.1. DEFINITION :	6
I.3.1.1. PRINCIPE :	7
I.4. FACTEURS INFLUENÇANT LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE :	8
I.4.1. INFLUENCE DE LA MASSE DU PHOTOCATALYSEUR :	8
I.4.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU POLLUANT :	8
I.4.3. INFLUENCE DU PH :	9
I.4.4. INFLUENCE DU FLUX LUMINEUX :	11
I.4.5. INFLUENCE DE LA LONGUEUR D'ONDE :	11
I.4.6. LA TEMPERATURE :	12
I.4.7. INFLUENCE DE L'OXYGENE DISSOUS :	12
I.5. APPLICATIONS DE LA PHOTOCATALYSE :	12
I.6. LES AVANTAGES DE LA PHOTOCATALYSE :	13
RÉFÉRENCES	14

Chapitre II : Les semi-conducteurs

II.1 MATERIAUX :	17
II.1.1 DEFINITION :	17
II.1.1.1. ISOLANTS :	17
II.1.1.2. CONDUCTEURS :.....	17
II.1.1.3. SEMI-CONDUCTEURS :.....	17
II.2. BANDE INTERDITE (GAP ENERGETIQUE) :	17
II.3. SEMI-CONDUCTEURS :	19
II.3.1 DEFINITION :	19
II.4. LA NOTION D'ELECTRONS-TROUS DANS LES SEMI-CONDUCTEURS :	20
II.5. LES TYPES DE SEMI-CONDUCTEURS :	20
II.5.1. SEMI-CONDUCTEURS INTRINSEQUES :	20
II.5.2. SEMI-CONDUCTEURS EXTRINSEQUES :	21
II.5.2.1. DIFFERENTS TYPES DE DOPAGE :	21
II.6. NOTION SUR LE GAP :	22
II.6.1. LE GAP DIRECT :.....	22
II.6.2. LE GAP INDIRECT :.....	22
II.7. LES SEMI-CONDUCTEURS UTILISES DANS LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE :	23
II.7.1 SPINELLE :.....	23
II.7.2 PEROVSKITE :.....	24
II.8. LE DIOXYDE DE TITANE :	26
II.8.1 FORMES CRISTALLINES DE TiO_2 :	26
II.9. CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS :	27
II.9.1 LE POTENTIEL DE LA BANDE PLATE (MOTT-SCHOTTKY) :.....	27
II.9.2 SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE :	28
REFERENCES	29

Chapitre III : Synthèses et Caractérisations

III. 1. INTRODUCTION :	31
III.2. SYNTHÈSE DU PHOTOCATALYSEUR :	31
III.2.1. SYNTHÈSE SOL-GEL AUTO-COMBUSTION :	31
III.2.1.1 : CHOIX DE LA GLYCINE :.....	32
III.3. LES POLLUANTS ETUDIÉS :	33

III.3.1. ROUGE DE CONGO :	33
III.3.2. LA RHODAMINE B :	34
III.3.3. METHYLE ORANGE :	35
III.4. CARACTERISATIONS DES MATERIAUX SYNTHETISES :	36
III.4.1. ANALYSE STRUCTURALE PAR DRX :	36
III.4.2 ANALYSE TEXTURALE PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) :	39
III.4.3. ANALYSE PAR INFRA-ROUGE (IR) :	40
III.4.4. REFLECTANCE DIFFUSE ET MESURE DU GAP OPTIQUE	41
III.5. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES PROPRIETES PHYSIQUES DES PHOTOCATALYSEURS	44
RÉFÉRENCES	48

Chapitre IV : Application photocatalytique

IV.1. ETUDE DE LA PHOTOACTIVITE DES SEMI-CONDUCTEURS SYNTHETISES :	50
IV.1.1. PROCEDURE DE PREPARATION DES SOLUTIONS DE COLORANTS ETUDIES :	50
IV.1.2. SUIVIE PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE :	50
IV.1.2.1. PRINCIPE	50
IV.1.2.2. SPECTRE UV-VISIBLE ET DETERMINATION DE λ_{MAX}	51
IV.1.2.3. ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE :	52
IV.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE :	52
IV.2.1. PROCEDE D'ADSORPTION :	52
IV.2.2. PHOTOLYSE :	55
IV.2.3. PHOTOCATALYSE :	56
IV.2.3.1. EFFET DU PH INITIAL DE LA SOLUTION :	56
IV.2.3.1 L'ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION :	57
RÉFÉRENCES	61
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	63
RESUME	64

Liste des abréviations

e^- : L'électron

h^+ : Le trou

n_i : Le porteur De Charge Négative (Electron)

p_i : Le Porteur De Charge positive (trous)

E_F : Le niveau de Fermi

V_0 : Le potentiel (V)

E : Le niveau d'énergie d'un électron (eV)

T : La température (K)

K : La constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$)

λ : La longueur d'onde (nm)

k : Le vecteur d'onde ($rad.m^{-1}$)

h : La constante de Planck (J.s)

C : La vitesse de la lumière (m/s)

λ_{exc} : La longueur d'onde de la lumière excitatrice (nm)

E_g : L'énergie du gap (eV)

Λ_c : La longueur d'onde de coupure (nm)

SC : Semi-conducteur

I_0 : Intensité lumineuse incidente à la surface du semi-conducteur (A)

$I(x)$: Intensité à la profondeur (x) de la surface (A)

α : Le coefficient d'absorption optique en fonction de ($\lambda. m^{-1}$)

$h\nu$: L'énergie (J)

A : L'absorbance

CPE : La cellule photovoltaïque électrochimique

V_{bp} : Le potentiel de la bande plate (V)

C : La capacité d'interface semi-conducteur/électrolyte

C_{dc} : La capacité de double couche ($F.m^{-2}$)

ϵ_0 :La permittivité du vide ($F \cdot m^{-1}$)

ϵ :La constante diélectrique du milieu d'étude ($F \cdot m^{-1}$)

e_0 :La charge de l'électron (C)

V : Le potentiel appliqué à l'électrode (V)

D_{hkl} :La distance inter-réticulaire (cm)

θ :L'angle d'incidence des rayons X sur la surface de l'échantillon (rad)

N :L'ordre de la diffraction.

λ : La longueur d'onde du faisceau des rayons X (nm)

β :La largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (rad)

D :La taille de la cristallite (cm^3)

ρ_{exp} :La masse volumique expérimentale (g/cm^3)

R :La résistance électrique (Ω)

S :La surface (cm^2)

DRX : Diffraction des rayons X

MEB :Microscopie électronique à balayage

FTIR :Infrarouge à transformée de Fourier

ET :L'électrode de travail

CE : Contre électrode

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau couvre les deux tiers de la terre dont 97,4 % se trouvent mobilisées dans les océans. Les eaux superficielles des lacs et des cours d'eau représentent une des fractions accessibles aux besoins de l'homme. Depuis plusieurs décennies, de nombreux phénomènes, liés à l'activité humaine concourent à multiplier ces besoins qui sont liés à la croissance démographique, l'urbanisation, et au développement industriel.

La pollution des eaux est devenue une réalité incontestable liée pour l'essentiel aux rejets urbains, ajoutée à une pollution industrielle qui n'a cessé de croître et de se diversifier depuis le siècle dernier pour représenter de nos jours, un des aspects les plus déterminants de la dégradation du milieu naturel. En Algérie, on assiste depuis les années 70 et l'urbanisation active, à une pollution importante et croissante des cours d'eau, aggravée par l'absence de traitement des rejets urbains et industriels.

L'industrie textile est l'une des cibles favorites des mouvements écologistes qui lui rapprochent d'être particulièrement dangereuse pour l'environnement aquatique. Il est vrai qu'actuellement 700 000 tonnes de composés organiques sont produites annuellement et plus de 100 000 différents types de colorants sont disponibles sur le marché. Les colorants azoïques constituent une des plus grandes classes des colorants textiles.

Le traitement des eaux usées a recours à plusieurs méthodes pour éliminer les colorants présents dans la phase liquide. Parmi celles-ci, figurent l'oxydation thermique et catalytique avec récupération possible de chaleur, l'adsorption sur charbon actif, la séparation par membrane ainsi que le traitement biologique par boues activées. Toutefois, certains composés récalcitrants résistent à ces techniques classiques d'élimination. Ceci a conduit la communauté de recherche à l'échelle internationale à développer d'autres procédés de substitution plus efficaces, peu énergivores et économiquement abordables. Les techniques photochimiques, en particulier la photocatalyse, représentent une alternative d'oxydation de polluants organiques contenus en faibles quantités dans l'eau.

Le but de ce travail est l'utilisation de cette technique comme une alternative aux procédés existants à travers la synthèse d'un semi-conducteur, puis sa caractérisation et enfin son utilisation dans la photocatalyse pour la dépollution des eaux des polluants organiques toxiques.

Chapitre I

La pollution et généralités
sur la photocatalyse

I.1. La pollution :

La pollution peut être définie comme une dégradation ou une perturbation du milieu, qui résulte en général de l'apport de la matière ou des substances exogènes. Ses effets peuvent être modificateurs ou destructeur vis-à-vis du fonctionnement du milieu, selon la nature ou la quantité de polluant [1]. La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (où) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [2].

D'après le type de polluant, on peut classer la pollution en deux catégories :

- La pollution inorganique.
- La pollution organique.

I.1.1. La pollution inorganique :

Les polluants inorganiques présents en concentration significative (1 à 1 000 mg/L) dans l'eau comprennent le sodium, le calcium, le potassium, le magnésium, le sulfate, le chlorure et le nitrate. L'azote est l'un des éléments les plus essentiels pour tous les êtres vivants ; cependant, il peut être toxique pour les organismes vivants s'il est présent sous une forme ou dans un état indésirable. Les métaux lourds et autres polluants inorganiques tels que les acides minéraux, les métaux, les composés métalliques, les sels inorganiques, les métaux avec des composés organiques sous forme de complexes [10], les sulfates et les cyanures, ayant une concentration supérieure aux limites autorisées peuvent polluer l'eau [11]. Ces polluants inorganiques peuvent être non biodégradables et ils persistent dans le milieu environnant.

Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium, chrome et le mercure. Leur dangerosité est due essentiellement à leurs non dégradabilités, leurs toxicités à faibles doses, ainsi que leurs tendances à s'accumuler dans les organismes vivants, et à se concentrer le long des chaînes trophiques [12].

I.1.2. La pollution organique :

La pollution organique est une pollution chimique provoquée par les polluants carbonés. Ces polluants sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. La pollution organique est causée par l'activité quotidienne des êtres humains, des activités industrielles relatives à la production agroalimentaire ou à l'activité agricole par l'application d'herbicides, d'insecticides et de fongicides qui ont été utilisés pour la lutte antiparasitaire.

I.1.3. Les colorants :

Les colorants sont principalement utilisés pour colorer les textiles, le cuir, les peintures, les photographies, les produits cosmétiques et pharmaceutiques, les teintures biologiques et les aliments [3]. De nombreux colorants naturels ont été largement remplacés par des colorants synthétiques qui ont été développés à la fin du XIXe siècle. Les colorants sont des composés chimiques, en générale organique, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions.

Tableau. I.1 : Principaux groupes chromophore et auxochrome [6-7].

Groupes chromophore	Groupes auxochrome
Azo (-N=N)	Amine primaire (Amino-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂))
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H
Méthine (-CH=, -CR=)	Iodi (I)
Azométhine (-CH=NH)	Bromo(Br)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Chloro (Cl)
Azoxy (-N=N ou -N-N-)	

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (365 à 750 nm) [4]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [5].

Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$. Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants [3]. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité croissante dans le tableau I.1.

I.1.3.1. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) appelé aussi classification tinctorial (**Tableau I.2**). Pour cette dernière classification, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes [8].

Tableau I.2 : Classification des colorants [9].

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants azoïques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants indigoïdes	Les colorants de cuve
Les colorants xanthènes	Les colorants réactifs
Les phthalocyanines	Les colorants développés ou azoïques insolubles
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants au soufre
Les colorants triphénylméthanes	

I.2. Méthodes de traitements des polluants organiques et inorganiques dans l'eau :

I.2.1. Méthodes biologiques :

Afin d'éliminer les polluants des eaux usées, ces techniques mettent à profit l'activité de certains types de bactéries. Ces microorganismes peuvent dégrader les composés organiques polluants en composés moins toxiques ou bien les minéraliser s'ils présentent une faible toxicité et un minimum de biodégradabilité. En fonction de la présence (aérobie) ou de l'absence (anaérobie) de l'oxygène, les procédés biologiques diffèrent. Cette technique est malheureusement limitée par son coût élevé de traitement de boue et son inefficacité vis-à-vis des rejets concentrés en composés organiques polluants ou contenant des substances récalcitrantes [13].

I.2.2. Méthodes physiques :

Dans le domaine du traitement des eaux, plusieurs procédés physiques sont utilisés. Ces techniques se basent sur la séparation d'un ou plusieurs composés et sont souvent employées soit comme pré ou post-traitement. Il est à noter que durant cette séparation, le polluant passe d'une phase à une autre. Parmi ces procédés : la filtration sur membrane [14,15] et l'adsorption [16-17].

Cependant on attribue des inconvénients à ces procédés : il s'agit de la transformation des molécules polluantes d'une phase liquide polluée vers une phase solide des adsorbants alors que ces molécules devraient être oxydées. Un traitement supplémentaire de cette phase est donc nécessaire.

I.2.3. Méthodes chimiques :

Les méthodes d'élimination chimiques sont des méthodes destructives. Les polluants ou les molécules polluantes mères, ne sont pas existantes à la fin du traitement. On distingue beaucoup de procédés chimiques pour le traitement des composés organiques présents en faibles concentrations, en prétraitement, avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, pour le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [16]. On distingue deux types de procédés d'oxydation : les procédés classiques d'oxydation chimique et les procédés d'oxydation avancée (POA).

I.2.3.1. Les procédés d'Oxydation Avancée (POA) :

Les POA sont des techniques émergentes qui consistent à dégrader les molécules de polluants organiques jusqu'à leur minéralisation (CO_2 et H_2O). Ces méthodes consistent à produire des radicaux très oxydants et non sélectifs, comme les radicaux hydroxyles OH^\bullet , superoxyde O_2^\bullet , radical hydroperoxyde HO_2^\bullet , radical d'ozone O_3^\bullet ,...etc., au sein de la solution par différentes voies (photochimiques, électrochimiques,...). Ces techniques fonctionnent à température et pression ambiante et elles sont divisés en deux catégories : les procédés non photochimiques et les procédés photochimiques (Tableau II. 3) [17].

Tableau I.3 : Classification des procédés d'oxydation avancés [18].

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H_2O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV / H_2O_2)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O_3)
Radiolyse	Photo-peroxénation (UV / H_2O_2 / O_3)
Peroxonation (O_3 / H_2O_2)	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)	Photo-Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2 / UV)

I.3. La photocatalyse hétérogène :

I.3.1. Définition :

La photocatalyse fait partie des procédés d'oxydation avancées (POA). Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930 [19-20]. La photocatalyse hétérogène implique des photo réactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur [21].

I.3.1.1. Principe :

Ces dernières années, la photocatalyse hétérogène est passée des réactions douces en milieux gaz et liquide, à une oxydation totale et à une dégradation de divers composés organiques et polluants dans l'eau ou dans l'air humide. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde supérieure à son gap. En prenant comme exemple le TiO_2 , le processus est présenté ci-dessous (**Figure I.1**) :

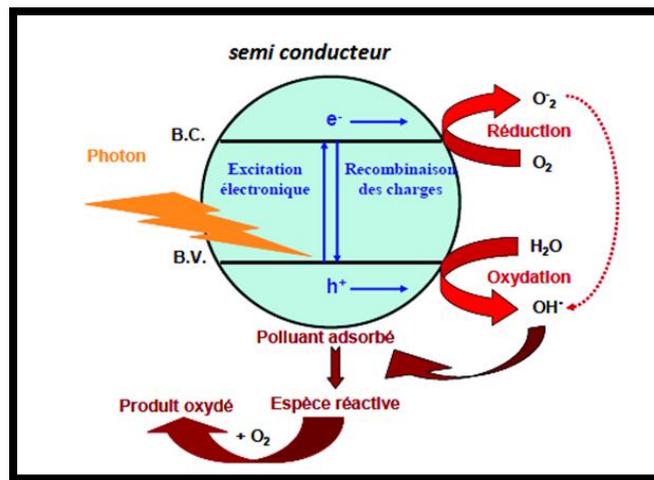
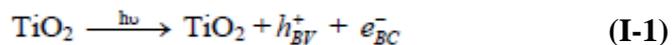
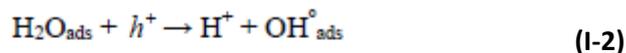


Figure I.1: Principe général de la photocatalyse hétérogène [22].

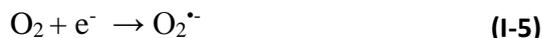
Un électron passe alors de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou h^+ , et un site de réduction : un électron, e^- . Ce qui peut s'écrire dans le cas de TiO_2 de la manière suivante :



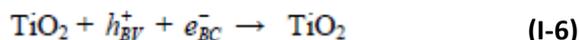
Les trous h^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et des produits organiques R qui sont adsorbés à la surface du semi-conducteur. Les différentes réactions pour former les radicaux hydroxyles OH^\bullet et R^\bullet sont présentées à par les réactions I-2 à I-4 [23] :



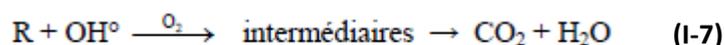
Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes ($O_2^{\cdot-}$) [24]. Cette réaction (I-5) est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison trou/électron, cette réaction est très rapide, étant donné qu'elle est de l'ordre de la picoseconde [25] :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [26]. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été démontré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [27]. En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique, R, peut s'écrire :



Il faut donc être conscient qu'il y a formation de produits intermédiaires de dégradation, qui même à l'état de traces, peuvent se révéler dangereux pour l'homme et son environnement. Les applications sont à envisager de préférence dans des milieux aérés.

