

**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 de Doctorat en Science

Spécialité : **Physique des matériaux**

Par : **M^{me} LAOUICI Rima**

Sujet

**Elaboration des matériaux semi-conducteurs et étude de
leurs applications environnementales**

Soutenue publiquement en **2023**, devant le jury composé de :

M / A. BELAFRITES	Professeur, U.M.S.B.Y. JIJEL	Président
M ^{me} / S. DOUAFER	M.C.A, U.M.S.B.Y. JIJEL	Rapporteur
M ^{me} / F. ZEHANI	Professeur, U.M.S.B.Y. JIJEL	Examineur
M / A. SOUCI	Professeur, U.A.M. BEJAIA	Examineur
M ^{me} / N.OULEBSIR	M.C.A, U.A.M. BEJAIA	Examineur
M / B. KHENNAOUI	M.C.A, C.U.A.B. Mila	Examineur
M / N. BRIHI	Professeur, U.M.S.B.Y. JIJEL	Invité

Dédicace

Aux étoiles qui ont éclairé ma vie

Abir , Siradj Eddin , Ayes et Bassem

A la mémoire de ma mère

A mon père

A mon époux

A toute ma famille

Remerciements

*Mes remerciements vont premièrement à **Dieu**, le tout puissant, qui m'a donné la force, la volonté et surtout le courage pour pouvoir finir ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire **LMPEA** de la Faculté des Sciences exactes à l'Université de Jijel (M.S.B.Y). Mes plus sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à ma directrice de thèse Madame **S. DOUAFER**. Sans elle ce travail n'existerait tout simplement pas. Je tiens à lui exprimer ici toute ma gratitude pour m'avoir bien accueilli, et pour m'avoir aidée de mener avec succès ce travail de thèse. Ses compétences scientifiques, ses qualités humaines, sa disponibilité ainsi que son aide précieuse au quotidien exceptionnel. Je la remercie aussi pour l'autonomie qu'elle m'a accordée pendant mes travaux de recherche, tout en restant disponible, me permettant ainsi de réaliser ce travail dans les meilleures conditions possibles. Je la remercie tout spécialement de m'avoir encouragée.*

*Je tiens à remercier Monsieur **A. BELAFRITES.**, Professeur à l'université de **Jijel**, qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude. Qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.*

Mes remerciements s'adressent aussi à :

*Madame **F. ZEHANI**, Professeur à l'université de **Jijel**,*

*Monsieur **A. SOUICI**, Professeur à l'université de **Bejaia**,*

*Madame **N. OULEBSIR**, Maitre de conférence à l'université de **Bejaia**,*

*Monsieur **B. KHENNAOUI**, Maitre de conférence au centre universitaire de **Mila**.*

Qui ont accepté de participer au jury de cette thèse.

*Je remercie vivement Monsieur **N. BRIHI**, Professeur à l'université de **Jijel**, pour m'avoir honorée de sa présence.*

*Un merci particulier à Monsieur **H. LAHMAR**, Maitre de conférences A à l'université de **Jijel**, qui s'est toujours montré coopératif et prévenant par ses conseils et ses recommandations pour contribuer à la bonne marche de ce travail.*

Finalement, au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma gratitude aux personnes qui m'ont soutenue d'une façon ou d'une autre et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ma thèse de doctorat.

INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
CHAPITRE I : Théorie des semi-conducteurs	7
I.1 Notions de base sur les semi-conducteurs	8
I.1.1 Classification des semi-conducteurs	8
I.1.2 Niveau de Fermi	8
I.2 Propriétés structurales des semi-conducteurs	10
I.2.1 Structure cristalline	10
I.2.2 Paramètre du réseau	10
I.2.3 Semi-conducteur de type spinelle	11
a) <i>Description de la structure spinelle</i>	11
b) <i>Propriétés et applications des semi-conducteurs de type spinelle</i>	13
I.2.4 Semi-conducteur de type pérovskite	14
a) <i>Description de la structure pérovskite</i>	14
b) <i>Propriétés et applications des semi-conducteurs de type pérovskite</i>	16
I.2.5 Semi-conducteur de type delafossite	17
a) <i>Description de la structure delafossite</i>	17
b) <i>Propriétés et applications des semi-conducteurs de type delafossite</i>	19
I.3 Propriétés électriques des semi-conducteurs	19
I.3.1 Conductivité électrique	19
I.3.2 Mobilités des porteurs de charge	22
I.4 Propriétés Optiques des semi-conducteurs	22
➤ <i>Gap direct et gap indirect</i>	22
I.5 Propriétés électrochimiques et contact semi-conducteur/électrolyte	24
I.5.1 Description de l'interface de contact	24
I.5.2 Potentiel de la bande plate	26

SOMMAIRE

I.5.3 Courbes intensité-potentiel (I-V)	27
I.5.4 Jonction semi-conducteur/électrolyte sous illumination et en noir	27
<i>Références bibliographiques</i>	30
Chapitre II : Procédés d'oxydation pour l'environnement	32
II.1 Définition et classification des pollutions	32
II.2 Polluants chimiques présents dans l'eau	32
II.2.1 Colorants	33
a) <i>Classification des colorants</i>	34
b) Colorants modèles: Méthyle orange MO et Méthyle vert MG	35
❖ Méthyle orange MO	35
❖ Méthyle vert MG	35
II.2.2 Métaux lourds	36
➤ <i>Chrome Cr</i>	37
II.3 Procédés d'oxydation pour le traitement des eaux usées	38
II.4 Photocatalyse hétérogène	39
II.4.1 Principe de la photocatalyse hétérogène	39
II.4.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	42
a) <i>Concentration du catalyseur</i>	43
b) <i>Longueur d'onde (λ)</i>	43
c) <i>Concentration initiale C_0</i>	44
d) <i>Température du milieu</i>	45
e) <i>Flux lumineux</i>	46
f) <i>Oxygène dissous</i>	46
g) <i>pH de la solution</i>	47
II.4.3 Recombinaison et piégeage des charges photo-induites	47
II.4.4 Choix des semi-conducteurs pour la photocatalyse	47
II.4.5 Couplage de deux semi-conducteurs	48
II.4.6 Avantages de la photocatalyse hétérogène et ses applications	49

SOMMAIRE

II.5 Production d'hydrogène par photocatalyse	51
II.5.1 Principe de production d'hydrogène H ₂	51
II.5.2 Choix des semi-conducteurs pour la production d'hydrogène H ₂	53
<i>Références bibliographiques</i>	57
Chapitre III : Activité photocatalytique du système La₂NiO₄/SnO₂ dans la production d'hydrogène	
III.1 Intérêt et choix de matériaux	59
III.2 Protocole d'élaboration de La ₂ NiO ₄	59
III.3 Techniques de caractérisation et de mesure	61
III.3.1 Analyse thermique: <i>Analyse thermogravimétrique ATG</i>	62
III.3.2 Analyse structurale et microstructurale	63
a) <i>Etude structurale via diffraction des rayons X (DRX)</i>	63
b) <i>Etude structurale via spectroscopie infra-rouge (FTIR)</i>	64
c) <i>Détermination de la surface spécifique par la méthode BET</i>	65
d) <i>Etude morphologique via microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	67
III.3.3 <i>Etude des propriétés optiques via spectrophotométrie UV-VIS</i>	68
III.3.4 <i>Mesure de la conductivité électrique</i>	69
III.3.5 <i>Etude des propriétés électrochimiques et photo-électrochimiques</i>	71
a) <i>Préparation des pastilles et d'électrode du travail</i>	72
b) <i>Etude chrono-ampérométrique, type de semi-conducteur</i>	74
c) <i>Etude de la courbe Intensité-potential J(V): Voltampérométrie cyclique</i>	76
d) <i>Mesure de la capacitance: méthode Mott-Schottky</i>	77
e) <i>Positionnement des niveaux d'énergie de La₂NiO₄/SnO₂</i>	78

SOMMAIRE

III.4 Application environnementale : Photo-production d'hydrogène	79
<i>Références bibliographiques</i>	83
Chapitre IV : Application photocatalytique des semi-conducteurs CuCrO_2, CdFe_2O_4 et NiAl_2O_4 pour la dépollution des milieux aquatiques	85
Partie I : Etude de la dégradation de méthyle orange dans les eaux usées par la lumière solaire à l'aide de l'hétéro-système $\text{CuCrO}_2/\text{TiO}_2$	85
IV.1.1 Intérêt et choix de matériaux	85
VI.1.1.1 Polluants modèles : Méthyle orange MO et Méthyle vert MG	85
IV.1.1.2 Choix de l'hétéro-système $\text{CuCrO}_2 / \text{TiO}_2$	86
IV.1.2 Protocole d'élaboration de CuCrO_2	86
IV.1.3 Techniques de caractérisation et de mesure	88
IV.1.3.1 Analyse structurale et microstructurale	88
a) Etude structurale via diffraction des rayons X (DRX)	88
b) Etude morphologique via Microscopie électronique à Balayage (MEB)	89
IV.1.3.2 Etude des propriétés optique via spectrophotométrie UV-VIS	90
IV.1.4 Caractérisation des propriétés photo-électrochimique	91
➤ Diagramme énergétique l'hétéro-système $\text{CuCrO}_2/\text{TiO}_2$	91
IV.1.5 Application photocatalytique : Etude de la photo-dégradation sous lumière solaire	92
Partie II : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de CdFe_2O_4 : Application pour une élimination efficace du colorant de méthyle vert (MG) sous irradiation solaire	94
IV.2.1 Intérêt et choix des matériaux	94

