

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

Université Mohammed Seddik Benyahia - Jijel

Faculté des Sciences Exactes et Informatique



**THESE**

Présentée pour l'obtention du Diplôme du Doctorat troisième cycle

Spécialité : **Physique des matériaux**

Par: **FAR Houda**

## **Synthèse et Caractérisation des Oxydes Application en Photocatalyse**

Devant le jury composé de :

<b>ZEHANI</b>	<b>Fouzia</b>	Professeur, Université Jijel	Présidente
<b>BRIHI</b>	<b>Nouredine</b>	Professeur, Université Jijel	Promoteur
<b>HAMICI</b>	<b>Melia</b>	MCA, Université Sétif 1	Co-Promotrice
<b>BOUKELKOUL</b>	<b>Mebarek</b>	Professeur, Université Sétif 1	Examineur
<b>MERICHE</b>	<b>Fayza</b>	Professeur, Université Jijel	Examinatrice
<b>DOUAFER</b>	<b>Souaad</b>	MCA, Université Jijel	Examinatrice
<b>HADDADI</b>	<b>Khelifa</b>	MCA, Université Sétif 1	Invité

Soutenue le 06/07/2023

## *Remerciements*

*Mes remerciements vont en premier lieu à Allah, le Tout Puissant qui m'a donné la force, la patience et la volonté pour terminer ce travail.*

*Je tiens à exprimer tout particulièrement ma profonde gratitude à ma co-promotrice Dr. Melia HAMICI, pour avoir dirigé mon travail. Je la remercie pour son suivi, sa patience, sa disponibilité et l'aide qu'elle m'a apporté dans cette thèse, j'ai bien apprécié sa gentillesse, sa sympathie et ses encouragements tout le long du travail.*

*Je tiens également à exprimer mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse, le Pr. Noureddine BRIHI pour avoir accepté de diriger ma thèse de doctorat et de m'avoir donné l'occasion de travailler au laboratoire ' Dosage, Analyse et Caractérisation en haute résolution (DAC- hr) de l'université FERHAT ABBAS Sétif 1.*

*J'adresse également mes remerciements à monsieur Fayçal KHARFI, directeur du laboratoire DAC-hr, de l'université FERHAT ABBAS Sétif 1.*

*J'exprime ma profonde gratitude aux Messieurs :*

*Khelifa HADDADI, Maître de conférences à l'université FERHAT ABBES Sétif 1, et Messaoud FATMI, Professeur à l'université FERHAT ABBES Sétif 1, qui ont toujours répondu présent en cas de besoin.*

*Je tiens à remercier sincèrement les membres du jury qui me font le grand honneur d'évaluer ce travail.*

*Sincères remerciement vont aussi à :*

*A mes très chers parents, mes sœurs et mes frères pour leurs encouragements, leurs prières et leur compréhension.*

*A tous mes amis et spécialement Chahra-Zed BENKHLIFA et Mouna GHEMID pour l'aide morale qu'ils m'ont accordée.*

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Figure I. 1:</b> Principe de la photocatalyse hétérogène. ....	11
<b>Figure I. 2:</b> Energie de bande interdite $E_g$ de quelques semi-conducteur et leurs positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes .....	19

### Chapitre II

<b>Figure II. 1:</b> Diagramme de phase du fer et de ses oxydes .....	22
<b>Figure II. 2:</b> Oxyde de fer $\alpha$ - $Fe_2O_3$ : a) Aspect naturel. b) Poudre.....	22
<b>Figure II. 3:</b> Structure cristalline de la phase hématite. ....	23
<b>Figure II. 4:</b> Structure des bandes de semi-conducteur $\alpha$ - $Fe_2O_3$ .....	24
<b>Figure II. 5:</b> Oxyde de nickel NiO : a) Aspect naturel : Bunsénite. b) Poudre. ....	26
<b>Figure II. 6:</b> Structure cristalline de NiO. ....	27

### Chapitre III

<b>Figure III. 1:</b> Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.....	29
<b>Figure III. 2:</b> Evolution de la viscosité du sol et du constant élastique du gel .....	32
<b>Figure III. 3:</b> Dépôt de couches minces par Dip-coating.....	33
<b>Figure III. 4:</b> Dépôt de couches minces par Spin-coating. ....	34
<b>Figure III. 5:</b> Dépôt de couches minces par Roll-coating.....	34
<b>Figure III. 6:</b> Dépôt de couches minces par Spray-coating. ....	35
<b>Figure III. 7:</b> a) Loi de Bragg. b) Diffractomètre de rayons X $\theta$ - $2\theta$ .....	37
<b>Figure III. 8:</b> Modèle atomique pour la technique de spectroscopie de fluorescence X (XRF). .....	38
<b>Figure III. 9:</b> a) Principe de la microscopie électronique à balayage. b) Dispositif MEB (Sétif-1).....	39
<b>Figure III. 10:</b> a) Principe du spectrophotomètre UV-visible. b) Dispositif du spectroscopie UV-visible (Sétif-1).....	40

### Chapitre IV

<b>Figure IV. 1:</b> Solution du précurseur $Fe_2O_3$ .....	44
<b>Figure IV. 2:</b> Bain ultra-sonique. ....	45

<b>Figure IV. 3:</b> a) Dispositif dip-coating. b) Four tubulaire utilisés. ....	45
<b>Figure IV. 4:</b> Couche mince de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	45
<b>Figure IV. 5:</b> Spectres DRX des couches minces de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pures et dopées au Calcium. ....	46
<b>Figure IV. 6:</b> Images MEB des films, a) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur. b) dopé à 5%. a', b') Positions différentes des films respectifs. c) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopé à 10%. c') Zoom de c. ....	49
<b>Figure IV. 7:</b> Spectres de, a) Absorption. b) Transmission des couches minces de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pure et dopées au Ca. ....	50
<b>Figure IV. 8:</b> Tracé de modèle de Tauc des films d'hématite non dopé et dopés à différentes concentrations de Ca. ....	51
<b>Figure IV. 9:</b> Modèles cinétiques de l'adsorption du BM sur Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur et dopé, a) PPO. b) PSO. c) ME et d) DI. ....	53
<b>Figure IV. 10:</b> Evolution du spectre d'absorbance du BM en a) Absence du catalyseur. Présence de, b) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . c) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopé à 10%, sous l'irradiation visible. ....	55
<b>Figure IV. 11:</b> a) Variation de la concentration de BM dans l'obscurité et sous illumination UV-vis en fonction du temps de contact. b) Cinétique de la photodégradation de BM en utilisant Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur et dopé à 10%. ....	55
<b>Figure IV. 12:</b> Efficacité de dégradation du BM dans l'obscurité et sous illumination visible en présence des catalyseurs Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur et dopé à 10%. ....	56

## Chapitre V

<b>Figure V. 1:</b> Solution précurseur Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA. ....	58
<b>Figure V. 2:</b> Diagramme DRX de l'échantillon Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - PVA. ....	58
<b>Figure V. 3:</b> Images MEB des films, a-f) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur . g-n) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA. ....	59
<b>Figure V. 4:</b> Spectres de, a) Absorption. b) Transmission des films Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA. ..	60
<b>Figure V. 5:</b> Energie du Gap des films de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA. ....	61
<b>Figure V. 6:</b> Modèles cinétiques de l'adsorption du BM sur Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PVA, a) PPO. b) PSO. c) ME et d) DI. ....	62
<b>Figure V. 7:</b> Spectres d'absorbance UV-vis de BM en fonction du temps en, a) Absence de photocatalyseur. Présence de, b) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . c) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PVA, sous irradiation de la lumière visible. ....	64
<b>Figure V. 8:</b> a) Variation de la concentration de BM dans l'obscurité et sous irradiation avec le temps de contact. b) Cinétique de réaction de photodégradation de BM en utilisant Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PVA. ....	64

<b>Figure V. 9:</b> Efficacité de dégradation du BM dans l'obscurité et sous illumination visible en présence des catalyseurs $\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}$ .....	65
<b>Figure V. 10:</b> a) Solution précurseur $\text{Ni}^{2+}$ . b) Poudre des nanoparticules de NiO.....	66
<b>Figure V. 11:</b> Diffractogrammes des nanoparticules NiO, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}/\text{NiO}$ . ....	67
<b>Figure V. 12:</b> Spectres EDX de, a) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -PVA. b) FPN5. c) Nanoparticules de NiO. ....	69
<b>Figure V. 13:</b> Images MEB de, a) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ pur. b) FP. c) FPN3. d) FPN5. e) Nanoparticules de NiO. a', b', c', d', e' représentent l'agrandissement des films respectifs. ....	71
<b>Figure V. 14:</b> Spectres de, a) Absorption. b) Transmission des catalyseurs synthétisés. ....	72
<b>Figure V. 15:</b> Energie de gap de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ pur, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -PVA et des nanoparticules de NiO.....	72
<b>Figure V. 16:</b> Modèles cinétiques de l'adsorption du BM sur les catalyseurs synthétisés, a) PPO. b) PSO. c) ME et d) DI. ....	73
<b>Figure V. 17:</b> Spectres d'absorption de BM en fonction du temps de réaction en, a) Absence de catalyseur. Présence de, b) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . c) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -PVA. d) FPN1. e) FPN3 et f) FPN5 sous irradiation. ....	75
<b>Figure V. 18:</b> a) Variation de la concentration de BM dans l'obscurité et sous irradiation en fonction du temps de contact, b) Cinétique de photodégradation de BM en utilisant $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}/\text{NiO}$ .....	76
<b>Figure V. 19:</b> Efficacité de dégradation du BM dans l'obscurité et sous illumination visible en présence des catalyseurs $\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}/\text{NiO}$ . ....	77

## Liste des tableaux

### Chapitre I

<b>Tableau I. 1:</b> Propriétés physico-chimiques du BM .....	5
<b>Tableau I. 2:</b> Procédés d'oxydation avancée .....	7

### Chapitre II

<b>Tableau II. 1:</b> Propriétés physico-chimiques de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	23
<b>Tableau II. 2:</b> Propriétés physico-chimiques de NiO .....	26

### Chapitre IV

<b>Tableau IV. 1:</b> Produits utilisés pour la préparation des films Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> purs et dopés.....	43
<b>Tableau IV. 2:</b> Taille des cristallites des couches minces de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pures et dopées au Ca....	47
<b>Tableau IV. 3:</b> Analyse quantitative du Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur et dopés. ....	48
<b>Tableau IV. 4:</b> Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM sur Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pur et dopé.....	54

### Chapitre V

<b>Tableau V. 1:</b> Produits utilisés pour la préparation des films Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> poreux sensibilisé par NiO. .....	57
<b>Tableau V. 2:</b> Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM sur Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PVA.....	63
<b>Tableau V. 3:</b> Taille des cristallites des nanoparticules de NiO et des films minces d'hématite poreux incorporés avec différents rapports de NiO. ....	68
<b>Tableau V. 4:</b> Analyse chimique des photocatalyseurs Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PVA et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PVA/NiO. ....	69
<b>Tableau V. 5:</b> Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM sur les différents catalyseurs. ...	74

# *Sommaire*

Liste des figures .....	i
Liste des tableaux .....	iv
Introduction générale.....	1

## **Chapitre I: Photocatalyse**

I.1. Introduction.....	4
I.2. Pollution de l'eau .....	4
I.3. Pollution par colorants .....	4
I.3.1. Bleu de méthylène (BM) .....	5
I.3.1.1. Définition.....	5
I.3.1.2. Propriétés physico-chimiques du BM.....	5
I.3.1.3. Applications du BM.....	5
I.3.1.4. Toxicité du BM.....	6
I.3.1.5. Procédés d'élimination du BM .....	6
I.4. Procédés d'oxydation avancés .....	7
I.5. Photocatalyse .....	8
I.5.1. Définition .....	8
I.5.2. Historique .....	8
I.5.3. Mécanisme et principe de la photocatalyse .....	8
I.5.3.1. Adsorption à l'obscurité .....	8
I.5.3.2. Activation du photocatalyseur .....	9
I.5.3.3. Réactions de surface .....	10
I.5.4. Paramètres influençant l'activité photocatalytique hétérogène.....	11
I.5.4.1. Concentration en catalyseur.....	11
I.5.4.2. Concentration initiale en polluant.....	11
I.5.4.3. Intensité lumineuse .....	12
I.5.4.4. pH de la solution .....	12
I.5.4.5. Température .....	13
I.5.4.6. Surface spécifique.....	13
I.5.5. Cinétique d'adsorption .....	13
I.5.5.1. Modèle de pseudo premier ordre (PPO).....	14

I.5.5.2. Modèle de pseudo second ordre (PSO) .....	15
I.5.5.3. Modèle d'Elovich (ME).....	15
I.5.5.4. Modèle de diffusion intra-particulaire (DI) .....	16
I.5.6. Cinétique de la réaction photocatalytique .....	16
I.5.7. Polluants traités par photocatalyse .....	16
I.5.8. Stratégies pour améliorer l'activité photocatalytique.....	17
I.5.8.1. Dopage.....	17
I.5.8.2. Contrôle de la morphologie .....	17
I.5.8.3. Couplage de semi-conducteurs .....	18
I.5.8.4. Jonction p-n .....	18
I.5.9. Matériaux photocatalyseurs.....	18
I.5.10. Avantages et inconvénients de la photocatalyse .....	19
I.5.10.1. Avantages de la photocatalyse.....	19
I.5.10.2. Inconvénients de la photocatalyse .....	19

## Chapitre II: Oxydes métalliques

II.1. Introduction .....	21
II.2. Généralités sur les oxydes métalliques .....	21
II.3. Oxyde de fer .....	21
II.4. Hématite $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	22
II.4.1. Généralités .....	22
II.4.2. Propriétés générales de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	22
II.4.2.1. Propriétés physico-chimiques .....	22
II.4.2.2. Propriétés structurales .....	23
II.4.2.3. Propriétés électroniques .....	23
II.4.2.4. Propriétés optiques .....	24
II.4.3. Applications du $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	25
II.5. Oxyde de nickel NiO .....	25
II.5.1. Généralités .....	25
II.5.2. Propriétés générales de NiO.....	26
II.5.2.1. Propriétés physico-chimiques .....	26
II.5.2.2. Propriétés structurales .....	26
II.5.2.3. Propriétés électriques .....	27
II.5.2.4. Propriétés optiques .....	27



II.5.3. Applications .....	27
----------------------------	----

### Chapitre III: Techniques expérimentales

III.1. Introduction .....	29
III.2. Techniques d'élaboration .....	29
III.2.1. Processus physiques .....	29
III.2.2. Processus Chimiques .....	30
III.3. Procédé sol gel .....	30
III.3.1. Généralités .....	30
III.3.2. Principe .....	31
III.3.3. Mécanismes réactionnels .....	31
III.3.3.1. Hydrolyse .....	31
III.3.3.2. Condensation.....	31
III.3.4. Transition sol gel .....	31
III.3.5. Paramètres influençant la synthèse sol gel .....	32
III.3.5.1. Température .....	32
III.3.5.2. Effets du pH .....	32
III.3.6. Procédés de dépôt par voie sol gel.....	33
III.3.6.1. Dip-coating .....	33
III.3.6.2. Spin-coating .....	34
III.3.6.3. Roll-coating.....	34
III.3.6.4. Spray-coating .....	35
III.3.7. Densification des couches minces .....	35
III.3.7.1. Séchage .....	35
III.3.7.2. Recuit .....	35
III.3.8. Avantages et inconvénients .....	35
III.3.8.1. Avantages.....	35
III.3.8.2. Inconvénients .....	36
III.4. Techniques de caractérisation .....	36
III.4.1. Caractérisation structurale .....	36
III.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	36
III.4.1.2. Taille des cristallites.....	37
III.4.2. Caractérisation compositionnelle .....	38
III.4.2.1. Spectroscopie de fluorescence X (XRF).....	38

III.4.3. Caractérisation morphologique.....	39
III.4.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	39
III.4.4. Caractérisation optique .....	40
III.4.4.1. Spectroscopie UV-Visible .....	40
III.4.4.2. Epaisseur et indice de réfraction .....	41
III.4.4.3. Calcul de la largeur de la bande interdite.....	41
<b>Chapitre IV: Synthèse et étude des catalyseurs Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> purs et dopés au Ca<sup>2+</sup></b>	
IV.1. Introduction.....	43
IV.2. Elaboration des échantillons .....	43
IV.2.1. Produits chimiques .....	43
IV.2.2. Synthèse des solutions.....	43
IV.2.2.1. Solution précurseur .....	43
IV.2.2.2. Solution du dopage .....	44
IV.2.3. Préparation des substrats .....	44
IV.2.4. Dépôt des couches minces.....	45
IV.3. Caractérisation des échantillons.....	46
IV.3.1. Caractérisations structurales.....	46
IV.3.1.1. Diffraction des rayons X.....	46
IV.3.1.2. Tailles des cristallites.....	47
IV.3.2. Analyse élémentaire .....	47
IV.3.2.1. Spectroscopie de fluorescence X.....	47
IV.3.3. Caractérisation morphologique .....	48
IV.3.3.1. Microscopie électronique à balayage.....	48
IV.3.4. Caractérisation optique.....	49
IV.3.4.1. Absorption et transmission des catalyseurs.....	49
IV.3.4.2. Largeur de la bande interdite .....	50
IV.4. Application : Photocatalyse .....	51
IV.4.1. Préparation de la solution mère de bleu de méthylène (BM).....	51
IV.4.2. Expériences d'adsorption et de dégradation photocatalytique.....	52
IV.4.3. Activité photocatalytique .....	52
IV.4.3.1. Adsorption du BM .....	52
IV.4.3.2. Photodégradation .....	54

## Chapitre V: Synthèse et étude des catalyseurs Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poreux sensibilisés par des nanoparticules NiO

Partie I : Synthèse du Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> poreux .....	57
V.1. Introduction .....	57
V.2. Elaboration des échantillons.....	57
V.2.1. Produits chimiques.....	57
V.2.2. Synthèse des solutions .....	57
V.2.3. Dépôt des couches minces .....	58
V.3. Caractérisation des échantillons .....	58
V.3.1. Caractérisations structurales .....	58
V.3.2. Caractérisations morphologiques.....	59
V.3.3. Caractérisation optique .....	60
V.3.3.1. Absorption et transmission des catalyseurs .....	60
V.3.3.2. Largeur de la bande interdite .....	61
V.4. Application : Photocatalyse.....	61
V.4.1. Activité photocatalytique.....	61
V.4.1.1. Adsorption.....	61
V.4.1.2. Photodégradation .....	63
Partie II : Sensibilisation du Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Poreux par des nanoparticules de NiO.....	65
V.5. Introduction .....	65
V.6. Elaboration des échantillons.....	66
V.6.1. Synthèse des solutions .....	66
V.6.1.1. Solution précurseur Fe <sup>3+</sup> .....	66
V.6.1.2. Solution précurseur Ni <sup>2+</sup> .....	66
V.6.1.3. Poudre des Nanoparticules de NiO .....	66
V.6.1.4. Intégration des nanoparticules de NiO dans la structure poreuse de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	66
V.6.2. Dépôt des couches minces .....	67
V.7. Caractérisation des échantillons .....	67
V.7.1. Caractérisations structurales .....	67
V.7.1.1. Diffraction des rayons X .....	67
V.7.1.2. Tailles des cristallites .....	68
V.7.2. Analyse chimique .....	68
V.7.2.1. Spectroscopie de fluorescence X .....	68

V.7.2.2. Analyse EDX .....	69
V.7.3. Caractérisation morphologique.....	70
V.7.3.1. Microscopie électronique à balayage .....	70
V.7.4. Caractérisations optiques .....	72
V.7.4.1. Absorption et transmission.....	72
V.7.4.2. Largeur de la bande interdite .....	72
V.8. Application : Photocatalyse.....	73
V.8.1. Activité photocatalytique.....	73
V.8.1.1. Adsorption.....	73
V.8.1.2. Photodégradation .....	74
Conclusion générale .....	78
Références bibliographiques .....	80

# Introduction générale

## Introduction générale

Les colorants organiques sont largement utilisés dans une variété d'applications techniques, notamment la teinture des textiles, du papier, des plastiques et du cuir. En raison de leur toxicité et de leur cancérogénicité, il fallait d'envisager un moyen simple pour éliminer les colorants organiques des eaux usées, ce qui constitue un défi urgent [1]. Le rejet de polluants organiques de certaines eaux usées industrielles dans l'environnement présente un problème majeur rencontré dans le monde entier, en raison de la transformation potentielle de ces molécules en espèces nocives pour l'homme et l'environnement. Dans ce contexte, une élimination efficace des polluants organiques de l'eau est d'une importance primordiale [2].

Pour résoudre ce problème, de nombreuses techniques sont envisagées pour éliminer les polluants organiques et les colorants des eaux usées industrielles : adsorption/biosorption [3], coagulation [4], électrocoagulation [5], ultrafiltration [6], nanofiltration [7], biodégradation [8], traitement par micro-ondes [9], décharge plasma [10], etc. Chacune de ces méthodes de traitement citées ci-dessus a montré des potentialités avec des contraintes illimitées en termes de coût et de faisabilité, d'efficacité et d'impact environnemental [11].

La photocatalyse a montré un grand potentiel en étant rentable et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux usées en utilisant l'énergie solaire en présence d'un photocatalyseur [12]. Il s'agit d'un des processus d'oxydations avancés dans lequel la décomposition chimique de molécules complexes se transforme en fragments simples, non toxiques et de plus faible poids moléculaire sous l'irradiation de la lumière.

Plusieurs semi-conducteurs et nanomatériaux ont été utilisés comme photo-catalyseurs, on cite : oxydes métalliques ( $\text{TiO}_2$  [13],  $\text{ZnO}$  [14],  $\text{Cu}_2\text{O}$  [15]), métaux nobles (l'or, l'argent, le platine) [16] et des catalyseurs à base de carbone comme le graphène et ses oxydes [17], etc.

Le  $\text{TiO}_2$  est compté parmi les meilleurs photocatalyseurs, c'est l'oxyde le plus utilisé pour la décomposition des polluants [18]. Malgré son efficacité, il reste limité pour son application autant de photocatalyseur en raison de sa large bande interdite (3.2 eV), qui ne peut absorber que la lumière ultraviolette, représentant seulement 4 - 5% de l'ensemble du spectre solaire [19]. L'oxyde de fer (hématite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) a été considéré comme l'un des candidats les plus prometteurs pour son application en photocatalyse, en raison de ses propriétés exceptionnelles, notamment son abondance naturelle, sa synthèse à faible coût, son respect de l'environnement, sa non-toxicité et son excellente stabilité chimique [20,21]. L'hématite est un semi-conducteur de type n, avec une bande interdite étroite de 2.1 eV, capable d'absorber une grande partie de la lumière visible et de recueillir environ 40% des photons solaires [22,23].

L'efficacité photocatalytique de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en tant que semi-conducteur est limitée par la recombinaison rapide des paires trous-électrons photogénérés [20]. Afin de surmonter cet obstacle, différentes approches ont été explorées, citons à titre d'exemple : le dopage [21], la création d'une structure poreuse [22], le couplage avec un semiconducteur à bande interdite appropriée [27-29], etc. Tous ont un impact significatif sur les propriétés fonctionnelles de dégradation.

Différentes méthodes de synthèse physique ou chimique ont été développées en vue d'obtenir de catalyseurs permettant de purifier les eaux usées. La préparation des oxydes et plus particulièrement l'hématite est élaborée à partir des méthodes physiques et chimiques. En particulier, la méthode par voie sol gel [23], relativement simple et peu coûteuse, est couramment utilisée pour la synthèse de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sous forme de couches minces ou de nanoparticules pour des applications en photocatalyse.

L'objectif de ce travail consiste à la synthèse de couches minces de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de modifier ses propriétés structurales par dopage, et morphologiques par PVA pour améliorer l'activité photocatalytique sous irradiation visible.

Cette modification repose premièrement sur le dopage de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec un élément approprié qui est le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), car il peut facilement s'insérer dans le réseau du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . De plus, il est naturellement abondant, rentable, inoffensif pour l'environnement et est l'élément le plus actif parmi les métaux alcalino-terreux, en modulant la morphologie de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sa phase cristalline et sa structure électronique, en créant des lacunes en oxygène qui favorisent une conduction à l'interface [24]. Ces nouvelles qualités apportées au  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  peuvent améliorer son activité photocatalytique.

Deuxièmement, l'ajout d'un polymère, comme le polyvinyl-alcool (PVA), permet de créer une morphologie poreuse qui fait augmenter l'activité photocatalytique. Des nanoparticules de NiO à faible gap ont été synthétisés puis introduits dans les nanopores pour sensibiliser  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et augmenter sa capacité de dégradation du colorant.

Le choix de l'oxyde de nickel est basé sur sa grande durabilité, son excellente photosensibilité et ses propriétés optiques élevées [25]. De plus, le NiO est un semiconducteur de type p stable avec une bande interdite directe de 1.9 eV [26].

Dans le présent travail, les modèles cinétiques d'adsorption et de dégradation du bleu de méthylène (BM) ont été étudiés et exploités en utilisant les photocatalyseurs :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopé au Ca,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoporeux et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoporeux sensibilisé par les nanoparticules NiO, respectivement.

Dans ce contexte, la thèse est divisée en cinq chapitres

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le procédé de la photocatalyse hétérogène, les différents mécanismes de dégradation de polluants par photocatalyse, les paramètres physico-chimiques influençant l'efficacité de ce procédé et un bilan des avantages et inconvénients de ce procédé.

Le deuxième chapitre présente les différentes propriétés structurales, physiques, électroniques et optiques de l'hématite, et de l'oxyde de nickel ainsi que leurs applications dans l'industrie.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées dans le présent travail pour la synthèse et la caractérisation des différentes nanostructures, en évoquant pour chacune d'elles son principe et l'intérêt qu'elle présente.

Le quatrième chapitre présente la préparation des catalyseurs  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  purs et dopés au  $\text{Ca}^{2+}$  et leurs caractérisations. Les propriétés phototocatalytiques sont testées pour la dégradation du bleu de méthylène (BM).

Le cinquième chapitre traite la synthèse des nanostructures  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}/\text{NiO}$ , leurs caractérisations et l'étude de leurs activités photocatalytiques.

Cette thèse a été couronnée par une conclusion générale, où nous avons exposé l'essentiel des résultats obtenus et les perspectives.



## Chapitre I

# Photocatalyse

## **I.1. Introduction**

Les eaux usées qui sont modifiées par l'activité humaine contiennent des polluants et des substances exigeant l'utilisation de techniques spécifiques et complémentaires pour le traitement biológico-physico-chimique. De nouvelles techniques de traitement ont été mises au point afin de dépolluer efficacement ces principaux déchets. Ils consistent en une production d'espèces radicales très réactives au moyen d'un semi-conducteur pour la minéralisation de manière non sélective des polluants afin de préserver l'environnement et la santé.

## **I.2. Pollution de l'eau**

La pollution de l'eau est toute modification indésirable de sa qualité par diverses formes de pollution soit physique, chimique ou biologique, peut rendre son utilisation dangereuse pour la santé publique, l'irrigation et la vie aquatique. Elle concerne les eaux souterraines et les eaux superficielles. Elle reste un défi important, notamment dans les pays en développement qui manquent de moyens techniques et financiers pour mettre en œuvre de nouveaux procédés de purification et disposent de ressources en eau limitées [27].

## **I.3. Pollution par colorants**

Un colorant est un composé chimique naturelle ou synthétique capable de colorer durablement le support en s'y fixant [28].

Sa molécule est constituée d'un assemblage de groupements auxochromes, chromophores et de structures aromatiques conjuguées. Ces groupements ont la capacité de convertir la lumière blanche du spectre visible en lumière colorée par l'absorption sélective d'énergie par les chromophores. Ces groupements sont des groupements d'atomes qui possèdent au moins une double liaison et forment une séquence conjuguée avec le reste de la molécule. Ils sont responsables de la coloration de la molécule. Tandis que les auxochromes sont des groupes d'atomes ionisable capables de modifier la fréquence d'adsorption d'un chromophore, ils permettent la fixation des colorants sur la substance [29].

Divers colorants sont utilisés dans différentes industries telles que le textile, l'alimentation, l'impression, les cosmétiques, la médecine, le plastique, le béton et l'industrie du papier. Ces industries génèrent une énorme quantité d'eaux usées contenant des colorants cancérigènes et toxiques qui polluent l'eau, qui devient impropre à la consommation humaine.

L'une des matières les plus consommatrices dans l'industrie des colorants est le bleu de méthylène (BM), qui est couramment utilisé pour colorer la soie, la laine, le coton et le papier [30].

### I.3.1. Bleu de méthylène (BM)

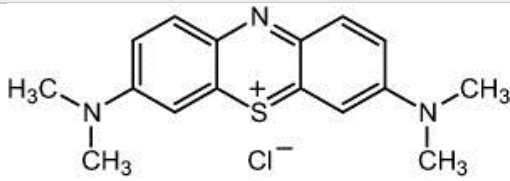
#### I.3.1.1. Définition

Le bleu de méthylène est un colorant cationique qui existe sous forme de poudre solide, inodore vert foncé à température ambiante et produit une solution bleue lorsqu'il est dissout dans l'eau [31]. Il est soluble dans le méthanol, l'2-propanol, l'eau, l'éthanol, l'acétone et l'acétate d'éthyle. En vue de sa structure moléculaire stable, il est fréquemment utilisé comme modèle de contamination organique [32].

#### I.3.1.2. Propriétés physico-chimiques du BM

Les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant sont résumées dans tableau I.1.

Tableau I. 1: Propriétés physico-chimiques du BM [33].

Dénomination	Bleu de méthylène
Appellation chimique	Chlorure de 3.7-bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> ClS
Masse molaire (mg/l)	319.86
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20 °C	40
λ max (nm)	665
Point de fusion	100 °C - 110 °C
Structure	

#### I.3.1.3. Applications du BM

Le BM est une molécule attrayante avec diverses propriétés utiles pour des applications biomédicales et est utilisée comme agent thérapeutique efficace pour traiter l'anémie et le paludisme. Il a été principalement utilisé en médecine humaine et vétérinaire pour plusieurs procédures diagnostiques et thérapeutiques. Le BM a été le premier antipaludéen synthétique utilisé à la fin du 19<sup>ème</sup> et au début du 20<sup>ème</sup> siècle contre tous les types de paludisme et peut également agir comme sensibilisant à la chloroquine. Il est largement utilisé comme agent photosensibilisant pour l'inactivation photodynamique des virus à ARN dans le plasma.

Le BM a de nombreuses applications potentielles dans les industries du textile, de la pharmacie, du papier, de la teinture, de l'impression, de la peinture, de la médecine et de l'alimentation. Il adhère fermement dans les espaces interstitiels des fibres de coton et se fixe solidement sur le tissu. Le BM est également utilisé comme photosensibilisateur, indicateur d'oxydoréduction, indicateur optique redox en chimie analytique et dans l'analyse de traces de tensioactifs anioniques. Il est également utilisé comme matériau potentiel dans les cellules solaires à colorant, les condensateurs, les capteurs, les piles à combustible microbiennes, etc [30].

#### **I.3.1.4. Toxicité du BM**

Malgré ses potentialités énormes, le BM utilisé en industrie textile est libéré généralement en grande quantité dans les sources d'eau naturelles, ce qui devient une menace pour la santé des êtres humains et des microbes. Le colorant BM est nocif au-delà d'une certaine concentration en raison de sa cancérogénicité, sa non-dégradabilité et sa toxicité importante. Il peut constituer une grave menace pour la santé humaine et des effets destructeurs sur l'environnement. Le BM entraîne plusieurs risques pour la santé humaine tels que la détresse respiratoire, les troubles abdominaux, la cécité et les troubles digestifs et mentaux. Il provoque également des nausées, des diarrhées, des vomissements, une gastrite, une jaunisse, une nécrose des tissus et une accélération du rythme cardiaque, entraînant la mort prématurée de cellules dans les tissus et des irritations de la peau et des yeux. Le contact de BM avec la peau peut entraîner des rougeurs et des démangeaisons. Le rejet de BM dans l'environnement est une menace importante pour des raisons esthétiques et toxicologiques. Il réduit la pénétration de la lumière et constitue un apport toxique aux chaînes alimentaires pour les organismes. La présence de BM dans les masses d'eau, même à très faible concentration, donne des sous-produits très colorés. En raison de son coefficient d'absorption molaire élevé, qui réduit la transmission de la lumière solaire, il diminue la solubilité de l'oxygène, affecte l'activité photosynthétique de la vie aquatique et diminue la diversité et l'esthétique de la communauté biologique [30].