I.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :

I.4.1. Influence de la masse du photocatalyseur :

La masse utilisée du photocatalyseur joue un rôle très important pour déterminer la vitesse de dégradation des composés organiques dans tous les cas possibles que le catalyseur soit en suspension ou catalyseur fixé [28-29]. Cependant au-dessus d'une certaine quantité la vitesse devient indépendante de cette masse de catalyseur, par exemple pour le cas du TiO_2 la masse optimale est égale à 2,5g/L démontré par Herrmann et al. [30], car au-dessus de cette masse dite optimale la masse supplémentaire du photocatalyseur peut inhiber la transmission des photons [31-32]. Par ailleurs d'autres paramètres peuvent rentrer en jeu comme la surface et la taille du catalyseur qui ont aussi un rôle très important dans le système photocatalytique [33].

I.4.2. Influence de la concentration du polluant :

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-

Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire de réaction hétérogènes en phase gazeuse [34].

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche)
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

La vitesse de dégradation photocatalytique (V) de ce modèle est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le polluant. C'est-à-dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur selon l'équation suivante [35].

$$V = - \frac{dC}{dt} = K\theta \quad (I.8)$$

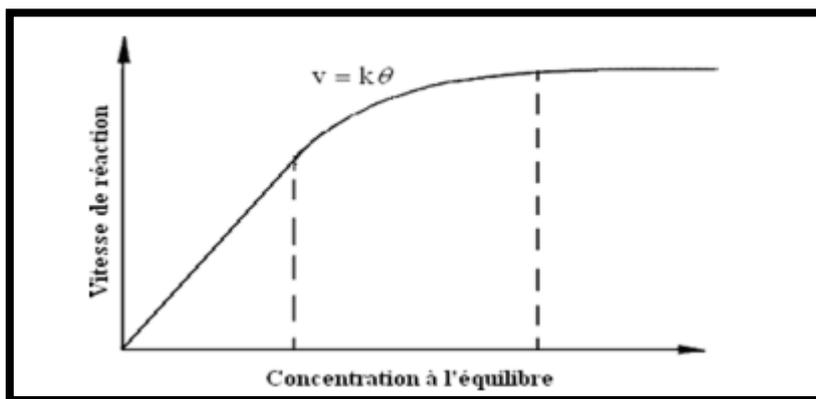
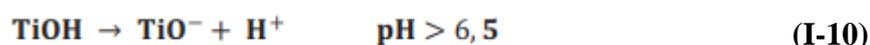


Figure I.4 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre [35].

I.4.3. Influence du pH :

Le pH affecte énormément la charge de surface du photocatalyseur. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Charge Nulle. Le plus souvent on utilise le terme de point de zéro charge (PZC) qui correspond à une charge neutre sur le catalyseur et à une condition optimale pour l'adsorption. Par exemple, le PZC de TiO_2 est situé autour de 6-7 (en unités de pH). Dans le cas de la poudre P25 (DEGUSSA), qui est à l'heure actuelle, la plus utilisée en

photocatalyse expérimentale, il se situe autour de 6,5. Avant et après ce PZC, la surface hydroxylée de l'oxyde est alors chargée :



Dans ces conditions, si l'on envisage la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés, leur dégradation sera très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du photocatalyseur diminuant ainsi la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur.

I.4.4. Influence du flux lumineux :

Des expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence d'intensité du lux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 à 0,5 [36-37]. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photo générées [38]. D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre 0 indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente. Mais essentiellement du transfert de masse [39-40]. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photocatalyseurs supportés et/ou lorsque l'agitation est faible, Ce qu'implique une plus petite surface en contact avec la solution L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système [41].

I.4.5. Influence de la longueur d'onde :

Le domaine de longueur d'onde d'irradiation approprié, pour activer le catalyseur, dépend principalement du spectre d'absorption de ce dernier, influencé par la largeur de sa bande interdite (Eg). Le TiO₂ (Degussa, P25), par exemple, composé de 80% d'anatase et 20% de rutile, possède une bande interdite de 3,2 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde seuil, notée λ₀, égale à 405 nm. Au-dessus de cette longueur d'onde, aucune activation ne peut avoir lieu. L'absorptance atteint un maximum pour une longueur d'onde de 360 nm. Dans ce domaine de longueur d'onde inférieur à 360 nm, l'activation du TiO₂ est maximale amenant à un optimum de la vitesse de dégradation photocatalytique [42].

I.4.6. La température :

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques J.mol) pour une gamme de températures comprises entre 20 °C et 50 °C. Cependant, à très faible température (entre 40 °C et 0 °C), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, entre 70 °C et 80 °C, pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité augmente et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80 °C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [43].

I.4.7. Influence de l'oxygène dissous :

L'oxygène dissous est utilisé pour attraper les électrons, les empêchant de se recombiner avec les trous de la bande de valence, et augmenter le rendement de la réaction photocatalytique. Il peut également contribuer à la stabilisation des radicaux organiques issus des polluants présents dans la solution aqueuse [44], à leur minéralisation directe avec les radicaux d'O₂, ou indirecte en favorisant la création de radicaux hydroxyles. Parallèlement, les électrons piégés par l'oxygène moléculaire (O₂) peuvent former des radicaux superoxydes (O₂^{•-}) permettant d'oxyder la matière organique selon l'équation :



Cette réaction limite les phénomènes de recombinaison et améliore ainsi l'efficacité du procédé.

I.5. Applications de la photocatalyse :

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [45] :

- Le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments, etc..).
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.

- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

I.6. Les avantages de la photocatalyse :

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- Destruction par minéralisation complète des polluants organiques à température ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.
- TiO_2 est synthétisé à partir d'éléments disponibles industriellement, sans nuisance écologique.

Références

- [1] Panel, E. P., Panel, E. P., United States President's Science Advisory Committee, & President's Science Advisory Committee. (1965). Restoring the quality of our environment. The White House.
- [2] ECKENFELDER.WW – Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, LAVOISIERR Paris, Edition 1982.
- [3] Universalis, Encyclopédie, « Les colorants », 2003.
- [4] Nozet. H, « Textiles chimiques. Fibres modernes » Edition Eyrolles, 1976.
- [5] Elodie Guivarch; Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée " Electro-Fenton " : Application à la minéralisation des colorants synthétiques; Thèse doctorat; Université Marne-La Vallée septembre (2004).
- [6] Perrin. R, Pierre. S. J, « Chimie industrielle » 2ème édition, 1999.
- [7] Bizani. E, Fytianos. K, Poullos. I, Tsiridis. V, « Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide » Journal of Hazardous Materials, 136: 85-94, 2006.
- [8] Benaissa Akila, (2011). Etude De La Dégradation Photocatalytique D'un Colorant Synthétique Et D'un Tensioactif, (Doctoral Dissertation, Université Mentouri Constantine).
- [9] BARKA, N. (2008). Élimination des colorants de synthèse par adsorption sur phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc. 8-BATANA FZ., 2011, Etude de la mobilité du cadmium à travers un sol, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 33p).
- [10] Adriano, D. C. (1986). Other trace elements. In Trace Elements in the Terrestrial Environment (pp. 470-501). Springer, New York, NY.
- [11] J. J. Morgan And W. Stumm, (1991). Chemical Process In The Environment Edition Merian E, Vch, Weinheim, Germany, P. 67-103.
- [12] Crine, M. (1993). Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds: situation actuelle et perspectives de développement. La Tribune de l'eau, 46(561), 3-19.
- [13] G.Li , L.Peng , Z.Ding , Y.Liu ,Z. Gu ,L.Zhang, G.Shi, Decolorization and biodegradation of triphenylmethane dyes by a novel Rhodococcus qingshengii JB301 isolated from sawdust, Ann Microbiol, 64 (2014) 1575–1586
- [14] X.Q.Cheng, Z.X.Wang, et al, Towards sustainable ultrafast molecular-separation membranes: From conventional polymers to emerging materials, Progress in Materials Science 92 (2018)

258–283.

- [15] A.Khalida, M.Asalam, et al, Membrane separation processes for dehydration of bioethanol from fermentation broths: Recent developments, challenges, and prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 105 (2019) 427–443
- [16] J.A.Rodríguez-Liebana, A.Pena, Adsorption-desorption of dimethenamid and fenarimol onto three agricultural soils as affected by treated wastewater and fresh sewage sludge-derived dissolved organic carbon, *Journal of Environmental Management*, 217 (2018) 592-59
- [17] M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-fenton et photocatalyse. Thèse de Doctorat. 2010. Université de Toulouse, Paul Sabatier.
- [18] Helali, S. (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV- A/UV- B) (Doctoral dissertation)
- [19] Parmon, V.; Emeline, A. V.; Serpone, N. *International Journal of Photoenergy* 2002,4.
- [20] Mills, A.; Hunte, S. L. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 1997, 108, 1.
- [21] Piscopo, A. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, 2002 .
- [22] Malati, M. A. *Environmental Technology*, (1995), 1093.
- [23] Yamazaki, S.; Matsunaga, S.; Hori, K. *Water Research*, (2001), 35, 1022
- [24] Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T. *Chemical physics Letters*, (1991), 187, 73.
- [25] Piscopo, A. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, (2002).
- [26] Inel, Y.; Okte, A. N. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (1996), 96, 175.
- [27] Rothenberg, G.; Moser, J.; Gratzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K. *Journal of American Chemical Society*, (1985), 107, 5054.
- [28] H.Gaffour, M.Mokhtari, Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using TiO₂ +Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃-supported bentonite as heterogeneous catalysts, *Res Chem Intermed*,42 (2016) 6025–6038
- [29] H. Benbachir, H.Gaffour, M.Mokhtari, Photodegradation Of 2,4,6-Trichlorophenol Using Natural Hematite Modified With Chloride Of Zirconium Oxide, *Reac Kinet Mech Cat*,122 (2017) 635–653
- [30] J.M.Herrmann, Heterogeneous Photocatalysis : Fundamentals And Applications To The

Removal Of Various Types Of Aqueous Pollutants ,*Catalysis Today*, 53(1999) 115-129

- [31] M.Saquib , Muneer M, TiO₂-Mediated Photocatalytic Degradation Of A Triphenylmethane Dye (Gentian Violet), In *Aqueous Suspensions , Dyes And Pigments*, 56(2003) 37–49.
- [32] D.C.Gimenez , A.Addardak , S.Cervera-March , S.Esplugas Effects of radiation absorption and Catalyst Concentration on The Photocatalytic Degradation of Pollutants ,*Catalysis Today*, 76 (2002) 177-188.
- [33] J.Krysa, M.Keppert, J.Jirkovsky , V.Stengl, J.Subrt, the effect of thermal treatment on the properties of TiO₂ photocatalyst, *Materials Chemistry And Physics*, 86(2004) 333-339.
- [34] Muruganandham, M., & Swaminathan, M. (2006). TiO₂–UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters. *Journal of hazardous materials*, 135(1-3), 78-86.
- [35] C.N. Satterfield, (1970) .*Mass Transfer In Heterogeneous Catalysis*, Mit Press, Cambridge, Ma 177–179.
- [36] Ollis, D. F. *Solar-assisted photocatalysis for water purification issues, data, questions, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; Kluwer Academic Publishers, 1991
- [37] Hermann, J.-M. *Catalysis Today* 1995, 24. 157.
- [38] Piscopo, A. *Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau*. Thèse, Metz, 2002
- [39] Chang H TWu, N-M Zhu, *F Water Research* 2000 34 407
- [40] Chen D.L F Ray.A K *Catalysis Today* 2001, 66 475
- [41] Modestoy, A. D Lev, *O Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* 1998 2261
- [42] Salah, N. H. (2012). *Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble; Université Mentouri (Constantine, Algérie)).
- [43] Piscopo, A. *Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau*. Thèse, Metz, 2002.
- [44] Bakardjieva, S., Šubrt, J., Štengl, V., Dianez, M. J., & Sayagues, M. J. (2005). Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58(3-4), 193-202.
- [45] Amina & bali. (2013). *Etude comparative entre les cellules solaires de type p+-AlGaAs/p-GaAs/n-GaAs et une autre de type n+-AlGaAs/n-GaAs/p-GaAs* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).

Chapitre II

Les semi-conducteurs

II.1 Matériaux :

II.1.1 Définition :

Les matériaux peuvent être classés selon plusieurs critères. L'un de ces critères est de les classer selon leurs propriétés électriques [1]. Les matériaux peuvent être classés en trois groupes selon leurs propriétés électriques, notamment la conductivité, on distingue alors les matériaux isolants, conducteurs et semi-conducteurs [2].

II.1.1.1. Isolants :

Les matériaux isolants sont très résistifs au courant électrique, leur conductivité σ est inférieure à 10^{-6} S/m. Dans ces matériaux les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau, ce qui nécessite beaucoup d'énergie pour les libérer [2].

II.1.1.2. Conducteurs :

Les matériaux conducteurs ont une faible résistance au courant, leur conductivité σ est supérieure à 10^5 S/m. Dans ces matériaux une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ils peuvent alors circuler facilement dans un champ électrique macroscopique [2].

II.1.1.3. Semi-conducteurs :

Les matériaux semi-conducteurs ont une conductivité intermédiaire entre les matériaux isolants et les matériaux conducteurs : 10^{-6} S/m $< \sigma < 10^5$ S/m. Au zéro absolu de température, ils se comportent comme des isolants ; leur conductivité augmente avec la température contrairement aux matériaux conducteur [2].

II.2. Bande interdite (gap énergétique) :

- La bande interdite est la bande qui se situe entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. On définit cette bande uniquement dans le cas des isolants et des semi-conducteurs car elle n'a pas d'intérêt dans le cas des conducteurs. La largeur de la bande interdite E_g est appelée gap et elle est égale à :

$$E_g = E_{BC} - E_{BV} \quad (\text{II.1})$$

- La bande de valence BV est la bande d'énergie immédiatement sous le niveau de Fermi. Les électrons de cette bande sont dans des états localisés et contribuent à la cohésion locale du solide. Au zéro absolu, c'est la bande pleine du matériau ayant la plus haute énergie.
- La bande de conduction BC est la bande d'énergie contenant ou immédiatement au-dessus du niveau de Fermi. Les électrons de cette bande se situent dans les états d'énergie supérieurs délocalisés. Au zéro absolu de température, cette bande est vide pour les isolants et les semi-conducteurs ou partiellement pleine pour les conducteurs [3].

Dans le cas d'un matériau conducteur, les BC et BV ne sont pas séparées énergétiquement, on rencontre un chevauchement des bandes. Un semi-conducteur se caractérise par une énergie de gap située entre 0,5 et 5 eV, alors qu'un isolant possède un large band gap supérieur à 5 eV et les électrons ne peuvent pas passer de BV à BC.

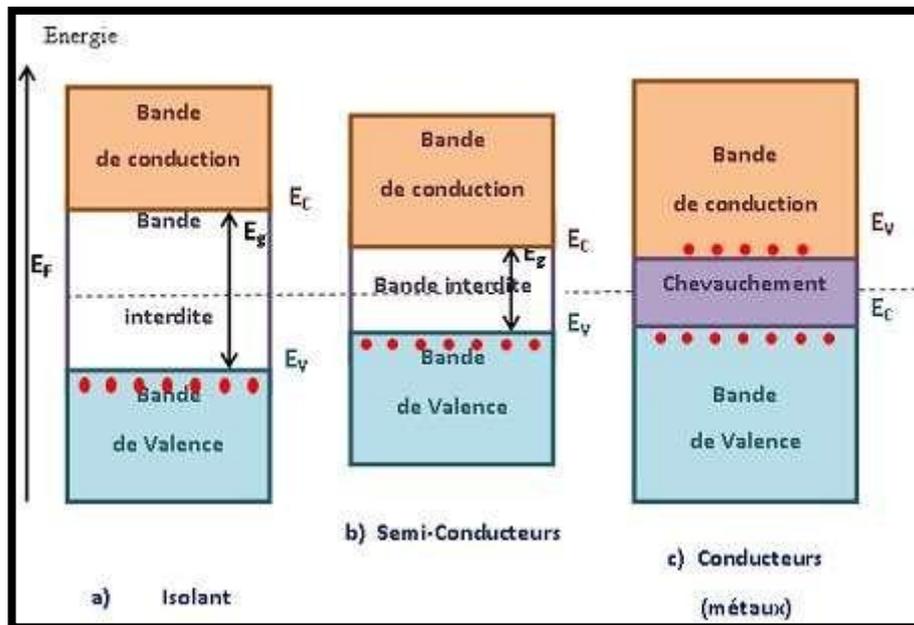


Figure II.1 : Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériau [4].

II.3. Semi-conducteurs :

II.3.1 Définition :

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants à proprement parler. Le comportement électrique des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes d'énergie [4].

Les semi-conducteurs possédant une grande bande interdite sont peu efficaces. Ceci est dû à une absorption très limitée dans le spectre solaire qui se cantonne à l'UV et à l'IR.

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides à plusieurs usages et ils sont utilisés surtout dans la fabrication des composants électroniques tels que les diodes à jonction, les transistors bipolaires et les circuits intégrés. Leurs propriétés ont été aussi exploitées dans la photo dégradation [5].

Le **Tableau II.1** donne des exemples de matériaux ou de composés semi-conducteurs en fonction des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau de Mendelév.

Tableau II.1 : Exemples de semi-conducteurs [6].

Colonne		Semi-conducteur
IV		Ge, Si
III-V	binaire	GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb
	Ternaire	$Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_yP_{1-y}$
	quaternaire	$Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
II-VI	binaire	CdS, HgTe, CdTe, ZnTe, ZnS
	ternaire	$Cd_xHg_{1-x}Te$

II.4. La notion d'électrons-trous dans les semi-conducteurs :

Les porteurs libres intrinsèques dans un semi-conducteur sont double, soit des électrons (charge négative) soit des trous (charge positive) dont le nombre n_i et p_i est fonction de la température. La neutralité du matériau fait que n_i doit être égal à p_i comme le représente la figure ci-dessous. Le fait d'augmenter soit le nombre d'électrons soit le nombre des trous modifie énormément les propriétés électriques des semi-conducteurs [7].