Sommaire

IV.2.2 Protocole d'élaboration de CdFe ₂ O ₄	94
IV.2.3 Techniques de caractérisation et de mesure	96
IV.2.3.1 Analyse structurale et microstructurale	96
a) Etude structurale via diffraction des rayons X (DRX)	96
b) Etude structurale via spectroscopie infra-rouge (FTIR)	97
c) Détermination de la surface spécifique par la méthode BET	98
IV.2.3.2 Etude des propriétés optiques via spectrophotométrie UV-VIS	99
IV.2.3.3 Mesure de la conductivité électrique	100
IV.2.4. Propriétés électrochimiques et photo- électrochimiques	100
IV.2.4.1 Etude chrono-ampérométrique, type de semi-conducteur	101
IV.2.4.2 Etude de la courbe Intensité-potentiel J(V): Voltamperométrie cyclique	102
IV.2.4.3 Mesure de la capacitance: méthode Mott – Schottky	102
IV.2.4.4 Positionnement des niveaux d'énergie de CdFe ₂ O ₄ /MG	103
IV.2.5 Application photocatalytique ; dégradation de MG	105
IV.2.5.1 Influence du rapport des doses massiques sur le rendement de dégradation	107
IV.2.5.2 Influence du pH sur la dégradation de MG	108
IV.2.5.3 Photo-dégradation du Méthyle vert MG sous lumière solaire	109
IV.2.5.4 Effet de plusieurs cycles- Réutilisation du catalyseur	110
Partie III: Synthèse et caractérisation de NiAl₂O₄ par voie nitrate: application pour le traitement de pollution en milieu aqueux: réduction de chrome (VI)	111
VI.3.1 Intérêt et choix des matériaux	111
IV.3.2 Protocole d'élaboration de NiAl ₂ O ₄	111
IV.3.3 Techniques de caractérisation et de mesure	112
IV.3.3.1 Analyse structurale et microstructurale	112
a) Etude structurale via diffraction des rayons X (DRX)	112
b) Etude structurale via spectroscopie infra-rouge (FTIR)	113
IV.3.3.2 Etude des propriétés optiques via spectrophotométrie UV-VIS	114

Sommaire

IV.3.4 Application à la photo-réduction de HCrO_4^- par $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$	115
IV.3.4.1 Positionnement des niveaux d'énergie de $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$	116
IV.3.4.2 Effet du rapport massique de NiAl_2O_4 et de SnO_2 sur le rendement de la réduction du HCrO_4^-	118
IV.3.4.3 Effet du pH sur la photo-réduction Cr (VI) et sur l'hétéro-système $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$	119
IV.3.4.4 Effet du type du catalyseur	120
<i>Références bibliographiques</i>	122
CONCLUSION GENERALE	124
ANNEXE	128

Introduction générale

Les nanotechnologies sont considérées comme un ensemble de nouvelles technologies capables de concevoir, produire, caractériser et contrôler des structures, des matériaux, des dispositifs et des systèmes à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire inférieure à 100 nanomètres. Ce terme est très transversal, étant utilisé dans de nombreux domaines, tels que la chimie, la médecine, la biologie, la physique, la science des matériaux, l'environnement, l'ingénierie [1].

Les nanoparticules à base de carbone, de métal, de céramique, de polymère et d'oxyde métallique sont des classes bien connues de nanoparticules [2]. Elles sont largement étudiées car elles sont abondantes dans la nature, inoffensives pour l'environnement, peu coûteuses et, dans certains cas, chimiquement stables avec des caractéristiques électriques et optiques appropriées. De plus, ces matériaux présentent des propriétés exceptionnelles telles que la tolérance aux contraintes mécaniques, une transparence optique élevée, des mobilités de porteurs élevées, une large bande interdite, une constante diélectrique et la supraconductivité élevée [1].

Ces dernières années, les oxydes métalliques ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs applications différentes telles que les cellules photovoltaïques, les capteurs des gaz, les dispositifs photo-électroniques, biotechnologie, capteur biologique, pile à combustible, la photocatalyse, etc. La recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur dans le monde de l'industrie actuelle. Les matériaux tels que les pérovskites La_2NiO_4 [3], les spinelles NiAl_2O_4 et CdFe_2O_4 [4,5], et les delafossites [6] qui ont été utilisés avec succès pour la dégradation des colorants toxiques et les ions des métaux lourds, les revêtements optiques, présentent des avantages précieux dans le domaine de la photocatalyse et de l'environnement.

Notre environnement est confronté à de nombreux problèmes à l'échelle mondiale ; causés par le développement humain et les activités agro-industrielles. L'accumulation de CO_2 dans l'atmosphère qui produit un effet de serre par l'utilisation massive des énergies fossiles provoquant une pollution atmosphérique et ceci a un effet néfaste sur le climat et sur la biosphère. Des pollutions comme la diminution de la couverture neigeuse, la sécheresse et la désertification accrues dans certaines zones. Toutefois; les émissions des effluents telles que métaux lourds (chrome, cuivre ...), composés organiques, pesticides et colorants ; sont généralement toxiques et difficilement biodégradables [7,8].

Les effluents provoquent la pollution et la détérioration de la qualité des ressources en eau et ils sont désastreux non seulement pour la communauté humaine mais aussi pour les animaux et les plantes ainsi que pour l'écosystème, et doivent donc être traités avant d'être rejetés dans l'eau. Pour cela, le contexte énergétique actuel oblige une diversification des sources primaires d'énergie, mais aussi des moyens de la consommer. Ainsi, l'hydrogène est considéré comme un potentiel vecteur énergétique de l'avenir, qui devrait stocker l'électricité, grâce à sa conversion électrochimique dans les piles à combustible. Il dégage plus de trois fois plus de chaleur par unité de masse que le pétrole, offrant ainsi une alternative à l'épuisement des combustibles fossiles et aux émissions de gaz à effet de serre. Donc, l'hydrogène reste un combustible respectueux de l'environnement en raison de sa propreté et de sa densité énergétique élevée [9].

La source énergétique alternative ; l'hydrogène ; produit par le photoclivage de l'eau par la méthode qu'elle mérite d'être écologique : la photocatalyse hétérogène. La production d'une source énergétique à partir de sources renouvelables, soit l'eau et le soleil. D'où, la synthèse des matériaux photocatalyseurs convenable à telle application est un paramètre clé pour la structure finale de ces matériaux. Elle influe sur la taille des grains, leur distribution et leur surface spécifique, qui contrôle la photo-activité. Les efforts ont été dirigés vers la synthèse des catalyseurs avec de grandes surfaces spécifiques [10].

Dans cette optique, la méthode sol gel [7] permet d'obtenir une bonne cristallisation à basse température, induisant ainsi la formation de petites particules, où le chemin des électrons devient comparable à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. En outre, les réactions à l'état solide souffrent de la grande taille des particules et de l'inhomogénéité de leur distribution. Le traitement à haute température implique des composés à faible surface spécifique. La synthèse par la méthode de co-précipitation permet la production de poudres très pures, avec une taille de particules homogène et nanométrique et une surface spécifique importante. Cette technique attrayante est également plus rapide et beaucoup moins coûteuse en énergie que la synthèse par voie solide [11].

Ce travail de recherche a pour objectif d'élaborer des oxydes métalliques de type spinelle, pérovskite et délafossite, d'étudier les efficacités du procédé photocatalytique pour la photo-production de l'hydrogène ainsi de traiter les eaux usées contaminées par des polluants chimiques (méthyle orange MO, méthyle vert MG et le chrome VI) sous lumière visible ; par des catalyseurs synthétisés par voie humide.

Alors, ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre a été consacré à un rappel sur la théorie générale des Semi-conducteurs, en exposant les points suivants :

- Les propriétés optiques et électriques des semi-conducteurs.
- L'étude des phénomènes de contact dans les semi-conducteurs à l'interface semi-conducteur/électrolyte sous illumination et en obscurité.