#### **I.3.1.5. Procédés d'élimination du BM**

Le traitement des eaux industrielles contenant du colorant BM avant leur rejet dans l'environnement est d'une grande importance en raison de ses effets nocifs sur la qualité de l'eau et la perception. Diverses méthodes sont signalées pour éliminer le BM et d'autres colorants textiles des eaux usées industrielles. Celles-ci incluent l'adsorption, la phytoremédiation, la coagulation, l'électrocoagulation, la distillation membranaire sous vide, extraction liquide-

liquide, ultrafiltration, nanofiltration, traitement micro-ondes, biodégradation, systèmes hybrides, etc [30].

En raison de la stabilité thermique et à la lumière et de la non biodégradabilité, il est difficile de dégrader le colorant BM en molécules inorganiques plus petites en utilisant des méthodes courantes. Ces procédés ne conduisent pas à la minéralisation complète du produit, ils ne font, en général, que déplacer le polluant d'une phase à une autre ; il est donc nécessaire de développer des méthodes plus efficaces pour le traitement des effluents du textile, permettant une minéralisation complète.

#### I.4. Procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancés (POAs) sont des procédés de traitement des effluents qui se sont développés rapidement au cours des dernières décennies. Ils sont basés sur la formation in situ d'entités radicalaires instables et fortement réactifs ( $HO\cdot$  et/ou  $O_2^{\cdot-}$ ) capables de minéraliser totalement la plupart des composés organiques. Le puissant pouvoir oxydant de ces radicaux leur permet d'oxyder les molécules tenaces en composés moléculaires et minéraux biodégradables tels que :  $CO_2$  et  $H_2O$  ainsi qu'en composés inorganiques. Les POA présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de température et de pression [34].

Le tableau I.2 donne une classification de ces processus

*Tableau I. 2: Procédés d'oxydation avancée [35].*

Procédé	Principe
Photolyse	Lumière
Photolyse avec $H_2O_2$	$H_2O_2/UV$
Ozonolyse	$O_3/UV$
Fenton	$H_2O_2/Fe^{2+}$
Peroxonation	$H_2O_2/O_3$
Photocatalyse homogène : photo-Fenton	$Fe^{2+}/H_2O_2/UV$
Photocatalyse hétérogène	Catalyseur/lumière
Oxydation anodique, électro-Fenton	Procédé d'oxydation électrochimique
Sonolyse	Procédé d'oxydation sonochimique

## **I.5. Photocatalyse**

### **I.5.1. Définition**

La photocatalyse est l'une des techniques de dépollution qui se classe parmi les processus d'oxydation avancés, consistant dans la minéralisation totale ou partielle de nombreux composés organiques et minéraux [36]. Elle favorise l'accroissement de la vitesse d'une réaction chimique provoquée par l'action de la lumière en présence d'un matériau appelée photocatalyseur. La réaction est dite hétérogène, si le catalyseur est dans un état physique différent de celui des réactifs [37].

### **I.5.2. Historique**

Le terme photocatalyse fait sa première apparition dans une revue allemande par Bruner et al. en 1911 [38]. La dégradation de l'acide oxalique en présence de sels d'uranium sous l'effet de la lumière a été étudié dans cette publication. En 1913, Marc Landau a introduit la photocatalyse en France [46,47]. Les travaux publiés en 1964 par Hauffe et Doerffler sur l'oxydation du CO en présence d'oxyde de zinc, ont ouvert la voie à la photocatalyse en Europe [48,49]. Formenti et Teichner ont développé la technique de la photocatalyse hétérogène dans les années 1970, leurs premières publications ont porté sur l'oxydation des paraffines et des oléfines sous irradiation UV [39]. En 1972, Fujishima et Honda ont démontré la décomposition de l'eau en dioxygène ( $O_2$ ) et en dihydrogène ( $H_2$ ) sur des électrodes de  $TiO_2$  en subissant simultanément une oxydation et une réduction [40].

La photocatalyse s'est considérablement développée depuis, d'abord pour la production de  $H_2$  lors de la crise pétrolière de 1973, puis pour la dégradation de polluants aqueux tels que les pesticides, les insecticides, les composés azotés et les colorants qui peuvent être complètement oxydés en  $CO_2$  et  $H_2O$ .

### **I.5.3. Mécanisme et principe de la photocatalyse**

#### **I.5.3.1. Adsorption à l'obscurité**

L'adsorption des réactifs sur la surface du photocatalyseur a pour but d'établir l'équilibre adsorption-désorption et de déterminer la quantité de polluant adsorbée.

L'adsorption peut être définie comme étant le processus au cours duquel des molécules d'un fluide appelées adsorbat, adhèrent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où les molécules adsorbées se fixent, sont appelés sites actifs. L'adsorption est due aux phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'absorbant et les molécules de l'adsorbat [41].

La nature des liaisons établies, ainsi que la quantité d'énergie libérée lors de la rétention d'une molécule sur la surface solide permettent de distinguer deux types d'adsorption [42]:

- **Chimisorption**

La chimisorption implique une ou plusieurs liaisons chimiques de type ionique ou covalent entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle est souvent irréversible, entraînant un changement des molécules adsorbées, ces dernières ne peuvent pas être adhérentes sur plus d'une monocouche. Ce type d'adsorption ne concerne que les molécules qui sont directement liées à la surface du solide. L'énergie d'adsorption est assez élevée, comprise entre 40 et 200 Kcal /mol [54,55].

- **Physisorption**

La physisorption implique des liaisons faibles de nature physique, comprenant les forces dites Van der Waals. Elle se produit à des températures basses. Les molécules sont adsorbées sur plusieurs couches (multicouches) avec une énergie d'adsorption typiquement inférieure à 40 Kcal/mol. L'adsorption physique est réversible, rapide et n'entraîne aucune modification des molécules adsorbées [56-59].

### I.5.3.2. Activation du photocatalyseur

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'absorption, par un semi-conducteur SC, de photons dont l'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (gap)  $E_g$ , permettant aux électrons de se déplacer de la bande de valence BV vers la bande de conduction BC. Des lacunes électroniques, également appelées trous sont ainsi générées dans la bande de valence [43].



En l'absence de piègeurs des porteurs de charge appropriés, les paires électron-trou photogénérés peuvent se recombiner à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à sa surface en un temps très court. La recombinaison s'accompagne d'une perte d'énergie qui est généralement traduite par un dégagement de chaleur (Equation I.2). Les charges qui migrent vers la surface sans se recombiner peuvent participer à une série de réactions d'oxydoréduction avec les espèces adsorbées en surface du catalyseur [44].



### I.5.3.3. Réactions de surface

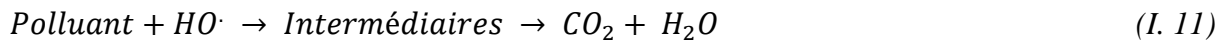
Les trous photoinduits peuvent réagir directement avec le polluant adsorbé (Equation I.3), comme ils peuvent oxyder des molécules d'eau (Equation I.4) ou des anions hydroxydes (Equation I.5) pour former des radicaux hydroxydes  $HO\cdot$  très réactifs, participant à la dégradation des contaminants [62,63].



Les électrons peuvent réduire l'oxygène dissous dans l'eau pour former des radicaux superoxydes  $O_2^-$  (Equation I.6). Les superoxydes  $O_2^-$  peuvent aussi générer des radicaux hydroperoxydes  $HO_2$  par la réaction avec les ions  $H^+$  (Equation I.7). Cependant, le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  est produit par la combinaison de deux radicaux hydroperoxydes (Equation I.8). Ensuite, il réagit avec l'électron (Equation I.9) et le radical  $O_2^-$  (Equation I.10) pour former des radicaux  $HO\cdot$  capables d'oxyder les polluant organiques [64,65].



Les radicaux  $HO\cdot$  générés réduisent les impuretés organiques en composés intermédiaires qui sont encore dégradés par la même réaction jusqu'à ce que le  $CO_2$  et l'eau soient libérés comme sous-produits [45].



Les étapes décrites ci-dessous peuvent être résumées sur la figure I.1.



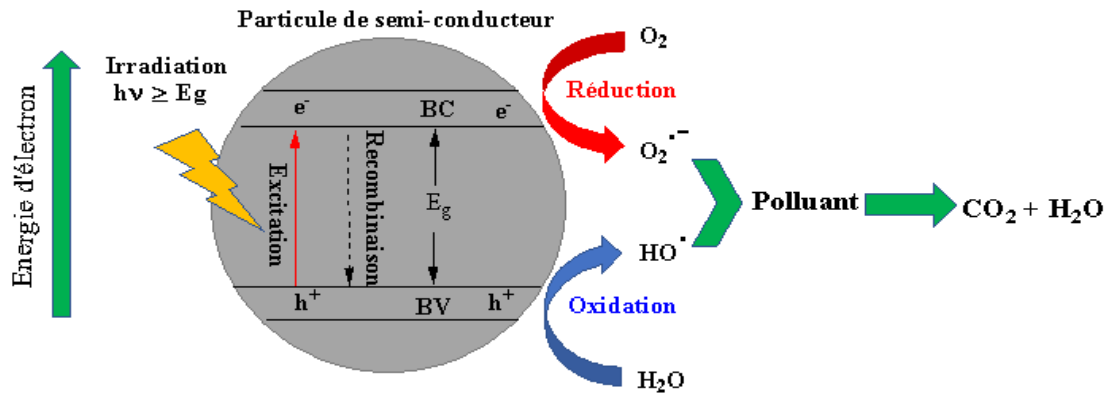


Figure I. 1: Principe de la photocatalyse hétérogène.

#### I.5.4. Paramètres influençant l'activité photocatalytique hétérogène

Plusieurs facteurs affectent la réaction photocatalytique. Cela est dû aux conditions opératoires, type de polluant à éliminer et au catalyseur lui-même. Les principaux paramètres influençant la réaction sont les suivants :

##### I.5.4.1. Concentration en catalyseur

La vitesse initiale de la réaction photocatalytique est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur. Cependant, au-delà d'une certaine valeur, la réaction se stabilise et devient constante et parfois diminue et devient indépendante de sa concentration. Cette valeur limite correspond à la quantité maximale du catalyseur pour laquelle toutes les particules, absorbe la totalité des photons incidents. Elle est principalement affectée par le chemin optique, les propriétés optiques et morphologiques des particules et la nature du rayonnement incident. Un excès de catalyseur provoque une agrégation ainsi qu'une augmentation de l'opacité, ce qui entraîne une diminution de la pénétration de la lumière via l'effet d'écran des particules en suspension, la conséquence est une transmission de photons plus faible et un faible taux de dégradation. La concentration idéale doit être choisie de sorte à éviter l'excès de catalyseur et assurer une absorption entière des photons [67-69].

##### I.5.4.2. Concentration initiale en polluant

La vitesse de dégradation est proportionnelle au taux de production des radicaux  $HO^\cdot$  sur la surface du catalyseur et au taux de leur réaction avec les molécules de polluant. Lorsque les concentrations initiales de polluant augmentent, la probabilité des réactions entre les espèces oxydantes et les molécules polluantes augmente également, entraînant une amélioration du taux de décoloration. Au contraire, l'efficacité de la dégradation de polluant diminue à mesure que la concentration en polluant augmente. La raison présumée est qu'à fortes concentrations de polluant, la génération des radicaux  $HO^\cdot$  à la surface du catalyseur est réduite en raison du

recouvrement des sites actifs par des ions polluants. Une autre explication possible de ces résultats est l'effet écran du polluant lui-même; à des concentrations élevées en polluant, une quantité considérable de lumière peut être absorbée par les particules de polluant plutôt que par le catalyseur, ceci réduit le rendement de la réaction photocatalytique du fait que les concentrations de  $O_2^-$  et de  $HO\cdot$  ont diminué, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de réaction due à une cinétique fortement limitée par le processus de photoexcitation [69,70].

#### I.5.4.3. Intensité lumineuse

La photocatalyse est un processus fondé sur l'utilisation de la lumière. L'écoulement photonique ; l'origine de l'activation du photocatalyseur est l'un des paramètres clés qui influent directement sur le régime de réaction.

La vitesse initiale est reliée à l'intensité lumineuse  $I$  par la relation

$$(v = k.I^s) \tag{I. 12}$$

Avec

$v$  : Vitesse de réaction photocatalytique.

$k$  : Constante de proportionnalité.

$I$  : Intensité lumineuse.

$s$  : Coefficient de puissance, compris entre 0.5 et 1.

Une faible densité du flux lumineux, produit des espèces radicales d'ordre  $s = 1$ , la vitesse de réponse est directement proportionnelle au flux photonique incident. En revanche, à des intensités lumineuses intermédiaires (environ  $25 \text{ mW/cm}^2$ ), la vitesse évolue en fonction de la racine carrée de l'intensité  $I^{0.5}$  ( $s = 0.5$ ), en effet, les paires  $e^-/h^+$  photogénérées sont tellement nombreuses que leur probabilité de se recombiner avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente, et du coup, elles ralentissent l'efficacité du processus. Pour des flux encore plus élevés, la vitesse de l'activité photocatalytique devient indépendante de  $I$ , c'est l'ordre  $s = 0$  ( $v \propto I^0$ ), ceci est dû à la saturation du catalyseur, et aussi par la recombinaison rapide des charges photoinduites par rapport à l'oxydation du polluant. Le rendement du catalyseur est important dans le cas où la vitesse de réaction est proportionnelle au flux photonique incident [71-74].

#### I.5.4.4. pH de la solution

Le pH de la solution affecte sur la charge surfacique du catalyseur. Le pH auquel la charge superficielle d'un catalyseur est nulle s'appelle " Point de Zéro Charge" ( $pH_{PZC}$ ) [46]. A cette valeur de pH, l'attraction électrostatique entre les particules du photocatalyseur et les

polluants est minimale. Pour les milieux acides où le pH de la solution est inférieur au  $pH_{PZC}$ , la surface du catalyseur se charge positivement, favorisant l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Pour les milieux basiques où le pH de la solution est supérieur au  $pH_{PZC}$ , la charge de surface est négative, attirant les polluants chargés positivement [47].

#### **I.5.4.5. Température**

La température est un facteur environnemental important. La légère variation de la température n'affecte pas de manière importante le taux de dégradation photocatalytique. Cependant, de forts changements de température entraîneront des modifications dans les propriétés adsorbantes du catalyseur, ce qui peut affecter la vitesse de dégradation [48]. A très basse températures ( $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), l'activité photocatalytique diminue en raison de l'augmentation de l'énergie d'activation nécessaire pour exciter un photocatalyseur [49]. De même, une augmentation de la température ( $> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) peut réduire l'adsorption et favoriser la recombinaison des porteurs de charge, entraînant une activité photocatalytique plus faible [50]. Par conséquent, la température optimale se situe généralement entre  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  [51].

#### **I.5.4.6. Surface spécifique**

Les photocatalyseurs de morphologies diverses ne présentent généralement pas le même comportement photocatalytique en raison du nombre des sites actifs distincts et de la capacité d'adsorption-désorption associée au réactif. L'activité photocatalytique dépend fortement de la forme et de la taille du photocatalyseur. Comme la forme influence la surface, elle affecte le taux de réaction en réduisant ou en augmentant l'aire de contact entre les réactifs et le catalyseur. En général, plus la taille des particules est petite, plus la surface est grande et plus l'activité attendue est élevée, cela peut s'expliquer par une augmentation du nombre de sites actifs par mètre carré, ainsi que d'une plus grande capacité d'adsorption du polluant à la surface du catalyseur. Il convient également de noter que la dimensionnalité des nanomatériaux joue également un rôle énorme dans le taux de réaction global [52].

#### **I.5.5. Cinétique d'adsorption**

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives à la vitesse d'adsorption, à la performance de l'adsorbant utilisé et aux mécanismes de transfert de masse. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

Différents modèles cinétiques ont été utilisés pour étudier le processus du mécanisme de l'adsorption, parmi ces modèles on cite :

### I.5.5.1. Modèle de pseudo premier ordre (PPO)

Appelé aussi modèle de Lagrangen (Equation I.13). Selon ce modèle, la vitesse d'adsorption à un instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant.

Ce type d'adsorption est donnée par la formule générale [53]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (I. 13)$$

Le résultat de l'intégration de cette équation est l'équation linéaire suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (I. 14)$$

Avec

$q_t$  (mg/g) : Quantité adsorbée à un instant  $t$ .

$q_e$  (mg/g) : Quantité adsorbée à l'équilibre.

$k_1$  (min<sup>-1</sup>): Constante de vitesse de premier ordre.

$t$  (min) : Temps de contact.

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu pendantes premières minutes du processus d'adsorption.

Les paramètres cinétiques,  $k_1$  et  $q_e$  caractéristique du modèle de pseudo premier ordre, peuvent être obtenus à partir de la représentation linéaire de  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$  [28] ; où

$k_1$  : La pente.

$\log q_e$  : L'ordonnée à l'origine.

La quantité du soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbat  $q$ , également appelée : capacité d'adsorption, est calculée à l'aide de l'équation suivante [54] :

$$q_t = \frac{V \cdot (C_0 - C_t)}{m} \quad (I. 15)$$

$C_0$  (mg/L): Concentration initiale de l'adsorbat.

$C_t$  (mg/L): Concentration à instant  $t$  d'adsorbat dans la phase liquide.

$V$  (L): Volume de la solution.

$m$  (g): Masse d'adsorbant.

On peut également quantifier la quantité adsorbée par le rendement d'élimination  $R$  [55] :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (I. 16)$$

### I.5.5.2. Modèle de pseudo second ordre (PSO)

Le modèle de pseudo second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en considérant que l'adsorption des réactifs est rapide sur les sites les plus réactifs et relativement lente sur les sites d'énergie faible.

Ce modèle est représenté par l'équation différentielle ci-dessous [56] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (I. 17)$$

L'intégration de cette équation conduit à l'équation linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (I. 18)$$

Avec

$k_2$  ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ): Constante de vitesse du pseudo-second ordre.

Le modèle de pseudo second ordre, au contraire du modèle de premier ordre, est applicable à une période de temps plus large (en général l'ensemble du processus d'adsorption) [57].

Les paramètres cinétiques de ce modèle,  $k_2$  et  $q_e$  peuvent être déterminés grâce à la représentation :  $\frac{1}{q_t} = f(t)$  ; où

$k_2$  : La pente.

$\frac{1}{k_2 q_e^2}$  : L'ordonnée à l'origine.

### I.5.5.3. Modèle d'Elovich (ME)

Le modèle d'Elovich est couramment utilisé pour modéliser l'adsorption chimique sur des adsorbants hétérogènes. L'équation d'Elovich est généralement exprimée par la relation suivante [58]:

$$-\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (I. 19)$$

Cette équation est linéarisée sous la forme donnée par :

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (I. 20)$$

Avec

$\alpha$  ( $mg/g \cdot min$ ): Taux initial d'adsorption.

$\beta$  ( $g/mg$ ): Constante de désorption.

Les constantes d'Elovich  $\alpha$  et  $\beta$  sont déterminées en traçant la courbe  $q_t = f(\ln t)$ .

#### I.5.5.4. Modèle de diffusion intra-particulaire (DI)

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou modèle de Weber et Morris a été étudié afin de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans le phénomène d'adsorption.

Ce modèle est défini par l'expression mathématique de la suivante [59] :

$$q_t = K_i t^{1/2} + C_i \quad (I. 21)$$

Avec

$K_i$  ( $mg/g \cdot min^{1/2}$ ) : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

$C_i$  ( $mmol/g$ ) : Ordonnée à l'origine.

On peut calculer les valeurs des constantes  $K_i$  et  $C_i$  en traçant  $q_t$  en fonction du  $t^{1/2}$ .

#### I.5.6. Cinétique de la réaction photocatalytique

La vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique peut être exprimée en fonction de la concentration en polluant par la relation :

$$v = - \frac{dC_t}{dt} = k_{app} C_t \quad (I. 22)$$

L'intégration limitée de l'équation I.22 donne l'équation [89,90] :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = - k_{app} \cdot t \quad (I. 23)$$

Avec

$k_{app}$  ( $min^{-1}$ ): Constante cinétique apparente de la réaction

$C_t$  ( $mg/L$ ) : Concentration en polluant à un instant  $t$

$C_0$  ( $mg/L$ ) : Concentration initiale.

#### I.5.7. Polluants traités par photocatalyse

Plusieurs travaux dans la littérature ont traité la photodégradation des composés organiques et minéraux dans les eaux notamment les [60] :

- Colorants et pigments.
- Produits pharmaceutiques.
- Pesticides : Fongicides, Herbicides, insecticides.
- Métaux lourds.
- Huiles.

- Phénols, Chlorophénols .
- Acides carboxyliques, acide benzoïque et dérivés.
- Composés azotés, soufrés, chlorés.
- Substances humiques.
- Aldéhydes.

### **I.5.8. Stratégies pour améliorer l'activité photocatalytique**

Sur la base de la reconnaissance du mécanisme de réaction photocatalytique, de nombreux efforts ont été déployés pour promouvoir l'activité photocatalytique et améliorer la réponse à la lumière visible des photocatalyseurs de type oxyde. Le dopage aux ions métalliques, le dopage anionique, les semi-conducteurs composites, la charge de métaux nobles, la sensibilisation aux colorants et l'ajout de piègeurs de trous, etc., ont été étudiés et certains d'entre eux se sont avérés efficaces pour améliorer les performances photocatalytiques.

#### **I.5.8.1. Dopage**

Le dopage est un moyen efficace de modifier les propriétés optiques et électroniques des semi-conducteurs pour différentes applications. Techniquement, le dopage est l'introduction d'éléments étrangers dans les semi-conducteurs de base sans donner lieu à de nouvelles formes cristallographiques, phases ou structures. Le niveau d'énergie des dopants peut s'hybrider avec celui des semi-conducteurs. La bande interdite des semi-conducteurs peut ainsi être modifiée conduisant à une expansion de la photo-réponse. Lorsque des éléments dopants sont incorporés dans le réseau du catalyseur, des niveaux d'énergies propres aux impuretés sont créés dans sa bande interdite. Les ions dopants, servant de capteur de charge, peuvent inhiber la recombinaison des paires électron-trou et ainsi améliorer l'activité photocatalytique. De nombreux ions métalliques et non métalliques ont été largement étudiés pour améliorer l'activité à lumière visible des semi-conducteurs [61].

#### **I.5.8.2. Contrôle de la morphologie**

Les performances photocatalytiques d'un semiconducteur sont principalement déterminées par ses propriétés physicochimiques, telles que la forme des cristaux, la taille des particules, l'aire de surface, l'état de surface et la cristallinité. Le contrôle approprié de ces propriétés représente certains des facteurs clés pour améliorer la performance photocatalytique [93-96]. Les matériaux poreux présentent généralement des surfaces élevées, des états de surface abondants et des canaux facilement accessibles, qui sont bénéfiques pour favoriser la diffusion des réactifs et des produits, représentant une classe de structure prometteuse pour l'application de la photocatalyse [97-99].

### I.5.8.3. Couplage de semi-conducteurs

L'hétérojonction formée par le contact direct de deux semi-conducteurs, représente une architecture efficace pour améliorer l'activité photocatalytique. Lorsque deux semi-conducteurs présentant des positions de bande interdite appropriées sont combinés, le transfert de charge entre eux peut augmenter la durée de vie des porteurs. Ce transfert électrons -trous favorisant ainsi le processus photocatalytique [62].

### I.5.8.4. Jonction p-n

La jonction p-n est une autre architecture adaptée pour la séparation et le transport de charges hautement efficaces [101,102]. En général, lorsque les matériaux semi-conducteurs de type p et n sont en contact, ils forment une jonction p-n avec une région de charge d'espace aux interfaces en raison de la diffusion d'électrons et de trous, et créent ainsi un potentiel électrique intégré qui peut diriger les électrons et les trous vers la direction opposée [63]. Lorsque l'hétérojonction p-n est irradiée avec une énergie photonique supérieure ou égale aux bandes interdites des photocatalyseurs, les paires électron-trou photogénérées peuvent être rapidement séparées par le champ électrique intégré dans la région de charge d'espace. Sous l'impulsion du champ électrique, les électrons sont transférés vers la BC des semi-conducteurs de type n et les trous vers la BV des semi-conducteurs de type p.

## I.5.9. Matériaux photocatalyseurs

En photocatalyse hétérogène, les matériaux employés sont des matériaux semi-conducteurs présentant des propriétés électriques intermédiaires entre celles des métaux et des isolants. Ces matériaux sont souvent des oxydes commercialisés ou bien synthétisés selon diverses méthodes. La stabilité et la non toxicité sont des facteurs importants lors de la sélection d'un photocatalyseur. Les semi-conducteurs doivent être choisis en fonction de la valeur de la largeur de leur bande interdite, ainsi que de la position énergétique de leurs bandes de conduction et de valence [104,105].

La figure I.2 présente la position des bandes interdites de certains semiconducteurs par rapport aux potentiels standards des couples d'oxydoréduction. Le potentiel redox des trous de la BV photogénérés, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux HO $\cdot$ , et le potentiel redox des électrons de la BC doit être assez négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en anion superoxyde O $_2^-$  [64].



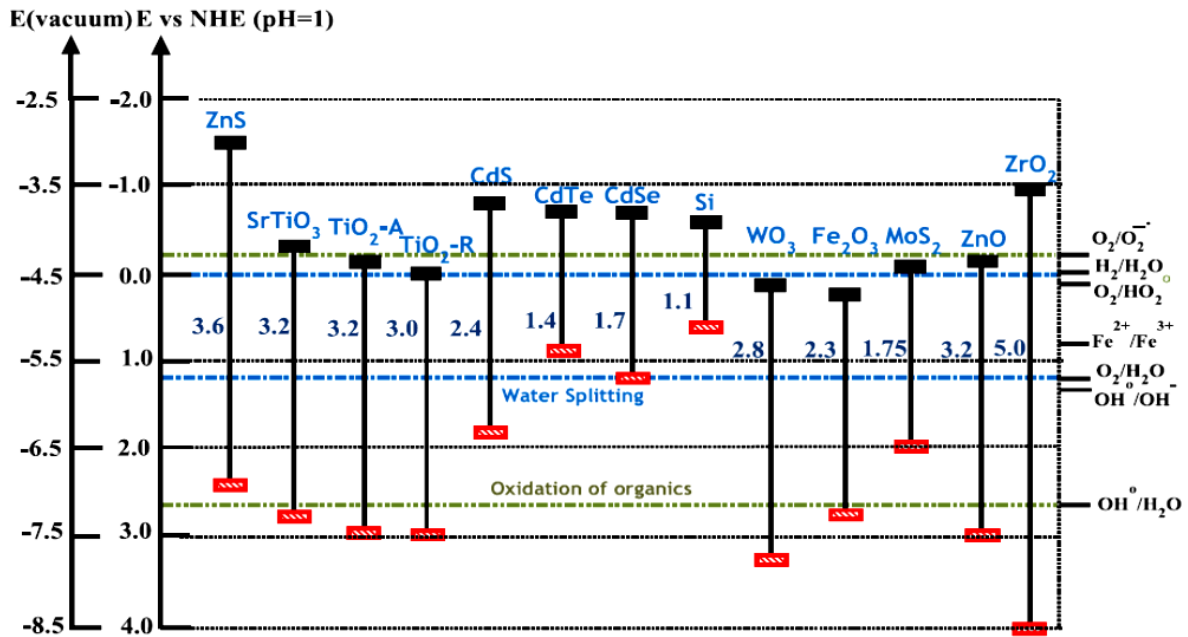


Figure 1. 2: Energie de bande interdite  $E_g$  de quelques semi-conducteur et leurs positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes [65].

### I.5.10. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Comme toute technique de traitement, la photocatalyse a des avantages et des inconvénients [108-110] :

#### I.5.10.1. Avantages de la photocatalyse

- Installation simple.
- Pas d'additifs chimiques.
- Pas de résidus polluants.
- Production in-situ de radicaux.
- Possibilité d'exécution dans des conditions ambiantes.
- Catalyseur synthétisé à partir d'éléments disponibles, sans nuisance écologique.
- Possibilité de minéralisation d'une grande variété de polluants organiques.
- Dégradation efficace des polluants.
- Faible coût énergétique (rayonnement solaire est suffisant pour favoriser le procédé).
- Régénération du catalyseur assure la durabilité du processus.

#### I.5.10.2. Inconvénients de la photocatalyse

- Limitation par le transfert de masse.
- Récupération du photocatalyseur après réaction est nécessaire .
- Durée de vie et fonctionnement de la lampe est limitée.

- Eaux troubles constituent un défi pour la dégradation photocatalytique.

## Chapitre II

# Oxydes métalliques

## II.1. Introduction

Les oxydes métalliques sont des matériaux constitués d'un cation métallique et d'un anion oxyde ( $M_xO_y$ ); où M est le symbole chimique du métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, x et y sont des entiers naturels représentant la fraction molaire du métal et de l'oxygène respectivement. Les oxydes, se présentent sous différentes formes telles que massifs, couches minces, fibres, etc..., possèdent des propriétés électriques, optiques et magnétiques, ainsi qu'une activité chimique qui leur confèrent un intérêt majeur dans des domaines variés comme l'énergie, l'industrie, la catalyse, l'électronique, etc...

## II.2. Généralités sur les oxydes métalliques

En générale, les oxydes métalliques sont des semi-conducteurs à deux types de porteurs, l'un de type p (conduction assurée par les trous) connu par une conductivité proportionnelle à l'augmentation du taux d'oxygène, ils sont assez instables en raison de leur tendance à échanger l'oxygène de leur réseau avec l'air. Le second de type n (conduction par électrons) est bien connu par sa stabilité et se distingue par une conductivité inversement proportionnelle à l'augmentation de la pression d'oxygène [66].

## II.3. Oxyde de fer

Le fer est le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre (6.3% de sa masse), de numéro atomique  $Z = 26$ , il fait partie des éléments de transition. Sa structure électronique est  $_{18}[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ . Il possède deux degrés d'oxydation stables, 2+ et 3+. En raison de sa configuration électronique, le fer (III) ( $_{18}[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$ ) est plus stable que le fer (II) ( $_{18}[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$ ) [67].

Les oxydes de fer sont les matériaux magnétiques les plus connus et les plus étudiés, en raison de leur disponibilité dans la nature, facilité de synthèse à faible coût [68]. En fonction de degré d'oxydation de l'élément fer (II, mixte II, III ou III), on peut distinguer trois catégories d'oxyde de fer : l'oxyde ferreux de formulation chimique FeO, l'oxyde magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  constituée d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et d'ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  et l'oxyde ferrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Ce dernier se présentant sous diverses formes polymorphiques qui sont :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\varepsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Chacune de ces formes se distingue par le système cristallin qu'elle adopte et qui lui confère des propriétés uniques [69].

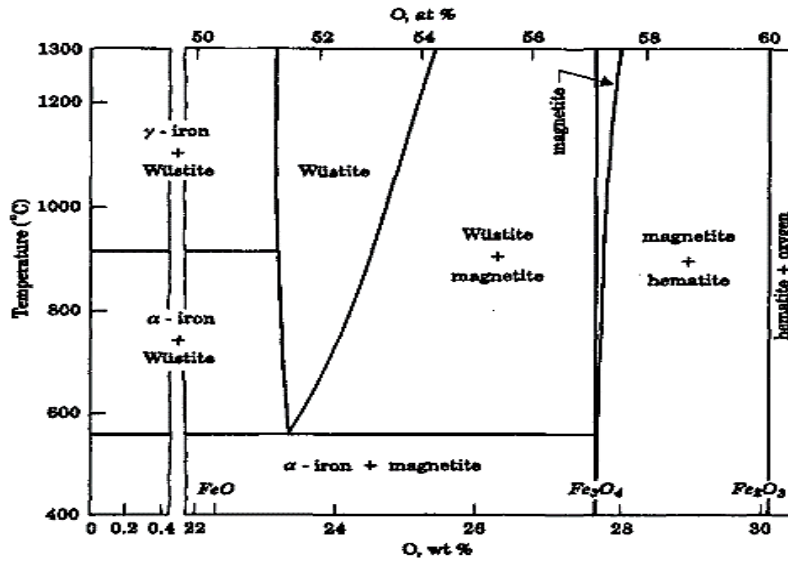


Figure II. 1: Diagramme de phase du fer et de ses oxydes [70].