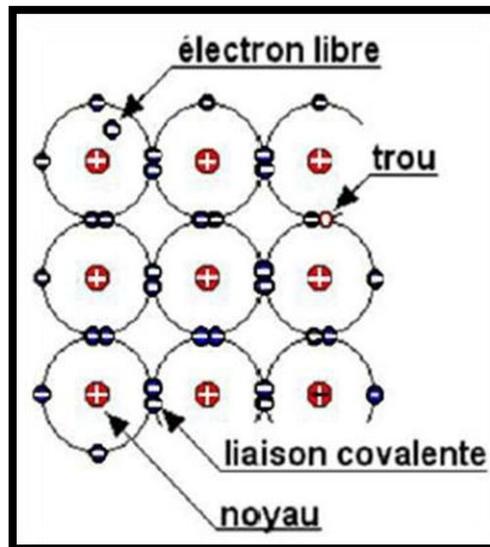


Figure II.2: La dualité de la conductivité électrique dans les semi-conducteurs [8].

II.5. Les types de semi-conducteurs :

On distingue deux types de semi-conducteurs :

- Les semi-conducteurs intrinsèques (purs).
- Les semi-conducteurs extrinsèques (dopés).

II.5.1. Semi-conducteurs intrinsèques :

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur, il ne comporte aucune impureté (volontaire ou non) et son comportement électrique ne dépend que de la structure du matériau (cas d'un semi-conducteur parfait). En réalité, un semi-conducteur n'est jamais parfaitement intrinsèque mais peut parfois en être proche. Il se comporte comme des isolants à 0 K et sa conductivité augmente avec la température [9].

II.5.2. Semi-conducteurs extrinsèques :

La technique du dopage augmente, selon la nature des atomes introduits, la densité des porteurs de charge à l'intérieur du matériau semi-conducteur. Si elle augmente la densité d'électrons, il s'agit d'un dopage de type N. Si elle augmente celle des trous, il s'agit d'un dopage de type P. Nous allons expliquer le phénomène de dopage et ses conséquences sur le nombre d'électrons et de trous ainsi que sur la position du niveau de Fermi dans le semi-conducteur [8].

II.5.2.1. Différents types de dopage :

Un dopant, dans le domaine des semi-conducteurs, est une impureté ajoutée en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité [10]. Il existe deux types de dopage :

- **Le dopage de type P :**

Ce sont les semi-conducteurs dans lesquels nous avons introduit volontairement des impuretés de type accepteur. On dit que le semi-conducteur est dopé P. Dans les Semi-conducteurs de type P : Les trous sont dits majoritaires et les électrons minoritaires [12].

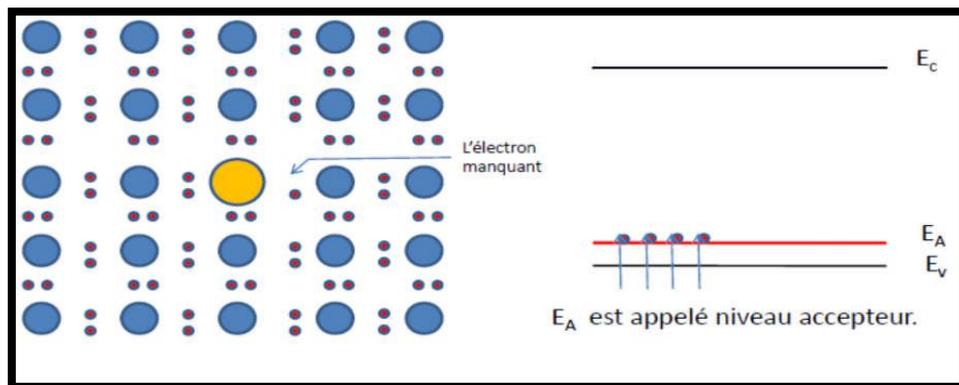


Figure II.3 : Dopage de type P [11].

- **Le dopage de type N :**

Un semi-conducteur type n est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de type donneurs. On dit que le semi-conducteur est dopé N.

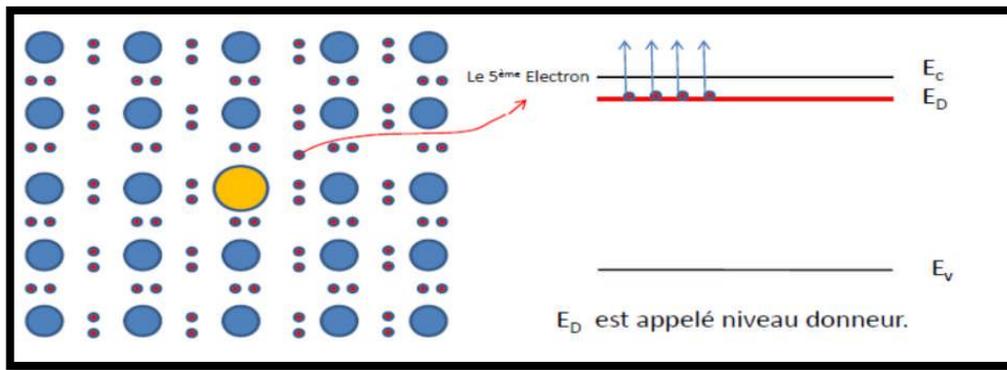


Figure II.4 : Dopage de type N [11].

Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons négativement chargés. [12].

II.6. Notion sur le gap :

Le gap étant défini, comme étant la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. 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 [13].

II.6.1. Le gap direct :

On dit que le semi-conducteur est à gap direct : si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent à la même valeur du vecteur k [14].

II.6.2. Le gap indirect :

On dit que le semi-conducteur est à gap indirect : si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent à des valeurs de k différentes. C'est le cas du silicium et du germanium [14].

La distinction entre les semi-conducteur à gap direct et indirect est très importante, notamment, dans les processus radiatifs, les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect [11].

Les structures de bandes représentées sur la Figure II.5 font apparaitre les deux types fondamentaux de semi-conducteurs.

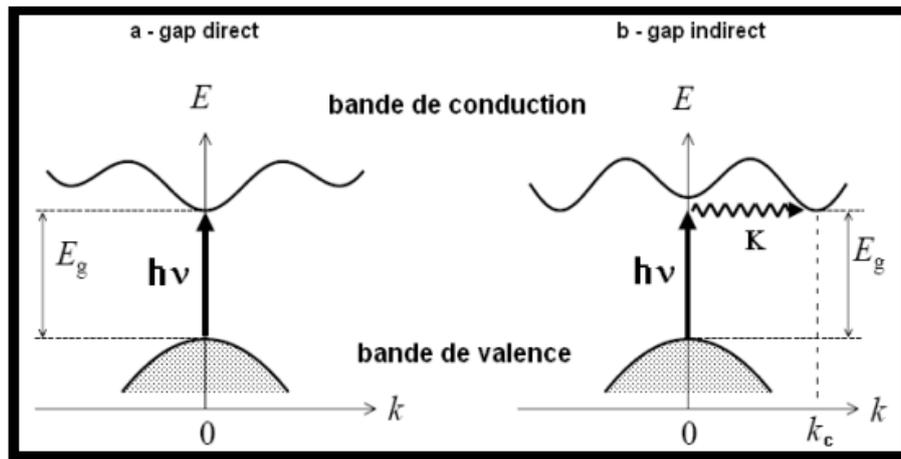


Figure II.5: Gap directe et gap indirect [14].

II.7. Les semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse hétérogène :

II.7.1 Spinelle :

De façon plus générale, le Spinelle est un composé minéral naturel ou synthétique de formule AB_2X_4 où A et B sont des cations et X est l'anion. Il peut exister en plusieurs formes en changeant les cations (Mg, Fe, Al, Cr) ou les anions (O, S, Se, Te), il peut être aussi sous forme d'oxyde, sulfure ou séléniure [15].

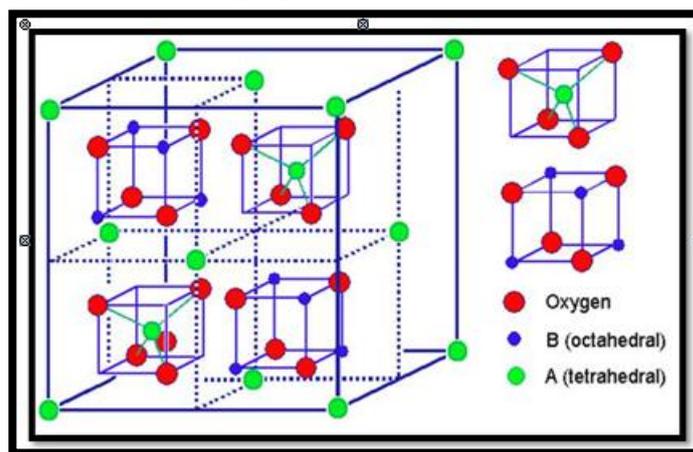


Figure II.6 : Structure de spinelle AB_2O_4 [18].

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg et Nishikawa [16]. Une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [17], désigne au départ la structure cristalline du minéral de formule brute $MgAl_2O_4$ et par analogie les composés de formule générale AB_2O_4 . Dans les oxydes de structure spinelle les anions O^{2-} de rayon relativement élevés par rapport à celui des cations entrant dans la composition du spinelle,

forment un réseau cubique à face centrées, définissant deux types de sites interstitiels, des sites tétraédriques et des sites octaédriques. Les sites tétraédriques sont généralement désignés par la notation (**A**), et les sites octaédriques par la notation (**B**).

Dans le site **A**, le cation est entouré par quatre ions d'oxygène, tandis que dans le site **B** le cation est entouré par six ions oxygène.

Les spinelles de formule générale $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ ou **A** désigné un cation divalent et **B** un cation trivalent, tirent leur nom du minéral ($MgAl_2O_4$). Il existe à ce jour une centaine de composés synthétique ayant une structure spinelle AB_2X_4 , la plupart étant des oxydes ($X=O$), mais il y'a d'autre famille de spinelles telles que les sulfures ou les sélénures ($X=S, Se$).

- A^{2+} : cation divalent comme Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn.
- B^{3+} : cation trivalent comme Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Fe, Co, Ni.
- **X** : O, S, Se.

Les spinelles sont une très grande famille de composés qui diffèrent par leur caractère direct, inverse ou intermédiaire bien que leur formule soit identique AB_2O_4 . Les sites occupés par les ions métalliques définissent le type selon les sites occupés par les ions.

- **Un spinelle direct** : a pour formule $[A][B]_2O_4$ et le type de site occupé est $[Td][Oc]_2O_4$: un atome A est dans un site tétraédrique et deux atomes B sont dans des sites octaédriques.
- **Un spinelle inverse** : a pour formule $[B][AB]O_4$ et le type de site occupé est $[Td][Oc]_2O_4$: un atome B est dans un site tétraédrique et un atome de A et un atome de B sont dans des sites octaédriques[18].

II.7.2 Pérovskite :

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure.

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où A représenté un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12(ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...) et B un cation de rayon plus faible, de charge

plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). O est l'ion d'oxygène. La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm3m$ où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes d'oxygène O les faces (**Figure II.7**).

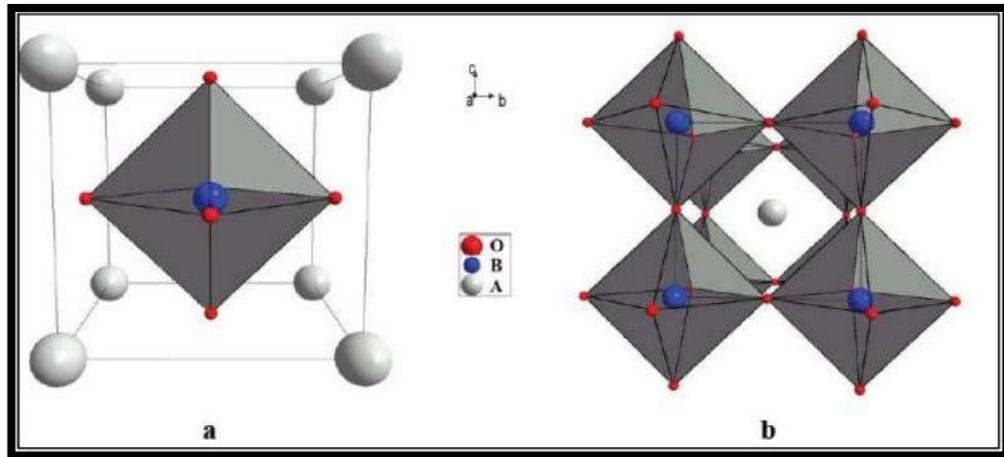


Figure II.7 : Deux façons de représenter la structure pérovskite [19].

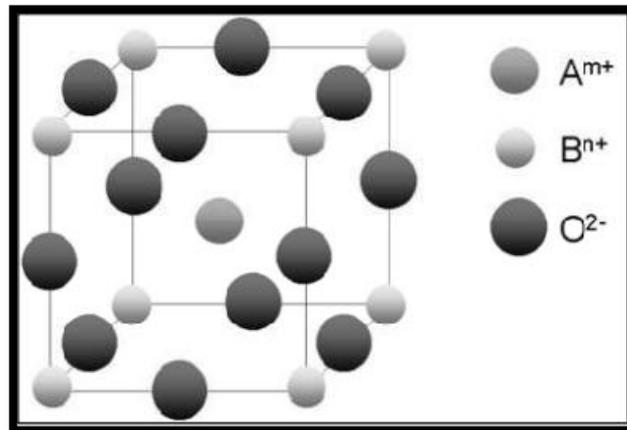


Figure II.8 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3 [19].

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

- Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les pérovskites simples : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KNbO_3$, ...
- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : elles constituent les pérovskites [19].

II.8. Le dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane (TiO_2), est utilisé dans de nombreuses applications (additif alimentaire, cosmétique, pigments), notamment pour ses propriétés d'absorption des rayons ultraviolets et son caractère colorant blanc (additif alimentaire).

Le dioxyde de titane est une céramique semi-conductrice peu onéreuse, absorbant les UV, abondante et inerte chimiquement. Elle existe sous différentes formes cristallines dont les propriétés différentes permettent des applications variées : peintures et crèmes solaires pour la variété rutile, matériaux autonettoyants et dépollution via la photo-catalyse pour la forme anatase. Elle rentre actuellement dans l'industrie des verres autonettoyants à grande échelle.

II.8.1 Formes cristallines de TiO_2 :

Leurs principales caractéristiques structurales sont données le **Tableau II.2**.

Tableau II. 2 : données structurales sur l'anatase et le rutile, d'après.

	Paramètres de maille 25°C	Groupe d'espace	Densité
Rutile	a=b=4,593 Å C=2,959 Å	$P4_2/mnm$ (n° 136)	4,20 à 5,60
Anatase	a=b=3,785 Å C=9,514 Å	I 41/amd	3,82 à 3,97

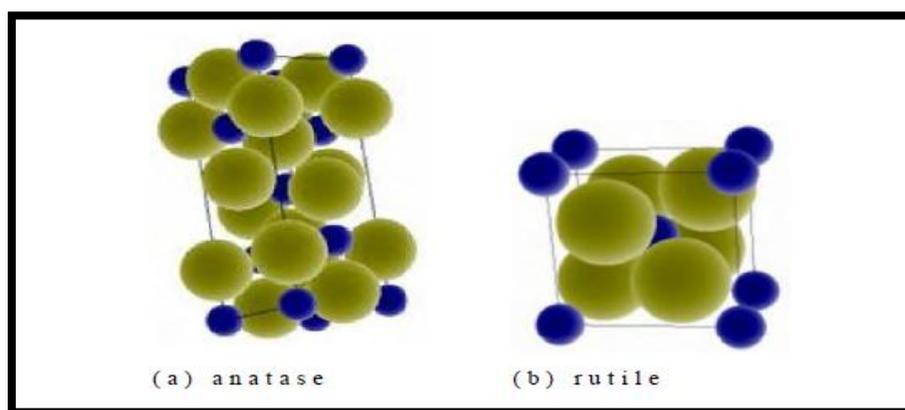


Figure II. 9 : Structures cristallines du TiO_2 : O : Ti ----- O : O

La poudre P25 (DEGUSSA), largement utilisée en photocatalyse, est un mélange composé à 80 % d'anatase et à 20 % de rutile. Il possède une surface spécifique de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et des tailles de particules de l'ordre de 20 nm. Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité

photocatalytique, l'anatase et le rutile [20]. L'anatase a un gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (441 nm), correspondant à la lumière ultraviolette [21]. Il a été montré que l'anatase était la forme la plus active [22] sur le plan photocatalytique. De plus le potentiel de la bande de conduction de l'anatase est plus négatif que celui du rutile, ce qui favorise la réduction de dioxygène et par conséquent la diminution des recombinaisons (e^-/h^+), rendant la forme anatase plus efficace [23].

La forme utilisée dans les différents usages industriels est presque toujours la forme rutile. Dans l'industrie, les poudres de TiO_2 sont principalement produites par l'attaque d'acide sulfurique sur de l'ilménite ($Fe^{II}Ti^{IV}O_3$, minéral naturel contenant entre 45 % et 65 % en masse de TiO_2) ou par le procédé mis en place par du pont de Nemours ou l'extraction du titane se fait par carbochloration, entre 800 °C et 1000 °C, à partir de minerais riches en TiO_2 [24].