Le deuxième chapitre a abordé une revue générale sur la pollution de l'environnement et les méthodes de traitement ; illustrant les points suivants :

- Vue générale sur les polluants et les colorants, leurs impact environnemental, aussi les procédés d'oxydation avancés (POA).
- Un accent particulier étant mis sur la photocatalyse hétérogène en précisant son principe, ses avantages, ses applications et les paramètres influents sur l'efficacité photocatalytique.

Le troisième chapitre est consacré à :

- L'étude de la photo-production de l'hydrogène en utilisant le photocatalyseur LaNi_2O_4 en hétérojonction avec SnO_2 sous lumière visible ; en tenant compte des conditions de synthèse, des méthodes expérimentales de préparation et de caractérisation des photocatalyseurs ainsi que l'appareillage utilisé.

Le quatrième chapitre a été divisé en trois parties :

- La première partie décrit la synthèse du délafossite CuCrO_2 en hétérojonction avec TiO_2 synthétisé par la méthode sol-gel, la caractérisation structurale, morphologique et optique ;
- La deuxième partie a montré la photo-réduction du colorant méthyle vert (MV) par la ferrite de cadmium (CdFe_2O_4) élaborée par la méthode de co-précipitation.
- La troisième partie a été consacrée à démontrer l'utilité d'Aluminates de nickel (NiAl_2O_4) synthétisée par voie nitrate dans la réduction du polluant toxique, le chrome (VI) dans un milieu aquatique.

Références bibliographiques

- [1] Nunes, D., Pimentel, A., Gonçalves, A., Pereira, S., Branquinho, R., Barquinha, P., & Martins, R. (2019). *Semiconductor Science and Technology*, 34(4), 043001.
- [2] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931.
- [3] Boumaza, S., Brahim, R., Boudjellal, L., Belhadi, A., & Trari, M. (2020). *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(2), 329-337.
- [4] Akika, F. Z., Benamira, M., Lahmar, H., Tibera, A., Chabi, R., Avramova, I., & Trari, M.. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2018) 364, 542-550.
- [5] Fang, M. M., Shao, J. X., Huang, X. G., Wang, J. Y., & Chen, W. (2020) *Journal of Materials Science & Technology*, 56, 133-142.
- [6] Zhao, R. D., Zhang, Y. M., Liu, Q. L., & Zhao, Z. Y. (2020). *Inorganic Chemistry*, 59(22), 16679-16689.
- [7] Douafer, S., Lahmar, H., Benamira, M., Rekhila, G., & Trari, M. (2018). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 118, 62-67.
- [8] Akika, F. Z., Benamira, M., Lahmar, H., Tibera, A., Chabi, R., Avramova, I., ... & Trari, M. (2018). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 364, 542-550.
- [9] Yang, Y., Kang, L., & Li, H. (2019). *Ceramics International*, 45(6), 8017-8022.
- [10] Rekhila, G., Gabes, Y., Bessekhoad, Y., & Trari, M. (2018). *Solar Energy*, 166, 220-225.
- [11] Dabagh, S., Chaudhary, K., Haider, Z., & Ali, J. (2018). *Results in physics*, 8, 93-98.

Chapitre I

Théorie des semi-conducteurs

I.1 Notions de base sur les semi-conducteurs

Le comportement des électrons dans un solide est décrit par le modèle de bandes d'énergie qui explique les niveaux d'énergie discrets occupés par les électrons. Dans le cas d'un atome isolé, ces niveaux d'énergies sont bien définis et quantifiés, cependant dans le cristal constitué de plusieurs atomes qui interagissent entre eux en formant à cause du recouvrement des orbitales hybrides, plusieurs positions permises (bande de valence ou bande de conduction) ou interdites (bande interdite ou *gap*). Le *gap* correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [1].

A 0K, si le *gap* est très important, (~ 6 eV), les électrons ne pourront pas passer à la bande de conduction (haute énergie), cette dernière restera vide et par conséquent pas de conduction électrique, et c'est le comportement d'un isolant. Par contre, dans le cas où il y a un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction, qui favorise le passage des électrons vers la bande de conduction, qui sera partiellement peuplée, donc améliore la conduction et c'est le comportement d'un conducteur. Or, les semi-conducteurs ont des bandes de conduction vides et un *gap* moins important que celui des isolants (moins de 3 eV), et peut devenir un conducteur par une excitation adéquate [2].

La structure de bandes selon le type de matériau est représentée dans la figure suivante:

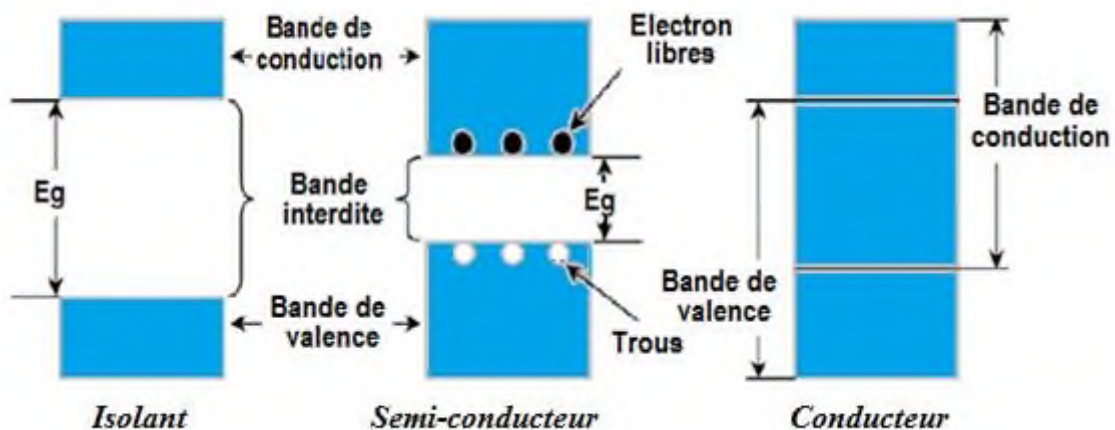


Figure I.1: Diagrammes de bandes d'énergie d'un isolant, un semi-conducteur et un conducteur.

Le modèle de bande permet de comprendre les différences qui existent entre les conductivités électriques des isolants, des conducteurs et des semi-conducteurs. À 0K les semi-conducteurs se comportent comme un isolant, lorsque la température augmente, il se comporte peu à peu comme un conducteur, leurs conductivité $10^{-6} \text{ S/m} < \sigma < 10^5 \text{ S/m}$. Ils ont une résistivité de 10^{-3} à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ [3]. Le matériau semi-conducteur possède une BV totalement pleine, une BC totalement vide et une bande interdite inférieure à celle des isolants. Ces derniers ont une résistivité de 10^{14} à $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ et celle des métaux est de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [4].

I.1.1 Classification des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs peuvent être classés en semi-conducteurs extrinsèques et semi-conducteurs intrinsèques. Ces derniers peuvent également être désignés comme des éléments purs ou non dopés (comme Si, Ge), tandis que les semi-conducteurs extrinsèques sont dopés avec d'autres matériaux, autrement appelés impuretés, et ils peuvent être de type N ou de type P. Les semi-conducteurs intrinsèques ont un taux d'impuretés très faible (moins de 1 atome d'impureté pour 10^{13} atomes de l'élément semi-conducteur). Ils se comportent comme des isolants à très basse température, la conductivité des semi-conducteurs intrinsèques augmente avec la température [5]. Notons qu'un semi-conducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque, ces semi-conducteurs ne conduisent pas ou très peu le courant sauf s'ils sont portés à haute température.

La densité d'état électronique varie en fonction de l'énergie E . La fraction de ces états d'énergie occupés est déterminée par la fonction de Fermi-Dirac $f(E)$,

I.1.2 Niveau de Fermi

Les électrons de la bande de valence peuvent passer à la bande de conduction sous l'effet de la température, laissant des trous dans la bande de valence. La répartition de ces électrons en fonction de la température est décrite par le niveau de Fermi. Celui-ci ; désigne le potentiel chimique des électrons qui suivent la statistique de *Fermi-Dirac* d'occupation des états d'énergie [6].

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} \quad (\text{I.1})$$

E_F est l'énergie de Fermi ;

Où : E est l'énergie d'un niveau donné (J) ;

K est la constante de Boltzmann ($1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) et T est la température absolue (K);

Le niveau de Fermi (E_F) par définition correspond à une probabilité d'occupation égale à 1/2 quelle que soit la température T.

La figure I.2 présente l'évolution de la probabilité $F_n(E)$ en fonction de $(E-E_F)$ et de la température.