## II.4. Hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

### II.4.1. Généralités

L'hématite est un minéral contenant de l'oxyde de fer (III), c'est l'oxyde ferrique le plus stable dans les conditions normales de température et de pression. Ce matériau présente un intérêt particulier en raison de son abondance naturelle, son faible coût de production, sa non-toxicité et son excellente stabilité chimique [71].

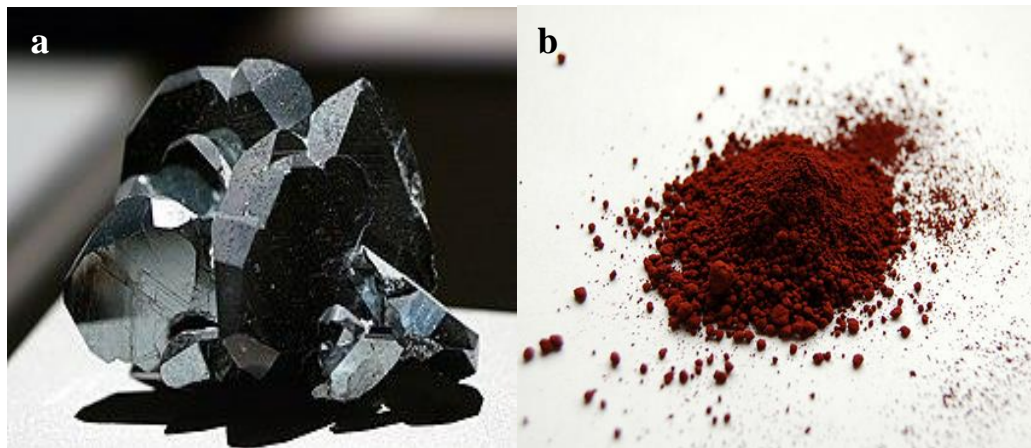


Figure II. 2: Oxyde de fer  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  : a) Aspect naturel. b) Poudre.

### II.4.2. Propriétés générales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

#### II.4.2.1. Propriétés physico-chimiques

Tableau II. 1: Propriétés physico-chimiques de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [72].

Propriété	Valeur
Couleur	Rouge à brun
Masse molaire (g/mol)	160
Masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ )	5260
Point de fusion ( $^\circ\text{C}$ )	1350
Dureté	6.5

#### II.4.2.2. Propriétés structurales

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cristallise via un système cristallin trigonal, de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . La maille élémentaire de l'hématite est rhomboédrique, avec  $a = 5.427 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 55.3^\circ$ . Cette structure peut également être décrite à l'aide d'une représentation hexagonale avec  $a = b = 5.034 \text{ \AA}$  et  $c = 13.75 \text{ \AA}$ . Sa structure est isotope à celle adoptée par la variété corindon de formulation chimique générale  $A_2O_3$  ( $A = \text{Fe, Ti, Al, Cr, V, Mg, Sb, Na, Zn, Mn}$ ). La structure de l'hématite est constituée d'un empilement hexagonal compact d'octaèdres d'anions d'oxygène  $O^{2-}$ , les cations  $\text{Fe}^{3+}$  occupent les deux tiers des sites octaédriques. Par conséquent, chaque cation  $\text{Fe}^{3+}$  est donc entouré de six anions  $O^{2-}$  (Figure II.3) et chaque anion d'oxygène a quatre voisins de  $\text{Fe}^{3+}$  [73].

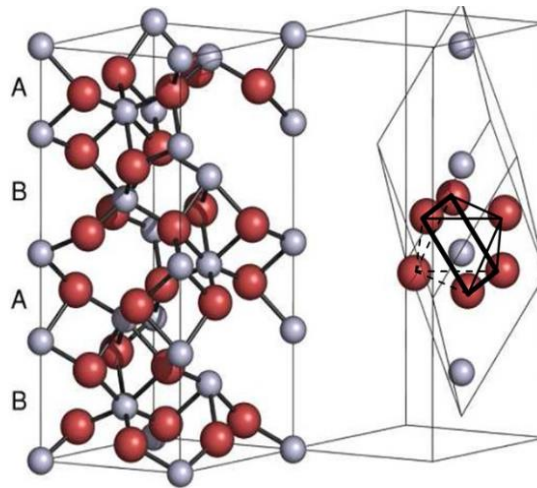


Figure II. 3: Structure cristalline de la phase hématite.

#### II.4.2.3. Propriétés électroniques

L'hématite a un caractère semi-conducteur de type n avec une bande interdite étroite de 2.1 eV. Certaines études montrent que  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a une bande interdite indirecte, tandis que d'autres ont indiqué la présence d'un écart de bande directe. Il a aussi été rapporté que  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  présente des écarts de bande indirectes et directes [74].

L'hématite est composée de deux éléments : le fer (III) et l'oxygène. Lorsque l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  de structure électronique  $18[\text{Ar}] 3d^5$  est isolé, les niveaux d'énergie de ses orbitales 3d ( $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ ,  $3d_{yz}$ ,  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{z^2}$ ) sont dégénérés et appartiennent tous au même niveau énergétique. Dans la structure de l'hématite, l'atome de fer est situé dans un milieu octaédrique d'anions  $\text{O}^{2-}$ , et les six ligands génèrent un champ électrostatique qui entraîne une levée de dégénérescence des orbitales 3d. Les orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{z^2}$  sont dégénérées en un doublet de haute énergie  $e_g$  alors que les orbitales  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  et  $3d_{yz}$  sont dégénérées en un triplet de basse énergie  $t_{2g}$ . Ces niveaux d'énergie  $e_g$  et  $t_{2g}$  sont séparés en sous-niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  (Figure II.4).  $\text{O}^{2-}$  a la structure électronique  $2[\text{He}] 2s^2 2p^6$ . Les orbitales 2p de l'oxygène sont situées à des niveaux d'énergie plus faibles à ceux des orbitales 3d de  $\text{Fe}^{3+}$ . Par conséquent, la structure de bande de l'hématite est décrite comme suit : la BC serait composée des orbitales 3d vides du fer ( $t_{2g}^\beta$  et  $e_g^\beta$ ), tandis que la BV serait constituée des orbitales 3d occupées du fer ( $t_{2g}^\alpha$  et  $e_g^\alpha$ ) et des orbitales 2p non liantes de l'oxygène, ces dernières étant principalement dans un niveau d'énergie inférieur. De ce fait, l'hématite se distingue par deux transitions ; des transitions indirectes intenses entre les orbitales p de l'oxygène et les orbitales vides du fer et des transitions directes interdites du type d-d du fer (Figure II.4) [75].

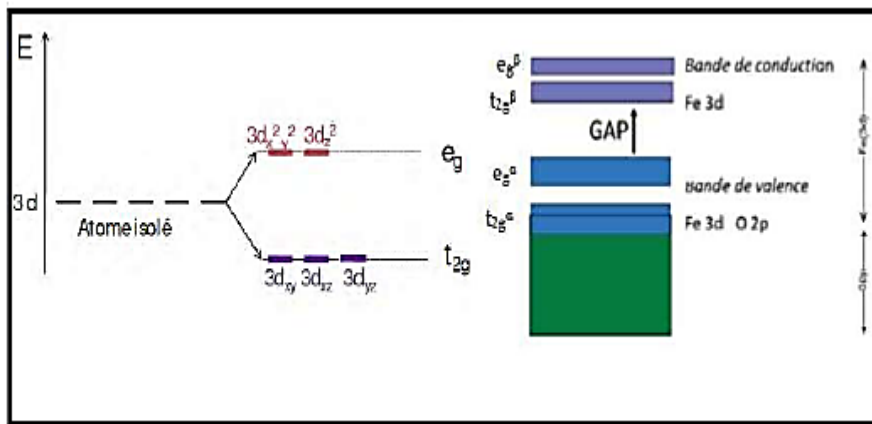


Figure II. 4: Structure des bandes de semi-conducteur  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

#### II.4.2.4. Propriétés optiques

Le spectre d'absorption UV-visible de l'hématite est en fait formé de nombreuses bandes d'absorption dans les domaines UV et visible. Des bandes d'absorption situées à environ 223, 257, 315 et 375 nm ont été observées dans l'ultraviolet. Des bandes d'environ 420, 490, 535 et 600 nm ont été détectées dans le visible. Les bandes situées à 223 et 257 nm seraient le résultat d'un transfert de charge entre les orbitales 2p non liés de l'oxygène et celles du fer  $e_g^\beta$ . Les bandes à 315 et 375 nm seraient dues à un transfert de charge entre les orbitales  $t_{2g}^\beta$  du fer

et les orbitales non liantes 2p de l'oxygène. Les transitions électroniques observées dans l'ultraviolet sont donc le résultat des transferts de charge entre les orbitales 3d du fer et les orbitales 2p de l'oxygène. Dans le visible, les bandes à 420 et 490 nm seraient produites par des transitions localisées au sein des niveaux d'énergie  $e_g$  et  $t_{2g}$ , respectivement [67].

### II.4.3. Applications du $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Les nanostructures de l'hématite ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés électriques, optiques, chimiques et magnétiques intéressantes prometteuses pour de nombreuses applications dans les dispositifs électroniques, optiques et photoniques....

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est intéressant en tant que photoanode pour la photo-électrolyse de l'eau. Elle est utile comme un capteur de gaz, capteur d'humidité, dispositifs d'émission de champ, des batteries lithium-ion et dispositifs électroniques à spin. C'est un matériau très dense et peu coûteux qui est efficace pour arrêter les rayons X, il est utilisé pour le blindage contre les rayonnements autour de l'équipement médical et scientifique. Ce matériau peut être aussi utilisé pour fabriquer des colorants pour la céramique, le verre et le plastique. Il peut être dilué dans l'eau pour former de l'encre et utilisé comme abrasif et pour le polissage.

De plus, l'hématite a un gap de 2.1 eV capable d'absorber une grande partie de la lumière visible et collecter environ 40% des photons solaires. En outre, il présente une stabilité chimique sur une large gamme du pH. Ces caractéristiques la rendent attractif pour les applications photocatalytiques sous irradiation visible [76].

## II.5. Oxyde de nickel NiO

### II.5.1. Généralités

Le nickel (Ni) est un métal dur, blanc argenté, de numéro atomique 28 et de masse atomique 58,69 g/mol, présent en faible quantité dans la croûte terrestre. Il possède différents états d'oxydation (0, 1+, 2+, 3+ et 4+). La configuration électronique du nickel est  $18[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$  [122].

L'oxyde de nickel est un composé binaire résultant de l'union d'atomes de nickel et d'atomes d'oxygènes, de formule NiO connue sous le nom de Bunsénite. Il prend souvent la forme d'une poudre grise verdâtre qui peut être plus ou moins noire, plus ou moins dense selon la méthode de préparation (Figure II.5). Cet oxyde a une grande stabilité chimique et thermodynamique, il est très résistant à l'oxydation [123].



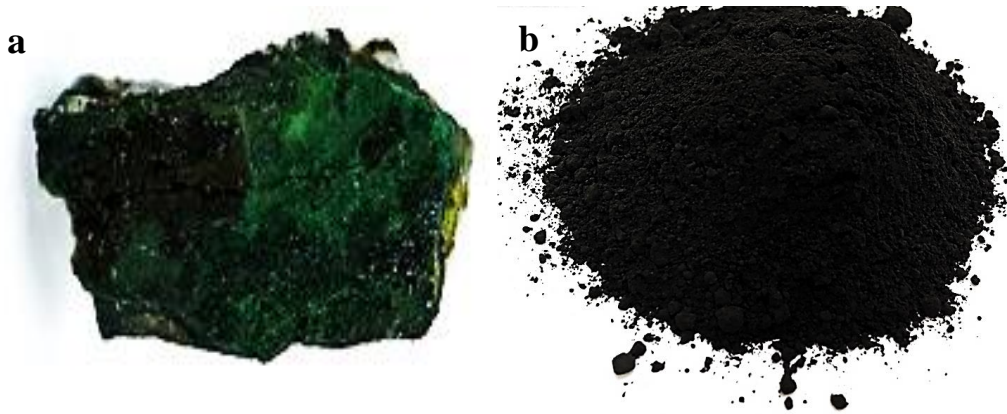


Figure II. 5: Oxyde de nickel NiO : a) Aspect naturel : Bunsénite. b) Poudre.

## II.5.2. Propriétés générales de NiO

### II.5.2.1. Propriétés physico-chimiques

Tableau II. 2: Propriétés physico-chimiques de NiO [77].

Propriété	Valeur
Couleur	Vert à noir
Masse molaire (g/mol)	74.69
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	6720
Point de fusion (°C)	1960

### II.5.2.2. Propriétés structurales

L'oxyde de nickel présente deux formes cristallines séparées par une transition antiferromagnétique à la température de 250 °C (point de Curie). Au-dessous, la structure est un rhomboèdre pseudo-cubique très proche de celle du chlorure de sodium NaCl. Au-dessus, l'oxyde de nickel (NiO) cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl, dite structure Rock-Salt. Le groupe d'espace de NiO est Fm3m avec des paramètres de réseau  $a = 4.177 \text{ \AA}$ . Cette structure est composée de deux sous-réseaux similaires A et B, de sorte que chaque atome du sous-réseau A n'a que des voisins appartenant au sous-réseau B et vice versa. Le sous-réseau anionique ( $O^{2-}$ ) et le sous-réseau cationique ( $Ni^{2+}$ ) ont une structure CFC. Le plan (100) est un plan mixte composé de 50% de nickel et de 50% d'oxygène. Les plans (111) sont alternativement en Ni pur et O pur dont tous les spins sont alignés en alternance dans un sens et dans l'autre, avec des charges positives et négatives alternées ; le cristal est dit polaire [123-125].

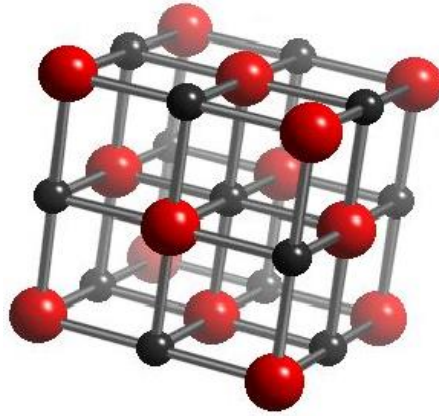


Figure II. 6: Structure cristalline de NiO.

### II.5.2.3. Propriétés électriques

L'oxyde de nickel NiO est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite s'étendant de 1.5 à 4 eV [32,33]. Les défauts qui sont la cause de conductibilité par trous sont les sites vacants d'ions  $\text{Ni}^{2+}$ . Ces ions sont à l'origine du type p des couches. Sa résistivité à température ambiante est de l'ordre de  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  [78].

### II.5.2.4. Propriétés optiques

L'oxyde de nickel est un matériau qui montre une absorbance dans la région UV ainsi que dans la région visible du spectre solaire en raison de la présence d'états 3d vacants de Ni au-dessus de la bande de valence [79]. Son indice de réfraction est de l'ordre de 2.33. La transmission de l'oxyde de nickel en couches minces sont en général assez faibles avec des taux de l'ordre de 40%, 60% selon le procédé d'élaboration utilisé. Cette propriété est sensiblement affectée par le type du substrat, le dopage et les conditions de préparation [124,125].

### II.5.3. Applications

Récemment, les films minces de NiO ont connu un essor rapide en raison de leur importance dans de nombreuses applications scientifiques et technologiques. Le NiO est l'une des classes importantes de matériaux semi-conducteurs de type p, qui a suscité un grand intérêt de la part des chercheurs. En effet, le NiO possède des propriétés optiques, électriques et magnétiques uniques et trouve une grande diversité d'applications dans les fenêtres intelligentes à haut rendement énergétique, les miroirs automobiles, les vitrages de bâtiments, les dispositifs optoélectroniques et les cellules solaires à hétérojonction... etc. L'oxyde de nickel est un matériau de stockage d'ions à large bande interdite, peu coûteux et avantageux en termes de stabilité. Il trouve des applications dans les dispositifs électrochromiques des métaux de transition, qui modifient de manière réversible les propriétés optiques en présence d'un champ

électrique. En outre, le NiO a été appliqué pour produire les batteries rechargeables Ni-Cd. Le NiO est maintenant exploité dans la séparation des protéines recyclables et comme biocapteurs. En outre, de nombreuses applications et propriétés des matériaux à base d'oxyde de nickel ont été étudiées et prouvées dans le domaine de l'activité antimicrobienne, du contrôle des infections et de la résistance excessive aux antibiotiques [80].

## Chapitre III

# T echniques expérimentales

### III.1. Introduction

La synthèse et l'identification des matériaux nécessitent des techniques d'élaboration et de caractérisations, on cite dans ce qui suit un aperçu des techniques utilisées pour préparer et caractériser nos échantillons catalyseurs.

### III.2. Techniques d'élaboration

Il existe de nombreuses méthodes qui permettent d'élaborer des oxydes métalliques sous forme de couches minces. Ces procédés peuvent être classés en deux catégories selon qu'elles sont de nature physique ou chimique.

Le schéma de la figure III.1 montre la classification de différentes techniques de dépôts.

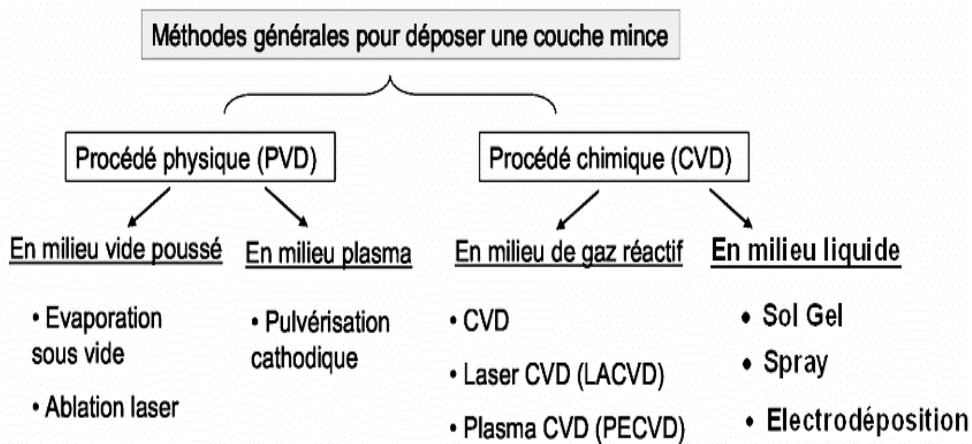


Figure III. 1: Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.

#### III.2.1. Processus physiques

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) se basent sur l'utilisation des vapeurs du produit à déposer pour effectuer un dépôt sur un substrat donné. Ces procédés incluent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes.

Les trois étapes suivantes sont intervenues dans la formation d'une couche mince : la création du ou des éléments à déposer, sous la forme des atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules), le transfert des espèces en phase vapeur de la source vers le substrat, la déposition sur le support et la croissance de la couche. Les dépôts physiques en phase vapeur offrent plusieurs avantages par rapport aux dépôts chimiques en phase vapeur, parce que les films obtenus sont plus denses et le processus est relativement facile à maîtriser [81].

### **III.2.2. Processus Chimiques**

Les processus chimiques incluent les procédés de dépôt en phase gazeuse et les procédés de dépôt en phase liquide.

Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) sont réalisés grâce à des réactions chimiques initiées par des précurseurs gazeux. La réaction est activée par la température du substrat, qui fournit l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction. Les paramètres les plus importants à vérifier pendant le dépôt CVD sont : le type et la température du substrat, la composition chimique du matériau de départ et le débit de gaz. Ces procédés permettent d'obtenir des films cristallisés avec des épaisseurs variables sur des substrats isolants et conducteurs possédant en plus une excellente adhérence sans avoir recours à un recuit. Les inconvénients principaux liés à ces techniques sont la déformation du substrat due aux gradients thermiques et la diffusion d'impuretés à partir du substrat chauffé [82].

Les méthodes de chimie douce telles que la voie solvothermale, hydrothermale et sol gel constituent une série de réactions entre un ou plusieurs précurseurs (soluble ou insoluble) en présence d'un solvant aqueux ou non aqueux dans un milieu fermé. Les mécanismes réactionnels mis en jeu sont généralement une hydrolyse suivie d'une condensation et d'une thermolyse. En fonction des conditions expérimentales (température, nature du précurseur et du solvant), les nanoparticules peuvent avoir des tailles, des formes et des compositions chimiques différentes.

### **III.3. Procédé sol gel**

#### **III.3.1. Généralités**

La méthode sol gel est connue depuis longtemps, elle n'a eu un véritable essor que depuis les deux dernières décennies. Elle apparaît comme une technique privilégiée pour obtenir des matériaux aux nouvelles propriétés, ayant une grande homogénéité et puretés, sous diverses formes (poudres, fibres, films minces). Ceci à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Le terme "sol-gel" correspond à l'abréviation "solution-gélification". Brièvement, un "sol" est une suspension colloïdale d'oligomères d'un diamètre de quelques nanomètres. Par des réactions chimiques, ce sol peut se transformer en un réseau infiniment visqueux, appelé "gel". Le procédé sol gel est très attractif dans de nombreux domaines technologiques dont l'optique, l'électronique et les biomatériaux ...etc [130,131].

### III.3.2. Principe

Le principe de base de la méthode sol gel est le suivant : une solution liquide à base de précurseurs se transforme en un solide via une série de réactions chimiques de type polymérisation (hydrolyse et condensation), à température ambiante, d'où le terme de chimie "douce" [83].

La solution de départ se compose généralement d'un précurseur, d'un solvant (généralement un alcool), éventuellement d'un catalyseur (acide ou base) et de l'eau. Chaque composition est soigneusement dosée, puisque les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau requis détermine le choix du précurseur. Les propriétés chimiques de ce dernier, principal composant de la solution, imposent le choix du catalyseur et du solvant [84].

### III.3.3. Mécanismes réactionnels

Le procédé sol-gel repose sur deux étapes [133,134] :

- L'hydrolyse qui traduit la réaction d'activation.
- La condensation qui est l'étape de développement des chaînes.

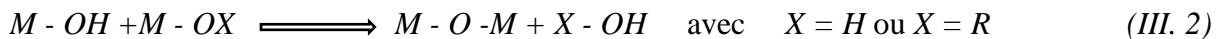
#### III.3.3.1. Hydrolyse

La réaction d'hydrolyse implique la substitution d'un ligand -OR par un ligand -OH. Elle s'accompagne d'une libération d'alcool et d'une consommation d'eau pour produire de monomères réactifs. Au cours de cette étape, la fonctionnalité du précurseur est créée vis-à-vis de la condensation.



#### III.3.3.2. Condensation

Les groupes -OH générés lors de l'hydrolyse entraînent la formation de ponts M-O-M au cours de la condensation. Les réactions de condensation se déroulent de la manière suivante.



Cette réaction produit de l'eau ou de l'alcool ; si elle produit une molécule d'eau, on parle d'oxolation, si la réaction produit une molécule d'alcool, elle est appelée alcoxolation.

### III.3.4. Transition sol gel

Le modèle de gélification le plus couramment utilisé est celui de la croissance de la chaîne polymérique qui s'agglomèrent en amas lors de la condensation. Au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques sont formés, et leur taille augmente avec le temps. Lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du récipient réactionnel, la

viscosité devient infinie ; c'est le point de transition sol gel. A partir de cet instant, un amas infini appelé "fraction gel" continue de se développer en intégrant de plus petits groupes polymériques. Un gel est obtenu lorsque toutes les liaisons sont consommées. D'un point de vue macroscopique, la viscosité de la solution peut augmenter après la transition [85].

Comme toute réaction chimique, la transition sol gel est sensible à l'environnement, comme l'humidité et la température, qui peuvent modifier la cinétique de la réaction impliquée.

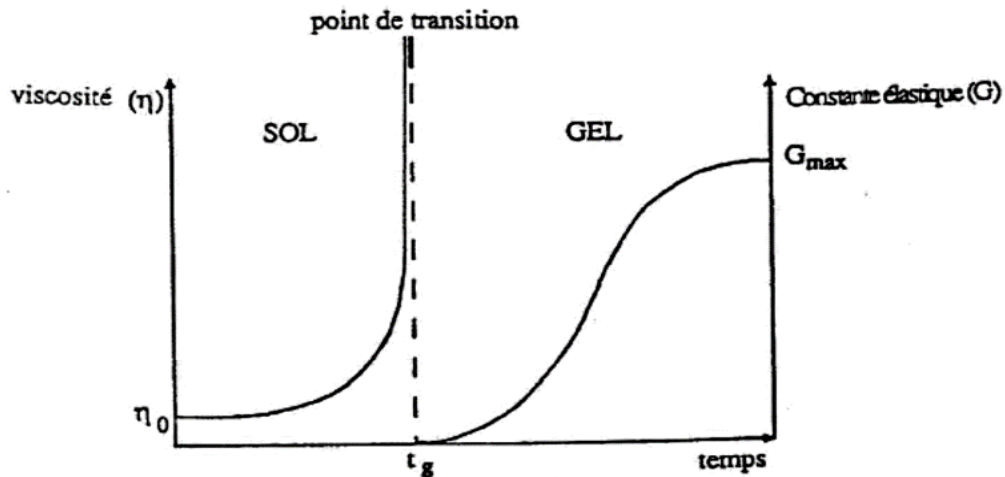


Figure III. 2: Evolution de la viscosité du sol et du constant élastique du gel [85].

$t_g$  : correspond à la transition sol gel.

### III.3.5. Paramètres influençant la synthèse sol gel

Nombreux sont les facteurs qui influencent la chimie du procédé sol gel. Ces paramètres sont principalement la température, le pH, la nature du précurseur, le solvant et les concentrations des réactifs. Cependant, les plus importants sont la température et le pH.

#### III.3.5.1. Température

La température est le premier paramètre à prendre en compte, qui intervient dans toute réaction chimique. Elle affecte les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol. Evidemment, plus elle est élevée, plus la réaction est rapide [84].

#### III.3.5.2. Effets du pH

La texture finale du gel final dépend fortement du mode de croissance du réseau inorganique. Cependant, la polymérisation des alcoxydes est fortement influencée par la valeur de pH.

Pour des milieux acides ( $2 < \text{pH} < 6$ ), l'hydrolyse est beaucoup plus rapide que la condensation et la solubilité des différentes espèces est relativement faible. En conséquence, avant que la condensation n'ait réellement débuté, l'ensemble des précurseurs ont été



hydrolysés et sont disponibles (réactifs) pour la formation de petites particules (diamètre  $< 1$  nm). Ainsi, des amas polymériques extrêmement ramifiés sont formés. Le gel final présente une structure polymérique caractéristique d'un réseau poreux dont les échelles de taille allant du microscopique ( $< 2$  nm) au macroscopique ( $> 50$  nm).

En milieux basiques ( $\text{pH} > 7$ ), la cinétique de condensation est plus rapide que l'hydrolyse et les espèces sont très solubles. En outre, la bonne solubilité des petites particules favorise leur dispersion et leur précipitation sur de plus grands amas. Cette solubilité supérieure entraîne une réorganisation des nanoparticules à l'interface amas/solvant de telle sorte que l'énergie interfaciale est minimale, conduisant à la formation de structures colloïdales beaucoup plus denses que celles observées à pH acide. Le gel final a généralement une dimension fractale assez élevée conduisant à un gel colloïdal [86].

### III.3.6. Procédés de dépôt par voie sol gel

Il existe diverses méthodes de dépôt des couches minces par voie sol gel. L'utilisation de l'une ou l'autre dépend largement du type, de la taille et de la forme des substrats à revêtir [84].

#### III.3.6.1. Dip-coating

Dans cette méthode, le substrat est immergé dans une solution et retiré d'une manière stable et très contrôlée pour former un film d'épaisseur régulière (Figure III.3). En remontant, le liquide s'écoule sur le substrat. A la fin de cet écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux [87]. Cette technique permet de réaliser des dépôts sur les deux faces en une seule opération. L'épaisseur du film peut varier de 100 nm à quelques microns.

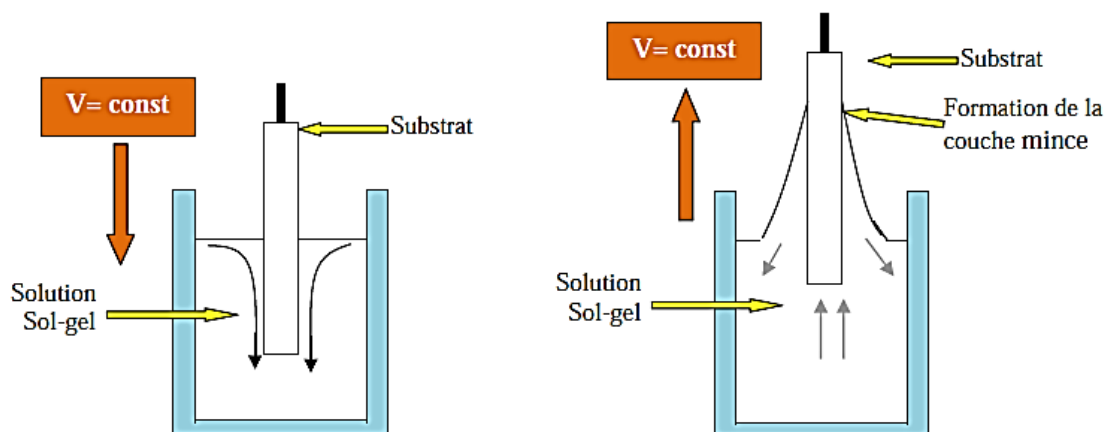


Figure III. 3: Dépôt de couches minces par Dip-coating.

### III.3.6.2. Spin-coating

Ce procédé consiste à verser la solution sur un substrat en rotation. Elle peut être divisée en quatre étapes principales (Figure III.4) [88].

1. La déposition de la solution sur le substrat.
2. L'accélération : C'est le début de la rotation, pendant cette étape, le liquide s'écoule vers l'extérieur du substrat
3. La rotation uniforme : A cette phase, l'excès du sol est éjecté sous forme de gouttelettes et l'épaisseur de la couche est uniformément réduite.
4. L'évaporation : Durant cette étape, le substrat tourne à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante, ce qui diminue l'épaisseur de la couche déposée.

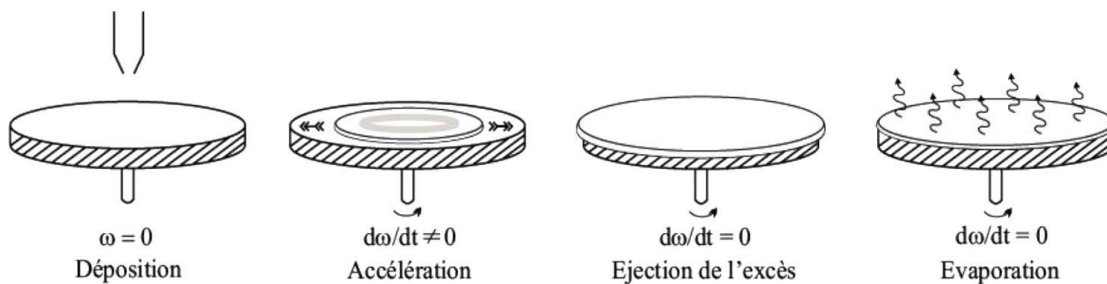


Figure III. 4: Dépôt de couches minces par Spin-coating.