Le TiO_2 est utilisé en photocatalyse sous deux formes : en suspension ou en film supporté. Les couches minces de TiO_2 peuvent être déposées sur différents supports tels que le verre, charbon actif et graphite exfolié [25]. Une poudre en suspension permet d'obtenir un très bon contact réactionnel entre le milieu aqueux et le catalyseur, mais pose quelques problèmes pour son extraction du milieu. En revanche, un film de TiO_2 supporté apporte certes un avantage, mais diminue l'efficacité du TiO_2 du fait d'une surface d'échange plus réduite qu'une poudre.

II.9. Caractérisation électrochimique des semi-conducteurs :

II.9.1 Le potentiel de la bande plate (Mott–Schottky) :

Le potentiel de bandes plates est une donnée très importante lors de l'étude électrochimique de l'interface semi-conducteur/électrolyte. Ainsi, la détermination du potentiel de bandes plates permet de prévoir et/ou d'interpréter les réactions de transferts à l'interface semi-conducteur/électrolyte et d'établir le diagramme énergétique.

La méthode expérimentale généralement adoptée pour effectuer la détermination du potentiel de bandes plates repose sur l'étude du circuit équivalent de la jonction semi-conducteur/électrolyte précisément sur les variations de la capacité différentielle de la zone de charge d'espace du semi-conducteur. Elle consiste à mesurer à l'obscurité l'impédance électrochimique de la jonction en fonction du potentiel appliqué E_{ap} . Cette impédance obéit en effet, dans le domaine du potentiel (dans lequel le courant faradique est nul) qui correspond à la situation de déplétion du semi-conducteur à une relation bien connue en électrochimie des semi-conducteurs appelés relation de Mott Schottky [26] :

$$\frac{1}{C_2} = \left(\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N} \right) \left(\Delta E_{CE} - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{II.2})$$

Où :

e : est la charge élémentaire,

k : la constante de Boltzmann

ΔE_{CE} : la chute de potentiel entre le sein et la surface du semi-conducteur.

II.9.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La Spectroscopie d'impédance Electrochimique est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche tel que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc... Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer l'interprétation des processus électrochimiques. Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de graphe de Nyquist. Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau [27].

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelques millivolts) et étudier la façon dont le système électrochimique répond à cette perturbation de l'état stationnaire. Le signal d'entrée est donné par [28] :

$$E = E \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{II.3})$$

Et on obtient un signal de réponse qui correspond à un courant purement sinusoïdal sous la forme :

$$I = I \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.4})$$

Où :

φ : angle de phase. ω : la pulsation, ($\omega = 2\pi f$).

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée décrit la fonction de transfert et l'impédance de système.

$$Z = E / I \quad (\text{II.5})$$

Références

- [1] Bali Amina.(2013).Etude comparative entre les cellules solaires de type p+-AlGaAs/p-GaAs/n-GaAs et une autre de type n+-AlGaAs/n-GaAs/p-GaAs (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [2] J. W. Gibbs and H. A. Bumstead. Scientific papers of j. willard gibbs : thermodynamics. Longmans, Green and Company, 1906.2
- [3] W. A. Harrison. Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond. Dover Publications, 1989
- [4] Énergie+ , Architecture et Climat, Faculté d'architecture, d'ingénierie architecturale, d'urbanisme (LOCI), Université catholique de Louvain (Belgique) .
- [5] Encyclopédie Internationale des Sciences et des techniques, édité par presses de la cité, 1975
- [6] Chovet, A., & Masson, P. (2004). Physique des semi-conducteurs. Ecole Polytechnique–université de Marseille
- [7] Guillot, F. (2007). Développement de nanostructures à base de semiconducteurs III-Nitrures pour l'optoélectronique infrarouge (Doctoral dissertation).
- [8] Kara Mohamed, W. (2012). Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semiconducteurs quasi binaires (GaP) 1-x (ZnSe) x (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [9] MEDI@TICE , [en ligne, Composants électroniques de base, Disponible sur : , (Consulté le: 10/02/2019). (s.d.)
- [10] S.Ikeda, C. Abe, T. Torimoto, B. Ohtani, Photochemical hydrogen evolution from aqueous triethanolamine solutions sensitized by binaphthol-modified titanium(IV) oxide under visible-light irradiation, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 160, 2003, 61-67.
- [11] Mechai, F. (2016). Etude et simulation des structures photovoltaïques à base de chalcogénures de métaux de transition MX₂ (M= W, Mo; X= S, Se) (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [12] K.DJERIOUAT, « Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions : GaInP/GaAs », Thèse de Magister, Université Tlemcen, (2010).
- [13] Bouarissa, N. (2001). Optoelectronic properties of InAs_{1-x}P_x semiconducting alloys. Materials Science and Engineering: B, 86(1), 53-59.
- [14] P.M. Kasmaier et R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 9684
- [15] Spinel Compounds: Structure and Property Relations, J. Am. Ceram. Soc., 82 (12), 1999, 3279–92
- [16] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Materials. Science. Technology. 3 (B), Ed. VCH (1994).
- [17] P.S Devi, M.S. Rao.22(3), 187(1992)
- [18] Rekhila, G. (2015). Etude De Nouveaux Oxydes Mixte Semi-Conducteurs Pour Application En Photo-Catalyse Dans Le Domaine De L'énergie Et De L'environnement (Doctoral Dissertation, USTHB).
- [19] S.Li et al.J.Materials Research Bulletin 42 (2007) 203- 212

- [20] Blake D. M., Maness P. C., Huang Z., Jacoby W. A., Separation and Purification Methods,(1999), 28, 1.
- [21] Rajeshwar K., Journal of Applied Electrochemistry, (1995), 25, 1067.
- [22] Schindler K. M., Kunst M., Journal of Physical Chemistry, (1990), 94, 8222.
- [23] Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T. Chemical physics Letters, (1991), 187, 73.
- [24] Lafont U., Oxydes de titane mésoporeux : synthèse, caractérisation et modification de surface,Thèse de l'Université Montpellier II, (2003).
- [25] Tsumura, T., Kojitani, N., Izumi, I., Iwashita, N., Toyoda, M., & Inagaki, M. (2002). Carbon coating of anatase-type TiO₂ and photoactivity. Journal of Materials Chemistry, 12(5), 1391-1396.
- [26] Shi Yuan, Q., Dao Sun, Q. & Bi Rou, S. A study of the flat-band potential of n-type InP semiconductor electrode. Acta Chim. Sin. English Ed. 1, 2–10 (1983).
- [27] Jean Besson et Jacques Guttan «Manipulation d'Electrochimie». Edit. Masson. (1975).
- [28] E-H.Aglzim, caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge, thèse ,Univ-Nancy I,p61,68-70, 13-11-2009.
- [29] Khaniche, B. (2018). Préparation et caractérisation d'un matériau d'électrode à base d'un semiconducteur modifié par un film de polymère fonctionnalisé et contenant des particules métalliques (Doctoral dissertation).

Chapitre III

Synthèses et Caractérisations

III. 1. Introduction :

Dans cette partie de notre travail, on s'est intéressé à la présentation de la technique de synthèse des semi-conducteurs testés dans notre étude de photocatalyse sous irradiation solaire pour la dégradation de quelques polluants organiques. Les différentes caractérisations physico-chimiques réalisées seront présentées.

III.2. Synthèse du photocatalyseur :

L'étude des méthodes de synthèse des matériaux ont conduit au développement de différentes techniques. Plusieurs méthodes ont été proposées pour synthétiser les photocatalyseurs telles que la méthode solide, la Co-précipitation, sol-gel, pyrolyse par pulvérisation, la voie hydrothermale. Chaque méthode présente certains inconvénients comme le coût élevé, surface spécifique plus faible, une grande distribution de taille, l'activité catalytique plus faible des nanoparticules résultantes [1] et l'utilisation de hautes températures. Ces dernières années, de nouvelles techniques de préparation ont donc été développées pour répondre aux exigences actuelles telles que l'efficacité du traitement et le contrôle de la nanostructure [2]. Parmi ces techniques, la méthode sol-gel auto-combustion est considéré comme une méthode simple et peu coûteuse pour former des nanoparticules de haute qualité [3].

Les propriétés photocatalytiques des matériaux dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Notre but est de préparer un matériau avec une surface spécifique élevée, ce qui lui confère une activité photocatalytique plus élevée. Au cours de ce travail, nous avons préparés plusieurs matériaux en utilisant la technique sol-gel auto-combustion.

III.2.1. Synthèse sol-gel auto-combustion :

La méthode de synthèse sol-gel auto-combustion (aussi appelé auto-combustion à basse température ou décomposition gel-thermique) est une technique rapide et économique pour la fabrication de semi-conducteurs [4]. Cette méthode a été développée par Merzahanov [5].

Les étapes initiales sont similaires à celles de la méthode sol-gel. La différence est l'ajout d'un combustible qui permet, après la formation du gel et l'augmentation de la température, l'auto-combustion du mélange et l'obtention de cendre. La réaction est hautement

exothermique et très rapide. On assiste ainsi à une montée en température très brutale (103 à 106 K.s⁻¹). Le combustible joue aussi le rôle d'agent complexant qui a pour effet de favoriser l'homogénéité des cations en solution [6]. Une fois le point de gélification atteint, la réaction s'amorce automatiquement et se propage induisant alors une flamme qui brûle tous les résidus organiques du mélange et forme ainsi l'oxyde. Les cendres produites broyées après combustion pour obtenir la poudre finale. Cette poudre peut-être une phase pure ou nécessite une calcination supplémentaire [7].

III.2.1.1 : Choix de la glycine :

Dans les procédés d'auto-combustion, deux réactifs sont essentiels pour amorcer les réactions redox : le comburant et le combustible. Si les nitrates métalliques sont une évidence comme comburant de par leur excellente solubilité dans l'eau, leur capacité à entretenir une combustion et leur prix, le choix du combustible est très important. La littérature recense plusieurs candidats ; les plus fréquemment utilisés sont l'urée, l'acide citrique et la glycine.

La glycine est connue pour être le plus simple des acides aminés. De formule NH₂CH₂COOH, elle présente un caractère ionique grâce aux ses fonctions acides carboxylique et amine, ce qui lui permet de complexer un très grand nombre de cations métalliques. Concernant les propriétés de réduction, les chaleurs de combustion des agents réducteurs données par Hwang sont répertoriées pour chacun des composés dans le **Tableau III.1**. [5,6].

Tableau III.1 : Chaleur de combustion pour chacun des agents réducteurs.

Combustible	Urée	Acide citrique	Glycine
Chaleur de combustion	-2.98 Kcal/g	-2.76 Kcal/g	-3.24Kcal/g

Dans le cadre de ce travail, nous avons synthétisé par auto-combustion plusieurs semi-conducteurs de formule chimique suivante **MFe₂O₄** où M est ion métallique (M²⁺). Les solutions aqueuses ont été préparées en dissolvant les nitrates de Fer et de M²⁺ dans l'eau distillé selon la quantité voulue. Les suspensions aqueuses ont été mélangées et agitées lentement pendant 120 minutes à une température allant de 60 à 90 °C jusqu'à la formation d'un gel.

Après évaporation de l'eau et les composés organiques, la combustion se fait naturellement et on obtient des cendres qui sont calcinées à 700 °C/4 h (**Figure III.1**).

Le schéma suivant (**Figure III.1**) présente le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration de NiFe₂O₄.

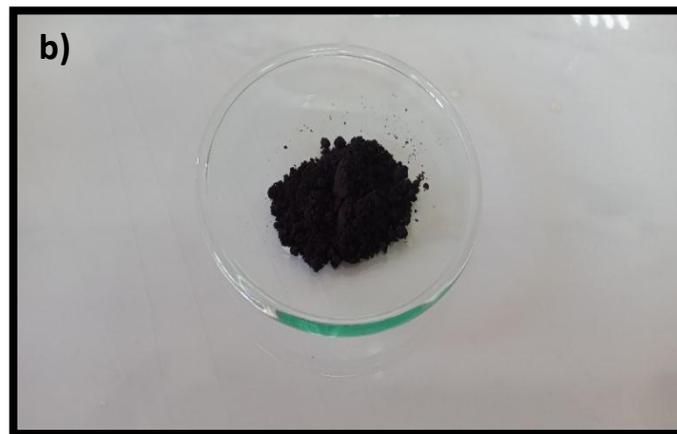
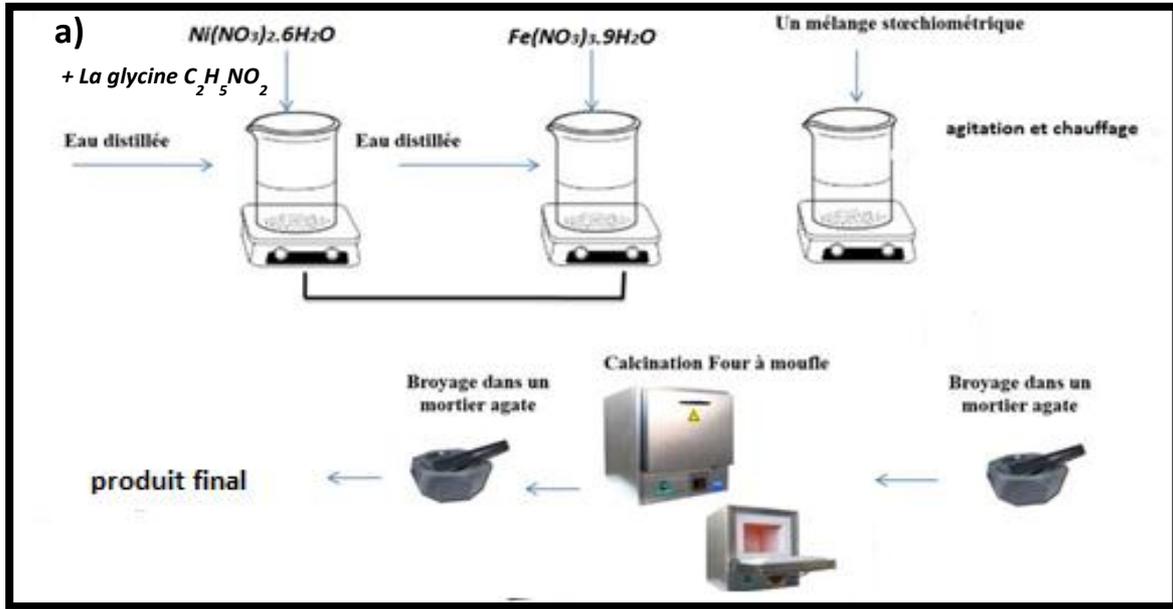


Figure III.1. a) Le protocole expérimental pour l'élaboration de $NiFe_2O_4$, b) poudre de $NiFe_2O_4$ synthétisé.

La réaction globale est :



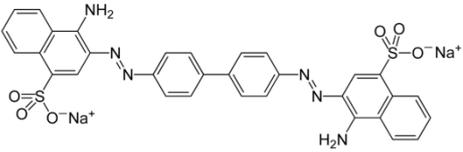
III.3. Les Polluants étudiés :

III.3.1. Rouge de Congo :

C'est un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques, de formule brute chimique $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$, il se présente sous forme de cristaux rouge foncé très soluble dans l'eau et l'alcool. Il est largement utilisé comme colorant dans l'industrie textile [8].

Ses propriétés physico-chimiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Les propriétés physico-chimiques du RC.

Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Synonymes	C.I. 22120 C.I. Direct Red 28
Appellation chimique	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine -4- sulfonique
Apparence	Cristaux rouge foncé
Couleur	Rouge
Masse molaire	$696,663 \pm 0,04$ g/mol
Pka	~ 4
λ_{max}	500 nm
Point de fusion	>360 °C
Solubilité	25 g·L ⁻¹ dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool
Structure chimique	

III.3.2. La rhodamine B :

La rhodamine B (RhB) est un colorant cationique utilisé dans de nombreuses applications industrielles. Ce colorant ajouté à sa merveilleuse application est également identifié pour avoir certaines propriétés cancérigènes [9].

Elle est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines et elle est aussi utilisée comme un agent de traçage dans les études sur la pollution de l'eau et marqueur de couleur dans les pulvérisations d'herbicides, verre coloré, teinture de laine de soie, le cuir et le coton [8].

Tableau III.3 : Les propriétés physico-chimiques du RH-B.

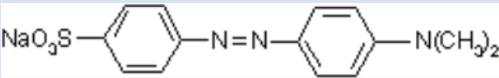
Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Synonymes	Rhodamine 610, Pigment Violet 1 (C.I.), Basic Violet 10
Appellation chimique	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Apparence	poudre vert sombre.
Masse molaire	479,01 g/mol
Température de fusion	210 - 211 °C décompositions
Pka	3,7
λ_{max}	551 - 555 nm
Densité	0,79 g/cm ³
Solubilité	50 g·L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
Structure chimique	

III.3.3. Méthyle Orange :

Le Méthyle Orange (MO) ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques.

Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont regroupées dans le tableau suivant [10].

Tableau III.4 : Propriétés physico-chimiques du méthyle orange.

Propriétés	Data analytique
Structure chimique	
Couleur	Rouge orangé à pH < 3.2 et Jaune à pH > 4.4.
Masse molaire	327,34 g/mol
Solubilité	5,2 g.L ⁻¹ dans l'eau à 20°C 1,0 g.L ⁻¹ dans éthanol à 20°C

III.4. Caractérisations des matériaux synthétisés :

Les matériaux préparés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimiques à savoir, la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), et le MEB.

III.4.1. Analyse structurale par DRX :

La diffraction des rayons (DRX) est une méthode de caractérisation structurale inéluctable dans le domaine des matériaux. Elle permet de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains [11, 12].

Son principe consiste à projeter un faisceau de rayons X sur un réseau constitué par les familles de plans (hkl). Ce faisceau est alors diffracté par l'échantillon à un angle spécifique, suivant la loi de Bragg [13].

$$\text{Avec :} \quad 2 d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{III.2})$$

$d_{(hkl)}$: distance inter-réticulaire (distance entre les plans cristallins d'indice (hkl)).

θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la diffraction.

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics de diffractions chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indices (hkl).

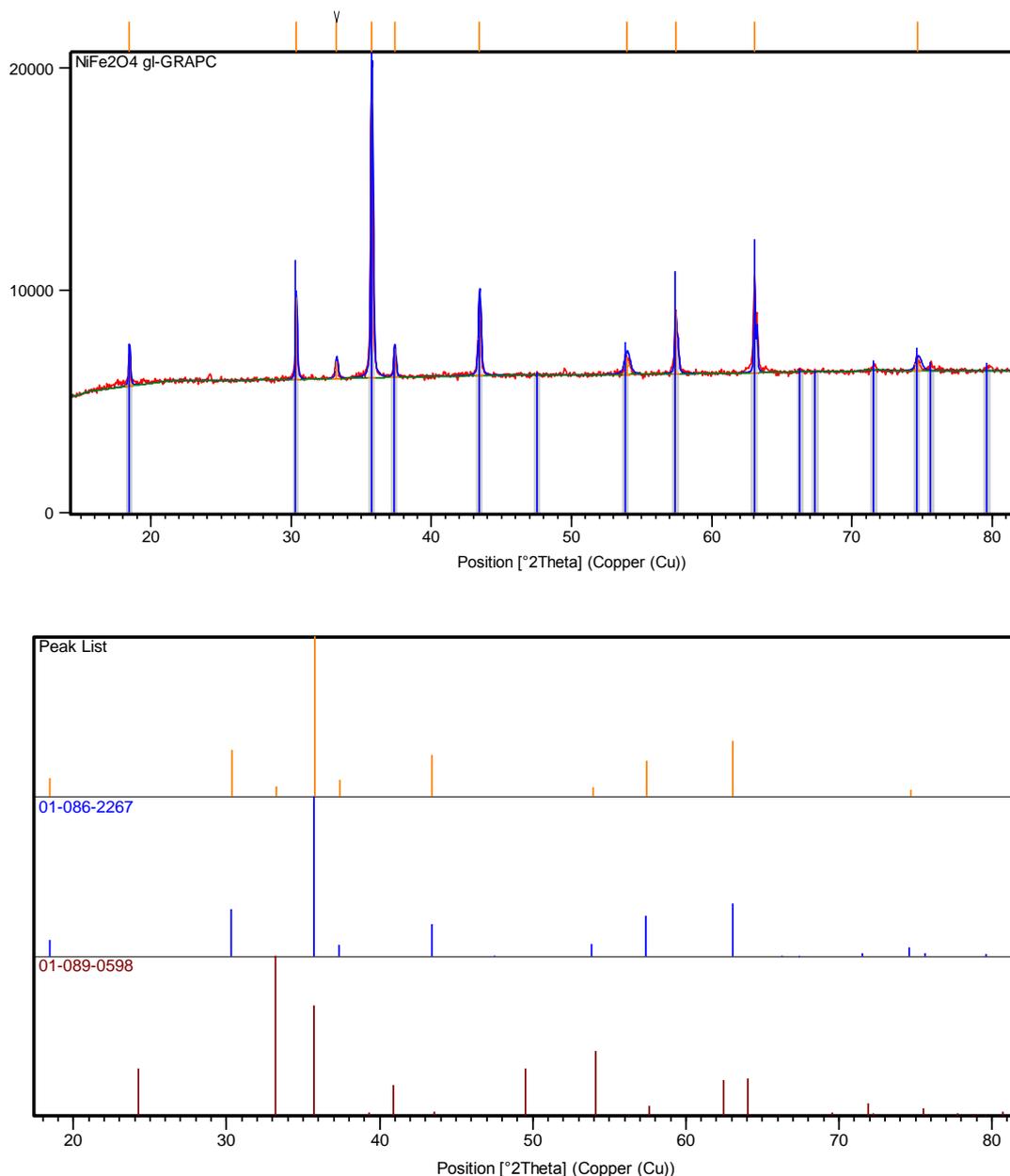


Figure III.3. Traitement du diffractogramme X de NiFe₂O₄ avec le logiciel HighScore plus.

Dans ce travail, on a utilisé l'oxyde de titane déjà synthétisé auparavant afin de tester l'activité photocatalytique de l'hétérojonction NiFe₂O₄/TiO₂.

Le DRX de TiO₂ montre les pics correspondant à la présence des deux phases de l'oxyde de titane : Anatase et Rutile d'après le traitement des données (**Figure III.4**) réalisé en utilisant le logiciel HighScore plus.

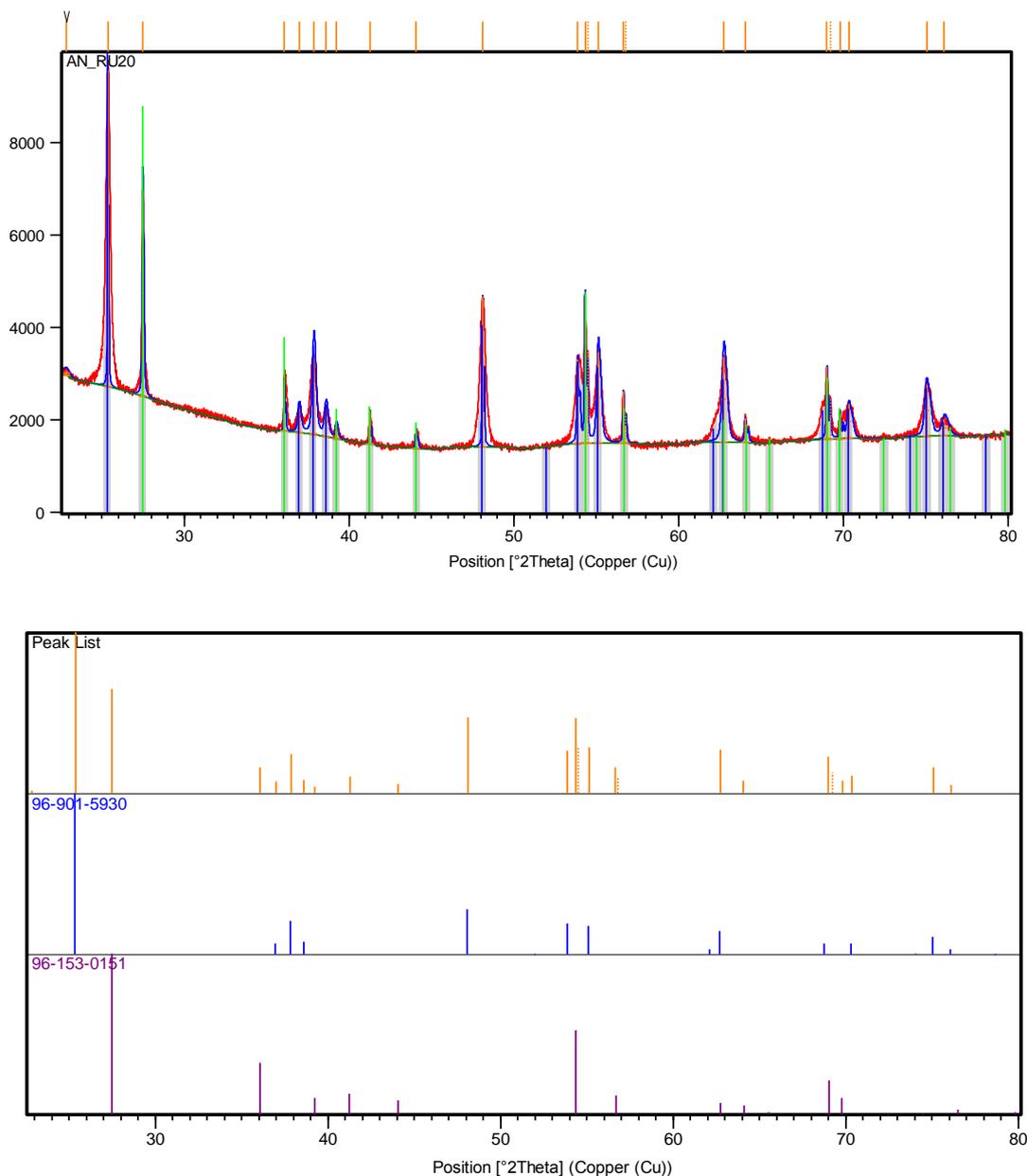


Figure III.4. Traitement du diffractogramme X de TiO₂ avec le logiciel HighScore plus.

III.4.2 Analyse texturale par Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique basée sur le principe des interactions électron-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface de l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du

microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief [14].

La **Figure III.5** montre les images MEB de la poudre NiFe_2O_4 synthétisée ainsi que celle de TiO_2 utilisée dans cette étude afin de tester l'hétérojonction $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

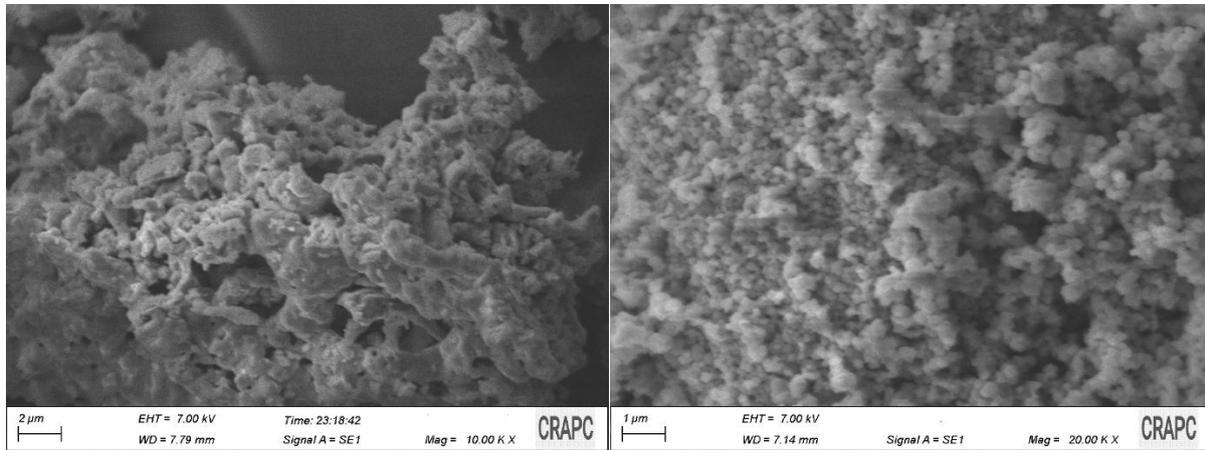


Figure III.5. Micrographie (MEB) de : **a)** NiFe_2O_4 synthétisée et **b)** TiO_2 .

Une forme sphérique avec une taille nanométrique des nanoparticules de TiO_2 sont obtenues. La morphologie des grains est uniforme et homogène, présence d'agglomérats. Dans le cas de NiFe_2O_4 la morphologie est complètement différente. On observe une structure fine et compacte interconnectés avec une tendance à former des agrégats.

III.4.3. Analyse par Infra-rouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille [15].

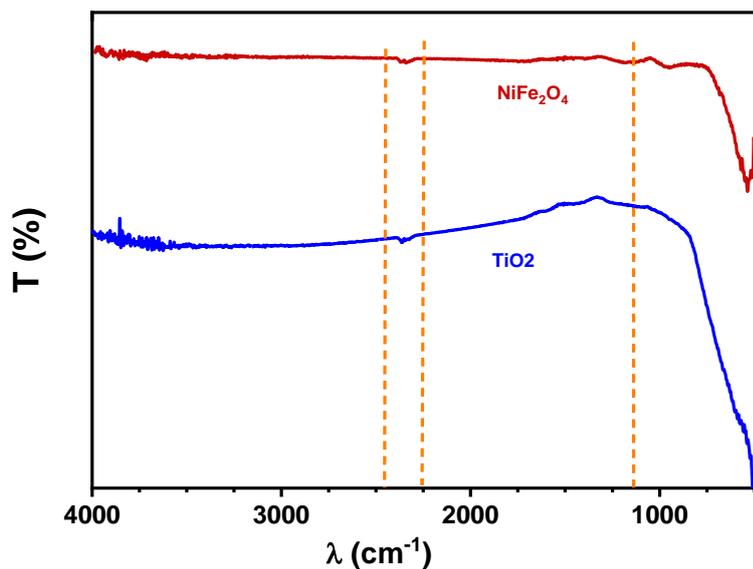


Figure III.6. Spectre infrarouge de NiFe₂O₄ et TiO₂.

Les pics observés en dessous de 750 cm⁻¹ (**Figure III.6**) sont attribués aux liaisons M – O, Ti–O, Fe–O et Ni–O. Le pic moins large à 2300 cm⁻¹ est attribué au dioxyde de carbone adsorbé d'après la littérature [16].

III.4.4. Réflectance diffuse et mesure du gap optique

Les spectres d'absorption des poudres par UV-visible permettent de déterminer la largeur de la bande interdite. Les spectres de la réflectance diffuse sont enregistrés en fonction de la longueur d'onde (λ) dans le domaine 200-1000 nm par un spectrophotomètre Evolution 220 (**Figure III.7**).

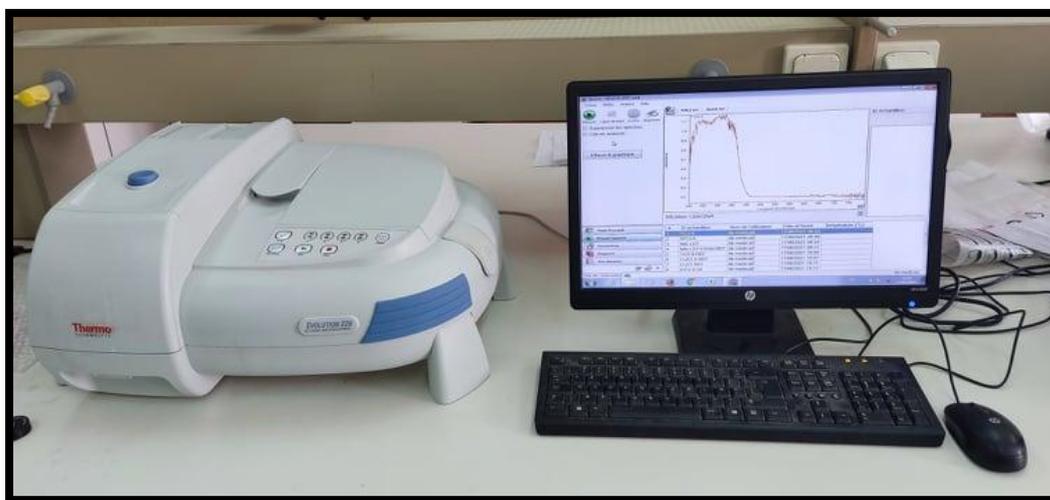


Figure III.7. Dispositif expérimental pour les mesures du gap optique.

La largeur de la bande interdite (E_g) est évaluée à partir du point d'inflexion de la courbe $R\% = f(\lambda)$ (**Figure III.8**). A partir du point d'inflexion on détermine λ_0 , le gap est calculé donc par la relation suivante :

$$E_g(\text{eV}) = 1240 / \lambda_0(\text{nm}) \quad (\text{III.3})$$

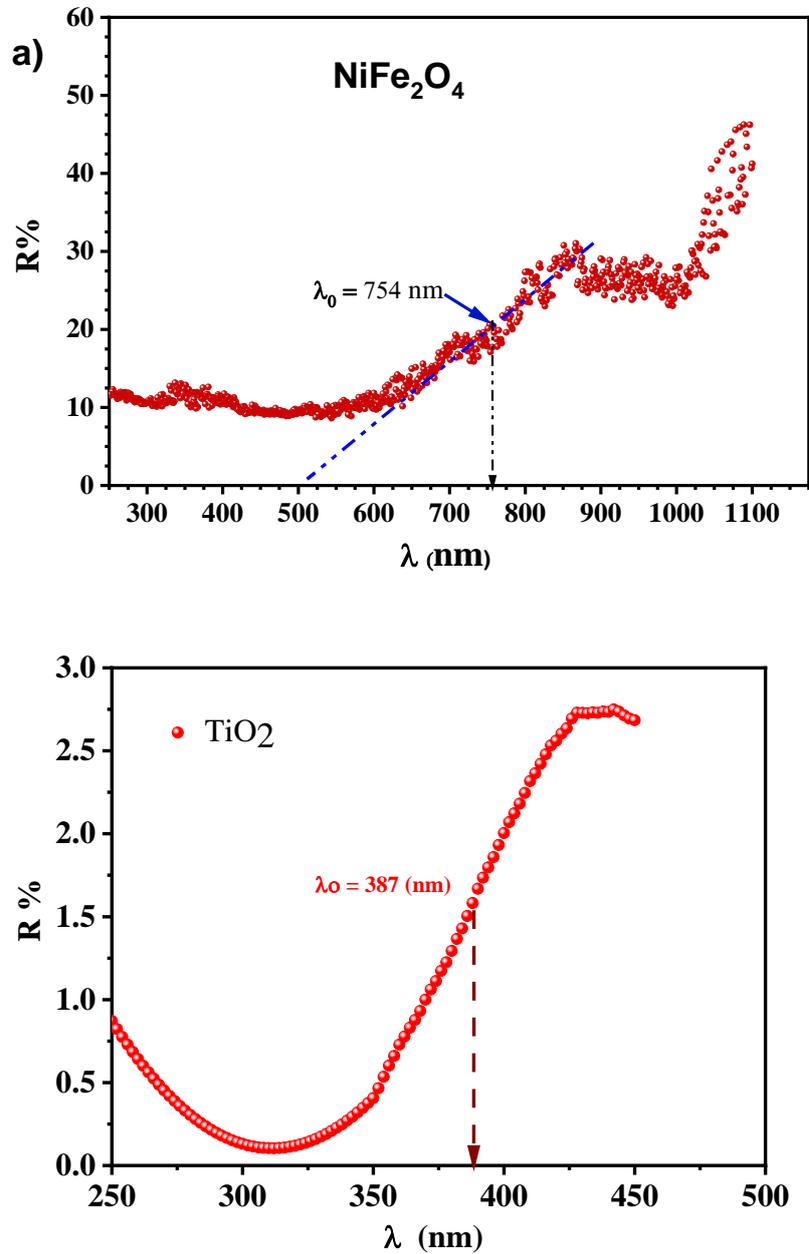


Figure III.8. Réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde de : a) NiFe_2O_4 , b) TiO_2 .