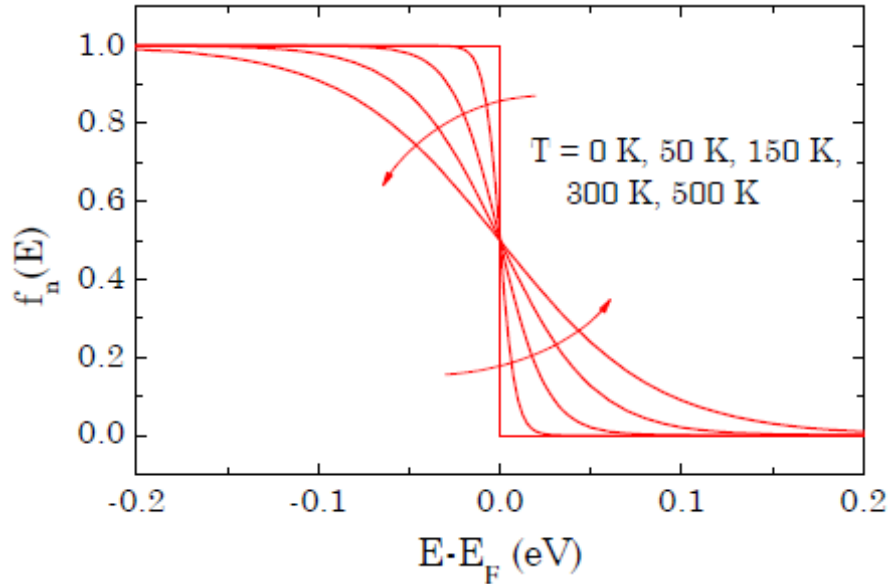


Figure I.2: Evolution de la probabilité $F_n(E)$ en fonction de $(E-E_F)$ et de la température.

La fonction $F_n(E)$ montre la probabilité d'occupation (à l'équilibre) d'un niveau énergétique (E) par un électron ; elle est donnée par la relation suivante [6] :

$$F_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} \quad (\text{I.2})$$

La figure (I.3) donne l'évolution de $F_n(E)$ en fonction de la différence $(E - E_F)$ à différentes températures ; sa valeur varie plus ou moins rapidement de 1 à 0 en passant toujours par le point 0,5 pour $E - E_F = 0$.

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

$$F_p(E) = 1 - F_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{kT}\right)} \quad (\text{I.3})$$

Pour une différence $(E - E_F)$ supérieure à quelques $K_B T$, le terme en exponentiel est fortement supérieur à 1 et l'équation (I.3) se simplifie:

$$F_n(E) \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{KT}\right)} = \exp\left(-\frac{E-E_F}{KT}\right) \quad (\text{I.4})$$

$$F_p(E) \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{E_F-E}{KT}\right)} = \exp\left(-\frac{E_F-E}{KT}\right) \quad (\text{I.5})$$

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

$$E_i = \frac{(E_c + E_v)}{2} \quad (\text{I.6})$$

La densité d'électrons n [cm^{-3}] dans la bande de conduction et la densité de trous p dans la bande de valence sont données en fonction de N_c et N_v . N_c et N_v sont les densités d'états équivalents dans les bandes de conduction et de valence, elles sont données par [3].

$$n = N_c e^{\frac{-(E_c - E_F)}{KT}} \quad \text{avec} \quad N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_c K T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{I.7})$$

$$p = N_v e^{\frac{(E_v - E_F)}{KT}} \quad \text{avec} \quad N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_v K T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{I.8})$$

I.2 Propriétés structurales des semi-conducteurs

Les propriétés structurales sont très utiles dans l'étude des différentes propriétés physiques (acoustiques, électroniques, optiques...etc) des matériaux à l'échelle microscopique. Elles sont donc liées à la géométrie particulière qui représente l'arrangement des atomes au sein du matériau ; c'est le réseau cristallin [2].

I.2.1 Structure cristalline

L'état cristallin se distingue des autres états solides par un arrangement des atomes bien défini, déduit de la répétition périodique d'atomes ou de groupement d'atomes (de même nature ou de nature différente) appelé, motif du cristal ou maille, suivant les trois directions de l'espace, ainsi ; permettant la génération de la structure cristalline par translation. Ce qui résulte un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces coulombiennes [2,7]. On distingue essentiellement quatre familles de solides cristallisés : (cristaux ioniques, cristaux covalents, métaux et cristaux moléculaires).

I.2.2 Paramètre du réseau

Dans l'étude des structures cristallines des propriétés des matériaux et la détermination de la structure cristalline, le paramètre de réseau montre un rôle crucial, en permettant de décrire la maille d'un cristal.

La maille d'un cristal est définie par trois paramètres a , b , c et par trois angles α , β , γ qu'ils font entre eux, comme c'est présenté sur la figure I.3.

Suivant les valeurs relatives de ces six grandeurs on définit les différentes structures cristallines [7]. Néanmoins ces paramètres peuvent varier en fonction de la température et de la pression.

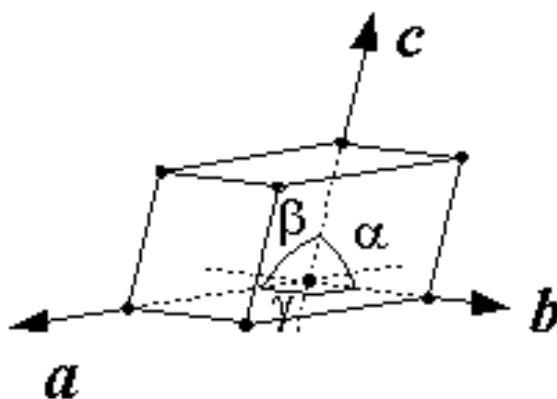


Figure I.3: Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel.

I.2.3 Semi-conducteur de type spinelle

a) Description de la structure spinelle

Les spinelles sont une classe d'oxyde métallique mixte de composition chimique AB_2O_4 , où A désigne un cation divalent et B un cation trivalent. Bragg (1915) et Nishikawa ont pu le déterminer pour la première fois en (1915). Le nom du spinelle dérive du latin Spina, « épine », en allusion à ses cristaux pointus à arêtes très nettes. Dans la structure spinelle, Les ions d'oxygènes O^{2-} étant beaucoup plus gros que les ions métalliques, qui forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), dans lequel les ions métalliques occupent les interstices octaédriques et tétraédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la lettre A, et les sites octaédriques par la lettre B. La structure cubique du spinelle appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (n° 277 dans les tables internationales) décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [8]. La plus petite maille cubique comporte 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Les cations occupent 8 sites A et 16 sites B.

La maille élémentaire spinelle ainsi que les sites tétraédrique et octaédrique sont illustrées sur la figure I.4.

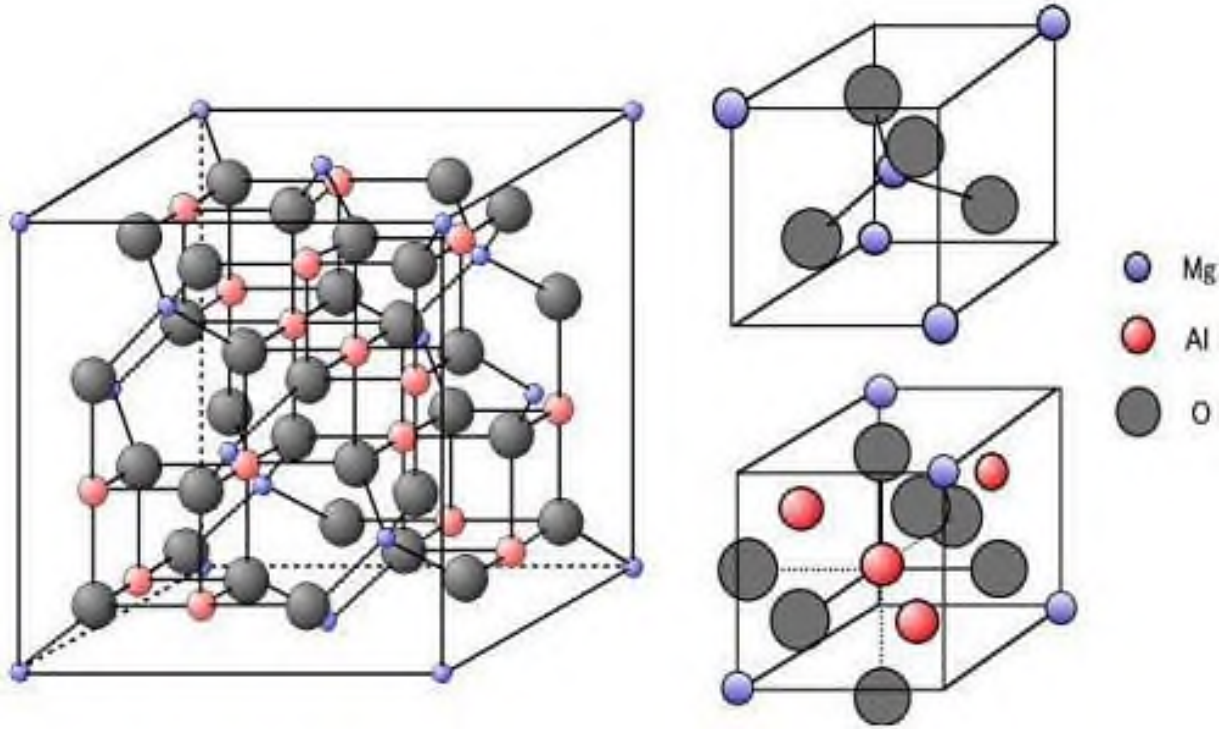


Figure I.4: Maille élémentaire du réseau spinelle et sites interstitiels tétraédrique et octaédrique.