Cette technique présente l'avantage d'être simple à réaliser. Elle permet de produire des couches de très bonne qualité sur des substrats plats dont les dimensions sont de l'ordre de quelques  $\text{cm}^2$  [89].

### III.3.6.3. Roll-coating

Le substrat est défilé sur un rouleau dont la moitié est immergée dans la solution. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le secteur industriel [84].

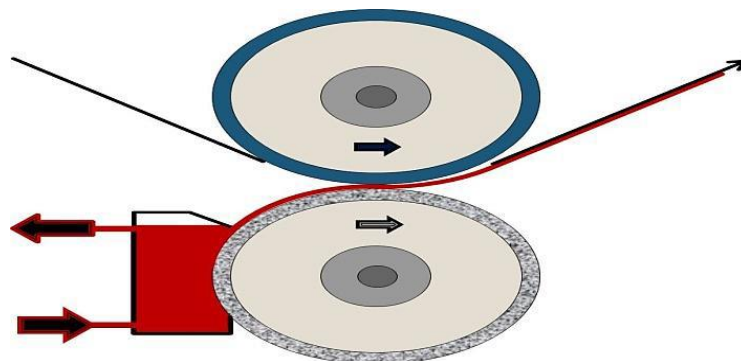


Figure III. 5: Dépôt de couches minces par Roll-coating.

### III.3.6.4. Spray-coating

Ce procédé consiste à créer un brouillard de solution, à le déplacer sur le substrat et à le déposer. Cette technique offre des possibilités spécifiques très intéressantes, notamment dans le cas où la surface du substrat est complexe. Cependant, elle est difficile à utiliser pour des grandes surfaces [84].

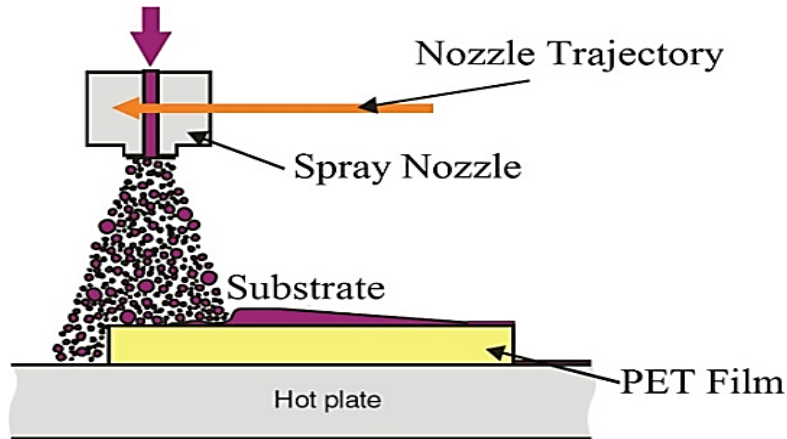


Figure III. 6: Dépôt de couches minces par Spray-coating.

### III.3.7. Densification des couches minces

L'étape de dépôt est suivie d'un séchage, effectué pour éliminer pratiquement tout le solvant, et un recuit par traitement thermique, qui transforme le gel en un film dense.

#### III.3.7.1. Séchage

Le séchage est un traitement thermique à basse température (généralement inférieure à 200 °C) visant à évaporer les solvants (alcool, eau) piégés dans la structure du gel et à poursuivre la condensation entre les différents groupes présents dans la couche [84].

#### III.3.7.2. Recuit

Après le dépôt et le séchage, la couche mince subit un traitement thermique appelé le recuit, qui a deux rôles principaux ; l'élimination des résidus organiques par évaporation après séchage, et la densification de la couche grâce à la concentration de la structure et à l'homogénéité de surface. Le recuit est généralement effectué sur une large gamme de températures et de temps de maintien [90].

### III.3.8. Avantages et inconvénients [83]

#### III.3.8.1. Avantages

- Pureté et uniformité du produit.
- Faible température de traitement.

- Simplicité technique et facilité de mise en œuvre des matériaux.
- Faibles couts énergétiques.
- Dépôt multicouche facile.
- Possibilité de dépôt sur des substrats de grandes dimensions et aux formes complexes.

### **III.3.8.2. Inconvénients**

- Cout élevé des précurseurs.
- Temps de l'élaboration souvent long.
- Etat de surface du substrat doit être soigneusement contrôlé.
- Toxicité de certaines matières premières.

## **III.4. Techniques de caractérisation**

### **III.4.1. Caractérisation structurale**

#### **III.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallins [91], elle est basée sur l'interaction des rayons X avec les plans cristallographiques, cette méthode est devenue possible par le fait que la longueur d'onde des rayons X est voisine des distances interatomiques. Les ondes diffractées par les différents plans atomiques s'interfèrent entre elles et donnent un diagramme de diffraction contenant des pics correspondant au matériau étudié. A partir des positions des pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes, plusieurs paramètres peuvent être identifiés :

- Les phases : en comparant les diffractogrammes obtenues (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues déjà stockés comme références dans la base de données PDF (Powder Diffraction File).
- Les orientations préférentielles h, k, et l.
- Les paramètres de mailles : données par les fiches JCPDS.
- La taille des cristallites : en calculant les largeurs des pics à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum) et les contraintes.

Dans le cadre de ce travail, les spectres de diffraction ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type XPERT-PRO utilisant la géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ). La radiation X provenant de l'émission  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA.

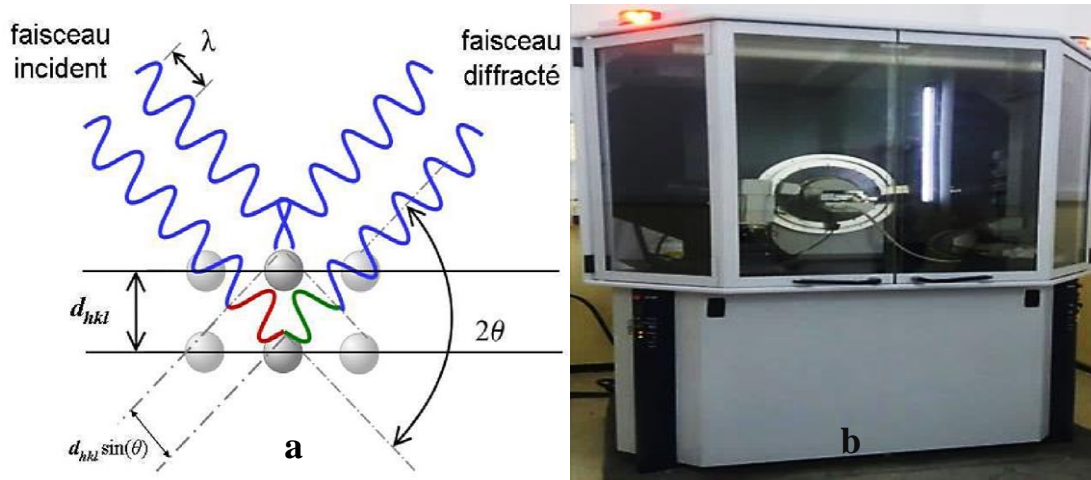


Figure III. 7: a) Loi de Bragg. b) Diffractomètre de rayons X  $\theta$ - $2\theta$ .

### III.4.1.2. Taille des cristallites

Les spectres de diffraction, nous ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille moyenne des cristallites. Cette dernière est déterminée à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur notées  $\beta$ , selon la relation classique de Scherrer [92] :

$$D = 0.9 \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (III. 3)$$

$D$  (nm) : Taille moyenne des cristallites.

$\lambda$  : Longueur d'onde de la raie du cuivre ( $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$ ).

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

$\theta$  : Position du pic.

La distance interatomique séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l), est calculée au moyen de la relation de Bragg [93] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (III. 4)$$

$\theta$  : Angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans.

$n$  : Ordre de la diffraction.

$\lambda$  : Longueur d'onde des photons X.

Les paramètres de maille (a, b et c) sont reliés à la distance inter réticulaire par les relations suivantes :

Pour une structure rhomboédrique :

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (III. 5)$$

Pour une structure cubique :

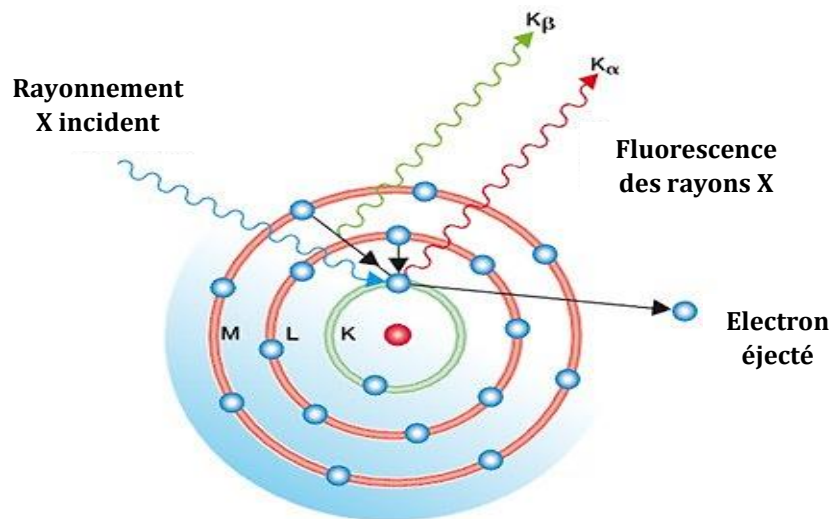
$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}} \quad (\text{III. 6})$$

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres cristallographiques.

### III.4.2. Caractérisation compositionnelle

#### III.4.2.1. Spectroscopie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une technique analytique qualitative et quantitative non destructive qui peut être utilisée pour identifier des éléments dans un échantillon de matériau et quantifier la quantité de ces éléments présents pour finalement déterminer la composition élémentaire d'un matériau.



*Figure III. 8 : Modèle atomique pour la technique de spectroscopie de fluorescence X (XRF).*

En exposant un échantillon à une source primaire de rayons X ayant une énergie d'excitation proche, ou supérieure à l'énergie de liaison des électrons de la coque interne des éléments cibles dans l'échantillon, les électrons sont déplacés. Les lacunes d'électrons qui en résultent sont comblées par des électrons en cascade depuis les couches externes, comme illustré à la figure III.8. Les électrons de ces coques externes ont des états d'énergie potentielle plus élevés que les électrons de la coque interne, et pour remplir les lacunes, ils dégagent de l'énergie en cascade dans les lacunes de la coque interne. Cette libération d'énergie se traduit par une émission de rayons X fluorescents caractéristique de chaque élément. La quantité des éléments présents peut être quantifiée en mesurant l'intensité de leur émission caractéristique [94].

### III.4.3. Caractérisation morphologique

#### III.4.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique destinée à l'analyse des surfaces. Elle permet d'étudier la morphologie de la surface et la composition chimique de la majorité des solides. Cette technique a la caractéristique d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et de fournir une vue qualitative très utile de la surface [95].

Le principe de base consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau électronique finement focalisé. L'interaction de ce dernier avec l'échantillon produit des électrons et des rayonnement électromagnétiques (électrons secondaires, électrons Auger, électrons rediffusés et photons X). Les électrons secondaires sont les électrons arrachés d'un atome lors d'un contact inélastique avec une perte énergétique aléatoire. Ils sont sensibles à la topographie de la surface de l'échantillon. Alors que les électrons rediffusés (électrons incidents diffusés de manière élastique vers l'arrière ( $2\theta > 90^\circ$ )) sont sensibles aux contrastes chimiques (plus la région est claire, plus le numéro atomique moyen est élevé).

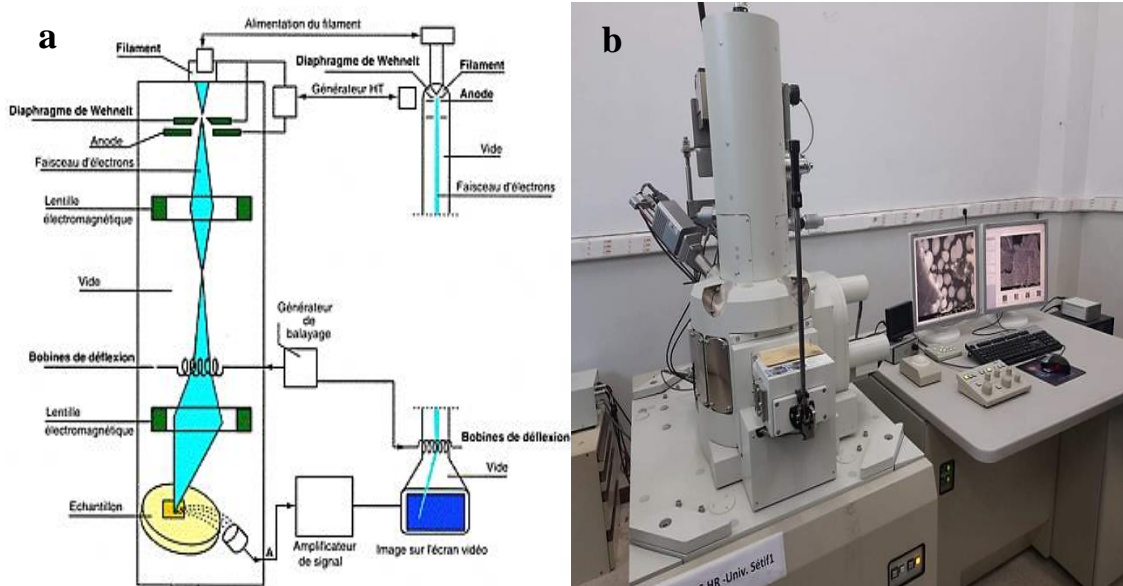


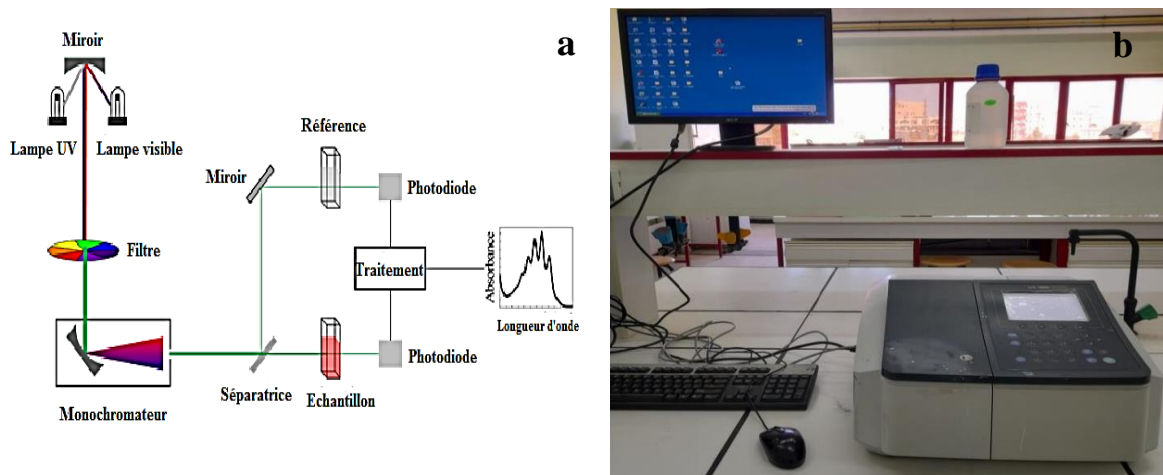
Figure III. 9: a) Principe de la microscopie électronique à balayage. b) Dispositif MEB (Sétif-1).

La morphologie de nos échantillons a été observée par microscopie de type JEOL JSM7001F, au Laboratoire du Dosage, analyse et caractérisation en haute résolution (DAC-hr) à l'université Ferhat Abbas de Sétif-1.

### III.4.4. Caractérisation optique

#### III.4.4.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie ou la spectroscopie UV-vis consiste à mesurer les radiations magnétiques émises, diffusés ou absorbées par la matière. Les spectrophotomètres utilisés sont souvent à double faisceau. Comme le montre la figure III.9, les composants de base sont une source de lumière, un support pour l'échantillon, un monochromateur pour séparer les différentes longueurs d'ondes lumineuses, et un détecteur. Les sources lumineuses utilisées couvrent généralement trois gammes spectrales ; ultraviolet (200 nm - 400 nm), visible (400 nm - 750 nm) et proche infrarouge (750 nm - 1400 nm). Cet instrument mesure l'intensité de la lumière traversant un échantillon (couche mince sur un substrat), et la compare à celle passant par une référence (substrat unique). Les spectres obtenus donnent l'absorption ou la transmission en fonction de la longueur d'onde ou, dans certains cas, du nombre d'onde du rayonnement.



**Figure III. 10:** a) Principe du spectrophotomètre UV-visible. b) Dispositif du spectroscopie UV-visible (Sétif-1).

Les spectres obtenus pour les échantillons relatifs à cette analyse, sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau de type SHIMADZU UV-1800, au laboratoire d'électrochimie et matériaux (LEM) de l'université Ferhat Abbas - Sétif-1, relié à un micro-ordinateur, ce qui nous a permis de tracer les courbes qui représentent la variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde. La transmission (%), est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière transmise à l'intensité de la lumière incidente [96].

En exploitant ces courbes, on peut tirer le coefficient d'absorption  $\alpha$ , l'épaisseur  $e$ , l'indice de réfraction  $n$  et l'énergie de gap  $E_g$ .



### III.4.4.2. Epaisseur et indice de réfraction

L'exploitation des spectres de transmission nous permet de déterminer l'indice de réfraction  $n$  et l'épaisseur  $e$  d'une couche  $e$ .

L'épaisseur de chaque couche peut être calculée à partir de l'équation suivante [97] :

$$e = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2 (n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (III. 7)$$

Tels que  $n_1$  et  $n_2$  sont les indices de réfraction des deux maximum adjacent (ou minimum) de la couche pour les longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , ils sont tirés de la relation [97] :

$$n(\lambda) = [N + (N^2 - n_0^2 n_s^2)^{\frac{1}{2}}]^{1/2} \quad (III. 8)$$

$$N = \frac{n_0^2 n_s^2}{2} + \frac{2 n_0 n_s (T_M - T_m)}{T_M T_m} \quad (III. 9)$$

$n_0$  : Indice de l'air et égale à 1.

$n_s$  : Indice du support de verre et égale à 1.5.

$T_M, T_m$  : Valeurs de transmission maximale et minimale pour une longueur d'onde choisie.

### III.4.4.3. Calcul de la largeur de la bande interdite

Dans la gamme spectrale où la lumière est absorbée, et en tenant compte de l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption  $\alpha$  pour chaque valeur de la transmission  $T$  en (%) qui correspond à une énergie selon la loi de Beer-Lambert :

$$T = \frac{I_t}{I_0} * 100 \quad (III. 10)$$

Où

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad (III. 11)$$

$I_0$  : Intensité de la lumière incidente.

$I_t$  : Intensité lumineuse transmise.

$\alpha$  : Coefficient d'absorption.

$d$  : Epaisseur de la couche.

On peut écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{I_0}{I_t} \right) \quad (III. 12)$$

Si on exprime  $T(\lambda)$  en %, cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{I_t} \right) \quad (III. 13)$$

$\alpha$  peut être exprimé en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [98] :

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (III. 14)$$

$A$  : Constante.

$E_g$  (eV) : Gap optique.

$h\nu$  : Energie d'un photon.

$n$  : Variable qui caractérise le type de transition optique; elle est égale à 0,5 ou 2 pour les transitions directes et indirectes, respectivement.

Des études antérieures ont montré que  $Fe_2O_3$  et le NiO sont des semi-conducteurs à bande interdite directe [148,149].

En balayant tout le domaine d'énergie, on a tracé  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'un photon  $h\nu$ , sachant que :

$$h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \quad (III.15)$$

Et que l'on prolonge la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses, et on prendra l'intersection, on obtient la valeur de  $E_g$ .

## Chapitre IV

# Synthèse et étude des catalyseurs

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  purs et dopés au  $\text{Ca}^{2+}$

## IV.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est la préparation de  $Fe_2O_3$  nanocristallin en couches minces en utilisant la méthode sol-gel. Le dopage est l'une des méthodes utilisées pour apporter de nouvelles propriétés à étudier qui peuvent améliorer l'activité photo-catalytique du  $Fe_2O_3$ . Le calcium ( $Ca^{2+}$ ) a été choisi pour effectuer ce dopage car il peut facilement s'insérer dans le réseau du Fer ( $Fe^{3+}$ ). De plus, ce dopage introduirait des niveaux intermédiaires qui forment un continuum avec la bande de conduction de l'hématite, ce qui limiterait les recombinaisons des charges. Le but étant d'étudier les nouvelles propriétés résultant des catalyseurs préparés et de les relier à leurs capacités photocatalytiques.

## IV.2. Elaboration des échantillons

### IV.2.1. Produits chimiques

Les produits utilisés pour l'élaboration de  $Fe_2O_3$  sont d'origine commerciale qui n'ont pas fait l'objet de purification ou de traitement préalable à leur utilisation (Tableau IV.1).

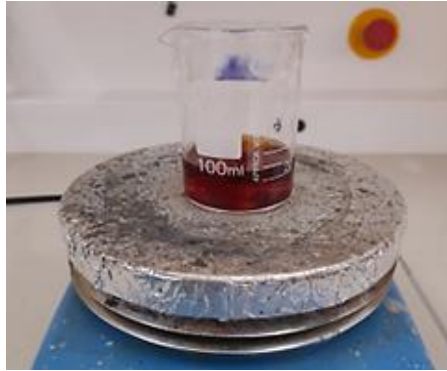
*Tableau IV. 1: Produits utilisés pour la préparation des films  $Fe_2O_3$  purs et dopés.*

Produit	Formule chimique	Pureté (%)	Origine
Nitrate de fer	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98	Prolabo, France
Chlorure de calcium	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	98	
Ethanol	$C_2H_6O$	100	Biochem Chemopharma, United Kingdom
Eau distillée	$H_2O$	100	Bidistillateur LDAC-hr

### IV.2.2. Synthèse des solutions

#### IV.2.2.1. Solution précurseur

Pour obtenir la solution à déposer, nous avons procédé de la manière suivante ; dans un bécher de 100 mL, 0.6 mg de nitrate de fer  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  sont dispersés dans 6 mL d'eau distillée. Ensuite, 21 mL d'éthanol absolu ont été ajoutés au mélange, une solution rouge brique transparente s'est formée. La solution est laissée sous agitation à vitesse constante pendant 1 h à une température de 70 °C jusqu'à l'obtention d'une solution homogène (Figure IV.1)



*Figure IV. 1: Solution du précurseur  $Fe_2O_3$*

#### **IV.2.2.2. Solution du dopage**

Le dopage consiste à faire dissoudre le chlorure de calcium  $CaCl_2$  dans un volume de 6 mL d'eau distillée pour que les ions  $Ca^{2+}$  soient dispersés de façon homogène. Ensuite, cette solution a été ajoutée dans le précurseur  $Fe^{3+}$  déjà préparé. Le chlorure de calcium est soluble dans l'eau et l'éthanol et aucune complexation n'a été observée. La solution obtenue est de même couleur que la solution préparée pour l'obtention du  $Fe_2O_3$  pur, maintenue sous agitation dans les mêmes conditions.

Différentes concentrations en dopants sont utilisées avec un rapport massique théorique Ca/Fe de 3, 5, 7 et 10%.

#### **IV.2.3. Préparation des substrats**

Avant de faire les dépôts, les substrats ont été soumis à un nettoyage spécifique pour éliminer les saletés superficielles (graisse, poussière...etc.). Ces étapes de nettoyage sont des traitements de surface des substrats qui favorise un dépôt uniforme et plus adhérent.

La procédure du nettoyage des substrats est la suivante

1. Lavage au détergent puis rinçage à l'eau distillée, suivit par les étapes suivantes chacun se fait pendant 10 minutes dans bain à ultrasons (Figure IV.2)
2. Trempage dans l'acétone.
3. Trempage dans l'éthanol.
4. Rinçage à l'eau distillée.
5. Essuyage avec un papier Josef.



Figure IV. 2: Bain ultra-sonique.

#### IV.2.4. Dépôt des couches minces

La méthode utilisée pour déposer les couches minces est le procédé dip-coating ou trempage-tirage (Figure IV.3).

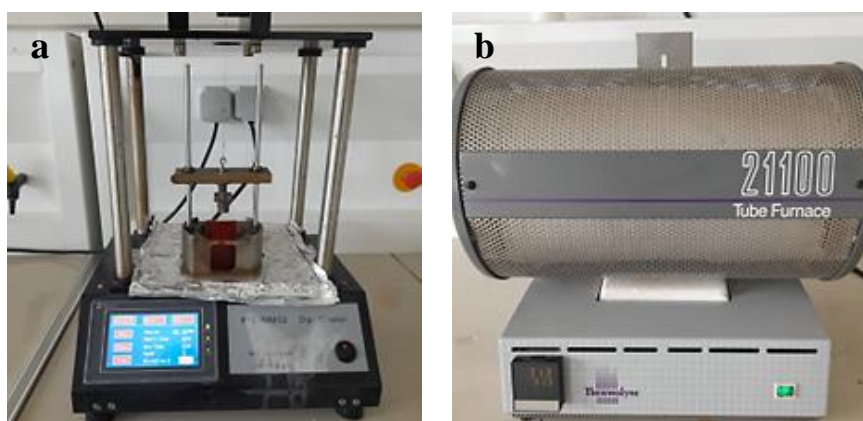


Figure IV. 3: a) Dispositif dip-coating. b) Four tubulaire utilisés.

Les substrats nettoyés ont été trempés dans la solution précurseur  $Fe^{3+}$  pure et dopée au  $Ca^{2+}$  pendant 60 secondes et retirés à une vitesse de 80 mm/s. Les films ont été séchés directement à température de 500 °C pendant 30 min pour l'évaporation des solvants et l'obtention d'un gel solide. Ce processus a été répété 20 fois afin d'obtenir l'épaisseur souhaitée. Les films déposés sur les substrats ont été traités thermiquement à la température de 550°C pendant 4 h sous air. Les couches obtenues sont de couleur rouge brique (Figure IV.4).



Figure IV. 4: Couche mince de  $Fe_2O_3$  élaborée.

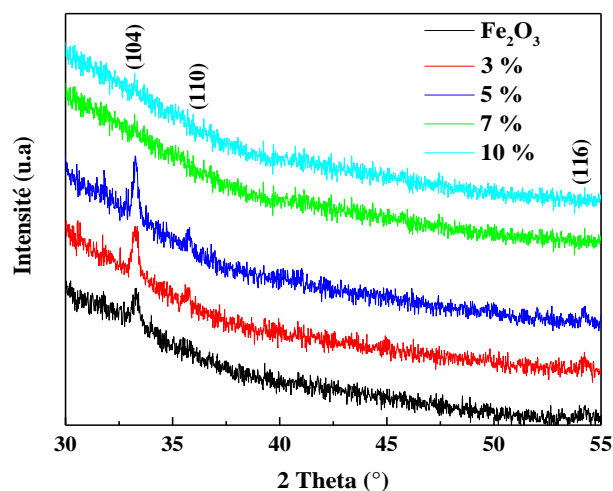
### IV.3. Caractérisation des échantillons

#### IV.3.1. Caractérisations structurales

##### IV.3.1.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur les couches minces a été utilisée pour identifier les phases cristallines et pour déterminer la taille des cristallites de la phase présente.

Les spectres des rayons X réalisés sur les différents échantillons de  $Fe_2O_3$  non dopés et dopés au calcium ont montré une différence importante de niveau de la cristallisation pour une même durée de traitement thermique (Figure IV.5).



**Figure IV. 5:** Spectres DRX des couches minces de  $Fe_2O_3$  purs et dopés au Calcium.

Les pics sur les spectres de diffraction issus des échantillons purs et dopés à 3 et 5% sont plus intenses que ceux obtenus avec les autres dopages dans les mêmes conditions de calcination. Les réflexions montrent un bon accord avec les données standard pour la structure rhomboédrique de la phase hématite  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (JCPDS n° 33-0664). Les plans réfractaires (hkl) pour chaque pic sont également indiqués. On perçoit l'absence de pics supplémentaires qui pourraient être attribués aux oxydes riches en calcium ou aux phases spinelles  $CaFeO_x$ , même à forte concentration de dopage en  $Ca^{2+}$  (10 %). Aucune phase d'impuretés ou secondaire n'est détectée.

La dispersion des ions  $Ca^{2+}$  a été faite par substitution des ions  $Fe^{3+}$ , ce qui confirme l'amélioration du niveau de cristallisation pour le dopage à 5% [99]. Les ions  $Ca^{2+}$  occupent les sites interstitiels dans une certaine mesure et déforment la structure du réseau cristallin, ce qui se traduit par une légère nature amorphe [100]. Ce phénomène est observé dans le cas du dopage à 7 et à 10%.

Les échantillons de  $Fe_2O_3$  dopés montrent une variation de l'intensité des pics de diffraction avec un petit décalage vers des angles inférieurs indiquant la légère expansion du volume de la cellule unitaire. Une telle expansion est tout à fait réalisable en raison de la différence entre les rayons ioniques du dopant  $Ca^{2+}$  (99 pm) et les ions du  $Fe^{3+}$  (67 pm) [101].

#### IV.3.1.2. Tailles des cristallites

La taille des cristallites a été estimée à partir des valeurs de largeurs à mi-hauteur du pic d'orientation préférentielle (104) en utilisant l'équation de Scherrer (Equation III.3). Les résultats obtenus sont reportés au tableau IV.2.

Dans tous les cas, les valeurs obtenues de la taille des cristallites ne dépassent pas 65 nm. Les plus petites tailles sont observées pour le catalyseur  $Fe_2O_3$  pur et pour celui dopé à 3%. Au-delà de 5%, la taille des cristallites diminue. Les valeurs obtenues n'ont pas de tendance claire avec la variation de la teneur en  $Ca^{2+}$ . Ce type de changement dans la taille des cristallites indique que la teneur en  $Ca^{2+}$  dans les échantillons n'entrave pas la taille des cristallites, et suggère que l'entrée des ions de  $Ca^{2+}$  dans la matrice de  $Fe_2O_3$  se fait soit par des sites interstitiels, soit des sites de substitution [99].

**Tableau IV. 2:** Taille des cristallites des couches minces de  $Fe_2O_3$  pures et dopées au Ca.

Echantillon	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	D (nm)
$Fe_2O_3$	33.318	0.250	33.238
Ca- $Fe_2O_3$ (3%)	33.297	0.307	27.022
Ca- $Fe_2O_3$ (5%)	33.295	0.128	64.861
Ca- $Fe_2O_3$ (7%)	33.243	0.141	58.826
Ca- $Fe_2O_3$ (10%)	33.178	0.143	57.994

#### IV.3.2. Analyse élémentaire

##### IV.3.2.1. Spectroscopie de fluorescence X

La quantité de Ca a été mesurée par XRF, c'est une analyse en profondeur de l'ordre du  $\mu m$ . Cette technique indique la quantité réellement présente dans tout le volume de l'échantillon. Les concentrations pour les échantillons sont présentées dans le tableau IV.3.

D'après les mesures, la répartition de Fe été raisonnable vu que sa quantité diminue en fonction du dopage et varie entre 27.9% et 34.1%.



Tableau IV. 3: Analyse quantitative du  $Fe_2O_3$  pur et dopés.