Les valeurs du gap optique obtenues pour NiFe_2O_4 et TiO_2 sont de l'ordre de 1,64 eV et 3,2 eV, respectivement, qui est en total accord avec ce qui est reporté dans la littérature pour ce composé [8].

La relation entre le coefficient d'absorption optique (α) d'un semi-conducteur cristallin et l'énergie des photons incidents ($h\nu$) s'exprime selon le modèle de Pankov par [17] :

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (\text{III. 4})$$

Avec : h est la constante de Planck, ν la fréquence de photon, A est une constante et $n = 2$ et $1/2$ pour une transition directe et indirecte, respectivement.

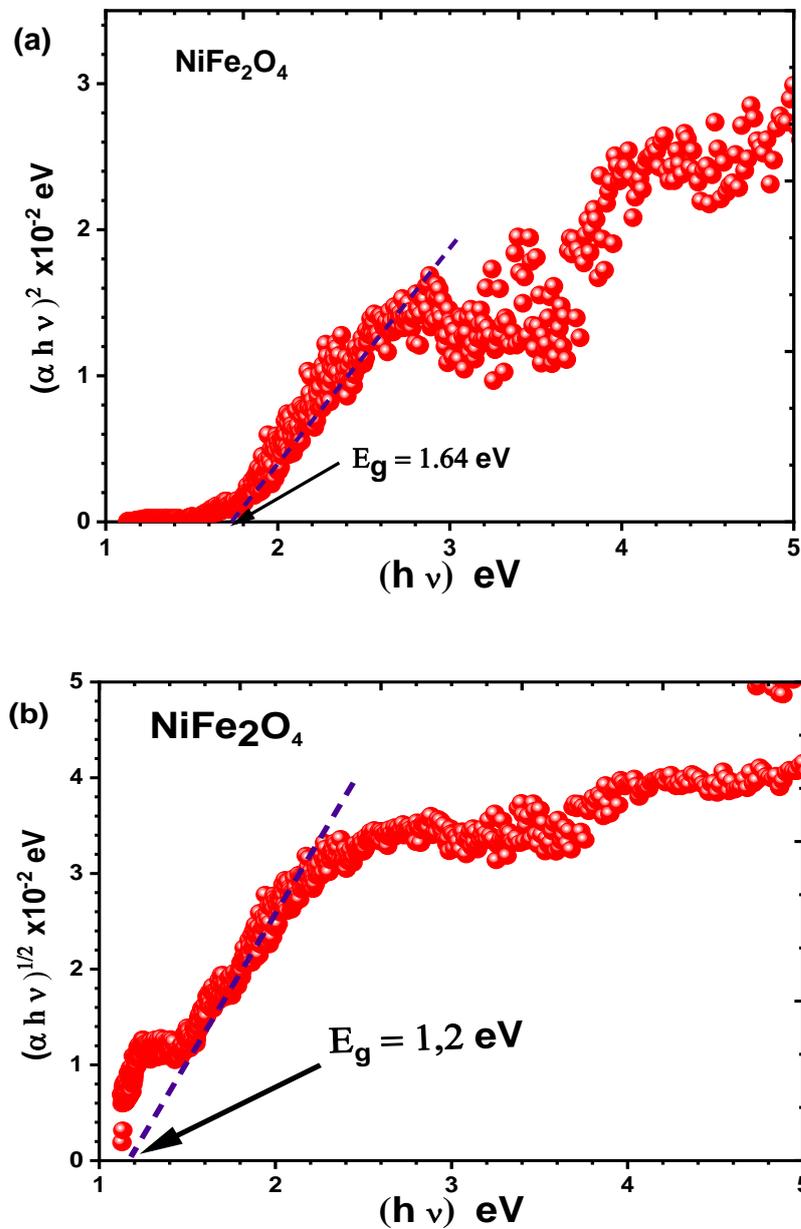


Figure III.9. Détermination de l'énergie de la bande interdite E_g de NiFe_2O_4 : a) transition optique directe et b) transition optique indirecte.

Le tracé de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $(h\nu)$ dans le cas du composé NiFe_2O_4 , laisse apparaître une transition direct ($n=2$) avec une valeur de E_g (eV), déterminée par intersection de $(\alpha h\nu)^n$ avec l'axe de l'énergie $(h\nu)$ de 1,64 eV et une valeur de 3,21 eV dans le cas de TiO_2 .

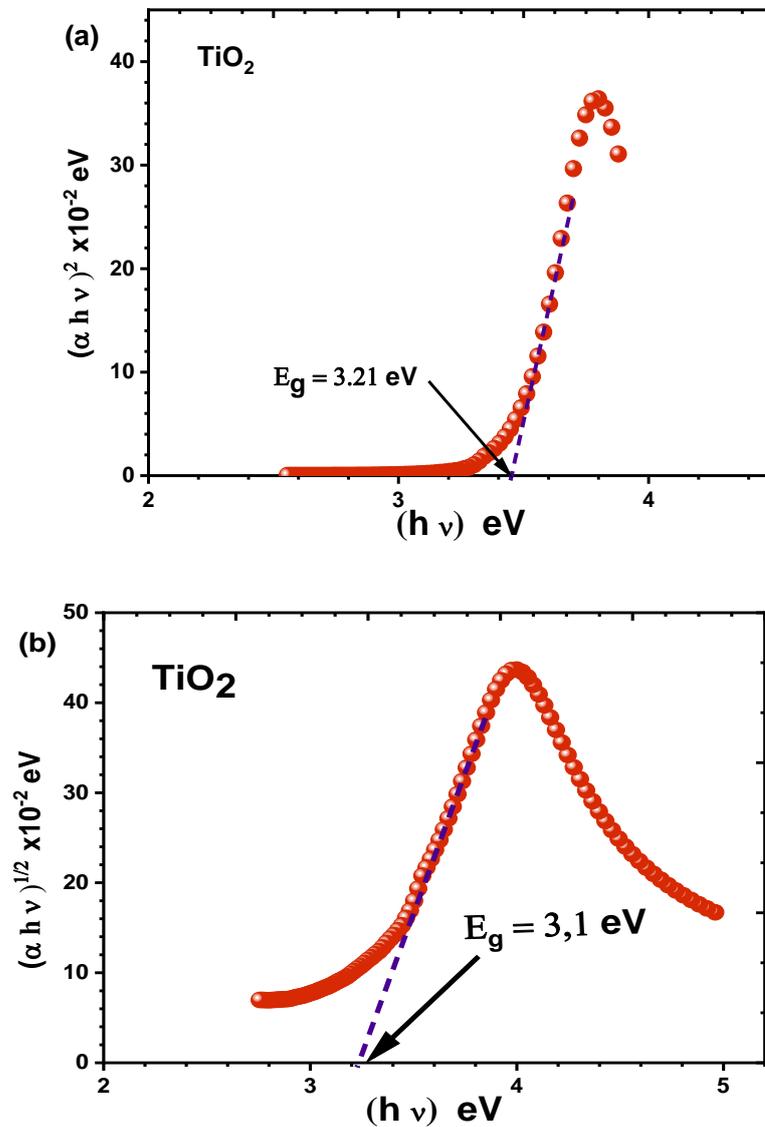


Figure III.10. Détermination de l'énergie de la bande interdite E_g de TiO_2 :a) transition optique directe et b) transition optique indirecte.

III.5. Etude électrochimique des propriétés physiques des photocatalyseurs

La variation de la capacité d'interface d'un semi-conducteur peut être étudiée en fonction du potentiel de l'électrode. Cette variation est représentée sous la forme C^{-2} en fonction du potentiel appliqué (V). Le but de cette étude électrochimique est :

- ✓ Déterminer le potentiel de la bande plate (V_{bp}) du semi-conducteur
- ✓ Le domaine de stabilité électrochimique.

✓ Le type de conduction dans le semi-conducteur.

Cette étude a été réalisée au laboratoire de recherche LIME de l'université de Jijel en utilisant une cellule électrochimique avec un montage à trois électrodes.

1. Une électrode de référence au calomel saturée Hg/Hg₂Cl₂/KCl (ECS).
2. Une contre électrode (électrode auxiliaire) en platine (CE).
3. Une électrode de travail (ET).

A partir de la relation de Mott-Shottky suivante :

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{e \epsilon \epsilon_0 N_A} \right) \left(E - E_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \quad (\text{III. 5})$$

On détermine le potentiel de la bande plate (E_{bp}). L'utilisation de cette technique consiste à tracer l'inverse de la capacité ($1/C^2$) en fonction du potentiel appliqué (E).

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

ϵ : Constante diélectrique du semi-conducteur

ϵ_0 : Permittivité du vide ($8,84 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$)

e : La charge de l'électron

Le potentiel de la bande plate (E_{bp}) de NiFe₂O₄ et TiO₂ a été déterminé par analyse de Mott-Schottky. La courbe de Mott-Schottky de NiFe₂O₄ et TiO₂ sont présentés sur la **Figure III.11**.

Le de NiFe₂O₄ et TiO₂ ont présenté un comportement de type p et n, confirmé par la pente négative et positive dans la région linéaire de la courbe C^{-2} par rapport au potentiel, respectivement. La **Figure III.11.a** présente la courbe de Mott-Schottky de NiFe₂O₄, où l' E_{bp} de NiFe₂O₄ est déterminé comme étant de + 0,05 V par rapport à ECS, qui a été converti en + 0,294 V par rapport à ENH. La **Figure III.11.b** présente la courbe de Mott-Schottky de TiO₂, où l' E_{bp} de TiO₂ est de + 0,3 V par rapport à ECS, qui a été converti en + 0,544 V par rapport à ENH.

Compte tenu de l'état du NiFe₂O₄ et de TiO₂ en tant que semi-conducteur de type p et de type n, la valeur de l' E_{bp} est supposée très proche du potentiel de la bande de valence (BV) et de la bande de conduction (BC), respectivement. Par conséquent, les valeurs E_{BV} et E_{BC} sont considérées comme 0,294 V et 0,544 V pour NiFe₂O₄ et TiO₂, respectivement. Les potentiels E_{BC} et E_{BV} de NiFe₂O₄ et TiO₂ peuvent être déterminer en utilisant la relation suivante : $E_g = E_{BC} - E_{BV}$. En conséquence, les potentiels E_{BC} et E_{BV} correspondants à NiFe₂O₄, et TiO₂ ont été estimés à 1,934 et -2,656 V, respectivement.

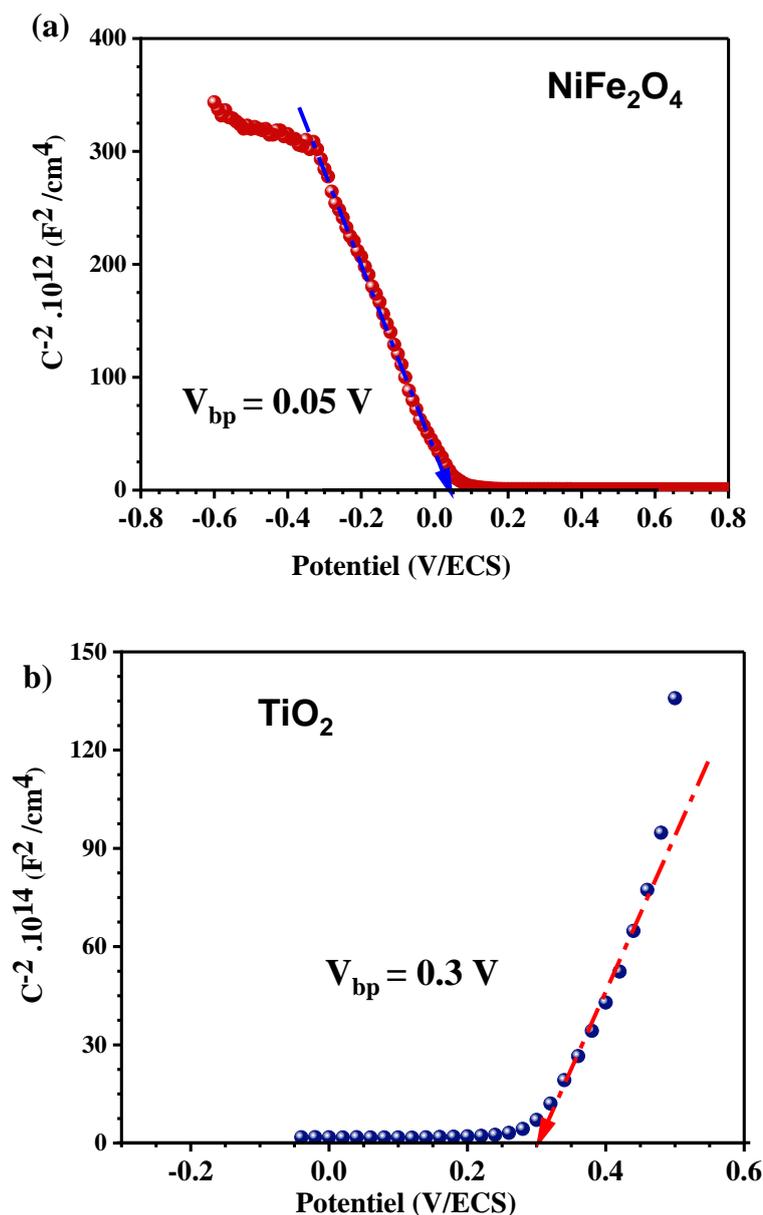


Figure III.11. Variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel (Mott-Shottky) de : a) NiFe_2O_4 et b) TiO_2 .

Pour examiner l'efficacité de séparation du porteur de charge photo-induit et étudier la résistance de transfert de charge à l'interface électrolyte/semi-conducteur, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été utilisée (**Figure III.12**). Le composé NiFe_2O_4 présente la résistance de transfert de charge la plus faible (1000Ω) et donc implique le transfert de charge le plus rapide à l'interface et la séparation la plus élevée des porteurs de charge photogénérés lors de l'activité de ce semi-conducteur en tant que photocatalyseur.

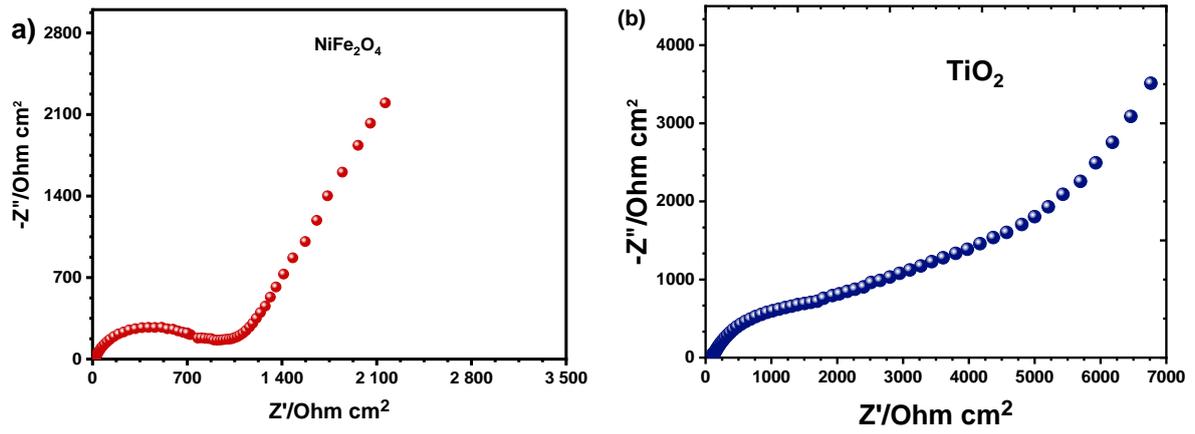


Figure III.12. Diagrammes de Nyquist pour a) : NiFe₂O₄ et b) TiO₂.