Les ions d'oxygène construisent une structure CFC, les ions métalliques conduisent à une déformation induisant un léger écart. En outre, ces ions métalliques ne peuvent pas prendre des sites tétraédriques car ils sont plus petits que les sites octaédriques. Si une dilation se produit à tous ces sites, les sites octaédriques seront réduits de la même valeur que les premières expansions. Un paramètre u indique une mesure quantitative liée aux ions d'oxygène déplacés d'une distance donnée à la face du cube qui a la valeur ua (figure I.5). Le paramètre u est égal à 0.375 si les ions d'oxygènes possèdent un arrangement idéal cubique compact. Selon la nature des cations A et B, un écart de la position idéale aura lieu, et le paramètre u sera plus grand. Les paramètres de position r_A et r_B sont donnés par les relations suivantes [9] :

$$r_A = \left(u - \frac{1}{4}\right)a\sqrt{3} - R_0 \quad (\text{I.9})$$

$$r_B = \left(\frac{5}{8} - u\right)a - R_0 \quad (\text{I.10})$$

r_A , r_B et R_0 sont les rayons de la sphère (rayon ionique) dans les sites A et B et de l'oxygène respectivement. a est le paramètre cristallin.

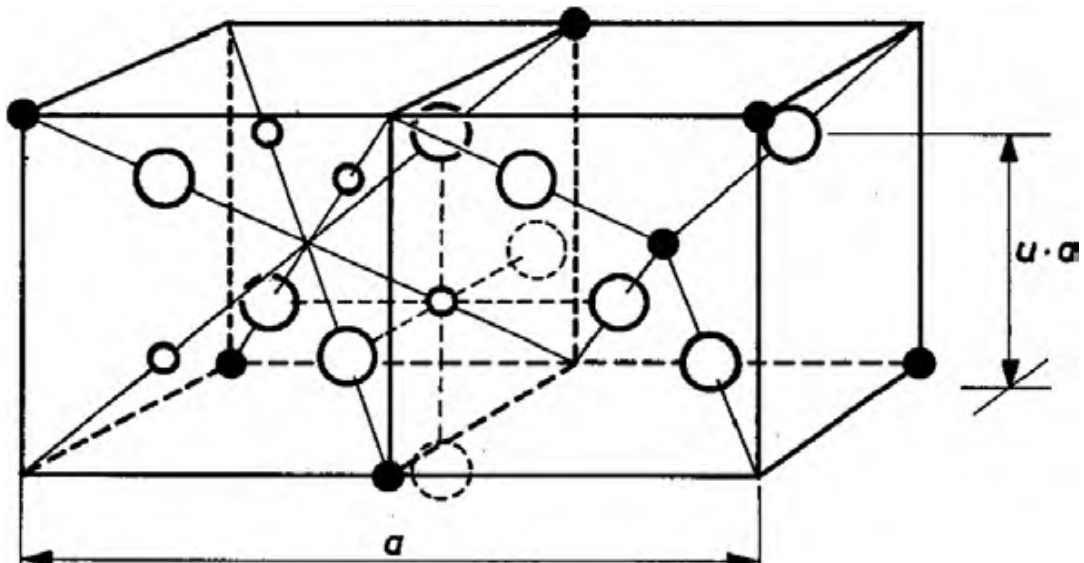


Figure I.5: Paramètre u de déplacement des ions oxygène.

b) Propriétés et applications des semi-conducteurs de type spinelle

De nombreuses méthodes de synthèse à basse température ont été mises au point pour préparer des spinelles avec des propriétés de résistance à la corrosion et de tailles et morphologies différentes [10]. Les méthodes en phase de solution comprennent les méthodes sol-gel, hydrothermales/solvothermiques, la précipitation, la microémulsion, les micro-ondes et l'électrochimie. La méthode Sol-gel est une méthode douce et elle est largement appliquée dans la préparation de spinelles avec des nanoparticules sont les plus courantes.

Les spinelles AB_2O_4 possèdent des propriétés physiques diverses: magnétisme, optique, semi-conductivité, ferroélectricité, supraconductivité. En outre la grande transmittance des spinelles dans le spectre visible et par leurs excellentes propriétés électriques, Ils pouvant être appliqués comme matériaux magnétiques, catalyseurs. Comme ils peuvent être utilisés comme support pour les catalyseurs en raison de leur résistance aux températures élevées, de leur faible acidité de surface et de leur forte interaction avec les métaux nobles, qui leur confèrent une stabilité chimique et physique [11].

De vastes applications, dans divers domaines pour les spinelles ferrites, qui vont du biomédical à l'industriel. Dans le premier cas, leurs principales applications concernent le diagnostic du cancer, la thérapie génique du cancer et l'administration de médicaments.

Tandis que dans le second cas, les spinelles ferrites peuvent être utilisés comme catalyseur et pour l'élimination des polluants par adsorption ou photo-dégradation, comme capteur de gaz, dans un dispositif à haute fréquence et pour la modification des membranes [12].

Lorsque les spinelles ferrites sont utilisés comme catalyseurs, ils facilitent la vitesse des réactions chimiques dans un certain nombre de synthèses organiques et inorganiques, et la photo-dégradation des déchets organiques polluants. Parmi les spinelles ferrites, le CdFe_2O_4 qui est considéré comme nouveau matériau qui conserve son efficacité sous irradiation visible comme catalyseurs hétérogènes [13].

L'intérêt pour la synthèse de nanoparticules d'aluminates de nickel (NiAl_2O_4) s'est accru en raison de leurs propriétés différentes, telles qu'une excellente résistance, une stabilité thermique élevée, une inertie chimique et une bonne mouillabilité avec les métaux à haute température. L'application industrielle de ce matériau est principalement basée sur sa structure stable à haute température et ses caractéristiques catalytiques. L'intérêt primordial d'aluminate de nickel pour les applications catalytiques est dû à leur surface spécifique élevée résultant de la petite taille des particules. Il a montré son efficacité importante dans la dégradation du colorant organique méthyle bleu [11].

I.2.4 Semi-conducteur de type pérovskite

a) Description de la structure pérovskite

La pérovskite est devenu le nom générique des cristaux ABX_3 possédant la même structure mère que CaTiO_3 . Ce minéral fut découvert en 1839 par Gustav Rose dans l'Oural, et nommé pérovskite d'après le minéralogiste russe Lev Alekseïevitch Perovski. L'anion, est souvent de l'oxygène, mais il y a les pérovskites avec d'autres anions comme F^- (CsPbF_3), Br^- (CsCdBr_3), etc, qui sont également connu. La pérovskite idéale ABO_3 est une structure tridimensionnelle dans laquelle le plus petit cation, B , (di ou trivalent) se trouve dans un site octaédrique. Les octaèdres étant reliés entre eux par les sommets, le cation A (mono ou divalent), se trouvant au centre de polyèdres de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées. La figure I.6 donne une représentation de la structure pérovskite idéale. C'est une structure cubique de groupe d'espace $\bar{3}m$, possédant une formule chimique par maille élémentaire.