Echantillon	Fe (wt.%)	O (wt. %)	Ca (wt. %)
$Fe_2O_3$	34.1	56.0	0.09
Ca- $Fe_2O_3$ (3%)	32.8	50.1	13.3
Ca- $Fe_2O_3$ (5%)	31.3	52.8	14.2
Ca- $Fe_2O_3$ (7%)	30.9	55.8	14.5
Ca- $Fe_2O_3$ (10%)	27.9	57.8	15.8

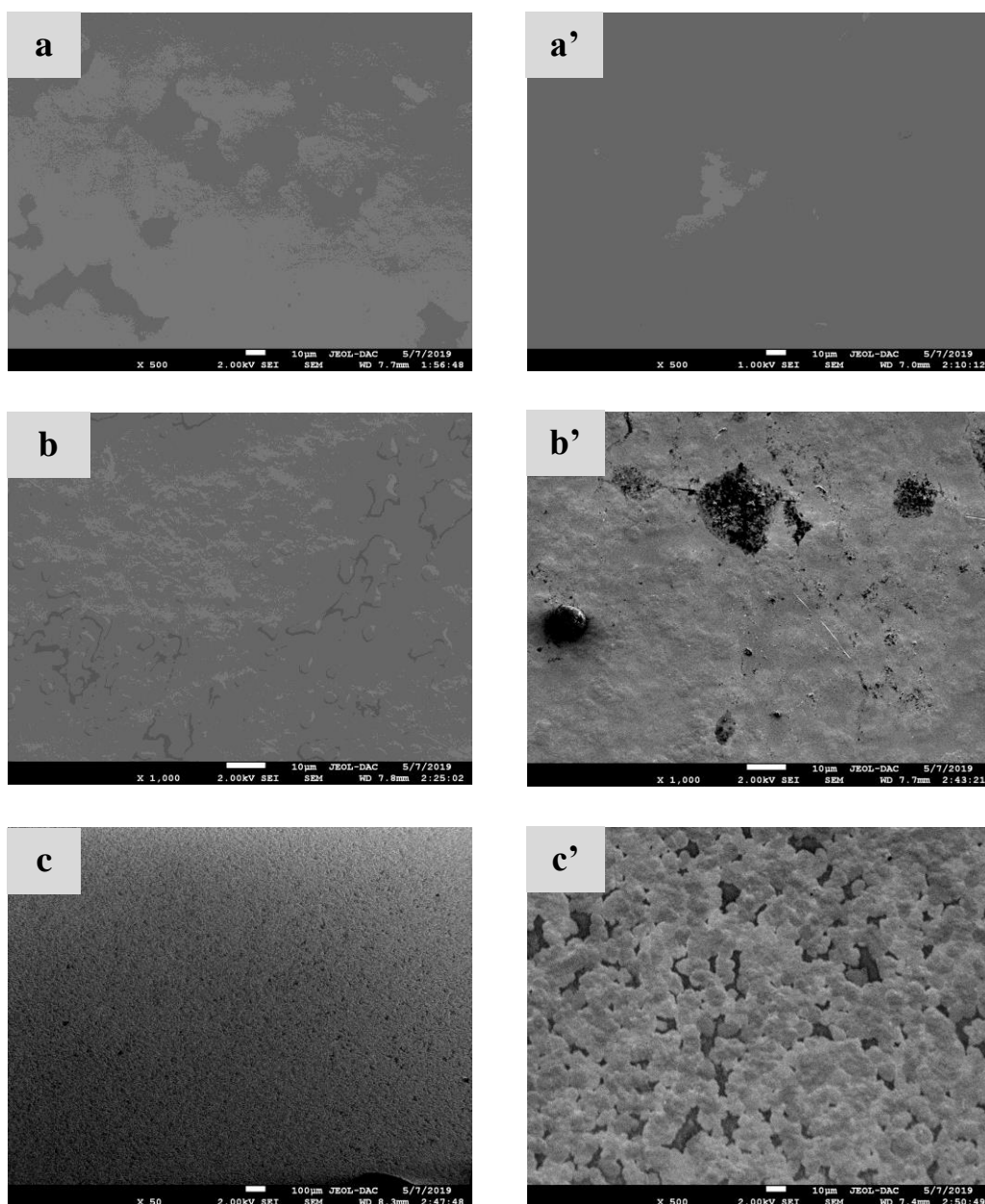
Pour O et Ca, il semblerait qu'ils sont plus concentrés. Plus précisément, les teneurs en O sont comprises entre 50.1% et 57.8%. Concernant Ca, sa concentration varie entre 13.3% et 15.8%. En fait, Les variations importantes de teneurs en oxygène notamment le calcium ne sont pas cohérentes avec les dopages utilisés initialement. Ces différences de concentrations mesurées sont à l'origine des substrats (verre) qui chaque mesure les mettait en évidence car sont de ces principaux constituants.

### IV.3.3. Caractérisation morphologique

#### IV.3.3.1. Microscopie électronique à balayage

La figure IV.6 montre les images MEB des films  $Fe_2O_3$  non dopés et dopés à différentes concentrations de Calcium (5 et 10 wt. %).

Les observations effectuées par MEB ont montré une très bonne homogénéité de la surface d'échantillon pur (Figure IV.6a), relativement lisse dépourvue de toute structures ou formes. L'échantillon dopé à 5 %, présente des reliefs sous forme de petits grains de diverses tailles, on observe aussi l'existence de taches noires qui peuvent être attribuées à l'incorporation de l'élément Ca dans la matrice  $Fe_2O_3$  (Figure IV.6b). Le dopage à 10% a modifié radicalement la morphologie de la surface du film. La surface présente des distributions d'agglomérats de tailles différentes. Les particules obtenues sont de géométrie sphérique, homogènes en forme qui couvrent toute la surface du film avec presque les mêmes diamètres (Figure IV.6c). Ceci montre que le calcium influence fortement la morphologie des films de  $Fe_2O_3$ .

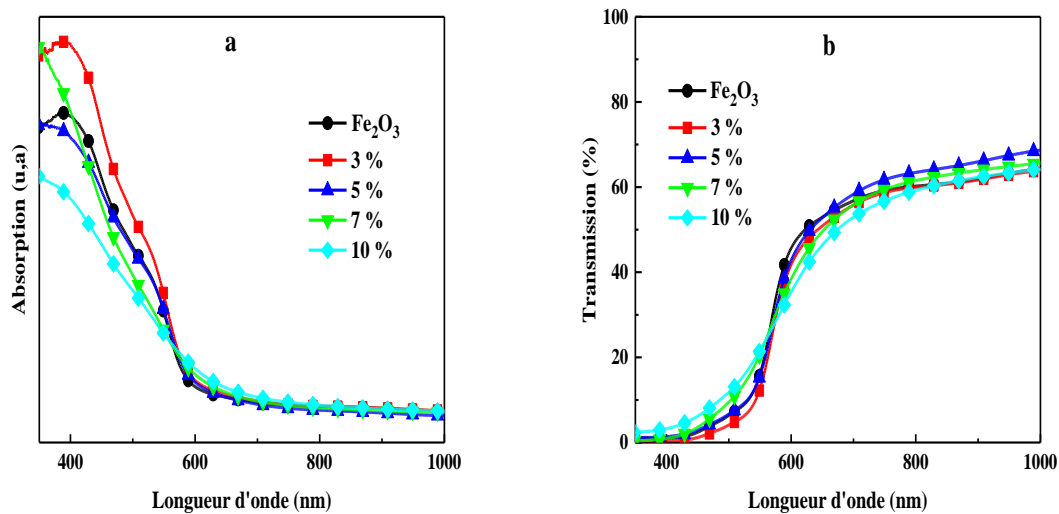


*Figure IV. 6: Images MEB des films, a)  $Fe_2O_3$  pur. b) dopé à 5%. a', b') Positions différentes des films respectifs. c)  $Fe_2O_3$  dopé à 10%. c') Zoom de c.*

### IV.3.4. Caractérisation optique

#### IV.3.4.1. Absorption et transmission des catalyseurs

L'absorption des rayonnements UV- visible des catalyseurs est représentée dans la figure IV.7. Les spectres d'absorbances (A%) de tous les films sont superposés et présentés sur la figure IV.7a et ceux des transmissions (T%) sur la figure IV.7b.



**Figure IV. 7:** Spectres de, a) Absorption. b) Transmission des couches minces de  $Fe_2O_3$  pure et dopées au Ca.

Une forte absorbance est observée dans la région comprise entre 300 à 600 nm. Le maximum de l'absorption est donné au voisinage de 400 nm pour le  $Fe_2O_3$  pur et celui dopé à 3% de Ca.

Les spectres de transmission ont révélé que les films ont une transparence entre 60 et 70% dans la région de longueur d'onde supérieure. La transparence des films montre une diminution avec l'ajout du dopant. Cette diminution de la transmission peut être attribuée à la formation de défauts de réseau sur les sites interstitiels de  $Fe_2O_3$ .

#### IV.3.4.2. Largeur de la bande interdite

L'énergie de la largeur des bandes interdites résultant de l'analyse de ces spectres est représentée sur la figure IV.8, elle est calculée grâce à la courbe du Tauc.

La bande interdite optique a été déterminée en extrapolant le graphique sur l'axe de l'énergie, comme indiqué sur la figure IV.8. Les valeurs des gaps calculées sont données comme suit ; 2.12 eV pour l'hématite pur et de 2.11 eV, 2.09 eV, 2.04 eV et 1.97 eV pour ceux dopés à 3%, 5%, 7% et 10%, respectivement. Il est à noter que les valeurs évaluées de la bande interdite ( $E_g$ ) ont diminué de manière significative avec l'accroissement du taux de dopage, ce qui prouve l'impact du dopage. Le dopage à 10% diminue la bande interdite de 0.15 eV ce qui peut augmenter l'activité du catalyseur dans le visible.

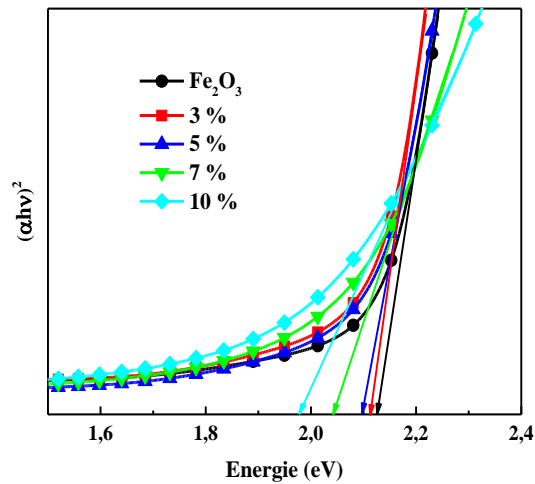


Figure IV. 8: Tracé de modèle de Tauc des films d'hématite non dopé et dopés à différentes concentrations de Ca.

## IV.4. Application : Photocatalyse

### IV.4.1. Préparation de la solution mère de bleu de méthylène (BM)

Dans la présente étude, le bleu de méthylène a été choisi comme colorant organique modèle, en raison de sa large utilisation en laboratoire et comme colorant pour la teinture de la soie, du coton et du bois, et aussi en raison de sa disponibilité. La solution mère de BM (0,064 g/L) est préparée en dissolvant la masse requise de BM dans 2 L de solution, sans purification préalable. Toutes les solutions de travail aux concentrations souhaitées ont été préparées en diluant la solution mère avec de l'eau distillée. Les solutions de BM avant et après les tests d'adsorption et de photodégradation sont analysées par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde déterminée expérimentalement en balayant les longueurs d'onde du domaine allant de 400 nm à 800 nm. Les concentrations sont ensuite déduites de la loi de Beer-Lambert [102]:

$$A = \varepsilon l C \quad (IV. 1)$$

Avec :

$A$  : Absorbance de la solution.

$\varepsilon$  ( $L \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$ ): Coefficient d'absorption molaire de la substance.

$l$  (cm) : longueur du chemin optique.

$C$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ) : la concentration de la substance.

#### **IV.4.2. Expériences d'adsorption et de dégradation photocatalytique**

L'adsorption a été mesurée en plaçant les échantillons coupés en morceaux de 1.5 cm \* 1 cm, d'une masse de 20 mg dans des volumes de 20 ml de 10<sup>-5</sup> M, équivalent à 3,19 mg/L de BM et un pH = 6.64. Les solutions sont agitées à 25 °C dans l'obscurité jusqu'à ce qu'un équilibre d'adsorption/désorption soit établi entre les molécules de colorant BM et la surface du catalyseur.

La solution a ensuite été soumise à une irradiation de lumière visible fournie par une lampe à tungstène de 200 W montée à 5 cm de la solution réactionnelle. Le temps de contact est optimisé dans la gamme de temps 0 - 120 min. Un test à blanc (sans aucun catalyseur) a également été effectué pour évaluer l'efficacité de dégradation des photocatalyseurs.

A certains intervalles de temps de 30 min, la solution de BM a été prélevée pour calculer la concentration en mesurant l'intensité d'absorption à sa longueur d'onde maximale de 660 nm avec un spectrophotomètre UV-visible.

#### **IV.4.3. Activité photocatalytique**

##### **IV.4.3.1. Adsorption du BM**

L'expérience a été effectuée en vue de déterminer la part d'adsorption du colorant de BM sur Ca-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le mécanisme d'adsorption de BM sur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopé à 10% a été étudié par le modèle de pseudo-premier ordre (PPO, Equation I.14), le modèle de pseudo-second ordre (PSO, Equation I.18), le modèle d'Elovich (ME, Equation I.19) et le modèle de diffusion intraparticulaire (DI, Equation I.20).

Les tracés linéaires de ces modèles sont illustrés sur la figure IV.9.

Les paramètres des modèles PPO, PSO, ME et DI avec R<sup>2</sup> (Coefficients de corrélation), EQM (Erreur Quadratique Moyenne), REQM (Racine de l'Erreur Quadratique) et SEQ (Somme de l'Erreur Quadratique) sont donnés dans le tableau IV.4.

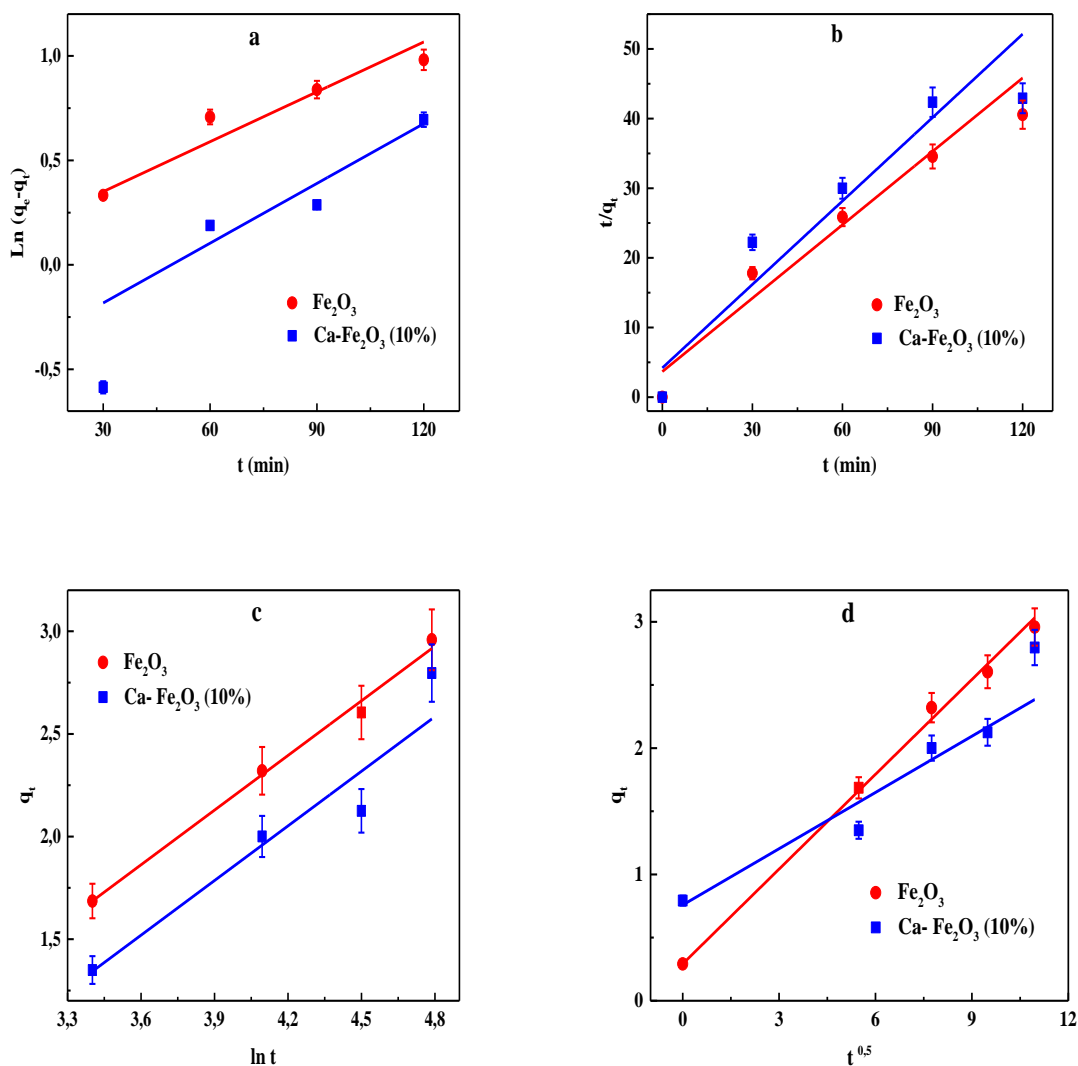


Figure IV. 9: Modèles cinétiques de l'adsorption du BM sur  $Fe_2O_3$  pur et dopé, a) PPO. b) PSO. c) ME et d) DI.

Lors de l'adsorption de BM sur la surface des échantillons purs et dopés, le meilleur modèle cinétique décrivant l'interaction entre l'adsorbant et le polluant est évalué en estimant la fonction d'erreur  $R^2$  après avoir tracé les modèles linéaires.

L'adsorption de BM sur les échantillons synthétisés en cinétique linéaire est mieux décrite par le modèle de diffusion intera-particulaire avec  $R^2 > 0,99$ .

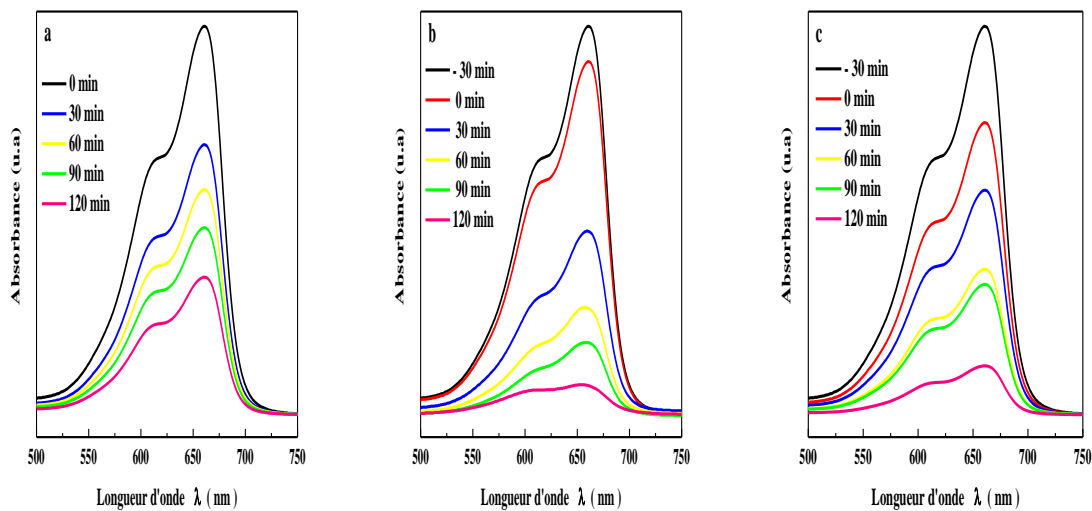
Tableau IV. 4: Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM sur Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et dopé.

M.C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10%)
PPO	$K_1 = 0.0069 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{\text{cal}} = 0.2914 \text{ mg. g}^{-1}$ $q_{\text{exp}} = 0.1958 \text{ mg. g}^{-1}$ $R^2 = 0.9278$ $SEQ = 0.0168$ $EQM = 0.0084$ $REQM = 0.4643$	$K_1 = 0.009 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{\text{cal}} = 0.7932 \text{ mg. g}^{-1}$ $q_{\text{exp}} = 0.6259 \text{ mg. g}^{-1}$ $R^2 = 0.4947$ $SEQ = 322.7291$ $EQM = 161.3646$ $REQM = 12.7029$
PSO	$K_2 = 39.234 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{\text{cal}} = 0.2914 \text{ mg. g}^{-1}$ $q_{\text{exp}} = 0.3263 \text{ mg. g}^{-1}$ $R^2 = 0.9549$ $SEQ = 45.2405$ $EQM = 15.0802$ $REQM = 3.8833$	$K_2 = 26.3358 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{\text{cal}} = 0.7932 \text{ mg. g}^{-1}$ $q_{\text{exp}} = 0.3994 \text{ mg. g}^{-1}$ $R^2 = 0.8639$ $SEQ = 68.2328$ $EQM = 22.7443$ $REQM = 4.7691$
ME	$R^2 = 0.9939$ $\alpha = 0.1960 \text{ g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $\beta = 1.1198 \text{ g. mg}^{-1}$ $SEQ = 0.0053$ $EQM = 0.0027$ $REQM = 0.052$	$R^2 = 0.9169$ $\alpha = 0.1344 \text{ g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $\beta = 1.1270 \text{ g. mg}^{-1}$ $SEQ = 6.023$ $EQM = 3.0115$ $REQM = 1.7354$
DI	$K_1 = 0.2445 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ $C = 0.3258 \text{ mg. g}^{-1}$ $R^2 = 0.9945$ $SEQ = 0.0155$ $EQM = 0.0052$ $REQM = 0.0721$	$K_1 = 0.1485 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ $C = 0.7583 \text{ mg. g}^{-1}$ $R^2 = 0.9255$ $SEQ = 21.2469$ $EQM = 7.0822$ $REQM = 2.6612$

#### IV.4.3.2. Photodégradation

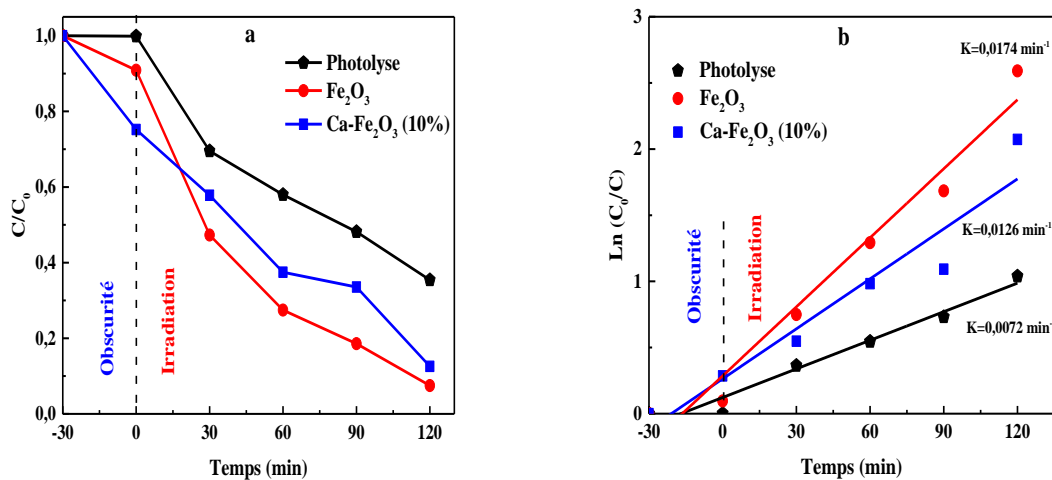
La photodégradation du bleu de méthylène en absence des catalyseurs et en présence de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et dopé à 10% de Ca a été réalisée dans l'obscurité et sous irradiation à une température ambiante en fonction du temps. Les résultats des tests d'adsorption du colorant analysés par spectrophotométrie UV-vis, sont représentés sur la figure IV.10.

L'examen du spectre d'absorption montre que le BM présente un pic intense d'adsorption dans le domaine du visible à 660 nm. La dégradation du BM a eu lieu sur l'hématite pur et dopé, ceci est confirmé par la diminution remarquable du pic caractéristique du BM (Figure IV.10). On remarque que le pic est moins intense pour t = 2 h, donc, il est bien clair que le temps nécessaire pour la dégradation de BM est 2 h.



**Figure IV. 10:** Evolution du spectre d'absorbance du BM en a) Absence du catalyseur. Présence de, b)  $Fe_2O_3$ . c)  $Fe_2O_3$  dopé à 10%, sous l'irradiation visible.

Les courbes cinétiques et leurs transformations logarithmiques ont été tracées sur la figure IV.11.



**Figure IV. 11:** a) Variation de la concentration de BM dans l'obscurité et sous illumination UV-vis en fonction du temps de contact. b) Cinétique de la photodégradation de BM en utilisant  $Fe_2O_3$  pur et dopé à 10%.

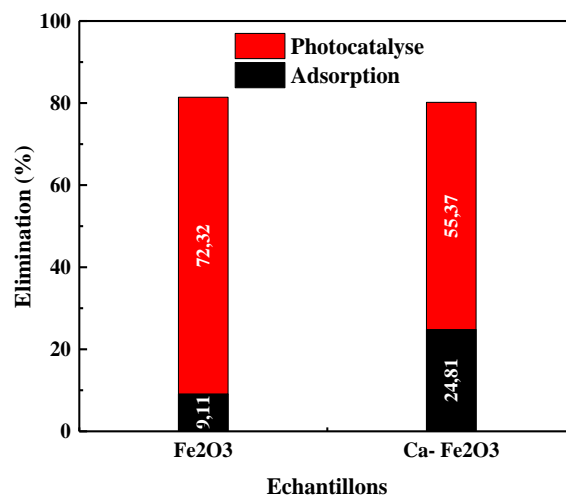
Un équilibre d'adsorption efficace a été atteint après 30 min d'adsorption dans l'obscurité pour les deux échantillons. L'échantillon  $Fe_2O_3$  dopé à 10% montre une capacité d'absorption avec une constante de vitesse  $k = 0.0126 \text{ min}^{-1}$ . D'autre part, la capacité d'absorption du BM sur la surface  $Fe_2O_3$  pur est significativement plus élevée que sur l'échantillon dopé avec une



vitesse  $k = 0.0174 \text{ min}^{-1}$ . L'échantillon pur de  $Fe_2O_3$  présente des performances photocatalytiques élevées par rapport à l'hématite dopé. Cela peut s'expliquer par la quantité élevée du dopage qui peut créer un grand nombre de défauts et de lacunes excessives en oxygène provoquées par la distorsion du réseau entraîneraient la recombinaison des trous et des électrons [103].

La variation du rendement d'absorption de la solution de BM via  $Fe_2O_3$  pur et dopé en obscurité et sous irradiation visible a été illustrée par un diagramme dans la figure IV.12

On peut remarquer clairement que  $Fe_2O_3$  dopé à 10% est le catalyseur le plus actif dans l'obscurité, il pourrait atteindre un rendement d'adsorption de 24.81% pendant 30 min. Tandis que sous la lumière visible, il présente un rendement inférieur que celui de l'hématite pur avec une efficacité de 55.37% pendant 90 min. Dans les mêmes conditions,  $Fe_2O_3$  pourrait convertir environ 72.38% de BM.



**Figure IV. 12:** Efficacité de dégradation du BM dans l'obscurité et sous illumination visible en présence des catalyseurs  $Fe_2O_3$  pur et dopé à 10%.

## Chapitre V

# Synthèse et étude des catalyseurs

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  poreux sensibilisés par des

nanoparticules NiO

## Partie I : Synthèse du $Fe_2O_3$ poreux

### V.1. Introduction

D'après les résultats du chapitre précédent, le  $Fe_2O_3$  pur ou dopé au calcium peut potentiellement présenter des propriétés intéressantes pour la photocatalyse. Cependant, nous avons souhaité améliorer les performances de ces catalyseurs par l'ajout du Polyvinyl-alcool PVA lors de la synthèse.

La surface spécifique est un paramètre très important dans le cas de la photo-oxydation des composés organiques. Par conséquent, plus la surface sera élevée, moins le catalyseur se désactivera. Bien que le dopage augmente déjà la surface spécifique, des synthèses avec ajout du PVA, ont été réalisées afin d'augmenter davantage, la porosité du catalyseur.

### V.2. Elaboration des échantillons

#### V.2.1. Produits chimiques

Tableau V. 1: Produits utilisés pour la préparation des films  $Fe_2O_3$  poreux sensibilisé par NiO.

Produit	Formule chimique	Pureté (%)	Origine
Nitrate de fer	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98	Prolabo, France
Polyvinyl-alcool (PVA)	$(C_2H_4O)_x$	90	Sigma-Aldrich, USA
Nitrate de nickel	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98	Biochem Chemopharma, United Kingdom
Ethanol	$C_2H_6O$	100	Biochem Chemopharma, United Kingdom
Eau distillée	$H_2O$	100	Bidistillateur LDAC-hr
Diéthanolamine (DEA)	$C_4H_{11}NO_2$	99.5	Chemical Crunch

#### V.2.2. Synthèse des solutions

Une masse de 0,6 g de PVA (Polyvinyl-alcohol) est ajouté en premier dans 6 mL d'eau distillée pour qu'il soit déjà dispersé dans le solvant, avant l'ajout des précurseurs de Fe. Le PVA est ajouté en quantité avec un rapport massique de 1 :1, les étapes de la formation du gel sont identiques à celles de la préparation du  $Fe_2O_3$  dopé au Ca, après agitation vigoureuse pendant 1 h, une solution homogène et limpide a été obtenue.

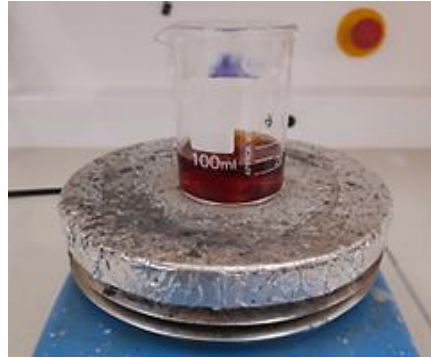


Figure V. 1: Solution précurseur  $Fe_2O_3$ -PVA.

### V.2.3. Dépôt des couches minces

Le dépôt des catalyseurs avec PVA a été réalisé sur des substrats en verre. Le séchage est réalisé à une température de 500 °C pendant 30 min pour dégrader le PVA. Le processus (dépôt- séchage) est terminé par un recuit final de 550 °C pendant 4 h.

## V.3. Caractérisation des échantillons

### V.3.1. Caractérisations structurales

Le diffractogramme de l'échantillon de  $Fe_2O_3$  synthétisé avec du PVA est présenté sur la figure V.2.

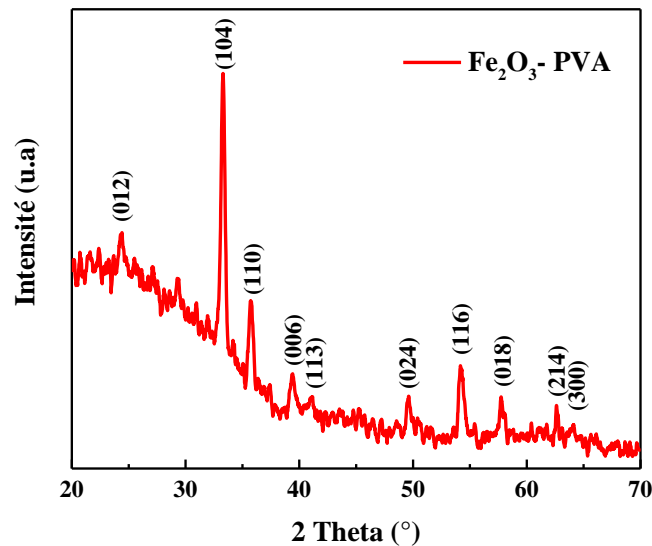


Figure V. 2: Diagramme DRX de l'échantillon  $Fe_2O_3$ - PVA.

Une seule phase cristalline de  $Fe_2O_3$  est observée, caractéristique de la phase alpha de l'oxyde de fer ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ). Cette phase présente plusieurs pics de diffraction (012), (100), (104), (110), (006), (113), (024), (116), (018), (214) et (300) attribués aux plans de diffraction de la

structure rhomboédrique de la phase hémate (fichier JCPDS n° 33-0664) [104]. Aucune phase secondaire n'a été observée, indiquant la pureté de l'échantillon préparé après l'évaporation de PVA.