Références

- [1] Weldegebräel, G. K. (2020). Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: A review. *Inorganic Chemistry Communications*, 120, 108140.
- [2] Thommy, L., Benamira, M., Jardiel, T., Günes, V., Joubert, O., & Caldes, M. T. (2021). Ru exsolution in substituted $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ compound as anode material for an IT-SOFCs. *Materials Chemistry and Physics*, 268, 124724.
- [3] Benallal, S., Boumaza, S., Brahimi, R., & Trari, M. (2022). Elaboration and characterization of the brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ synthesized by citrate sol-gel method. Application for photocatalytic H_2 -Production under visible light over $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$ hetero-system. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [4] Jani, P., Desai, H., Madhukar, B. S., & Tanna, A. (2022). Investigations of calcium ferrite nanoparticles synthesized by sol-gel auto combustion and solution mixture methods. *Materials Research Innovations*, 26(3), 189-195.
- [5] Konta, Ryoko, Ishii, Tatsuya, Kato, Hideki, Kudo, Akihiko. (2004). Photocatalytic activities of noble metal ion doped SrTiO_3 under visible light irradiation. *J. Phys. Chem. B* 108, 8992–8995
- [6] Wang, Yong gang, Xu, Gang, Ren, Zhaohui, Wei, Xiao, Weng, Wenjian, Du, Piyi, Shen, Ge, Han, Gaorong, (2008). Low temperature polymer assisted hydrothermal synthesis of bismuth ferrite nanoparticles. *Ceram. Int.* 34, 157– 1569.
- [7] Rauf, M.A. Meetani, M.A. Hisaindee, S. (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO_2 doped with selective transition metals. *Desalination* 276, 13–27.
- [8] Wu, Y., Gong, Y., Liu, J., Chen, T., Liu, Q., Zhu, Y., ... & Xu, S. (2020). Constructing NiFe-LDH wrapped Cu_2O nanocube heterostructure photocatalysts for enhanced photocatalytic dye degradation and CO_2 reduction via Z-scheme mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*, 831, 154723
- [9] Jaina. Rajeev. Mathura. Megha. Sikarwara. Shalini. Mittal. Alok. (2007). Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *J. Environ. Manage.* 85, 956–964

- [10] Bouanimba, N. (2014). Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂.
- [11] Sayed, L. Les Techniques d'analyse Partie TD (Fiches ASTM-JCPDS).
- [12] Eberharth, J.P. (1976) Méthodes physiques d'études des minéraux et des matériaux solides. Doin edit.
- [13] Cullity, B. D. (1956). Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing.
- [14] J.A. Gursky, S.D. Blough, C. Luna, C. Gomez, A.N. Luevano, E.A. Gardner, Particle-particle interactions between layered double hydroxide nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 8376e8377.
- [15] Haliouche, A. (2015). Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes LaCo_{0.9}Fe_{0.1}O₃. Mémoire de magister, université de Biskra
- [16] Nayak, S., Mohapatra, L., & Parida, K. (2015). Visible light-driven novel gC₃N₄/NiFe-LDH composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards water oxidation and reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(36), 18622-18635.
- [17] Lahmar, H., Benamira, M., Messaadia, L., Hamdi, M., Avramova, I., & Trari, M. (2020). Synthesis, physical and photo-electrochemical properties of Gd₂CuO₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152629.

Chapitre IV

Application photocatalytique:

IV.1. Etude de la photoactivité des semi-conducteurs synthétisés :

IV.1.1. Procédure de préparation des solutions de colorants étudiés :

Les solutions mères de nos polluants (RH-B, RC, MO) ont été préparées par dissolution de leur sel dans l'eau distillée à une concentration de 10 mg/L avec agitation continue afin d'assurer une bonne solubilité. Les solutions filles ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

IV.1.2. Suivi par spectrophotométrie UV-Visible :

IV.1.2.1. Principe

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde.

La détermination de l'absorbance des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine Visible, en se basant sur la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{IV.1})$$

Avec

A: Absorbance (sans unité)

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

L: Epaisseur de la cellule optique (cm)

C: La concentration du soluté (mol L^{-1})

Dans notre travail, nous avons utilisé le spectrophotomètre SHIMADZU™ UV 1800 pour tracer les spectres et pour faire nos mesures d'absorbances.



Figure IV.1. Spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU™ UV 1800.

IV.1.2.2. Spectre UV-Visible et détermination de λ_{\max}

L'analyse des colorants étudié a été réalisé par spectrophotométrie UV-Visible. La **Figure IV.2** représente les spectres UV-Visible d'absorbance des solutions de Rhodamine B, rouge Congo et Methyl orange, enregistrés à température ambiante et à pH naturel, pour des concentrations de 10 mg/L. Les longueurs d'absorbance maximales sont 554, 496 et 490 nm, respectivement.

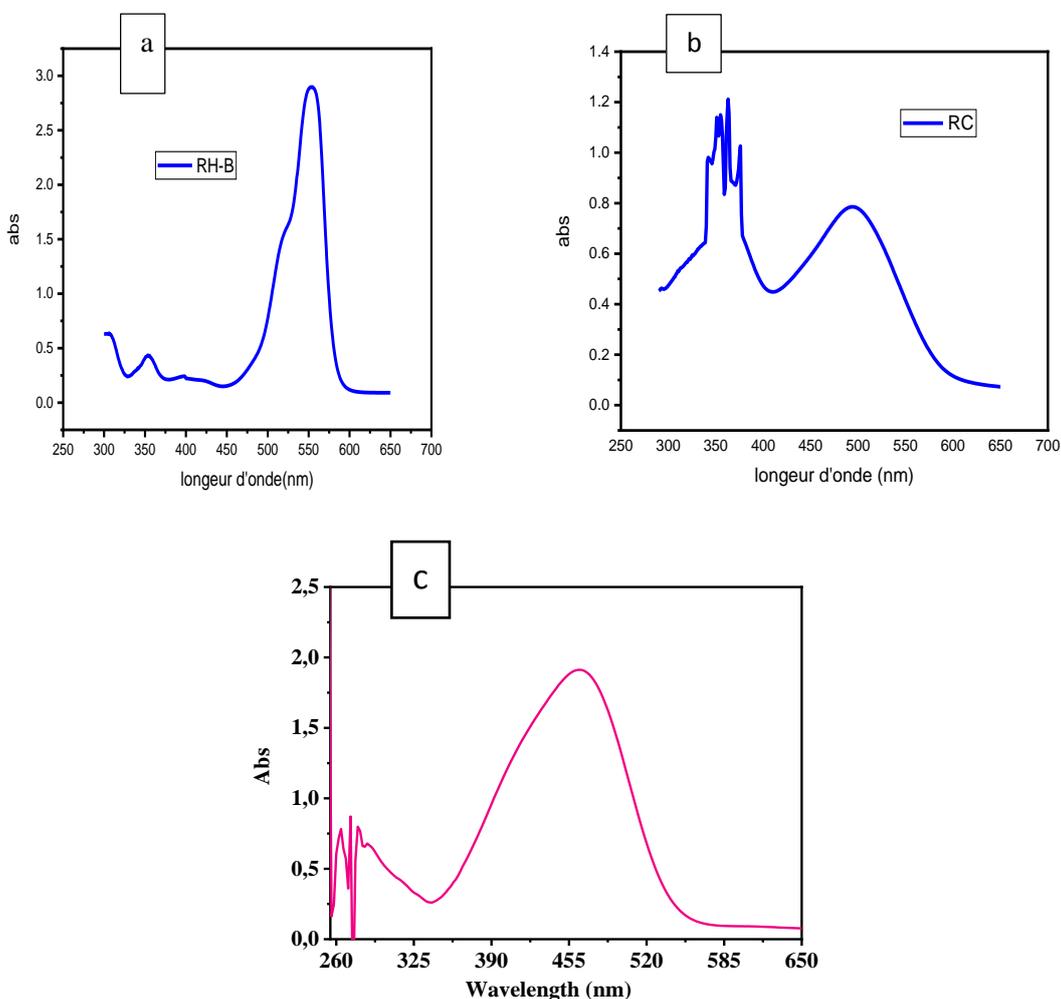


Figure IV.2 Spectres UV-Visible de : a) la Rhodamine B, b) du Rouge de Congo, c) du Méthyl Orange.

IV.1.2.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

À partir de la solution mère de chaque colorant, nous avons préparé des solutions filles à différentes concentrations pour tracer les courbes d'étalonnage par l'UV-visible avec la longueur d'onde indiquée.

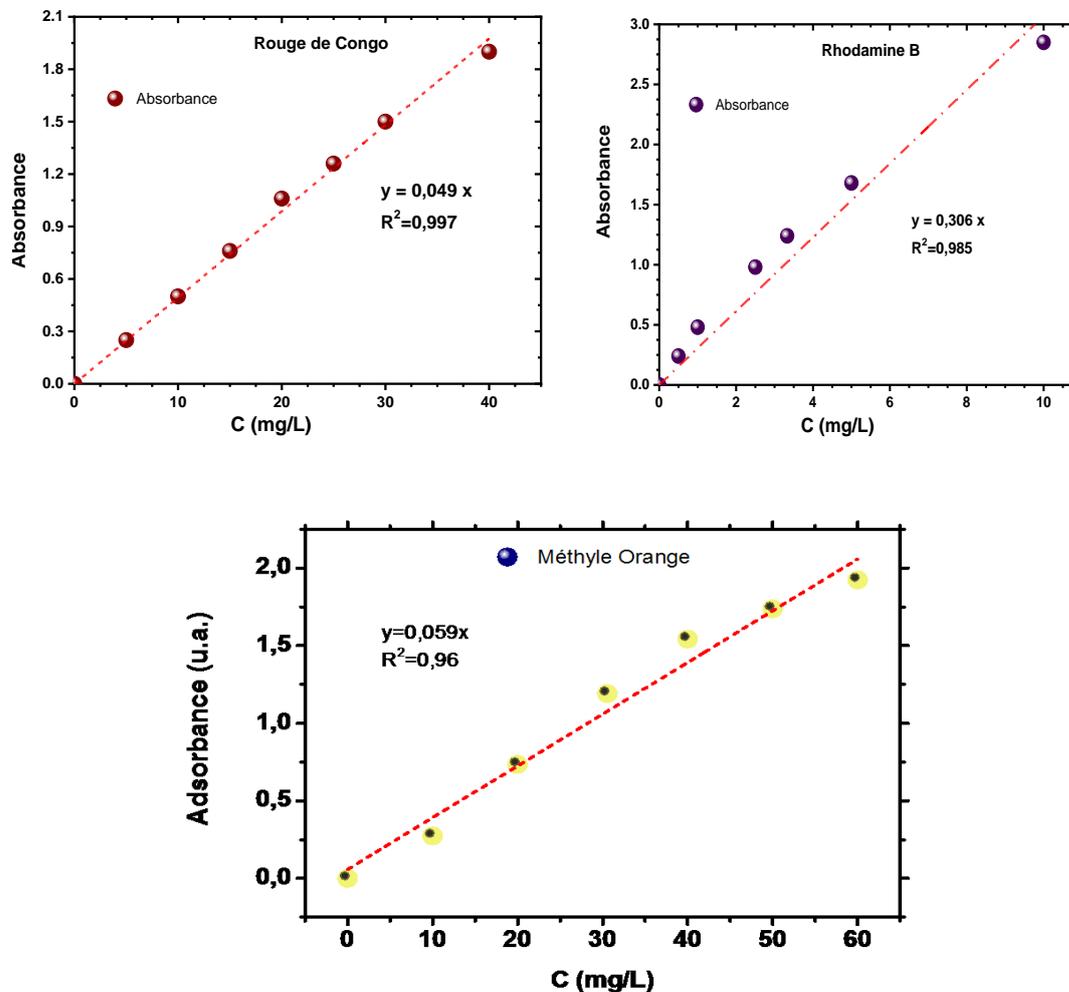


Figure IV.3. La courbe d'étalonnage de rouge de Congo, la Rhodamine B et Méthyle Orange

La **Figure IV.3** montre que la linéarité est respectée pour les trois colorants, donc dans les domaines de concentration de Rhodamine B, Rouge Congo et le Méthyle Orange respectant la loi de Beer-Lambert.

IV.2. Procédure expérimentale :

IV.2.1. Procédé d'adsorption :

Cette étude a pour objectif la vérification de la capacité des trois colorants testés à savoir la Rhodamine B, le Rouge Congo et le Méthyle Orange de s'adsorber sur les catalyseurs ou

matériaux synthétisés et de comparer leurs efficacités. Le but principal est d'établir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre la solution et le photocatalyseur ainsi que le maximum d'adsorption avant de déclencher les processus photocatalytiques.

Après la préparation des solutions de Rhodamine B, Rouge Congo et Méthyle Orange de concentration différentes, on prend 100 ml de ces solutions et on les laisse sous agitation pendant 15 min ensuite on ajoute la quantité du catalyseur nécessaire avec un rapport adsorbant /adsorbat égale à 1mg/1ml.

Le mélange est laissé sous agitation manuel dans le noir pendant 3 h et des prélèvements ont été effectués à un intervalle de temps déterminé.

Après centrifugation de ces prélèvements pendant 15 min à une vitesse de 1500 tours/min, on mesure les différentes absorbances. La quantité du colorant adsorbée est calculée par la relation :

$$Q_{ads} = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) \times V \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

C_0 : la concentration initiale du colorant (mg/L).

C_t : la concentration du colorant après l'adsorption (mg/L).

V : volume de la solution (L).

m : la masse de l'adsorbant utilisé (g).

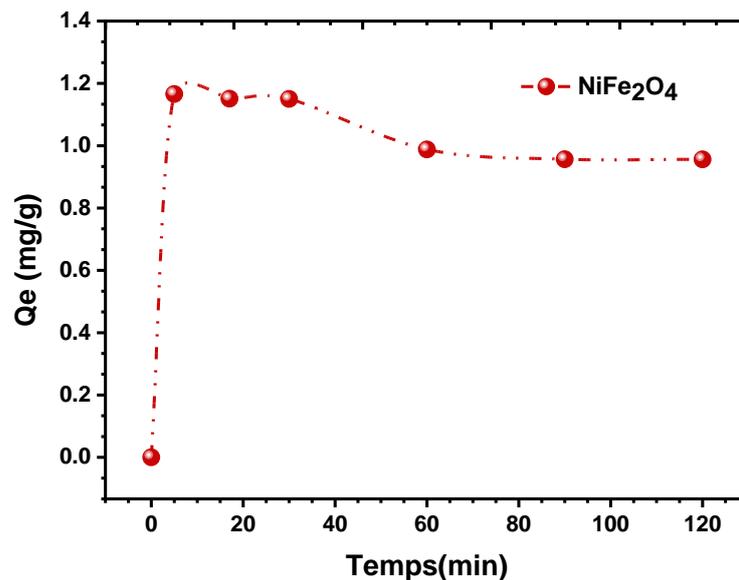


Figure IV.4. Capacité d'adsorption de la Rhodamine B de $C=10$ mg/L.

Dans le cas de la Rhodamine B (**Figure IV.4**), la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus. Après 18 min on observe petite stabilisation suivie par une désorption suivi d'un état d'équilibre au bout de 60 minutes.

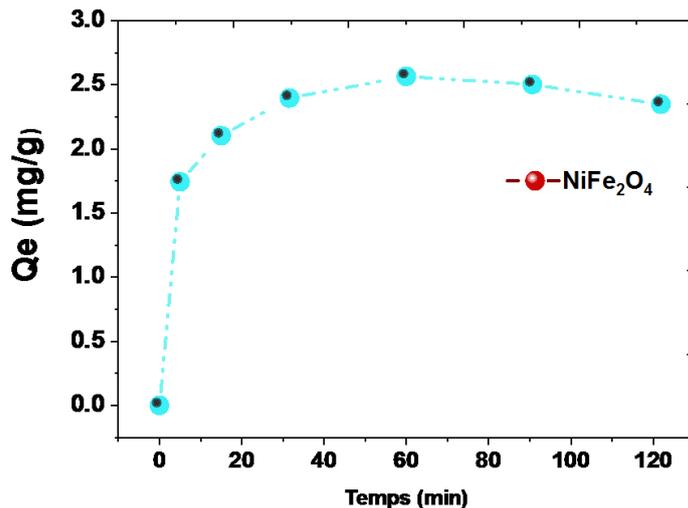


Figure IV.5. Capacité d'adsorption du Rouge Congo de $C=10$ mg/L.

Dans le cas de Rouge de Congo, une adsorption rapide est suivie par un ralentissement avant l'arrivé vers un état d'équilibre après 60 min.

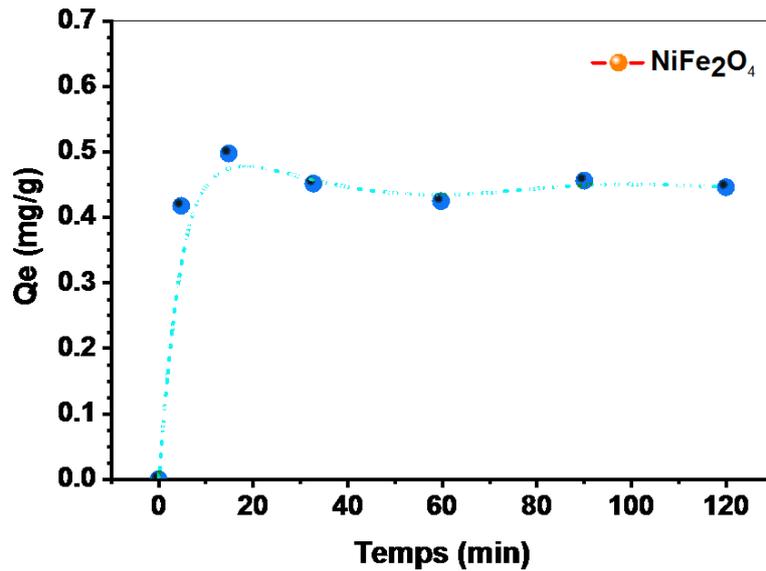


Figure IV.6. Capacité d'adsorption du Méthyle Orange de $C=10$ mg/L.

Dans le cas de Méthyle Orange (**Figure IV.6**), un état d'équilibre est obtenu rapidement en moins de 40 min. Néanmoins la quantité adsorbée dans les conditions naturelles du milieu de travail reste la plus faible des trois colorants testés dans cette étude.

IV.2.2. Photolyse :

Les expériences ont été réalisées sous irradiation directe du soleil lors des journées ensoleillées entre 11h et 14h pour des solutions de colorants à pH neutre dans des béchers de 100 ml.

Tableau IV.1: les résultats des tests de photolyse des deux colorants.

Temps	Rouge Congo (20mg/L)	Rhodamine B (10 mg/L)
0 min	Absorbance = 0,816	Absorbance = 2,85
180 min	Absorbance = 0,572	Absorbance = 2,94

Les résultats obtenus confirment que la Rhodamine B ne subisse aucune dégradation sous irradiation solaire. De plus, on observe une très légère augmentation dans l'absorbance après la photolyse et qui peut être attribuée au phénomène d'évaporation. Ces résultats indiquent clairement que l'irradiation soleil seul ne dégrade pas la Rhodamine B. Dans le cas du Rouge de Congo, on observe certaine dégradation de ce colorant.