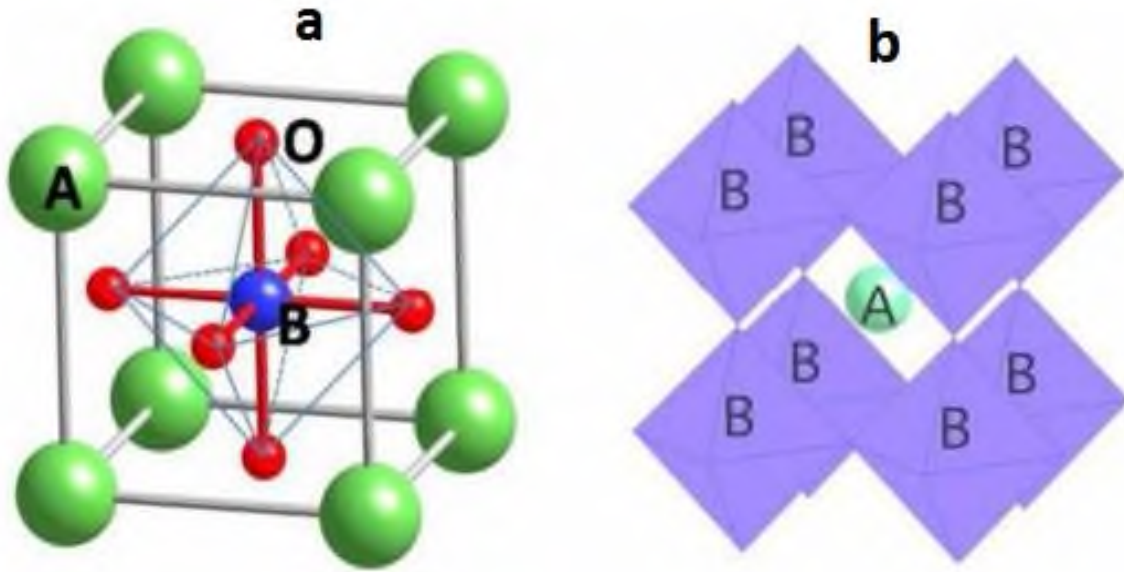


Figure I.6: (à gauche) a : maille pérovskite cubique ABO_3 avec l'origine sur l'atome A.
(à droite) b: représentation d'un octaèdre BO_6 et d'un cubo-octaèdre.

La stabilité de cette structure idéale dépend de deux facteurs :

- *L'ionicité des liaisons anions-cations* : la structure pérovskite est d'autant plus stable que si les liaisons présentes montrent un fort caractère ionique. Les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que les pérovskites plus ioniques.
- *Le facteur de tolérance t* : qui mesure la déviation par rapport à la situation idéale d'empilement compact des atomes et permet d'avoir une idée de la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons des ions A, B et O. Il est égal à 1 et tout écart à cette égalité implique une déformation de la structure où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques respectifs des cations A, B et de l'anion O. Goldschmidt a introduit un facteur de tolérance (t) défini par l'équation suivante [14]:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{I.11})$$

Où r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques respectifs des ions A, B et oxygène. La structure pérovskite peut ainsi être obtenue pour des valeurs de t comprises entre 0.75 et 1.06.

$0.75 < t < 0.96$: Distorsion orthorhombique.

$0.96 < t < 0.99$: Distorsion rhomboédrique.

$0.99 < t < 1.06$: Distorsion cubique.

La structure pérovskite ABO_3 supportée par des oxydes, grâce à la facilité de changement de la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau, laissant ainsi la voie à toutes sortes de propriétés physiques (isolants, semi-conducteurs, conducteurs ioniques, métaux et supraconducteurs) en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B.

En utilisant la pérovskite comme « blocs de construction atomique » ; on obtient des structure en couches qui se forment, en raison de sa flexibilité en terme de composition cationique. Une des structures dérivantes de la pérovskite étudiée dans cette thèse est la structure de type $K_2NiF_4 : A_2BO_4$ (illustré sur la figure I.7), Comme il y a la structure de type pérovskite double : $AA'B_2O_{6-\delta}$ et la brownmillérite : $ABO_{2,5}$.

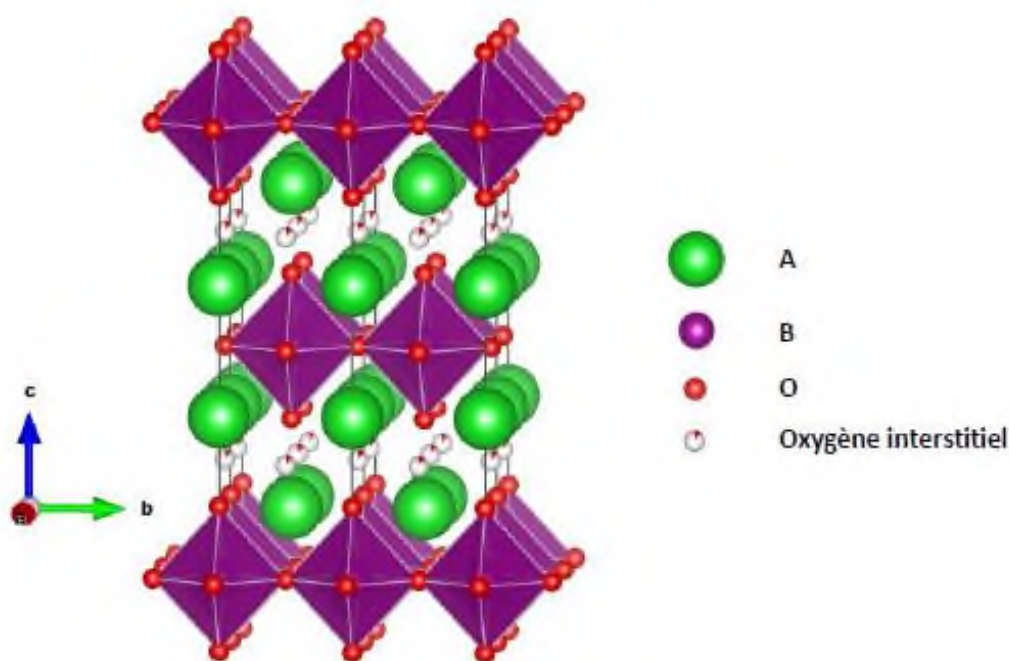


Figure I.7: Structure de type K_2NiF_4 dans sa structure idéale quadratique.

b) Propriétés et applications des semi-conducteurs de type pérovskite

De nombreuses voies peuvent être utilisées pour synthétiser des matériaux pérovskites, notamment la réaction à l'état solide, la co-précipitation, l'hydrothermie, le séchage par atomisation et par congélation, et le procédé sol-gel. La sélection de la méthode de synthèse est extrêmement importante pour les performances de la membrane. De toute évidence, la microstructure unique obtenue par chaque méthode a un impact important sur la conduction ionique et électronique du matériau [15]. Le choix d'une méthode de préparation des oxydes pérovskites dépend de l'application prévue de ces oxydes.

Cependant, les procédés Sol-gel, offre la possibilité de synthétiser des nano-composites homogènes de haute pureté avec des surfaces spécifiques relativement grandes à des températures de traitement raisonnablement basses.

Les oxydes pérovskites (ABO_3) ont des propriétés physiques, chimiques et électroniques polyvalentes, qui sont également des électro-catalyseurs alternatifs. Ils ont été utilisés pour leurs propriétés diélectriques, tandis que d'autres présentent une conductivité métallique, bien que la plupart sont des semi-conducteurs. Le comportement électrique dans les pérovskites dépend des électrons les plus externes, qui peuvent être localisés sur des sites atomiques spécifiques ou peuvent être collectifs [16].

En raison de leur structure unique et leur grande stabilité, Les pérovskites ont été largement utilisées dans l'électrocatalyse avec les deux avantages suivants : le premier est le faible coût et la facilité du processus, qui permet un contrôle stœchiométrique, une reproductibilité et une homogénéité élevée; le second est la capacité extraordinaire à s'adapter à une large gamme d'éléments de substitution et propriétés de dopage.

En outre, les pérovskites jouent un rôle primordial dans la technologie de l'industrie des mémoires, des condensateurs, l'électronique ultrarapide et les appareils à micro-ondes. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, et transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité). Dans la photocatalyse ; les pérovskites sont des catalyseurs actifs dans les batteries à cathode à air. Les composés dérivés des pérovskites restent privilégiés comme catalyseurs, électro-catalyseurs et photocatalyseurs comme les matériaux de type K_2NiF_4 , qui ont aussi, suscité un intérêt considérable comme matériaux pour oxydation des hydrocarbures, membranes céramiques et cathodes de pile à combustible à oxyde solide. La pérovskite La_2MO_4 ($M = Cu$ et Ni) dont les couches MO_3 sont séparées par des couches de LaO a une perméabilité élevée à l'oxygène et une excellente activité électro-catalytique. La_2NiO_4 qui présente un isotope de La_2CuO_4 , montre une bonne stabilité chimique et une supraconductivité à température relativement élevée [17].

I.2.5 Semi-conducteur de type delafossite

a) Description de la structure delafossite

En 1873, Friedel a noté pour la première fois l'existence du composé $CuFeO_2$ lors de l'analyse d'un échantillon minéral provenant de Sibérie. Le minéral a été nommé delafossite en l'honneur du minéralogiste et cristallographe français Gabriel Delafosse.