### V.3.2. Caractérisations morphologiques

La surface et la structure de l'échantillon  $Fe_2O_3$  pur et celui synthétisé avec du PVA ont été observées par MEB (Figure V.3).

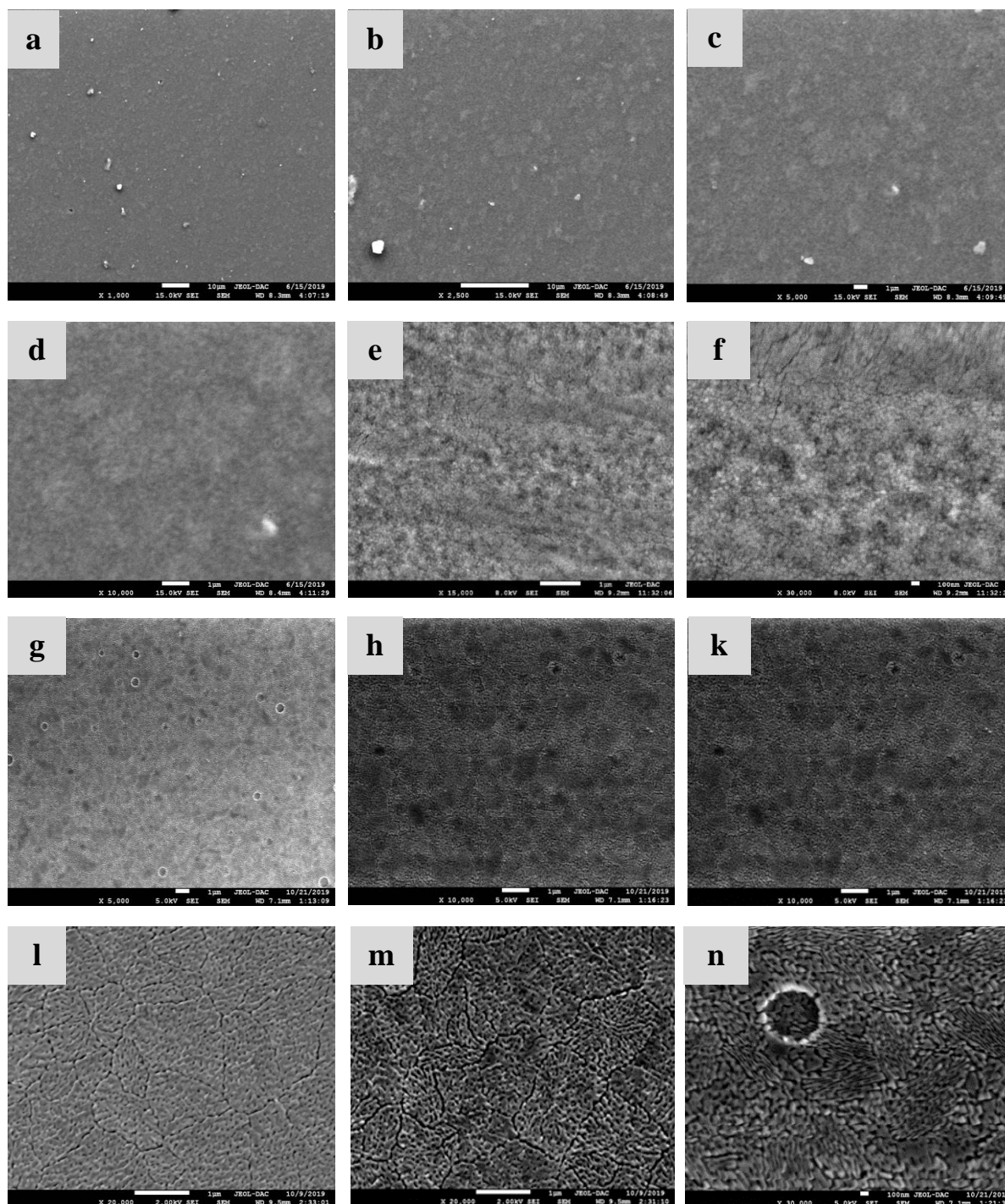


Figure V. 3: Images MEB des films, a-f)  $Fe_2O_3$  pur. g-n)  $Fe_2O_3$ -PVA.

Les images MEB observées montrent que le film  $Fe_2O_3$  pur est caractérisé par une surface dense, uniforme et homogène avec une taille de grain régulière (Figure V.3a-f).

La surface spécifique des échantillons de  $Fe_2O_3$ -PVA est présentée sur la figure V.3g-n, la morphologie du film a été complètement modifiée, présente un aspect nanoporeux uniforme. La taille des nanopores en surface de l'échantillon synthétisés avec du PVA est comprise entre 10 - 40 nm sur toute la surface.

Le PVA joue ici un rôle de porogène, il augmente la porosité des agglomérats de  $Fe_2O_3$  en formant une matrice entre les particules de  $Fe_2O_3$ . Cette structure conduit à une élévation de la surface spécifique du film, une telle structure joue un rôle important dans l'amélioration de l'activité photocatalytique des films minces d'hématite en fournissant un grand nombre de sites réactifs qui augmenteront l'adsorption des molécules de colorant organique et amélioreront également la capacité d'absorption de la lumière en raison de l'effet de diffusion multiple pendant la réaction photocatalytique.

### V.3.3. Caractérisation optique

#### V.3.3.1. Absorption et transmission des catalyseurs

Les spectres d'absorbance UV-vis et de transmission des films  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ -PVA sont présentés sur la figure V.4.

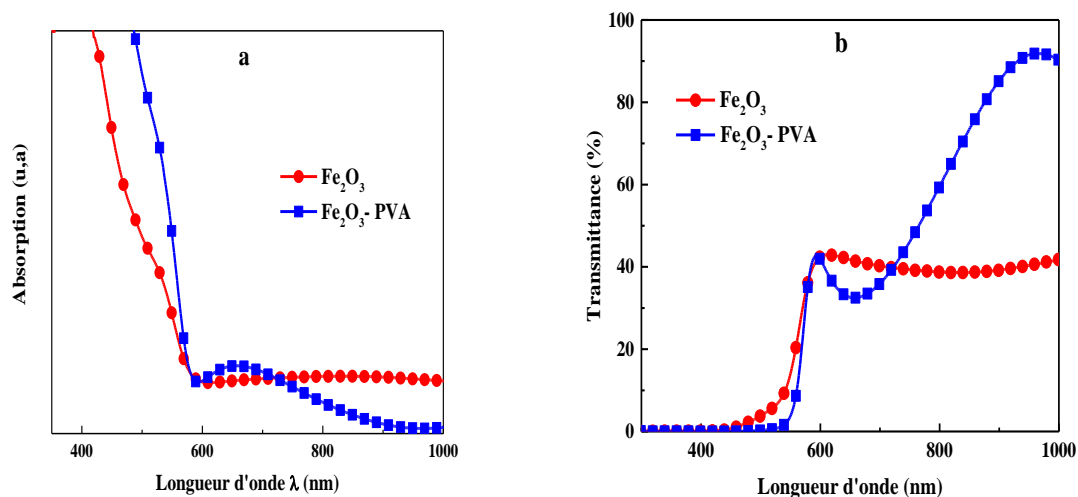


Figure V. 4: Spectres de, a) Absorption. b) Transmission des films  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ -PVA.

Un léger épaulement est observé entre 600 et 700 nm, qui semble être créée par les défauts de structure de  $Fe_2O_3$ -PVA et pourrait provenir de lacunes d'oxygène. La contribution du PVA se traduit par un léger décalage de l'absorbance de l'hématite vers le visible.

### V.3.3.2. Largeur de la bande interdite

La largeur de la bande interdite des deux catalyseurs ; le pur et celui synthétisé avec du PVA est montrée sur la figure V.5. Celle-ci est de 2.50 eV pour le  $Fe_2O_3$  et de 2.20 eV pour l'autre. La quantité de PVA ajoutée modifie la largeur de la bande interdite du  $Fe_2O_3$ . La réduction de la bande interdite améliore la génération de paires électron-trou et améliore les performances de photodégradation élevées [105].

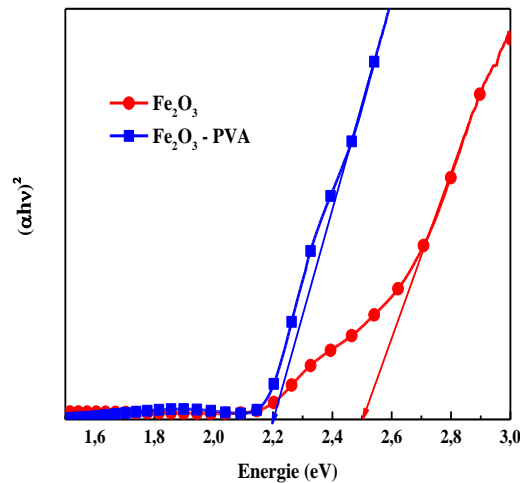


Figure V. 5: Energie du Gap des films de  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ -PVA.

## V.4. Application : Photocatalyse

### V.4.1. Activité photocatalytique

#### V.4.1.1. Adsorption

Le mécanisme d'élimination de BM utilisant les échantillons  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ -PVA synthétisés comme photocatalyseurs a été étudié par le modèle de pseudo-premier ordre (PPO), le modèle de pseudo-second ordre (PSO), le modèle d'Elovich (ME) et le modèle de diffusion intra-particulaire (DI).

Les tracés linéaires de ces modèles sont illustrés dans la figure V.6.

Les paramètres des modèles PPO, PSO, ME et DI avec  $R^2$ , EQM, REQM et SEQ sont donnés dans le tableau V.2.

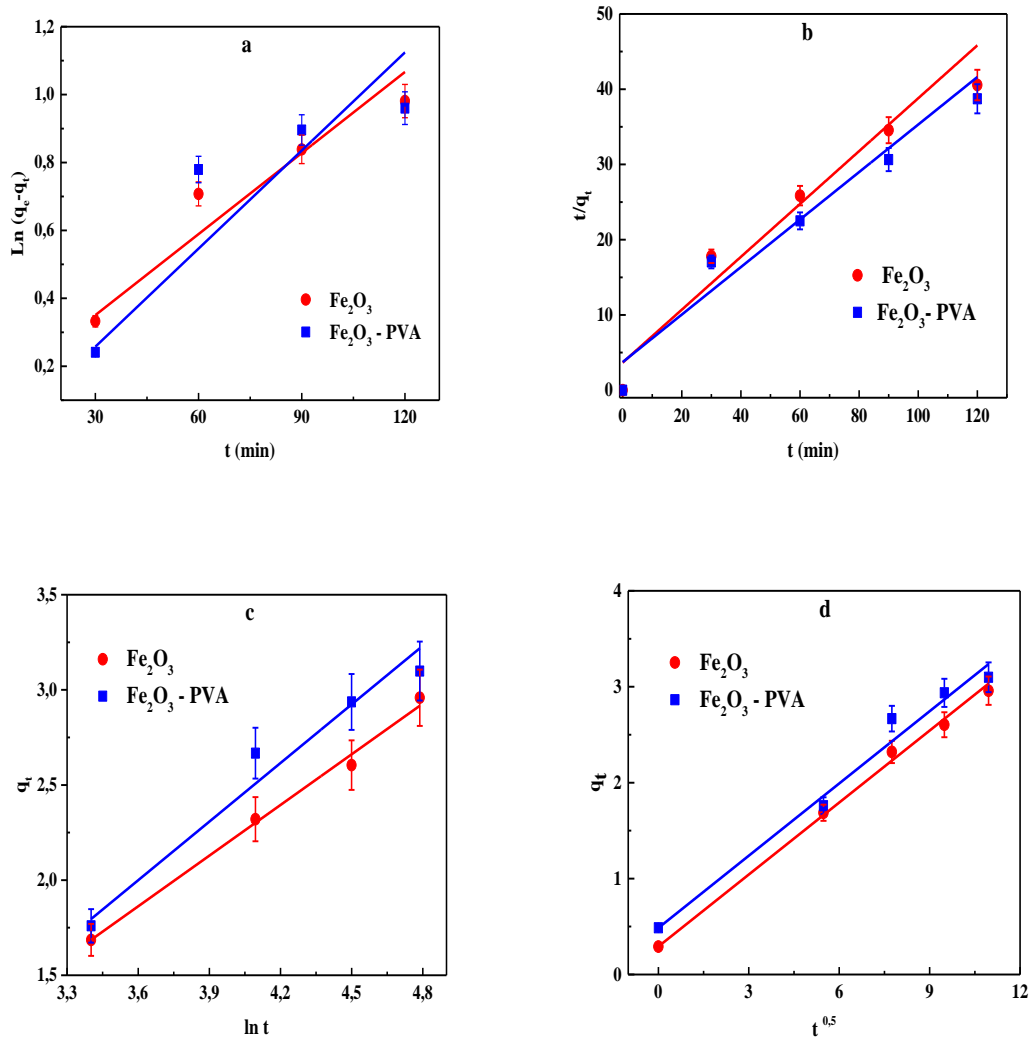


Figure V. 6: Modèles cinétiques de l'adsorption du BM sur  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3/PVA$ , a) PPO. b) PSO. c) ME et d) DI.

Le meilleur modèle cinétique décrivant l'interaction entre l'adsorbant et le bleu de méthylène au cours de l'adsorption est le modèle de diffusion inter-particulaire avec  $R^2 > 0,98$ .



Tableau V. 2: Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM sur  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3/PVA$ .

M.C	$Fe_2O_3$	$Fe_2O_3$ -PVA
PPO	$K_1 = 0.0069 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{cal} = 0.2914 \text{ mg. g}^{-1}$ $q_{exp} = 0.1958 \text{ mg. g}^{-1}$ $R^2 = 0.9278$ $SEQ = 0.0168$ $EQM = 0.0084$ $REQM = 0.4643$	$K_1 = 0.0076 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{cal} = 0.4870 \text{ mg. g}^{-1}$ $q_{exp} = 0.1509 \text{ mg. g}^{-1}$ $R^2 = 0.8039$ $SEQ = 0.0630$ $EQM = 0.0315$ $REQM = 0.5083$
PSO	$K_2 = 39.234 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{cal} = 0.2914 \text{ mg. g}^{-1}$ $q_{exp} = 0.3263 \text{ mg. g}^{-1}$ $R^2 = 0.9549$ $SEQ = 45.2405$ $EQM = 15.0802$ $REQM = 3.8833$	$K_2 = 38.7979 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $q_{cal} = 0.4870 \text{ mg. g}^{-1}$ $q_{exp} = 0.3035 \text{ mg. g}^{-1}$ $R^2 = 0.9606$ $SEQ = 34.0401$ $EQM = 11.3467$ $REQM = 3.3685$
ME	$R^2 = 0.9939$ $\alpha = 0.1960 \text{ g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $\beta = 1.1198 \text{ g. mg}^{-1}$ $SEQ = 0.0053$ $EQM = 0.0027$ $REQM = 0.052$	$R^2 = 0.9640$ $\alpha = 0.2143 \text{ g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ $\beta = 1.0244 \text{ g. mg}^{-1}$ $SEQ = 0.0386$ $EQM = 0.0193$ $REQM = 0.1390$
DI	$K_1 = 0.2445 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ $C = 0.3258 \text{ mg. g}^{-1}$ $R^2 = 0.9945$ $SEQ = 0.0155$ $EQM = 0.0052$ $REQM = 0.0721$	$K_1 = 0.2507 \text{ mg. g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$ $C = 0.5023 \text{ mg. g}^{-1}$ $R^2 = 0.9811$ $SEQ = 0.0890$ $EQM = 0.0296$ $REQM = 0.1720$

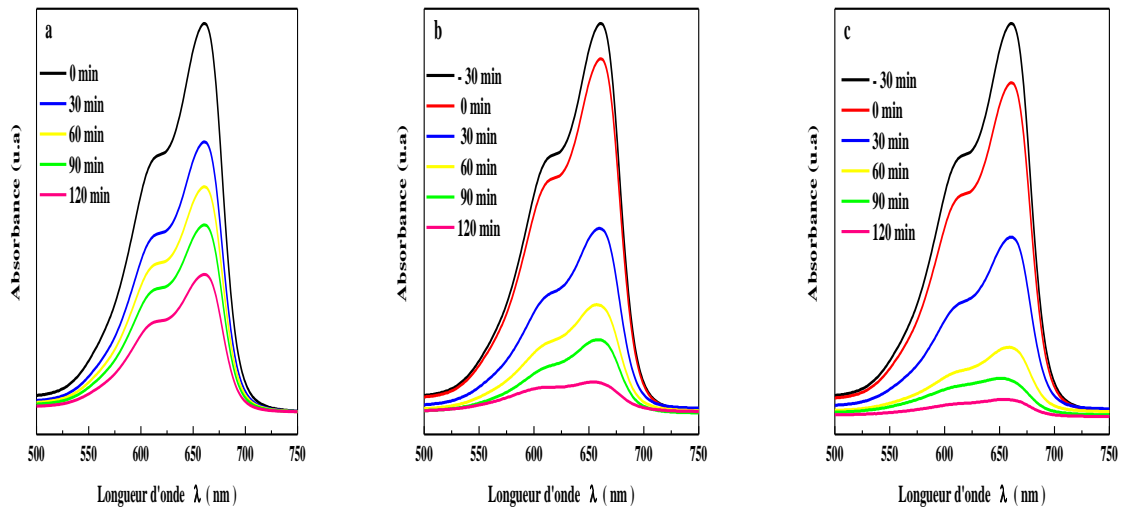
#### V.4.1.2. Photodégradation

Les spectres d'absorption UV-Vis de la solution aqueuse BM à 660 nm en fonction de la longueur d'onde à différents temps d'irradiation à l'aide des films  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ -PVA sont affichés sur la figure V.7.

Une légère diminution du pic d'absorption principal a été observée sous l'irradiation lumineuse en l'absence de photocatalyseur, révélant le faible degré de photolyse.

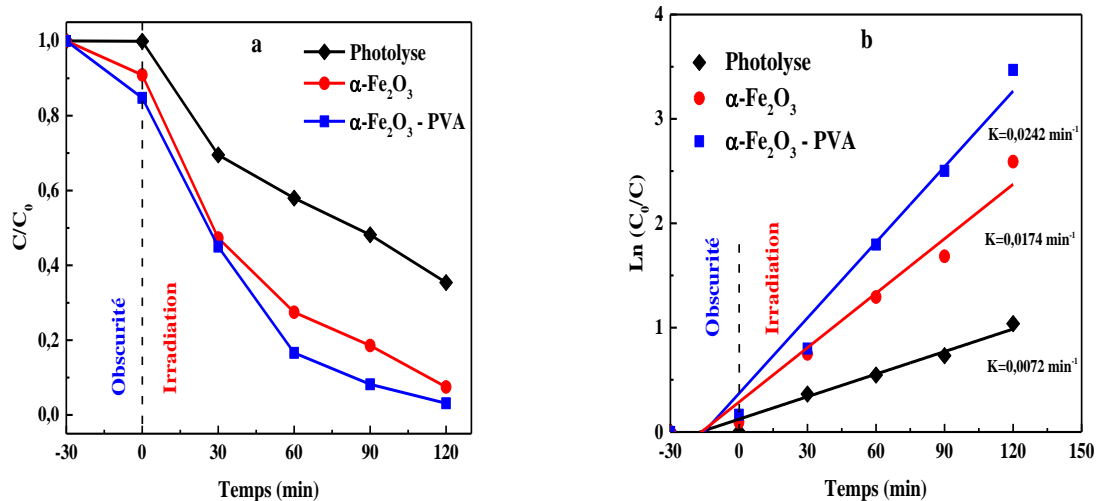
En revanche, en plaçant  $Fe_2O_3$  (Figure V.7b), le spectre montre une forte diminution de l'absorption par rapport au blanc, indiquant les bonnes propriétés photocatalytiques de l'hématite. En raison de la recombinaison rapide des porteurs de charges photogénérés, l'activité photocatalytique est améliorée en utilisant un film nanoporeux  $Fe_2O_3/PVA$  (Figure V.7c). La création de nanopores à l'aide de PVA augmente la surface active d'interaction entre la lumière et la matière. Cette structure joue un rôle important dans l'amélioration de l'activité photocatalytique en fournissant un grand nombre de centres de piégeage pour les molécules de

colorants organiques. Ainsi, sous l'effet d'une diffusion multiple de la lumière sur les parois des pores, des sites réactifs vont se créer et renforcer l'activité de photodégradation [157-160].



**Figure V. 7:** Spectres d'absorbance UV-vis de BM en fonction du temps en, a) Absence de photocatalyseur. Présence de, b)  $Fe_2O_3$ . c)  $Fe_2O_3$ -PVA, sous irradiation de la lumière visible.

La variation de la concentration en colorant de BM ( $C/C_0$ ), ( $\ln(C_0/C)$ ) par rapport au temps d'irradiation sont tracés sur la figure V.8.



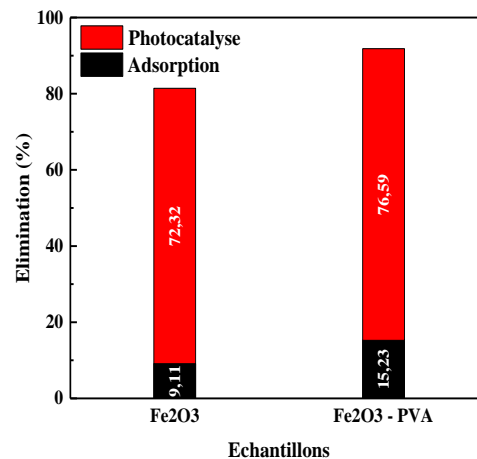
**Figure V. 8:** a) Variation de la concentration de BM dans l'obscurité et sous irradiation avec le temps de contact. b) Cinétique de réaction de photodégradation de BM en utilisant  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ /PVA.

On peut voir que dans l'obscurité, les échantillons  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ -PVA ont une propriété d'adsorption similaire du colorant. Un équilibre d'adsorption efficace a été atteint après 30 min

d'adsorption dans l'obscurité. Sous irradiation, la décolorisation de BM devient rapide et augmente avec l'augmentation du temps de contact.

Les vitesses de dégradations, en présence de  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3/PVA$  sont respectivement,  $k = 0.0173 \text{ min}^{-1}$  et  $k = 0.0241 \text{ min}^{-1}$ . La constante de vitesse de dégradation de BM ( $k = 0.0072 \text{ min}^{-1}$ ) a été augmentée de 24 % et de 33.5 % pour les deux photocatalyseurs, respectivement.

Un digramme montrant la dégradation de BM par les deux catalyseurs est présenté sur la figure V.9.



**Figure V. 9:** Efficacité de dégradation du BM dans l'obscurité et sous illumination visible en présence des catalyseurs  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3/PVA$ .

Le taux d'adsorption/dégradation atteint 81,43 % pour le film  $Fe_2O_3$  pur et 91,82 % pour le film poreux de  $Fe_2O_3/PVA$  après 90 min d'irradiation. L'échantillon poreux présente des performances photocatalytiques élevées par rapport à l'échantillon pur, ce qui est dû à sa nanoarchitecture qui améliore la diffusion des molécules de colorant et le transport des espèces d'oxygène lors de la réaction photocatalytique. Les mêmes résultats ont été rapportés par Li et al. [106] lorsqu'ils ont développé du  $BiVO_4$  poreux en utilisant de la silice comme matrice.

## Partie II : Sensibilisation du $Fe_2O_3$ Poreux par des nanoparticules de NiO

### V.5. Introduction

Les nanocristaux de semiconducteurs dispersés dans des matrices poreuses préparées par la méthode sol gel méritent une attention particulière pour leurs propriétés fondamentales et pour leurs potentialités en termes d'applications. Les propriétés optiques de nanoparticules

semi-conductrices sont décrites par de nombreux travaux théoriques et expérimentaux déjà cités. Il a été montré dans certain cas que la dispersion de nanocristaux de semiconducteurs donne lieu à une augmentation de sa photoactivité. Les paramètres pouvant influencer les propriétés des matériaux sensibilisés (dopés) sont : la méthode de synthèse, la concentration, la nature de l'oxyde et le traitement thermique.

## **V.6. Elaboration des échantillons**

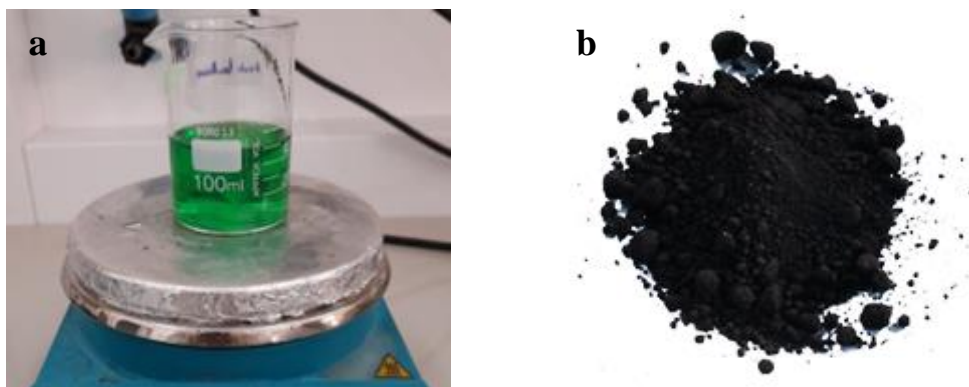
### **V.6.1. Synthèse des solutions**

#### **V.6.1.1. Solution précurseur Fe<sup>3+</sup>**

Le protocole a été décrit précédemment dans la partie I.

#### **V.6.1.2. Solution précurseur Ni<sup>2+</sup>**

Une masse de 4.362 g de nitrate de nickel Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O est dissous dans un volume de 30 mL l'éthanol, pour avoir une concentration de 0.5 M. Pour activer la dissolution du Ni des gouttes de diéthanolamine DEA ont été ajoutées au mélange. La solution précurseur de Ni<sup>2+</sup> est portée sur une plaque chauffante à 70 °C avec une agitation continue à une vitesse constante pendant 1 h. On obtient finalement une solution verte, claire et homogène (Figure V.10a).



*Figure V. 10: a) Solution précurseur Ni<sup>2+</sup>. b) Poudre des nanoparticules de NiO.*

#### **V.6.1.3. Poudre des Nanoparticules de NiO**

La solution précédemment préparée est séchée à 80 °C jusqu'à l'obtention d'une poudre verte. Cette poudre a été recuite à 300 °C pendant 2 h, on obtient alors la poudre noire de NiO (Figure V. 10b).

#### **V.6.1.4. Intégration des nanoparticules de NiO dans la structure poreuse de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Différents pourcentages en poids de nanoparticules de NiO ont été dispersés dans la solution aqueuse de PVA. Après 1h d'agitation, la solution précurseur de Fe<sup>3+</sup> préparée par le mélange d'éthanol et de nitrate ferrique a été ajoutée dans la solution aqueuse de PVA et de NiO.

Le mélange a été maintenu sous agitation magnétique continue à 70 °C jusqu'à ce que la solution devienne homogène. Les rapports Ni/Fe ont été ajustés à 1, 3 et 5% en poids.

### V.6.2. Dépôt des couches minces

Le même processus mentionné précédemment est considéré pour le dépôt des échantillons. Ces derniers sont notés :  $Fe_2O_3$ , FP, FPN1, FPN3, FPN5 pour  $Fe_2O_3$  pur,  $Fe_2O_3$ -PVA,  $Fe_2O_3$ -PVA-NiO où les chiffres 1, 3 et 5 font référence au % en poids de NiO, respectivement.

## V.7. Caractérisation des échantillons

### V.7.1. Caractérisations structurales

#### V.7.1.1. Diffraction des rayons X

Des analyses structurales ont été effectuées par DRX sur la poudre de NiO et les échantillons FP, FPN1, FPN3, FPN5 synthétisés par voie sol gel et recuites sous air à 550 °C. Les diffractogrammes des rayons X sont présentés sur la figure V.11.

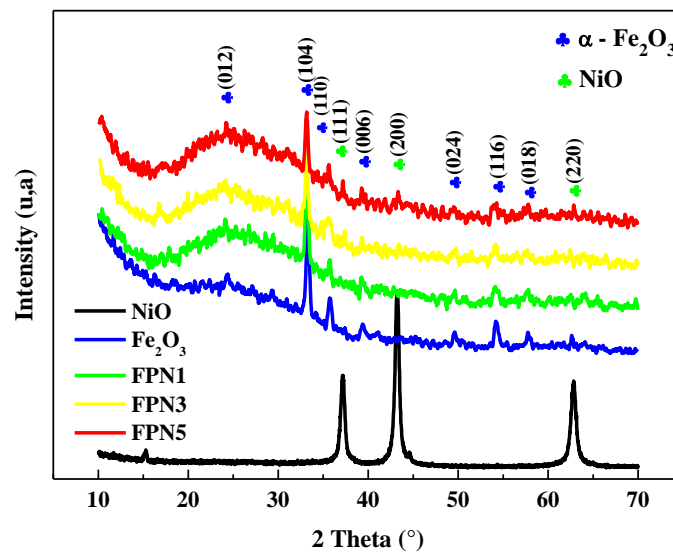


Figure V. 11: Diffractogrammes des nanoparticules NiO,  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3$ /PVA/NiO.

Les principales raies de diffraction sont indexées comme étant des réflexions des plans de NiO (111), (200), et (220), correspondant respectivement aux angles de diffractions à  $2\theta = 37.2, 43.3, \text{ et } 62.9$  selon le JCPDS (No.01-073-1523) [107].

Les positions et les intensités relatives des pics de diffraction à  $24.38^\circ, 33.26^\circ, 35.79^\circ, 39.45^\circ, 49.51^\circ, 54.17^\circ, 57.78^\circ$  et  $62.66^\circ$  sont bien assignés aux plans cristallins (012), (104), (110), (006), (024), (116), (018), et (214) qui sont en accord avec le diffractogramme des rayons

X standard de l'hématite  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , de structure cristalline rhomboédrique (JCPDS No.00-001-1053), respectivement [108].

Notons également la présence de phase secondaire qui a été détectée indiquant la présence de la phase de NiO pour les deux échantillons FPN3 et FPN5. Ce résultat montre que les atomes de l'éléments NiO sont présents dans la matrice du  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  et que les catalyseurs synthétisés sont purs. Aucun pic de la phase de NiO correspondant à l'échantillon FPN1 n'est détecté, il semble à cause de sa faible concentration.

#### V.7.1.2. Tailles des cristallites

La taille moyenne des cristallites, calculée à partir de l'équation de Scherrer (équation III.3) en utilisant les spectres de diffractions X (Tableau V.3), varie entre 19 et 35 nm. La taille moyenne des cristallites de  $Fe_2O_3$  poreux est de 35 nm. Par conséquent, la présence d'éléments chimiques dans la matrice du  $Fe_2O_3$  a modifié la structure et la taille des catalyseurs synthétisés. Les tailles de cristallites les plus faibles sont obtenues pour  $Fe_2O_3$  sensibilisé par 1% de NiO.

*Tableau V. 3: Taille des cristallites des nanoparticules de NiO et des films minces d'hématite poreux incorporés avec différents rapports de NiO.*

Echantillon	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	D (nm)
NiO	43.291	0.433	19.739
FP	33.257	0.236	35.102
FPN1	33.218	0.394	21.062
FPN3	33.190	0.315	26.324
FPN5	33.171	0.384	21.586

#### V.7.2. Analyse chimique

##### V.7.2.1. Spectroscopie de fluorescence X

Pour identifier les éléments contenus dans les échantillons synthétisés et déterminer leurs compositions, une analyse chimique a été réalisée sur les différents catalyseurs. Les valeurs des compositions chimiques élémentaires sont reportées dans le tableau V.4.

Ces valeurs indiquent clairement l'existence des éléments chimiques qui composent les catalyseurs préparés sans aucun élément étranger aux matériaux. Les compositions chimiques élémentaires des différents éléments constituant les catalyseurs sont proches de la stœchiométrie. Les rapports atomiques Ni/Fe des catalyseurs mesurés ; 1.21, 3.34 et 4.74 sont en accord avec les conditions de synthèse préalablement choisies, à savoir de 1 %, 3 %, 5 %,

respectivement. Ce qui confirme que les échantillons ne sont constitués que de Fe, O, et Ni en l'absence de tout contaminant.