IV.2.3. Photocatalyse :

Dans ce travail, on présente que les résultats de l'activité photocatalytique du composé NiFe_2O_4 et de l'hétérojonction $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pour la dégradation du colorant Rouge de Congo. Les solutions des tests photocatalytiques ont été préparé par dispersion de 100 mg du Semi-conducteurs avec 100 ml de la solution (concentration $C=20$ mg/L dans des pH différents).

Le mélange est agité dans l'obscurité afin d'établir l'équilibre d'adsorption, les béchers sont par la suite exposés à la lumière pendant 3 h dans des bains marie et des prélèvements sont réalisées chaque 15 min pour la première heure, puis chaque 30 min pour la deuxième heure puis le dernier prélèvement après 3 h. La séparation solide-liquide est assurée par une centrifugeuse à 1500 tours/min pendant 15 min, le surnageant est systématiquement récupéré et passé au spectrophotomètre UV-Visible pour analyse.

Les taux de décolorations sont été calculés à partir de la formule suivante [1,2]:

$$R(\%) = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

A_0 : absorbance initiale.

A_e : absorbance à l'instant t.

IV.2.3.1. Effet du pH initial de la solution :

Le premier paramètre optimisé dans cette étude est le pH de la solution initiale du travail. Les meilleurs performances photocatalytiques ont été obtenues pour un pH acide (pH=3) suivi pour pH=9. Pour la suite de ce travail, on a choisi un pH de 9 car celui de 3 est écarté à cause du changement de la couleur du polluant ainsi que la longueur d'onde d'absorption ce qui suggère une modification complète de la structure de la molécule étudié.

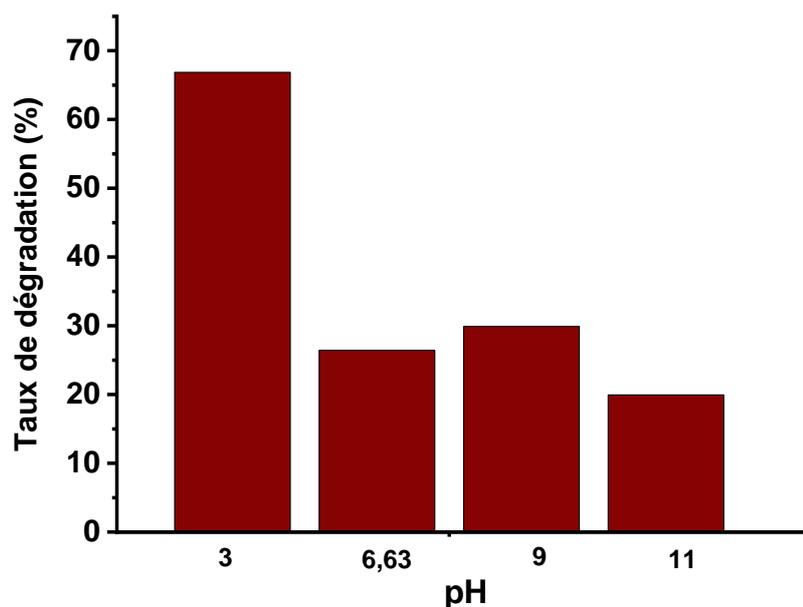


Figure IV.7. Diagramme d'effet du pH initial de la solution.

IV.2.3.1 L'étude de la cinétique de dégradation :

La **Figure IV.8** représente l'évolution de la cinétique de dégradation du Rouge Congo pour une concentration initiale de 20 mg/L en utilisant les semi-conducteurs synthésés et l'hétérojonction de type p-n ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$). Le composé NiFe_2O_4 présente une activité photocatalytique faible lorsqu'il est utilisé tout seul. Cette activité photocatalytique est largement améliorée avec l'utilisation de l'hétérojonction $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ et cela pour les trois compositions massiques testés dans cette étude. La construction d'hétérojonctions en couplant les deux semi-conducteurs ensemble est l'un des moyens les plus efficaces pour réaliser la séparation de paires électron-trou et ainsi améliorer l'activité. Une composition massique supérieure à 50 % en NiFe_2O_4 est très favorable pour obtenir une quasi dégradation totale du polluant. Cela est due aux propriétés optiques de ce composé avec un gap de l'ordre de 1,64 eV ce qui lui confère une activité plus importante que le TiO_2 dans le visible lors de l'irradiation solaire. Le transfert des électrons de la bande de conduction de NiFe_2O_4 vers la bande de conduction de TiO_2 permet ainsi d'éviter le phénomène de recombinaison et d'améliorer considérablement le taux de dégradation.

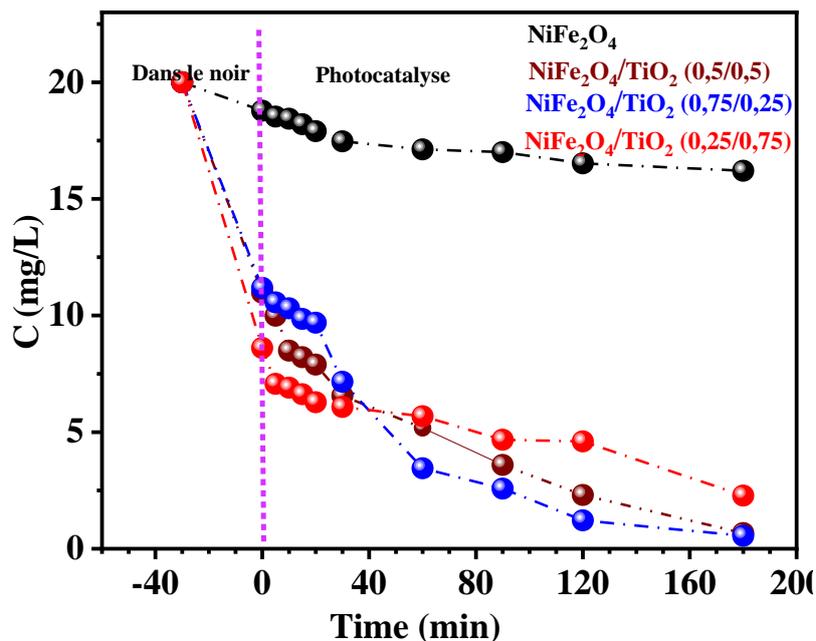
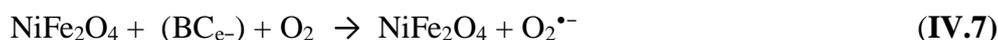
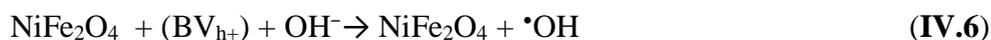
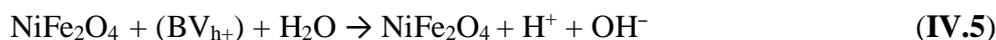
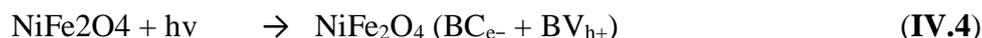


Figure IV.8. Taux de dégradation de Rouge de Congo à C= 20 mg/L.

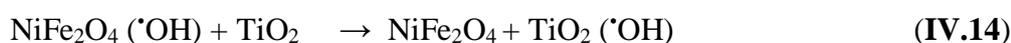
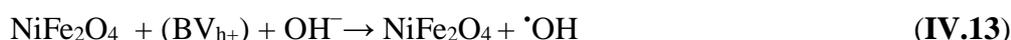
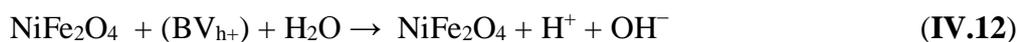
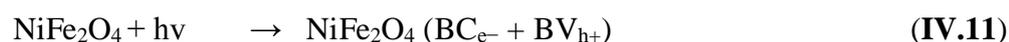
Le mécanisme suivant, des réactions détaillées se produisant sur le NiFe₂O₄ pour dégrader le colorant, peut être proposé :



Lorsque le composé est irradié avec une énergie supérieure à E_g migrent en surface du matériau, les paires (e-/h+) générées sur p-NiFe₂O₄ réagissent avec les molécules de colorant adsorbées et forment des espèces intermédiaires de radicaux libres ($\cdot\text{OH}$). Les électrons réagissent avec l'oxygène et l'eau pour former des radicaux superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) et hydroperoxyde (HO_2^{\cdot}) et des peroxydes d'hydrogène, qui vont ensuite réagir avec le colorant

pour le minéraliser. Les trous oxydent l'eau donnant naissance à des radicaux oxydants forts (radicaux hydroxyles, $\bullet\text{OH}$) vis-à-vis des composés organiques avec un potentiel de 2,8 V [3-5]. Ces radicaux sont responsables de l'oxydation des molécules du rouge de congo présentes dans l'eau par une succession de mécanismes réactionnels qui peuvent aboutir à la minéralisation complète : les produits finaux sont de l'eau et du dioxyde de carbone ainsi que des sels minéraux. Les paires peuvent également se recombiner, plus elles se recombinent moins le processus de photocatalyse est efficace puisque ces dernières ne sont pas utilisées pour former des espèces radicalaires.

Dans le cas de l'hétérojonction p $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{n-TiO}_2$, le mécanisme suivant peut être proposé :



Les niveaux d'énergies des BV et BC des deux semi-conducteurs sont idéalement disposés. Il en résulte un nouveau potentiel chimique entre les 2 semi-conducteurs. Ce phénomène augmente considérablement la séparation spatiale des charges de part et d'autre de l'hétérojonction, limitant ainsi la recombinaison des charges et augmentant la durée de vie des porteurs de charges. De plus, les réactions d'oxydation et de réduction ont lieu sur deux SC différents. Dans ces conditions optimales, cette interface va permettre d'augmenter l'efficacité des procédés photocatalytiques en diminuant la probabilité de recombinaison des charges photogénérées. Les électrons migrent de la bande de conduction du SC le plus électronégatif vers la bande de conduction du SC de plus basse énergie et inversement, les trous migrent de la bande de valence la moins énergétique vers la bande de valence du SC plus énergétique.

Le couplage de NiFe_2O_4 avec TiO_2 permet de déplacer le maximum d'absorption du mélange vers les longueurs d'onde du visible. En effet, NiFe_2O_4 à plus petit band gap ($E_g = 1,64$ eV) peut absorber une partie de la lumière visible et servir de sensibilisateur au TiO_2 . La **Figure**

IV.9 schématise le couplage entre TiO_2 et NiFe_2O_4 ($E_g \text{ NiFe}_2\text{O}_4 < E_g \text{ TiO}_2$) et montre une sensibilisation du TiO_2 , dans le visible, par l'injection d'électrons de la BC de NiFe_2O_4 vers la BC du TiO_2 .

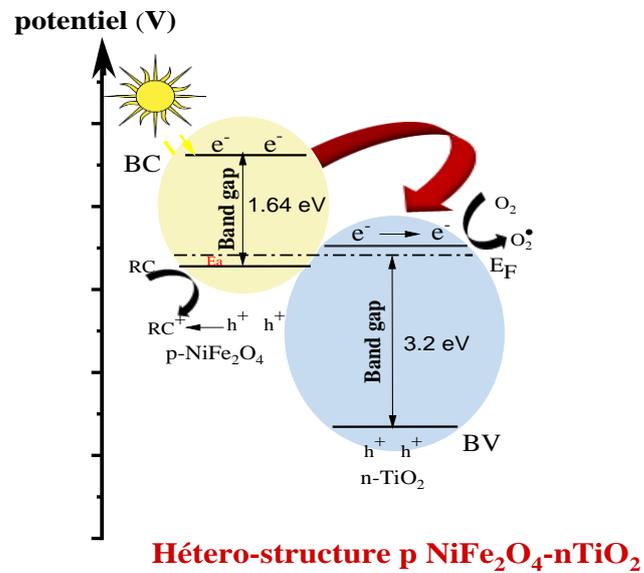


Figure IV.9. Processus de sensibilisation et transfert de charges entre p- NiFe_2O_4 et n- TiO_2 et formation d'hétérojonction de type II.

Références

- [1] Lahmar, H., Benamira, M., Messaadia, L., Hamdi, M., Avramova, I., & Trari, M. (2020). Synthesis, physical and photo-electrochemical properties of Gd₂CuO₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152629.
- [2] F.Z. Akika, M. Benamira, H. Lahmar, A. Tibera, R. Chabi, I. Avramova, Suzer, M. Trari, Structural and optical properties of Cu-substitution of NiAl₂O₄ and their photocatalytic activity towards Congo red under solar light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 364 (2018) 542–550.
- [3] M. Benamira, H. Lahmar, L. Messaadia, G. Rekhila, F.-Z. Akika, M. Himrane, M. Trari, Hydrogen production on the new hetero-system Pr₂NiO₄/SnO₂ under visible light irradiation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2019) 1719–1728.
- [4] K. Telmani, H. Lahmar, M. Benamira, L. Messaadia, M. Trari, Synthesis, optical and photo-electrochemical properties of NiBi₂O₄ and its photocatalytic activity under solar light irradiation, *Optik*. (2019) 163762. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163762>.
- [5] S. Douafer, H. Lahmar, M. Benamira, G. Rekhila, M. Trari, Physical and photoelectrochemical properties of the spinel LiMn₂O₄ and its application in photocatalysis, *J. Phys. Chem. Solids*. 118 (2018) 62–67.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le procédé photocatalytique est considéré comme efficace pour la dégradation des polluants toxiques. Cependant, des recherches sont encore nécessaires pour optimiser l'efficacité du procédé et en particulier sur l'identification et la sélection de photocatalyseurs pour une efficacité et une activité élevée. Actuellement, les photocatalyseurs actifs dans la lumière visible sont fréquemment appliqués pour la photodégradation des polluants car le spectre de la lumière solaire constitue une grande partie de la lumière visible autour de 42 %.

Cette voie a été explorée à travers ce travail pratique de fin d'étude avec la synthèse des semi-conducteurs pour une application photocatalytique de dépollution des eaux des colorants organiques. Quelques composés ont été synthétisés puis caractérisés par XRD, FTIR, MEB réflectance diffuse et Mott-Schottky. Ces composés ont été testés pour la dégradation de colorants organiques. Le couplage entre deux semi-conducteurs pour former ce qu'on appelle une hétérojonction a été testé dans le but de former une interface entre deux phases semi-conductrices différentes plus favorable énergétiquement. Cela, dans des conditions optimales, augmente la séparation spatiale des charges de part et d'autre de l'hétérojonction, limitant ainsi la recombinaison des charges et augmentant la durée de vie des porteurs de charges ce qui améliore l'efficacité du procédé photocatalytique.

L'activité photocatalytique a été testée pour la dégradation du Rouge Congo en utilisant les semi-conducteurs synthétisés et une hétérojonction de type p-n ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$) avec trois compositions rapport massiques. Le composé NiFe_2O_4 présente une activité photocatalytique faible lorsqu'il est utilisé tout seul. Cette activité photocatalytique est largement améliorée avec l'utilisation de l'hétérojonction $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. La construction de l'hétérojonction est un moyen efficace pour réaliser la séparation de paires électron-trou et ainsi améliorer l'activité. Une composition massique supérieure à 50 % en NiFe_2O_4 est très favorable pour obtenir une quasi dégradation totale du polluant. Les deux mécanismes de dégradation du polluant se produisant avec NiFe_2O_4 et $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sont proposés.

Ce travail nécessite une étude complémentaire :

- Les caractérisations physico-chimiques par XPS, EDX, FRX,..etc..
- Des tests photoélectrochimiques complémentaires.
- L'optimisation des paramètres de la photodégradation.

Résumé

La technologie de photocatalyse basée sur les semi-conducteurs a suscité un grand intérêt dans l'utilisation de l'énergie solaire pour faire face aux problèmes de pollution de l'environnement et de pénurie d'énergie. La photocatalyse a attiré l'attention pour son faible cout, son efficacité énergétique et sa nature respectueuse de l'environnement.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressées à la synthèse d'une famille particulière de nanomatériaux et leur caractérisation par diffraction de rayon X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie de réflectance diffuse UV-VIS et électrochimique. L'activité photocatalytique a été testé pour la dégradation du rouge de Congo L'hétérojonction de type p-n ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$) a présenté une dégradation largement plus élevée que le composé NiFe_2O_4 seul.

Mots clés : Photocatalyse, DRX, MEB, irradiation solaire, NiFe_2O_4 .

Abstract

Photocatalysis technology based on semiconductors has received a great deal of interest in utilizing solar energy to deal with environmental pollution and energy shortage problems. Photocatalysis has attracted attention for its low cost, energy efficiency and environmentally friendly nature.

In this study, we were interested in the synthesis of a particular family of nanomaterials and their characterization by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance spectrometry UV-VIS and electrochemical. The photocatalytic activity was tested for the degradation of Congo red. The p-n type heterojunction ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$) showed a significant higher degradation of pollutant than the compound NiFe_2O_4 alone.

Keywords: Photocatalysis activity, DRX, SEM, Solar irradiation, NiFe_2O_4

ملخص

لقد ولدت تقنية التحفيز الضوئي القائمة على أشباه الموصلات اهتمامًا كبيرًا باستخدام الطاقة الشمسية للتعامل مع مشاكل التلوث البيئي ونقص الطاقة. جذب التحفيز الضوئي الانتباه نظرًا لتكلفته المنخفضة وكفاءته في استخدام الطاقة وطبيعته الصديقة للبيئة.

في هذه الدراسة، نحن مهتمون بتوليف عائلة معينة من المواد النانوية وتوصيفها عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD)، والمسح المجهر الإلكتروني (SEM)، وطيف الانعكاس المنتشر UV-VIS والكهروكيميائي. تم اختبار النشاط التحفيزي لتحلل اللون الأحمر الكونجو، وأظهر الارتباط غير المتجانس من النوع p-n ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$) تحللًا أعلى بكثير من مركب NiFe_2O_4 وحده.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي، DRX، MEB، اشعاع شمسي، NiFe_2O_4 .