Les travaux de ce dernier, ont permis d'élucider les relations entre la symétrie des cristaux et les propriétés physiques. La delafossite est un minéral secondaire que l'on trouve communément près de la base de la zone oxydée des gisements de cuivre. La structure cristallographique de la delafossite est de type AMO_2 , le cation A est un métal noble monovalent et le cation M est un métal trivalent. Une alternance de couches de cations A^+ et de couches d'octaèdres MO_6 reliés entre eux par les arêtes. Chaque cation A^+ est linéairement coordonné à deux oxygènes appartenant aux couches MO_6 supérieure et inférieure d'octaèdres. Deux polytypes peuvent être distingués selon l'empilement des plans d'oxygènes.

- Le polytype rhomboédrique **3R** : $O1A01-M-2A02-M-O3A03-M-O1A01\dots$ est le plus courant.
- Polytype hexagonal **2H** : $O1A01-M-2A02-M-O1A01\dots$ seulement quelques delafossite le présentent comme: $CuAlO_2$, $CuScO_2$ ou encore $CuYO$.

Ce type de structure maintient les valences attendues pour les cations monovalents du site A (Ag^+ , Cu^+ , Pd^+ et Pt^+) et les cations trivalents du site B ($0,53 < r(B_3^+) < 1,03 \text{ \AA}$) trivalents du site B ($0,53 < r(B_3^+) < 1,03 \text{ \AA}$).^{6,7}

La figure I.8 est une représentation de deux polytypes de la structure delafossite [18].

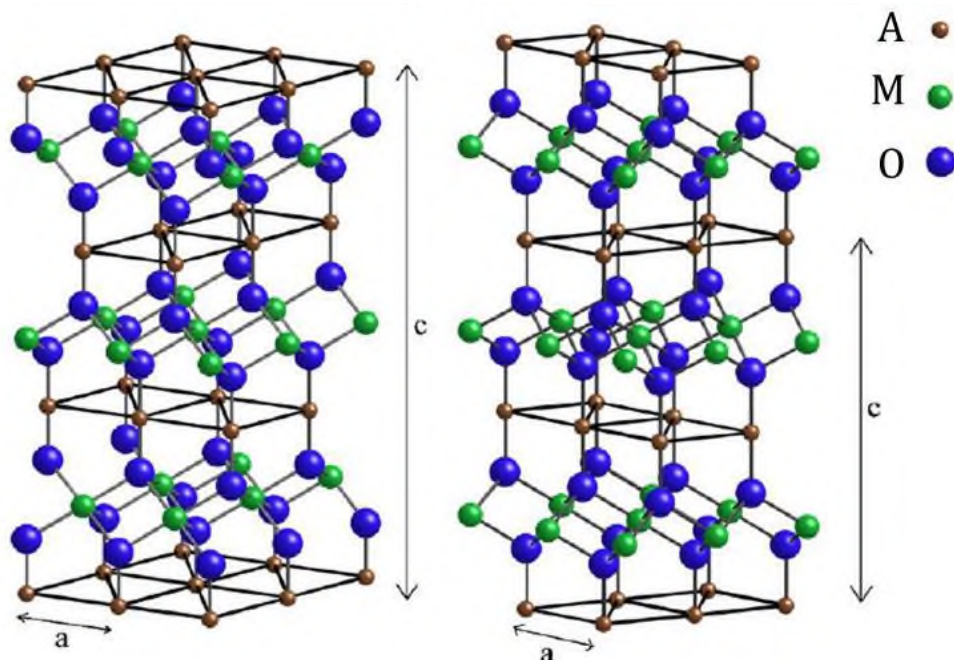


Figure I.8: Représentation de la structure delafossite

a) 3R, groupe d'espace $R\bar{3}m$ et b) 2H, groupe d'espace $P6_3/mmc$.

b) Propriétés et applications des semi-conducteurs de type delafossite

Les propriétés optiques des composés delafossites à base de Cu ont été explorées par Kawagoe et al [19], l'intérêt pour cette structure a augmenté avec la démonstration de la conductivité et de la transparence dans des films minces de CuAlO_2 . Des conductivités qui dépassent 10 S/cm, ainsi qu'une bonne transparence dans le spectre visible ($E_g = 3.5 \text{ eV}$). Grâce à ce développement, des jonctions pn transparentes ont pu être fabriquées, et une large gamme de dispositifs optoélectroniques transparents ont été développés.

Le principal facteur qui influe sur la transparence optique des delafossites est la largeur du gap qui est formé par le cation A qui est lié également au rayon de B ; donc il est attendu que la croissance de la taille de B induit la décroissance du gap. Car si cette valeur est supérieur ou égale à l'énergie maximale d'un photon dans le visible (3,1 eV) ; proche du domaine ultra-violet ; donc l'électron de la bande de valence n'arrive pas à absorber un photon visible ; et le matériau est transparent. De plus, selon le niveau du donneur ou de l'accepteur dans l'écart de bande, ils indiquent une conductivité de type p ou n . La conductivité de type p a comme origine dans les delafossites non dopés est due soit à un excès d'oxygène dans les interstitiels, soit à des fuites de cuivre [20].

Les delafossites ont de larges bandes interdites. Les composés delafossites CuMO_2 , ont des applications potentielles en tant qu'électrodes pour la production d'hydrogène par fractionnement de l'eau par voie photo-électrochimique (PEC) ou en tant qu'oxydes conducteurs transparents dans des dispositifs optoélectroniques, ainsi que leur utilisation possible dans des dispositifs spintroniques /ferroélectriques [21].

I.3 Propriétés électriques des semi-conducteurs

I.3.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique dans les semi-conducteurs est influencée par divers facteurs comme : la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau). Ceci fait des semi-conducteurs les matériaux de choix pour l'électronique et ses applications. Elle est assurée par deux types de porteurs : électrons et les trous. La conductivité électrique σ des semi-conducteurs croît rapidement avec la température selon l'expression suivante [2]:

La conductivité électrique σ des semi-conducteurs croît rapidement avec la température selon l'expression suivante [2]:

$$\sigma(T) = q \left(n\mu_n(T) + p\mu_p(T) \right) \quad (\text{I.12})$$

Avec :

n et p : Concentration en électrons et en trous, en cm^{-3} , qui se déduit de la densité d'états et de la probabilité d'occupation ;

q : Charge électrique ;

μ_n et μ_p : Mobilité des électrons (n) et des trous (p), en $\text{cm}^2/\text{V.s}$.

La conductivité d'un semi-conducteur en fonction de la température et la concentration des impuretés est illustrée sur la figure I.9 dont la courbe *a* correspond à un semi-conducteur très pur, appelé intrinsèque qui reste isolant jusqu'à des températures relativement élevées. Tandis que la courbe *c* correspond à un semi-conducteur contenant beaucoup d'impuretés ou de défauts, la conduction intrinsèque prédomine. Aux températures élevées, la conduction intrinsèque prédomine.

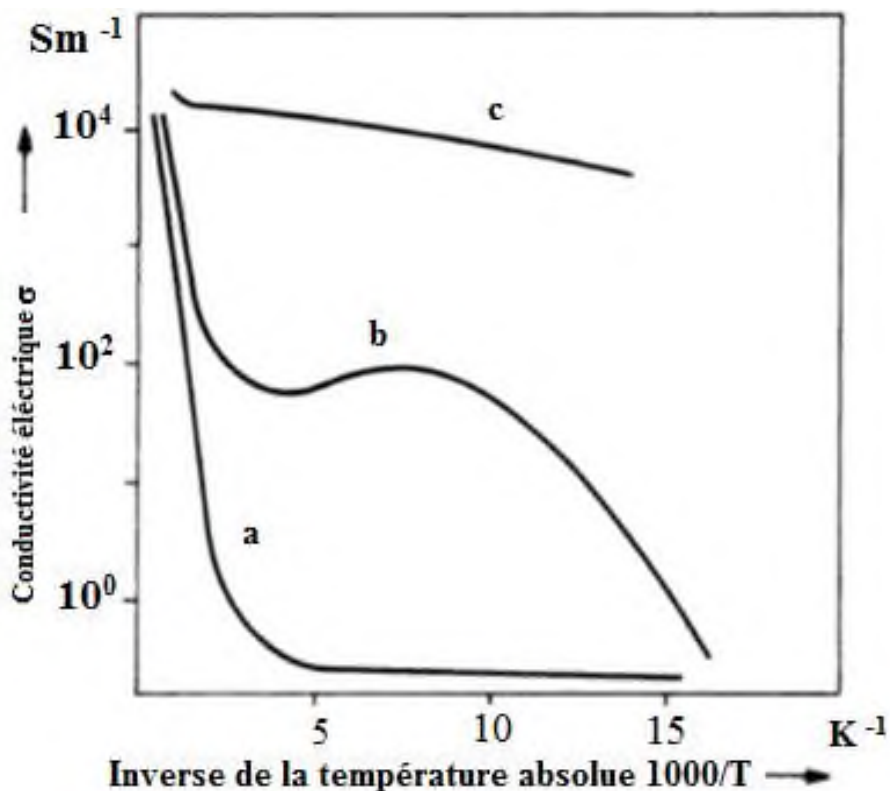


Figure I.9: Conductivité d'un semi-conducteur en fonction de la température et la concentration des impuretés (défauts) : a) peu d'impuretés, b) cas normale, c) beaucoup d'impuretés.