Tableau V. 4 : Analyse chimique des photocatalyseurs  $Fe_2O_3/PVA$  et  $Fe_2O_3/PVA/NiO$ .

Catalyseur	Fe (wt. %)	O (wt. %)	Ni (wt. %)
FP	40.00	59.80	0.00
FPN1	46.50	52.30	1.21
FPN3	44.00	52.60	3.34
FPN5	41.10	54.10	4.74

### V.7.2.2. Analyse EDX

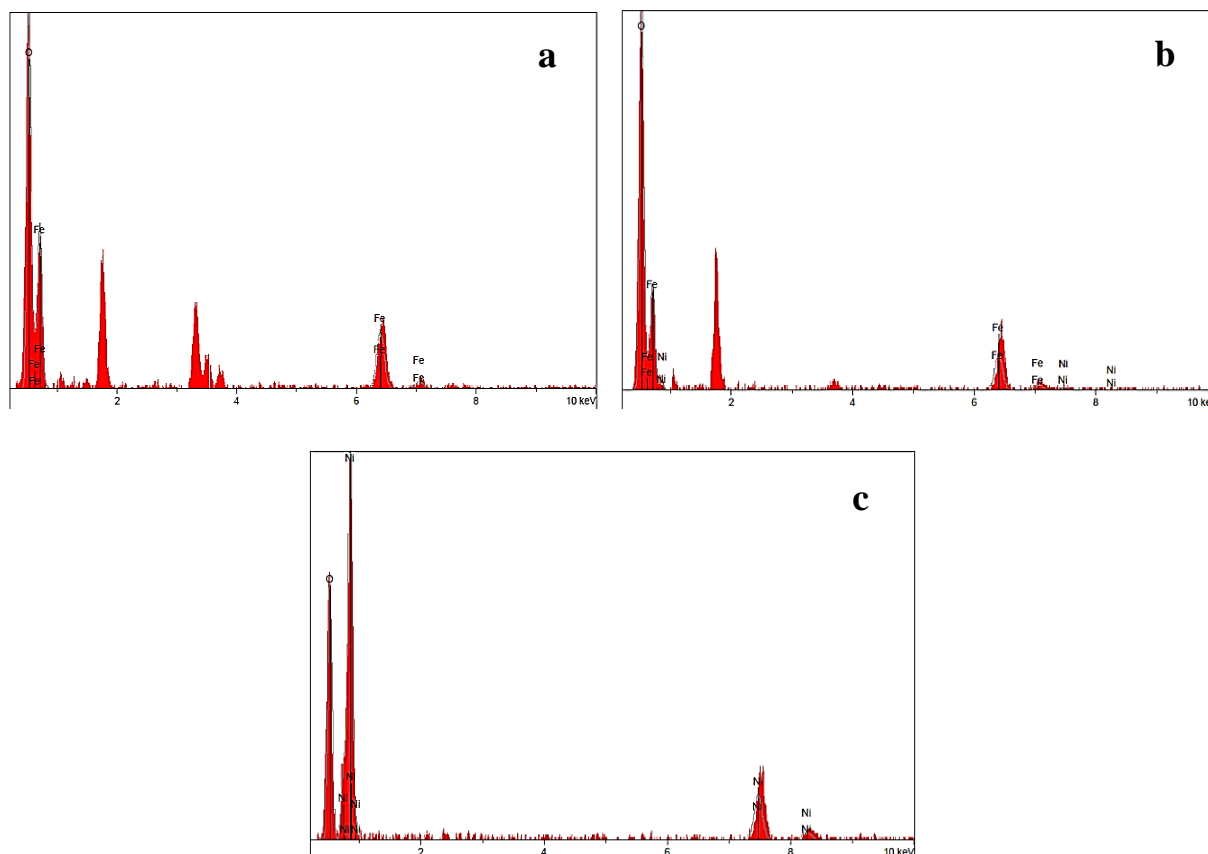


Figure V. 12: Spectres EDX de, a)  $Fe_2O_3$ -PVA. b) FPN5. c) Nanoparticules de NiO.

En ce qui concerne l'analyse chimique réalisée sur le catalyseur de  $Fe_2O_3$  sensibilisé par les nanoparticules NiO, les spectres d'analyse EDX de l'échantillon  $Fe_2O_3$ -PVA (Figure V.12a) révèlent la présence des raies d'émission du fer, de l'oxygène avec des pourcentages atomiques de 31.06% et 68.94%, respectivement, cela confirme la présence de la phase hémattite seule.

La figure V.12c, montre le spectre EDX des nanoparticules NiO, il est composé d'éléments nickel et oxygène avec un pourcentage atomique de 45.29% et 54.71%, respectivement.

Cependant, pour le catalyseur de FPN5 (Figure V.12b), une raie d'émission supplémentaire de nickel est observée, avec des compositions chimiques de 11.78%, 86.48% et 1.74% correspondent aux éléments fer, oxygène et pour nickel respectivement.

Aucune impureté n'est présente dans les échantillons synthétisés, ce qui montre la qualité de la synthèse et la pureté des catalyseurs.

### **V.7.3. Caractérisation morphologique**

#### **V.7.3.1. Microscopie électronique à balayage**

Les images MEB obtenues pour les échantillons synthétisés sont représentées sur la figure V.13.

Les figures V.13 a et a' présentent la surface du film Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur montrant une forme de cristallites principalement quasi-sphérique avec une taille relativement faible et homogène.

La forme obtenue après l'élimination du PVA est montrée sur les images MEB b et b'. La structure poreuse est observée clairement, les tailles des pores sont presque identiques de diamètres compris entre 10 nm et 40 nm.

En revanche, sur les figures c et c', on constate une agglomération de nanoparticules constituées de cristallites correspondant à la dispersion des nanoparticules de la poudre de NiO obtenues par sol gel, distribués sur toute la surface du film. Ces nanoparticules présentent une taille variant de 20 à 50 nm. Il est important de noter que la taille des cristallites du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus faible que celle des nanoparticules de NiO. L'observation des nanoparticules de la poudre NiO est présentée sur les figures e et e'. Les nanoparticules ont une forme presque cubique avec une taille moyenne de l'ordre de 80 nm.



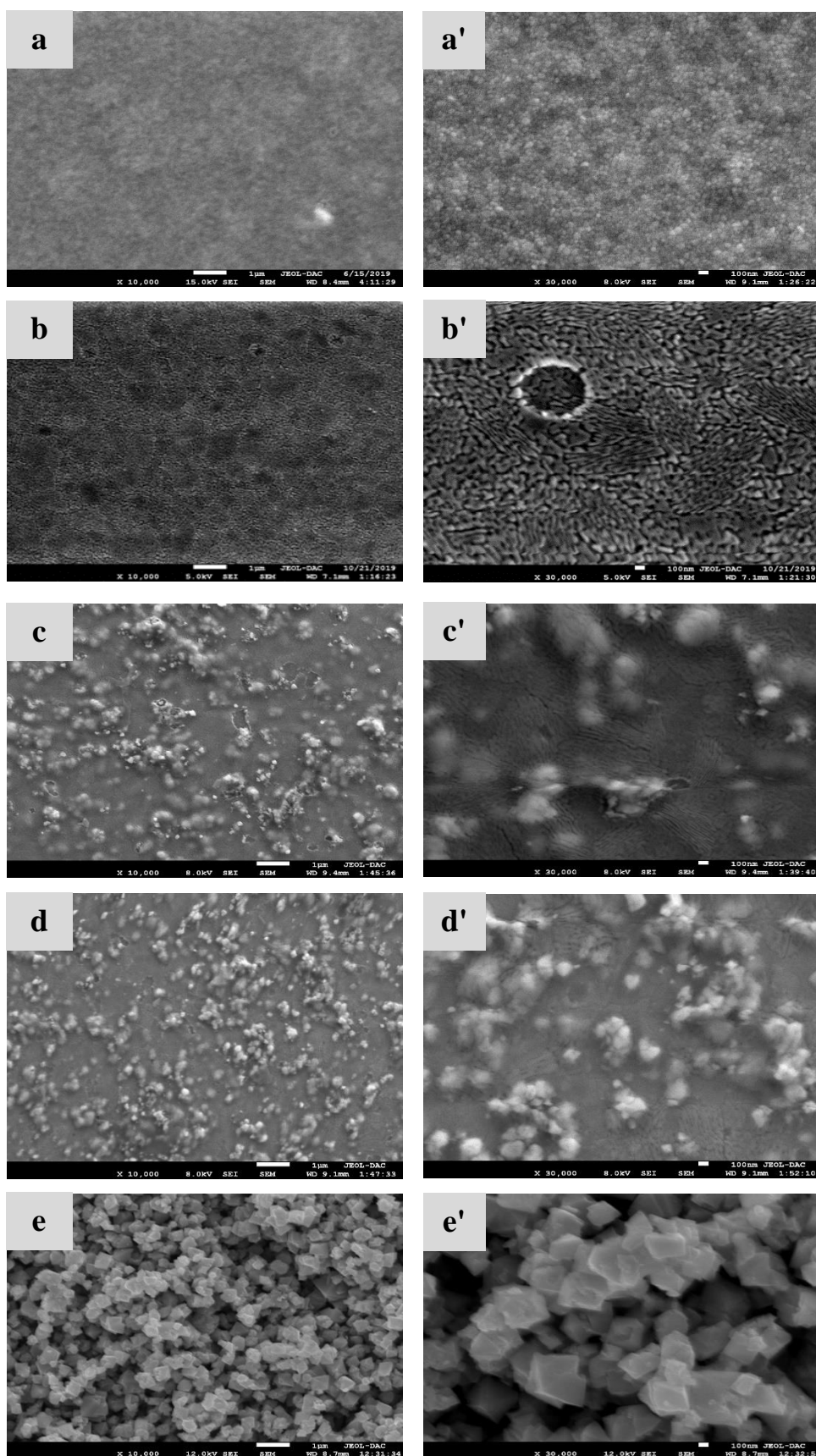


Figure V. 13: Images MEB de, a)  $Fe_2O_3$  pur. b) FP. c) FPN3. d) FPN5. e) Nanoparticules de NiO. a', b', c', d', e' représentent l'agrandissement des films respectifs.

## V.7.4. Caractérisations optiques

### V.7.4.1. Absorption et transmission

Les analyses optiques consistent à mesurer d'une part l'absorbance des catalyseurs et d'autre part la transmission (Figure V.14).

Les spectres d'absorption de tous les échantillons (Figure V.14a) montrent une absorption dans la région comprise entre 300 et 600 nm. En revanche, l'absorption des nanoparticules de NiO est supérieure à celle des autres échantillons.

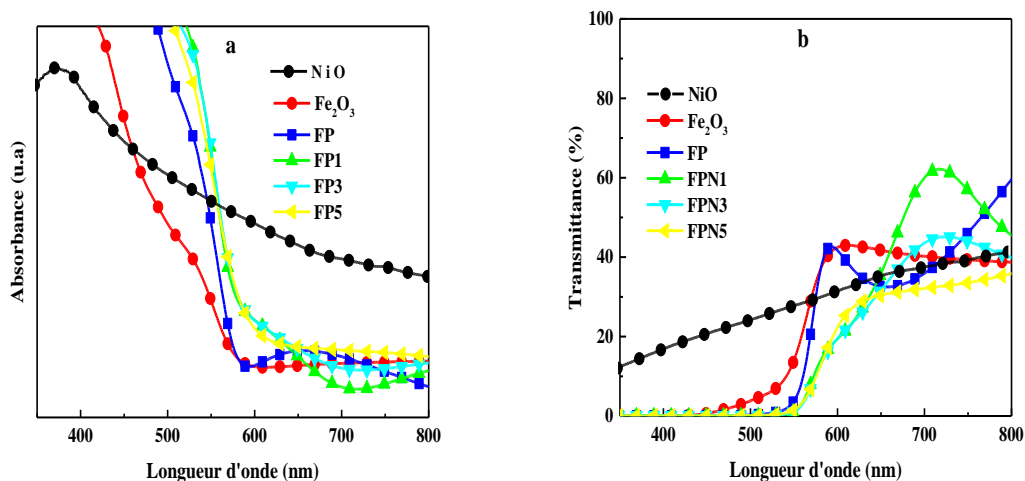


Figure V. 14: Spectres de, a) Absorption. b) Transmission des catalyseurs synthétisés.

Il est important de noter qu'il y a une légère amélioration de l'absorption vers le domaine du visible pour les films  $Fe_2O_3/PVA/NiO$ . Cette amélioration favorise la formation de photocarriers à la surface du photocatalyseur, ce qui a un impact significatif sur les performances photocatalytiques lors d'une illumination dans le visible [109].

### V.7.4.2. Largeur de la bande interdite

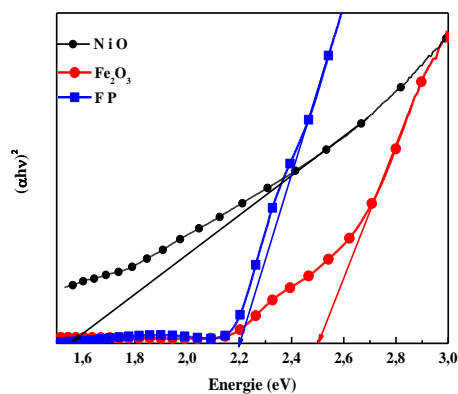


Figure V. 15: Energie de gap de  $Fe_2O_3$  pur,  $Fe_2O_3$ -PVA et des nanoparticules de NiO.

La figure V.15 représente la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  des catalyseurs synthétisés en fonction de l'énergie des photons incidents. Il en ressort que les nanoparticules de NiO,  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3$  modifiés par PVA présentent des gaps optiques directs estimés à 1.56 eV, 2.50 eV et 2.20 eV, respectivement.

## V.8. Application : Photocatalyse

### V.8.1. Activité photocatalytique

#### V.8.1.1. Adsorption

Les tracés linéaires des modèles PPO, PSO, ME et de DI sont illustrés sur la figure V.16. Les paramètres de ces modèles sont indiqués dans le tableau V.5.

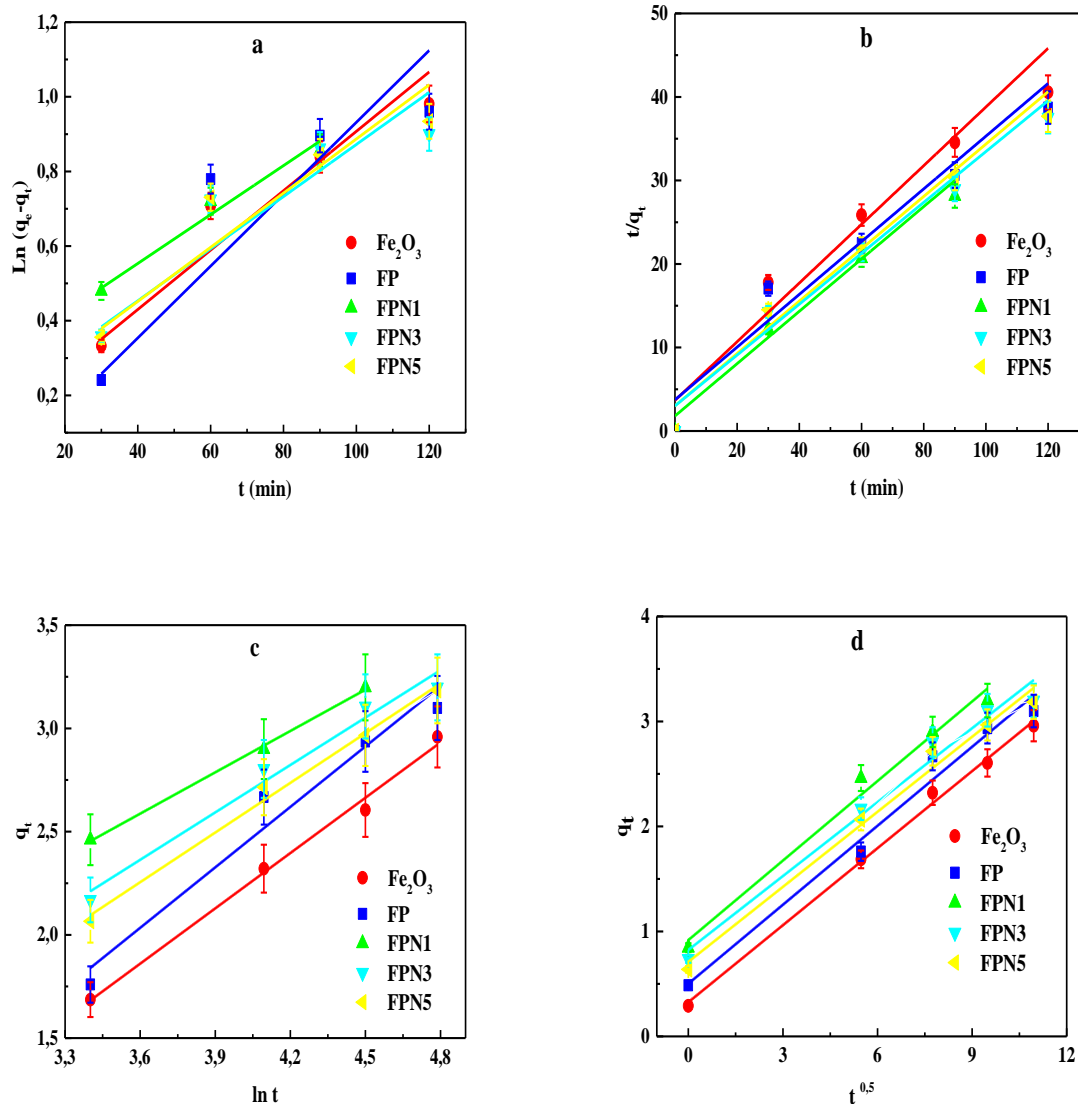


Figure V. 16: Modèles cinétiques de l'adsorption du BM sur les catalyseurs synthétisés, a) PPO. b) PSO. c) ME et d) DI.

Le meilleur modèle cinétique décrivant l'interaction entre l'adsorbant et le colorant lors de son adsorption est le modèle d'Elovich avec R<sup>2</sup> > 0,99.

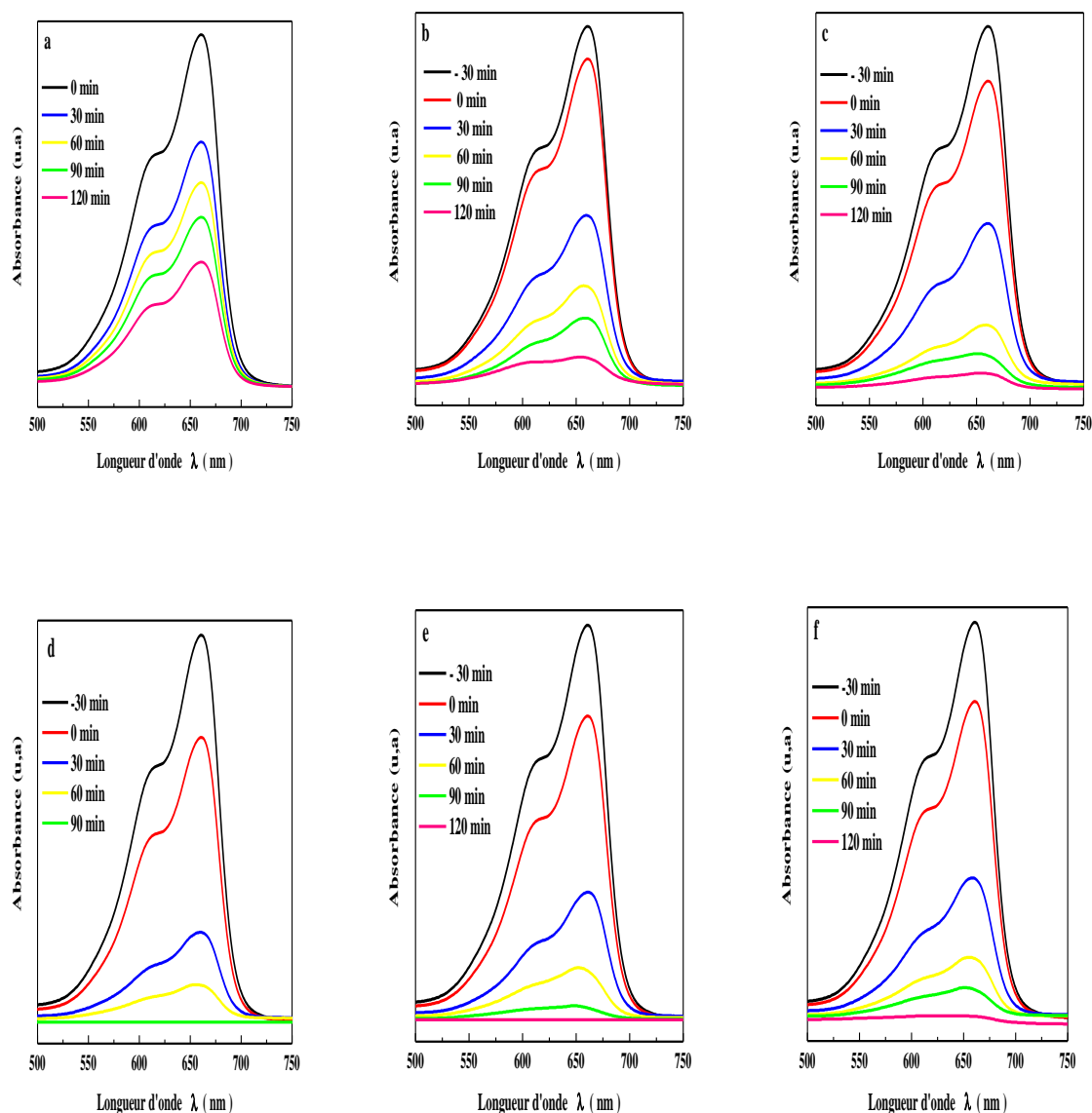
Tableau V. 5: Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM sur les différents catalyseurs.

M.C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FP	FPN1	FPN3	FPN5
PPO	K <sub>1</sub> = 0.0069 mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	K <sub>1</sub> = 0.0076 mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	K <sub>1</sub> = 0.0062 mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	K <sub>1</sub> = 0.0059 mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	K <sub>1</sub> = 0.0062 mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
	q <sub>cal</sub> = 0.2914 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>cal</sub> = 0.4870 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>cal</sub> = 0.8448 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>cal</sub> = 0.7378 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>cal</sub> = 0.6382 mg. g <sup>-1</sup>
	q <sub>exp</sub> = 0.1958 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>exp</sub> = 0.1509 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>exp</sub> = 0.3092 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>exp</sub> = 0.2712 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>exp</sub> = 0.2544 mg. g <sup>-1</sup>
	R <sup>2</sup> = 0.9278	R <sup>2</sup> = 0.8039	R <sup>2</sup> = 0.9749	R <sup>2</sup> = 0.8477	R <sup>2</sup> = 0.8807
	SEQ = 0.0168	SEQ = 0.0630	SEQ = 0.0018	SEQ = 0.0279	SEQ = 0.0232
	EQM = 0.0084	EQM = 0.0315	EQM = 0.0018	EQM = 0.0139	EQM = 0.01158
	REQM = 0.4643	REQM = 0.5083	REQM = 0.2659	REQM = 0.1179	REQM = 0.1076
PSO	K <sub>2</sub> = 39.234 mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	K <sub>2</sub> = 38.7979 mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	K <sub>2</sub> = 13.7426 mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	K <sub>2</sub> = 27.7485 mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	K <sub>2</sub> = 29.1011 mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
	q <sub>cal</sub> = 0.2914 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>cal</sub> = 0.4870 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>cal</sub> = 0.8448 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>cal</sub> = 0.7378 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>cal</sub> = 0.6382 mg. g <sup>-1</sup>
	q <sub>exp</sub> = 0.3263 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>exp</sub> = 0.3035 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>exp</sub> = 0.3097 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>exp</sub> = 0.2991 mg. g <sup>-1</sup>	q <sub>exp</sub> = 0.3040 mg. g <sup>-1</sup>
	R <sup>2</sup> = 0.9549	R <sup>2</sup> = 0.9606	R <sup>2</sup> = 0.9863	R <sup>2</sup> = 0.9806	R <sup>2</sup> = 0.9786
	SEQ = 45.2405	SEQ = 34.0401	SEQ = 5.978	SEQ = 15.9256	SEQ = 18.2226
	EQM = 15.0802	EQM = 11.3467	EQM = 2.989	EQM = 5.3085	EQM = 6.0742
	REQM = 3.8833	REQM = 3.3685	REQM = 1.7289	REQM = 2.3040	REQM = 2.4646
ME	R <sup>2</sup> = 0.9939	R <sup>2</sup> = 0.9640	R <sup>2</sup> = 0.9983	R <sup>2</sup> = 0.9785	R <sup>2</sup> = 0.9920
	α = 0.1960 g. mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	α = 0.2143 g. mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	α = 0.8794 g. mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	α = 0.4588 g. mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	α = 1.2470 g. mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
	β = 1.1198 g. mg <sup>-1</sup>	β = 1.0244 g. mg <sup>-1</sup>	β = 1.4982 g. mg <sup>-1</sup>	β = 1.3067 g. mg <sup>-1</sup>	β = 1.3067 g. mg <sup>-1</sup>
	SEQ = 0.0053	SEQ = 0.0386	SEQ = 0.0005	SEQ = 0.0140	SEQ = 0.0056
	EQM = 0.0027	EQM = 0.0193	EMQ = 0.0005	EMQ = 0.0070	EMQ = 0.0028
	REQM = 0.052	REQM = 0.1390	REMQ = 0.0224	REMQ = 0.0837	REMQ = 0.0529
	DI	K <sub>1</sub> = 0.2445 mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-0.5</sup>	K <sub>1</sub> = 0.2507 mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-0.5</sup>	K <sub>1</sub> = 0.2525 mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-0.5</sup>	K <sub>1</sub> = 0.2346 mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-0.5</sup>
C = 0.3258 mg. g <sup>-1</sup>		C = 0.5023 mg. g <sup>-1</sup>	C = 0.9174 mg. g <sup>-1</sup>	C = 0.8236 mg. g <sup>-1</sup>	C = 0.7102 mg. g <sup>-1</sup>
R <sup>2</sup> = 0.9945		R <sup>2</sup> = 0.9811	R <sup>2</sup> = 0.9865	R <sup>2</sup> = 0.9808	R <sup>2</sup> = 0.9877
SEQ = 0.0155		SEQ = 0.0890	SEQ = 0.0447	SEQ = 0.0789	SEQ = 0.0518
EQM = 0.0052		EQM = 0.0296	EQM = 0.0224	EQM = 0.0263	EQM = 0.0173
REQM = 0.0721		REQM = 0.1720	REQM = 0.1497	REQM = 0.1622	REQM = 0.1315

### V.8.1.2. Photodégradation

La figure V.17 montre l'absorption de la solution aqueuse de BM à 660 nm. La dégradation du BM en présence de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur (Figure V.17 b) est de plus en plus activée au fur et à mesure que le temps d'irradiation augmente. L'activité photocatalytique est améliorée en utilisant le film nanoporeux Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PVA (Figure V.17 c).

La dégradation du polluant dans la solution aqueuse est encore améliorée par l'incorporation de particules de NiO. La figure V.17 d-f montre l'activité photocatalytique de FPN1, FPN3 et FPN5 contenant respectivement 1%, 3% et 5% en poids de NiO.



**Figure V. 17:** Spectres d'absorption de BM en fonction du temps de réaction en, a) Absence de catalyseur. Présence de, b)  $Fe_2O_3$ . c)  $Fe_2O_3$ -PVA. d) FPN1. e) FPN3 et f) FPN5 sous irradiation.

Sous illumination visible, tous les pics caractéristiques de la solution aqueuse de BM disparaissent complètement après 2 h d'irradiation, indiquant que BM est complètement dégradé. La photoactivité de FPN1 (Figure V.17 d) est meilleure que celles de FPN3 (Figure V.17 e) et FPN5 (Figure V.17 f). La diminution de l'activité photocatalytique peut être due à un mal fonctionnement du sensibilisateur lorsque la surface  $Fe_2O_3$ -PVA était recouverte de nombreuses nanoparticules de NiO, cette surcharge de particules NiO empêche la lumière d'atteindre l'interface de l'échantillon [110]. Bassaki et al. [111] ont également démontré que la raison pourrait être l'effet d'agrégation, qui réduit le contact physique de NiO avec  $Fe_2O_3$  et, par

conséquent, réduit efficacement le transfert de charge et diminue les performances photocatalytiques.

La photodégradation du bleu de méthylène en présence des catalyseurs F, FP, FPN1, FPN3 et FPN5 a été réalisée et la variation de la concentration en colorant BM par rapport au temps d'irradiation  $C/C_0 = f(t)$  est tracée sur la figure V.18a. Les catalyseurs  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3/PVA$  ont montré une capacité de sorption de colorant très élevée. D'autre part, la capacité d'adsorption du BM sur la surface  $Fe_2O_3/PVA/NiO$  est significativement plus élevée que sur  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3/PVA$ .

Pour mieux comprendre la nature de la dégradation du BM par les catalyseurs, les spectres de la cinétique de réaction  $\ln(C_0/C) = f(t)$  ont été analysés (Figure V.18b).

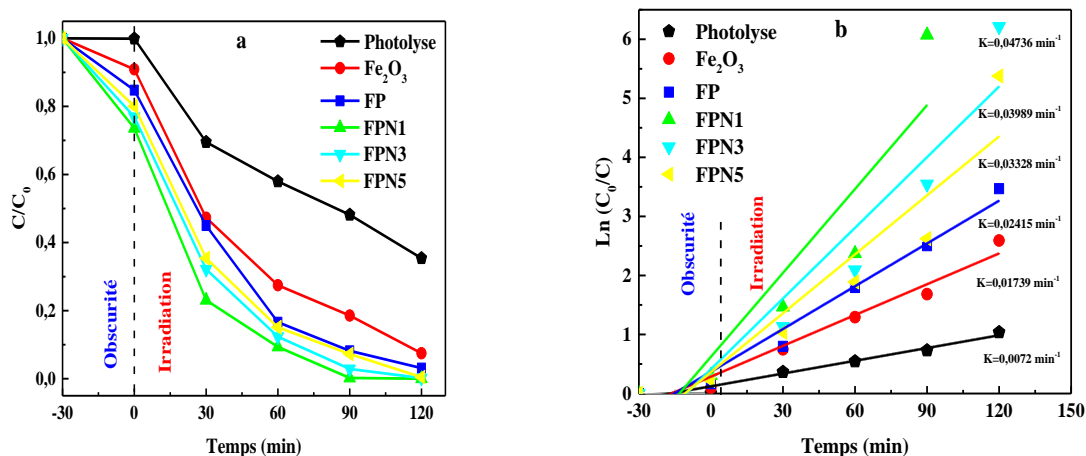
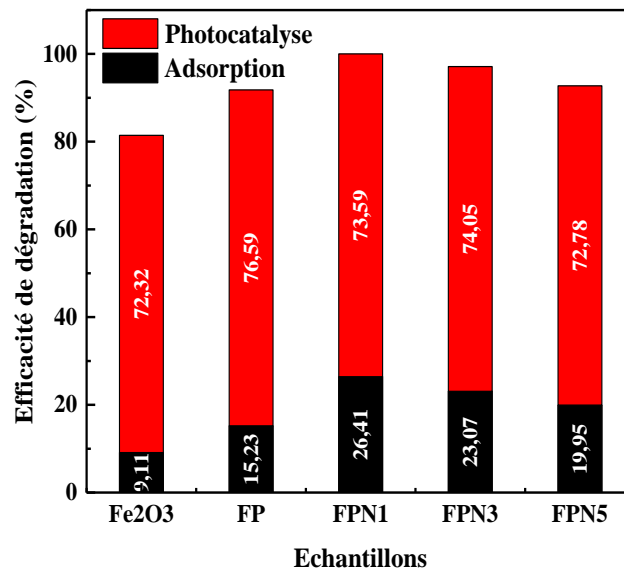


Figure V. 18: a) Variation de la concentration de BM dans l'obscurité et sous irradiation en fonction du temps de contact, b) Cinétique de photodégradation de BM en utilisant  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_2O_3/PVA$  et  $Fe_2O_3/PVA/NiO$ .

La vitesse de dégradation du colorant est  $k = 0,0173 \text{ min}^{-1}$  et  $k = 0,0241 \text{ min}^{-1}$  en présence de  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3/PVA$ , respectivement. De plus, les constantes de vitesse de dégradation du  $Fe_2O_3/PVA$  sensibilisé par les nanoparticules de NiO correspondent aux valeurs  $k = 0,047 \text{ min}^{-1}$ ,  $k = 0,039 \text{ min}^{-1}$  et  $k = 0,033 \text{ min}^{-1}$  pour FPN1, FPN3 et FPN5 respectivement. FPN1 présentent 4 et 2 fois plus grande que la valeur correspondante obtenue pour  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3/PVA$ . La constante de vitesse de dégradation de BM ( $k = 0,0072 \text{ min}^{-1}$ ) a été augmentée de 24%, 33,5%, 65%, 55% et 46% pour F, FP, FPN1, FPN3 et FPN5, respectivement.



**Figure V. 19:** Efficacité de dégradation du BM dans l'obscurité et sous illumination visible en présence des catalyseurs  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2O_3/PVA$  et  $Fe_2O_3/PVA/NiO$ .

Le taux d'adsorption/dégradation atteint 81.43% pour  $Fe_2O_3$  pur et 91.82% pour  $Fe_2O_3/PVA$  poreux après 90 min d'irradiation. L'activité photocatalytique a été considérablement améliorée dans le cas des échantillons FPN1, FPN3 et FPN5. Le taux d'adsorption/dégradation du colorant BM atteint 100%, 97.12% et 92.73%, pour FPN1, FPN5 et FPN3, respectivement (Figure V.19).

# Conclusion générale



## Conclusion générale

Ce travail de thèse a pour objectif la synthèse de photocatalyseurs à base de couches minces de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Les couches ont été synthétisés par voie sol gel, puis caractérisées dans le but d'étudier leurs activités photo catalytiques pour la dépollution des eaux usées. Plusieurs modifications ont été apportées sur les couches  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour améliorer leurs efficacités catalytiques. Ces améliorations consistent en un dopage, création d'une surface nanoporeuse et enfin une sensibilisation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par un autre semiconducteur à bande interdite appropriée.

Nous avons dopé les couches  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par l'élément 'calcium', la concentration est variée de 3%,5%,7% et 10%.

L'analyse structurale par DRX des films  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  purs et dopés au Ca a révélé la présence de la phase d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), cette phase est de structure rhomboédrique sans aucune phase secondaire. Les valeurs obtenues de la taille des cristallites sont variées entre 27.02 et 64.86 nm

Les images MEB ont montré que la morphologie de la surface d'hématite est homogène, mais elle a été complètement changée pour un dopage de 10% en calcium.

Les valeurs de la bande interdite ( $E_g$ ) ont diminué de manière significative en passant de 2.15 eV à 1.97 eV à mesure que le taux de dopage augmente de 0% à 10%.

Le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopé au calcium présente une activité d'adsorption très élevée par rapport à celui des couches  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pur dans l'obscurité, ces deux catalyseurs montrent des rendements de 9.11% et 24.81% pendant 30 min, respectivement. Tandis que sous l'irradiation visible, le catalyseur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopé présente un rendement de 55.37%, ce rendement est inférieur à celui de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui a montré une dégradation de 72.32% pendant 90 min.

La création d'une structure poreuse sur la surface de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a été réalisée en utilisant le PVA, les films déposés ont été recuits à 550 °C pendant 4 h pour que le polymère soit éliminé.

L'analyse DRX a montré que les échantillons  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}$  ont la même structure rhomboédrique avec des grains nanométriques de l'ordre de 35.10 nm.

Les images MEB observées pour les couches de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  étaient granulaires avec une structure fine. La morphologie de la surface des films  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}$  est caractérisée par des nanopores homogènes distribués sur toute la surface.

Les films à morphologie poreuse ont montré un taux d'élimination du colorant BM supérieur (91.82%) à celui des films de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pur (81.43%), dans les mêmes conditions.

Pour améliorer davantage l'activité photocatalytique de couche  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}$ , des nanoparticules de NiO ont été incorporées dans sa matrice. Les pourcentages utilisés pour

sensibiliser le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  poreux sont 1%, 3% et 5% en masse de NiO. Cette incorporation permet de limiter la recombinaison des charges photogénérées et ainsi améliorer son rendement sous irradiation visible.

Le catalyseur avec 1% en poids de NiO, a montré la meilleure efficacité de dégradation de BM atteignant 100%. Il est constaté que l'activité photocatalytique de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}/\text{NiO}$  diminue avec l'augmentation de la quantité de NiO.

La cinétique d'adsorption/dégradation du BM est décrite par le modèle d'Elovich pour les composites  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}/\text{NiO}$ , et par le modèle de diffusion intra-particulaire pour les autres catalyseurs synthétisés.

# Références bibliographiques

## *Références bibliographiques*

- [1] L Chen et al. Photocatalytic properties and electrochemical characteristic of a novel biomimetic oxygenase enzyme photocatalyst iron (II) tetrahydroxymethyl tetra (1,4-dithiin) porphyrazine for the degradation of organic pollutants. *J Mol Catal Chem: A*, 2013, 372, 114-120.
- [2] Y Cherifi et al. PMS activation using reduced graphene oxide under sonication: efficient metal-free catalytic system for the degradation of rhodamine B, bisphenol A, and tetracycline. *Ultrason Sonochem*, 2019, 52, 164-175.
- [3] Z Wang et al. Efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide modified persimmon tannins. *Mater Sci Eng: C*, 2020, 108, 110196.
- [4] Y Y Lau et al. Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation-flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum-ferric as auxiliary agent. *RSC Adv*, 2015, 5, 34206.
- [5] M Tir et al. Optimizing decolorization of methylene blue dye by electrocoagulation using Taguchi approach. *Desalination Water Treat*, 2015, 55, 2705-2710.
- [6] L Zheng et al. Adsorption and recovery of methylene blue from aqueous solution through ultrafiltration technique. *Separ Purif Technol*, 2009, 68, 244-249.
- [7] G Kong et al. Efficient dye nanofiltration of a graphene oxide membrane: via combination with a covalent organic framework by hot pressing. *J Mater Chem A*, 2019, 7, 24301-24310.
- [8] H Eslami et al. Biodegradation of methylene blue from aqueous solution by bacteria isolated from contaminated soil. *J. Adv. Environ. Health Res*, 2017, 5, 10-15.
- [9] M C Garcia et al. Microwave atmospheric pressure plasma jets for wastewater treatment: degradation of methylene blue as a model dye. *Chemosphere*, 2017, 180, 239-246.
- [10] A Fahmy et al. Modeling and optimizing acid orange 142 degradation in aqueous solution by nonthermal plasma. *Chemosphere*, 2018, 210, 102-109.

- [11] G Crini et E Lichtfouse. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ Chem Lett*, 2019, 17, 145-155.
- [12] Y Zhanga et al. Enhanced photocatalytic performance and degradation pathway of Rhodamine B over hierarchical double-shelled zinc nickel oxide hollow sphere heterojunction. *Appl Surf Sci*, 2018, 430, 549- 560.
- [13] S Ali et al. Surfactant-free synthesis of ellipsoidal and spherical shaped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their comparative photocatalytic studies. *J Environ Chem Eng*, 2017, 5, 3956-3962.
- [14] RJ Barnes et al. Comparison of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and the correlated inactivation of gram-positive and gram-negative bacteria. *J Nanopart Res*, 2013,15,1432.
- [15] BA Koikia et OA Arotiba. Cu<sub>2</sub>O as an emerging semiconductor in photocatalytic and photoelectrocatalytic treatment of water contaminated with organic substances: a review. *RSC Adv.*, 2020, 10, 36514-36525.
- [16] N Sarfraz et I Khan. Plasmonic gold nanoparticles (AuNPs): properties, synthesis and their advanced energy, environmental and biomedical applications. *Chem Asian J*, 2021, 16, 720-742.
- [17] SYT Djoko et al. Urea and green tea like precursors for the preparation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based carbon nanomaterials (CNMs) composites as photocatalysts for photodegradation of pollutants under UV light irradiation. *J Photochem Photobiol Chem*, 2020, 398, 112596-112609.
- [18] SY Lee et SJ Park. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19, 1761–1769.
- [19] AL Linsebigler et al. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem Rev*, 1995, 95, 735-758.
- [20] S Li et al. Facile synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles anchored on Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microflowers with improved visible light photocatalytic activity. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 497, 93-101.

- [21] ST Fardood et al. Eco-friendly synthesis and characterization of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and study of their photocatalytic activity for degradation of Congo red dye. *Nanochem Res*, 2019, 4, 140-147.
- [22] Y Jiao et al. Hybrid  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@NiO heterostructures for flexible and high-performance supercapacitor electrodes and visible light driven photocatalysts. *Nano Energy*, 2014, 10, 90-98.
- [23] M Mishra et DM Chun.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a photocatalytic material: a review. *Appl Catal Gen* 2015, 498, 126-141.
- [24] MG Ahmed et al. Enhanced photoelectrochemical water oxidation on hematite photoanode via p-CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/n-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction formation. *J Phys Chem C*, 2015, 119, 5864-5871.
- [25] SP Keerthana et al. A strategy to enhance the photocatalytic efficiency of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Chemosphere*, 2021, 270, 129498.
- [26] MH Sun et al. Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine. *Chem Soc Rev*, 2016, 45, 3479-3563.
- [27] L Ni et al. Preparation and characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> composite and photocatalytic degradation mechanism of microcystin-LR. *Water Sci Eng*, 2021, 14, 109-118.
- [28] Y Shi et al. Novel  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CdS cornlike nanorods with enhanced photocatalytic performance. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4, 4800-4806.
- [29] SK Lakhera et al. Interparticle double charge transfer mechanism of heterojunction  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O mixed oxide catalysts and its visible light photocatalytic activity. *Catal Today*, 2018, 300, 58-70.
- [30] M Alagiri et SB Abdul Hamid. Synthesis, characterization and photocatalytic application of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microflower. *Materials Letters*, 2014, 136, 329-332.

- [31] S Guo et al. Scalable synthesis of Ca-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with abundant oxygen vacancies for enhanced degradation of organic pollutants through peroxymonosulfate activation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 262, 118250.
- [32] M Ramesh et al. Adsorption and photocatalytic properties of NiO nanoparticles synthesized via a thermal decomposition process. *J Mater Res*, 2018, 33, 601-610.
- [33] MM Hussain et al. Ultrasensitive and selective 4-aminophenol chemical sensor development based on nickel oxide nanoparticles decorated carbon nanotube nanocomposites for green environment. *J Environ Sci*, 2017, 53, 27-38.
- [34] B Boutra. Contribution de la photocatalyse hétérogène à l'élimination de polluants en milieu aqueux. Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2019.
- [35] H Zeghache. Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux «charbon actif» . Thèse de doctorat, Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi, 2019.
- [36] N Bouanimba. 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 TiO<sub>2</sub>. Thèse de doctorat, Université Constantine 1, 2014.
- [37] I Khan et al. Review on Methylene Blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, 2022, 14, 242.
- [38] B Chakraborty et al. Biochemical degradation of Methylene Blue using a continuous reactor packed with solid waste by *E. coli* and *Bacillus subtilis* isolated from wetland soil. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 57, 14077-14082.
- [39] A Salimi et A Roosta, Experimental solubility and thermodynamic aspects of methylene blue in different solvents. *Thermochimica Acta*, 2019, 675, 134-139.
- [40] K Madoui, Etude des propriétés photophysiques de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> en présence d'un colorant et son application, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2019.
- [41] R Andrezzi et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 1999, 53, 51-59.

- [42] F. Zaviska et al. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 2009, 22, 535-564.
- [43] A Ibhaddon et P. Fitzpatrick. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, 2013, 3, 189-218.
- [44] L Rekeb, Hétérostructures  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  nanotubulaires : synthèse et applications en photocatalyse, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, 2019.
- [45] L Bruner et J Kozak. Information on the photocatalysis in the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures. *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie*, 1911, 17, 354-360.
- [46] M Landau, Action of ultraviolet rays on lactic acid, *Comptes Rendus Chim.*, 1912, 152, 1308-1309.
- [47] M Landau, Le phénomène de la photocatalyse. *Comptes Rendus Chim*, 1913, 156, 1894-1896.
- [48] W Doerffler et K Hauffe. Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis*, 1964, 3, 156-170.
- [49] W Doerffler et K Hauffe. Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis*, 1964, 3, 171-178.
- [50] M Formenti et SJ Teichner. Partial oxidation of paraffins and olefins by heterogeneous photocatalysis, 1973, 2, 1011-1023.
- [51] A Fujishima et K Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 1972, 238, 37-38.
- [52] R Calvet et al. Mise au point bibliographique : Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Ann. Agron.*, 1980, 31, 413-427.



- [53] P B Venuto. Organic catalysis over zeolites: a perspective on reaction paths within micropores, *Microporous Materials*, 1994, 2, 297- 411.
- [54] I Feddal, Contribution à l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique : bleu de methylene (BM), sur des materiaux argileux modifies, Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi bel abbes, 2016.
- [55] A Manceau et al. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*. *Rev. Minera. Geoch*, 2002, 49, 341-428.
- [56] C Pelekani et VL Snoeyink. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, 2000, 38, 1423-1436.
- [57] J Zhang et al. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 150, 774-782.
- [58] M Termoul et al. Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon. *Adsor. Scien. Techno*, 2006, 24, 5.
- [59] YS Al-Degs et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 2008, 77, 16-23.
- [60] MA Fox et MT Dulay. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1993, 93, 341-357
- [61] RA Al-Rasheed, Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview, 4th SWCC Acquired Experience Symposium, Jeddah, 2005.
- [62] GE. Imoberdorf et al. Photocatalytic Degradation of Tetrachloroethylene in Gas Phase on TiO<sub>2</sub> Films: A Kinetic Study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 6075-6085.
- [63] MI Litter, Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Hdb Env Chem*, 2005, 2, Part M, 325–366
- [64] G Ren et al. Recent Advances of Photocatalytic Application in Water Treatment: A Review. *Nanomaterials*, 2021, 11, 1804.

- [65] T Martinez, Revêtements photocatalytiques pour matériaux de construction : formulation, évaluation de l'efficacité et écotoxicité, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2012.
- [66] J Zhao et X Yang. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment*, 2003, 38, 645-654.
- [67] J Kaur et al. Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method. *Physica B: Condensed Matter*, 2013, 416, 33-38.
- [68] A. Balcha et al. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23, 25485-25493.
- [69] F Aoudjit, Synthèse et Caractérisation de matériaux mésoporeux types ZSM-5, Mordenite, Faujasite, HMS, HDL ... Applications aux phénomènes d'adsorption de tensioactifs en phase liquide, Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2019.
- [70] J Grzechulska et AW Morawski. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 36, 45 -51.
- [71] R Terzian, N Serpone. Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: mineralization of xylenols by illuminated TiO<sub>2</sub> in oxygenated aqueous media, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1995, 89, 163-175.
- [72] D Ollis et al., Photocatalyzed destruction of water contamination. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, 25, 1523-1529.
- [73] RW Matthews. Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitations with an immobilized catalyst. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 6853-6854.
- [74] AA Assadi et al. Modeling of a continuous photocatalytic reactor for isovaleraldehyde oxidation: Effect of different operating parameters and chemical degradation pathway. *Chem. Eng. Res. Design*, 2013, 91, 1307-1316.

- [75] Y A B Neolaka et al. Evaluation of magnetic material IIP@GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> based on Kesambi wood (*Schleichera oleosa*) as a potential adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *React Funct Polym*, 2021, 166,105000.
- [76] MN Chong et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.*, 2010, 44, 2997-3027.
- [77] H Zeghioud et al. Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects and Design-A Review. *Chemical Engineering Communications*, 2016, 203, 1415-1431.
- [78] D Awfa et al. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO composites: A critical review of recent literature, *Water Research*, 2018, 142, 26-45
- [79] UI Gaya et AH Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2008, 9, 1-12.
- [80] J Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 1999, 53, 115-129.
- [81] SN Ahmed et W Haider, Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review, *Nanotechnology*, 2018, 29, 342001
- [82] S. Lagergren. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 1898, 24, 1-39
- [83] YAB Neolaka et al. Adsorption performance of Cr (VI)-imprinted poly (4-VP-co-MMA) supported on activated Indonesia (Ende-Flores) natural zeolite structure for Cr (VI) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6, 3436-3443.
- [84] M Mahreni et al. Synthesis of metal organic framework (MOF) based Ca-Alginate for adsorption of malachite green dye. *Polymer Bulletin*, 2022, 79, 11301–11315.

- [85] YS Ho et G McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 1999, 34, 451-465.
- [86] O Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. École doctorale Chimie de Lyon, 2009.
- [87] I McLintock. The Elovich equation in chemisorption kinetics, 1967, *Nature*, 216, 1204.
- [88] WJ Weber et JC Morris. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 1963, 89, 31-60.
- [89] C Tan et al. Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253, 229-236.
- [90] K Aguilar et al. Modelling of 5-hydroxymethylfurfural photo-degradation by UV irradiation. Influence of temperature and pH. *Food Research International*, 2015, 71, 165-173.
- [91] G N Hlongwane et al. Simultaneous removal of pollutants from water using nanoparticles: A shift from single pollutant control to multiple pollutant control. *Science of the Total Environment*, 2019, 656, 808-833.
- [92] S Li, Structural Design, Characterization, and Property Investigation of Iron Oxide Nanoparticles with Visible Light Photoactivity, These de doctorat, Université de Paul Verlaine- Metz et université de Northeastern, 2009.
- [93] R Zhang. Mesoporous titania: From synthesis to application. *Nano Today*, 2012, 7, 344-366.
- [94] ND Petkovich et A Stein. Controlling macro- and mesostructures with hierarchical porosity through combined hard and soft templating. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 3721-3739.
- [95] C Aprile, Enhancement of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10, 769-783.

- [96] WJ Ong et al., Highly reactive {001} facets of TiO<sub>2</sub>-based composites: synthesis, formation mechanism and characterization. *Nanoscale*, 2014, 6, 1946-2008.
- [97] YF Li et ZP Liu, Particle size, shape and activity for photocatalysis on titania anatase nanoparticles in aqueous surroundings. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 15743-15752.
- [98] G Cernuto, Size and shape dependence of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanocrystals: A total scattering debye function study. *J. Am. Chem. Soc*, 2011, 133, 3114-3119.
- [99] X Wang et al. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanowires, nanorods, and nanobelts. *Chem. Rev*, 2014.
- [100] CT Dinh. Design of nanostructured photocatalysts for hydrogen production and environmental application, Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, Canada, 2014.
- [101] Y Quab et X Duan, Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts. *Chem. Soc. Rev*, 2013, 42, 2568-2580.
- [102] R Marschall. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity, *Adv. Funct. Mater*, 2014, 24, 2421-2440.
- [103] H Wang et al. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. *Chem. Soc. Rev*, 2014, 43, 5234-5244.
- [104] JC Védrine. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Catalysts*, 2017, 7, 341.
- [105] DS Bhatkhandeal et al. Photocatalytic degradation for environmental. *J Chem Technol Biotechnol*, 2001, 77, 102-116.
- [106] Q Huang et al. Highly aligned Cu<sub>2</sub>O/CuO/TiO<sub>2</sub> core/shell nanowire. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 2418-2425.
- [107] A Elaziouti, Elaboration et caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à jonctions hétérogènes de type p-n : application à la photocatalyse pour la dépollution, Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2014.

- [108] Y Tao et al. Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration. *Chemosphere*, 2006, 65, 35-42.
- [109] H Far et al. High-performance photocatalytic degradation of NiO nanoparticles embedded on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoporous layers under visible light irradiation. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 19, 1944-1960.
- [110] NM Mahmoodi et al. Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 1-3, 125-131.
- [111] C Boukaous, Etude et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxyde métallique «ZnO» pour l'analyse d'humidité, Thèse de doctorat, Université Constantine 1, 2014.
- [112] L Truffault, Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2010.
- [113] D Sahnoune, Synthèse et propriétés physicochimiques d'oxydes de structure Spinnelle, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2022.
- [114] H Mechakra, Propriétés et couplage d'échange dans le système modèle : Co/a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), Thèse de doctorat, Université Paris-VI, 2008.
- [115] O Bezencenet, Dégradation d'un polluant organique (Herbicide) photocatalysée par des matériaux inorganiques vierges et dopés par la lumière artificielle et solaire en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, 2016.
- [116] M Ben Achour, Synthèse et caractérisation multi-échelle de nanoparticules pour des revêtements du secteur automobile, Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris, 2015.
- [117] D Bekkar, Elaboration and optimization of Iron Oxide thin films deposited via spray pyrolysis. Applications in water treatment, Thèse de doctorat, Université Echahid Hamma Lakhdar- El Oued, 2021.

- [118] R M Cornell et U Schwertmann, The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses, 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [119] I Sulania et al. Investigations of electrical and optical properties of low energy ion irradiated  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) thin films. DAE Solid State Physics Symposium, 2015, 1731, 120021.
- [120] W Remache, Efficacité photocatalytique des oxydes de fer (Hématite) et des acides carboxyliques sur la dégradation de dérivés phénoliques chlores en solution aqueuse, de doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1, 2018.
- [121] M Muhajir et al. Synthesis and Applications of Hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a Review. Journal of Mechanical Engineering Science and Technology, 2019, 3, 51-58.
- [122] P Dae Hoon, Optimization of nickel oxide-based electrochromic thin films, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2010.
- [123] L Herissi, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques, Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi, 2016.
- [124] A Reguig, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxydes de nickel "NiO" déposées par pyrolyse d'un aérosol, Université d'Oran Es- Senia, 2008.
- [125] Y Ghalmi, Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO) ; application en photovoltaïques, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2019.
- [126] SA Rawool et al. pn Heterojunctions in NiO: TiO<sub>2</sub> composites with type-II band alignment assisting sunlight driven photocatalytic H<sub>2</sub> generation. Appl Catal B Environ, 2018, 221, 443-58.
- [127] SG Danjumma et al. Nickel Oxide (NiO) Devices and Applications: A Review, International journal of engineering research & technology (IJERT), 2019, 8, 4.
- [128] N Lameche, Effet du Laser et du milieu environnant de dépôt sur les performances des films des oxydes transparents, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2017.

- [129] A Moustaghfir, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [130] S Rabaste. Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2002.
- [131] F Collignon, Cahier technologique Sol-Gel, CERTECH, 2008.
- [132] M Hemissi, Synthèse des couches de TiO<sub>2</sub> et SnO<sub>2</sub> et caractérisation de leurs propriétés optiques, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2009.
- [133] D Gallagher et TA Ring, Sol-gel processing of ceramic films, *Chimia*, 1989, 43, 298-304.
- [134] A Ponton et al. Rheological investigation of the sol–gel transition: effect of hydrolysis variation in silicon oxide and titanium oxide-based matrices, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 3125–3129.
- [135] CJ Brinker et GW Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, USA, 1990.
- [136] O Trabelsi, Etude des matériaux hybrides organiques-inorganiques élaborés par le procédé sol-gel, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne – Ardenne, 2011.
- [137] N Sahu et al. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics*, 2009, 83, 493–502.
- [138] R Mechiakh, Etude des propriétés structurales et optiques des couches minces de TiO<sub>2</sub>, obtenues par voie sol–gel sur différents substrats, Thèse de Doctorat, Université Mentouri- Constantine, 2007.
- [139] S Laghrib, Synthèse des films minces de : SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1.
- [140] BE Warren, *X-ray Diffraction*, Courier Dover Publications, 1969.



- [141] T Wang et al. Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructured microspheres. *Appl Surf Sci*, 2014, 311, 314-323.
- [142] GK Williamson et WH Hall. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1953, 1, 22-31.
- [143] R Kara, Electrochemical deposition of p-n heterojunctions based on metal oxides and study of their physicochemical properties for photovoltaic applications, Thèse de Doctorat, University Abbes Laghrour Khenchela, 2020.
- [144] I Boubezari, Conception et développement de nouveaux capteurs chimiques et de (bio) capteurs à transduction électrochimique, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, 2021.
- [145] R Jurgen Meyer-Arendt, Introduction to classical and modern optics, 4th ed, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1995.
- [146] P Sharma et al. Variation of optical constants in Ge<sub>10</sub>Se<sub>60</sub>Te<sub>30</sub> thin film, *Chalcogenide Letters*, 2006, 3, 73 – 79.
- [147] YW Phuan et al. In situ Ni-doping during cathodic electrodeposition of hematite for excellent photoelectrochemical performance of nanostructured nickel oxide-hematite p-n junction photoanode. *Appl Surf Sci*, 2017, 392, 144-152.
- [148] P Kumar et al. Controlling band gap and refractive index in dopant-free α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *Electron Mater Lett*, 2015, 11, 13-23.
- [149] S Prabhavathy. Enhanced photocatalytic activity on Vanadium-doped NiO nanostructures in natural sunlight. *J Mater Sci Mater Electron*, 2021, 32, 1105-1120.
- [150] Sh A Mansour et al. Sol-gel synthesized Co-doped Anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles: structural, optical, and magnetic characterization, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019, 29, 1375–1382.

- [151] T Sakthivel et al. Effect of Ni dopant in TiO<sub>2</sub> matrix on its interfacial charge transportation and efficiency of DSSCs. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29, 2228–2235.
- [152] R Dubey et S Singh. Investigation of structural and optical properties of pure and chromium doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by solvothermal method. *Results in Physics*, 2017, 7, 1283-1288.
- [153] R Mathevet et al. Une approche quantitative de la loi de Beer-Lambert avec un smartphone. Première partie. *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie*, 2019.
- [154] Z Wang et al. Rapid preparation of terbium-doped titanium dioxide nanoparticles and their enhanced photocatalytic performance. *R. Soc. open sci.*, 2019 6, 191077.
- [155] X Lia et al. Extraction of iron from vanadium slag using pressure acid leaching. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, 31, 582 – 588.
- [156] S Demirci et al. Fabrication and characterization of novel iodine doped hollow and mesoporous hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) particles derived from sol-gel method and their photocatalytic performances. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 345, 27-37.
- [157] K Zhang et al. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/3DOM BiVO<sub>4</sub>: High-performance photocatalysts for the visible light-driven degradation of 4-nitrophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202, 569-579.
- [158] R Fiorenza et al. Visible light photocatalytic activity of macro-mesoporous TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> inverse opals. *J Photochem Photobiol Chem*, 2018, 352, 25-34.
- [159] M Jourshabani et al. High efficiency visible-light-driven Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xSx/S-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalysts: direct Z-scheme mechanism. *J Mater Sci Technol*. 2018, 34, 1511-1525.
- [160] Y Pang et al. Metal-organic framework derived porous α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C nanoshuttles for enhanced visible-light photocatalysis. *Chemistry Select*. 2020, 5, 1047-1053.

- [161] G Li et al. Ordered mesoporous BiVO<sub>4</sub> through nanocasting: a superior visible light-driven photocatalyst. *Chem Mater.*, 2008, 20, 3983-3992.
- [162] S Sagadevan et al. Investigations on structural, optical, morphological and electrical properties of nickel oxide nanoparticles. *Int J Nanoparticles (IJNP)* 2015, 8, 289-301.
- [163] M Farahmandjou et al. Low temperature synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-rods using simple chemical route. *JNS*, 2014, 4, 413-418.
- [164] M Wang et al. TiO<sub>2</sub>/NiO hybrid shells: p-n junction photocatalysts with enhanced activity under visible light. *J Mater Chem*, 2015, 3, 20727-20735.
- [165] C Zhankui et al. Preparation and characterization of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BiOI composites with enhanced visible light driven photocatalytic performance. *Catal Commun*, 2013, 42, 121-124.
- [166] S Bassaki et al. Enhanced photocatalytic activity in p-NiO grafted n-TiO<sub>2</sub> porous coatings. *J Mater Sci Technol*, 2015, 31, 355-360.

## ***Résumé***

Dans le cadre de ce travail, des catalyseurs à base de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ont été synthétisés par voie sol gel. Une série de caractérisations ont été réalisées dans le but d'étudier leurs propriétés structurales, morphologiques, optiques et photocatalytiques. Différentes modifications ont été apportées pour améliorer l'efficacité catalytique de ces catalyseurs tels que le dopage, la création d'une structure nanoporeuse et le couplage avec un autre semi-conducteur. Le dopage au Ca diminue la largeur de la bande interdite et modifie radicalement la morphologie du catalyseur. L'efficacité catalytique du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dopé est très élevée dans l'obscurité par rapport à son efficacité sous irradiation. La structure poreuse en surface de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a été créée en évaporant le PVA à 550 °C, cette morphologie améliore le taux de photodégradation de 10%. La sensibilisation des nanoparticules de NiO sur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  poreux augmente d'une manière significative sa capacité de dégradation. La cinétique d'adsorption/dégradation est décrite par le modèle d'Elovich pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}/\text{NiO}$ , et le modèle de diffusion intra-particulaire pour les autres catalyseurs. Les catalyseurs synthétisés montrent une très grande efficacité pour l'élimination des colorants sous l'irradiation de la lumière visible.

***Mots clés :*** Oxyde de fer, sol gel, oxyde de nickel, calcium, PVA.

---

## ***Abstract***

In this work,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  based catalysts were synthesized by sol gel process. A series of characterizations have been performed in order to study their structural, morphological, optical and photocatalytic properties. Different modifications were carried to improve the catalytic efficiency of these catalysts such as doping, creation of a nanoporous structure and coupling with another semiconductor. Ca doping decreases the band gap width and radically changes the catalyst morphology. The catalytic efficiency of doped  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is very high in the dark compared to its efficiency under irradiation. The porous structure of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was created by evaporating PVA at 550 °C, this morphology improves the photodegradation rate in 10%. The sensitization of NiO nanoparticles on porous  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  significantly increases its degradation capacity. The adsorption/degradation kinetics is described by Elovich model for  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PVA}/\text{NiO}$ , and intra-particle diffusion model for the other catalysts. The synthesized catalysts show very high efficiency for dye removal under visible light irradiation.

***Key words:*** Iron oxide, sol gel, nickel oxide, calcium, PVA.

## ملخص

في هذا العمل، تم تصنيع محفزات قائمة على  $Fe_2O_3$  بواسطة عملية محلول هلام. تم إجراء سلسلة من التوصيفات من أجل دراسة خصائصها الهيكلية، المورفولوجية، البصرية والتحفيزية الضوئية. تم إجراء تعديلات مختلفة لتحسين الكفاءة التحفيزية لهذه المحفزات مثل التنشيط، إنشاء بنية مسامية والاقتران بأشباه موصلات أخرى. تقلل المنشطات من عرض فجوة النطاق وتغير جذريًا مورفولوجية المحفز. الكفاءة التحفيزية  $Fe_2O_3$  المنشطة عالية جدًا في الظلام مقارنة بكفاءتها تحت الإشعاع. تم إنشاء الهيكل المسامي لسطح  $Fe_2O_3$  عن طريق تبخر PVA عند 550 درجة مئوية، هذا الشكل يحسن معدل التحلل الضوئي بنسبة 10%. إن دمج الجسيمات النانوية NiO في  $Fe_2O_3$  المسامية تزيد بشكل كبير من قدرتها على التحليل. تم وصف حركية الامتصاص / التحلل بواسطة نموذج ايلوفيش لـ  $Fe_2O_3 / PVA / NiO$ ، ونموذج الانتشار داخل الجسيمات للمحفزات الأخرى. تظهر المحفزات المنشأة كفاءة عالية جدًا في إزالة الصبغة تحت إشعاع الضوء المرئي.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد الحديد، محلول هلام، أكسيد النيكل، الكالسيوم، PVA.