Selon le domaine de température considéré et selon l'état de la pureté du matériau, la conductivité électrique augmente en suivant une loi exponentielle qui fait apparaître une énergie d'activation pouvant atteindre l'électronvolt (eV). Elle est proportionnelle au nombre d'électrons pour une bande d'énergie presque vide et elle est proportionnelle au nombre de trous pour une bande presque pleine. A basse température, elle est donnée par la relation suivante [2] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I.13})$$

Fait intervenir une énergie d'activation E_a de l'ordre de quelques dixièmes d'électronvolts.

Dans la précédente expression, T est la température absolue en Kelvin et R est la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Expérimentalement à haute température, σ suit une loi analogue avec une énergie d'activation plus élevée.

La conductivité électrique à température ambiante de quelques corps solide est montrée sur la figure I.10.

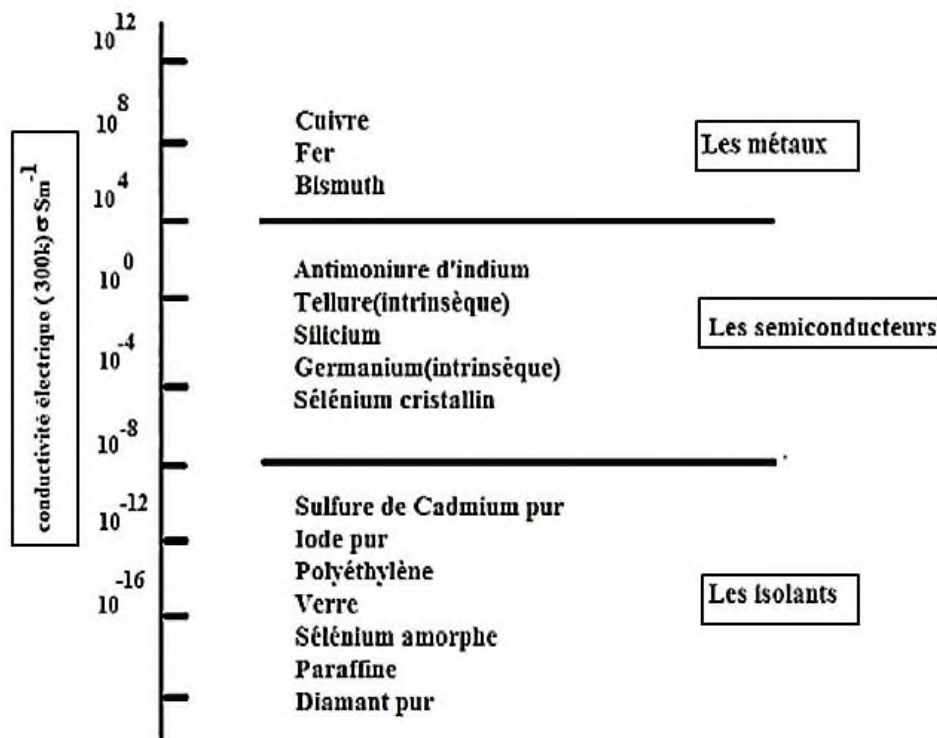


Figure I.10: Conductivité électrique à température ambiante de quelques corps solide.

Les porteurs de charge sont transférés par excitation thermique de la bande de valence vers la bande de conduction. La pente de la variation linéaire de $\ln\sigma$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a [6] : $\Delta \ln\sigma \sim -E_a/RT$.

I.3.2 Mobilités des porteurs de charge

La mobilité est liée à la masse effective par la relation [3] :

$$\mu = \frac{q \times \tau}{m^*} \quad (\text{I.14})$$

Avec τ le temps de relaxation (ou durée moyenne de parcours). m^* est la masse effective

Pour les semi-conducteurs, dont la conductivité croit en augmentant la température, or une diminution de la mobilité suivant à un nombre de collisions plus important, la baisse de la mobilité est compensée par l'augmentation de la densité de porteur. Donc, il y aura l'effet inverse si les densités de porteurs n'augmentent pas avec la température, et si les interactions les défauts du réseau augmentent. En outre la mobilité des électrons est supérieure à la mobilité des trous ; elle s'exprime le plus souvent en $cm^2 / (V.s)$; elle varie fortement avec les impuretés (variation des collisions) et avec la température. Quand un porteur est dominant la conductivité électrique est proportionnelle à sa mobilité [2].

I.4 Propriétés Optiques des semi-conducteurs

➤ Gap direct et gap indirect

L'interaction (électron / photon) se produit en conservant l'énergie et le vecteur d'onde du photon, celui-ci, étant très inférieur à celui des électrons, donc les transitions optiques verticales sont directes entre la bande de conduction et la bande de valence dans le diagramme de bande des électrons. Grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent pas avoir lieu, le semi-conducteur aura alors une bande interdite indirecte [6].

La bande interdite (ou gap) est l'écart énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence. C'est un paramètre fondamental à déterminer dans les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs ; pour ceux-ci, cette bande est suffisamment petite et inférieur à 2 eV pour une excitation adéquate, permettant aux électrons de la bande de valence d'arriver à rejoindre la bande de conduction. Les transitions à travers la bande interdite et notamment les recombinaisons électron-trou ; sont des transitions régies en mécanique quantique, par certaines règles de sélections (conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement) [2].

On appelle semi-conducteurs à *gap indirect* le cas où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence, sont situés en des points différents de l'espace des k , de faible probabilité, vue qu'elle nécessite l'intervention simultanée de deux quanta. Si ces extremas sont situés au même point de l'espace des k (au centre de la zone de Brillouin, en $k = 0$),

le semi-conducteur est à *gap direct*. La recombinaison ne fait intervenir qu'un seul photon et la transition est dite directe, elle est par contre très probable.

La largeur de la bande interdite décroît avec la température et ses variations peuvent être décrites par la fonction suivante [5] :

$$E_g = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (\text{I.15})$$

Où :

$E_g(0)$ est le gap de la bande d'énergie à 0 K ; α : est en électronvolts par degré Kelvin ;

β est proportionnel à la température de Debye (en kelvins).

La figure (I.11) représente les semiconducteurs à gap direct et à gap indirect.

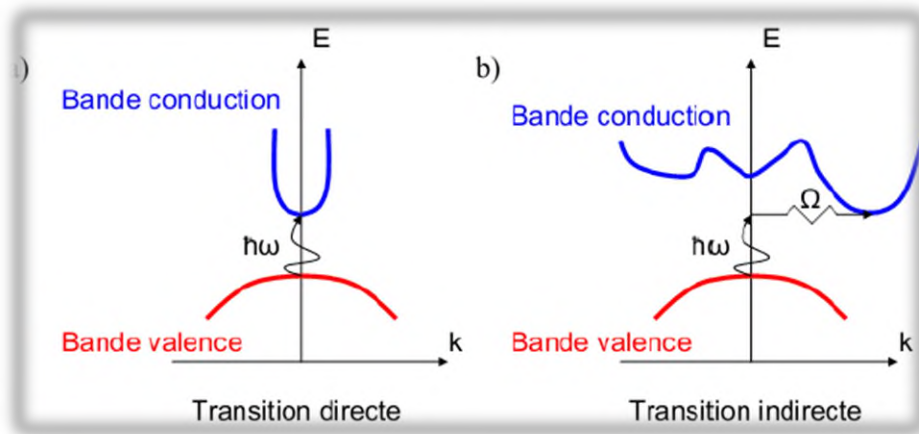


Figure I.11: a) processus direct sans changement de vecteur d'onde, b) processus indirect, avec intervention d'un photon et d'un phonon.

Sous l'effet d'un faisceau lumineux de photon d'énergie $h\nu > E_g$, il y aura une excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction en générant une paire (e^-/p^+) dans la zone où se produit l'absorption de rayonnement, la longueur d'onde λ de la lumière excitatrice doit être inférieure à la longueur d'onde seuil λ_s :

$$\lambda_s(\mu\text{m}) = \frac{1,240}{E_g(\text{eV})} \quad (\text{I.16})$$

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

Si la valeur : $\frac{1.24}{\lambda(\mu\text{m})} < E_g(\text{eV})$; le cristal semi-conducteur sera transparent. Il devient opaque lorsque $\frac{1.24}{\lambda(\mu\text{m})} > E_g(\text{eV})$; le photon a alors une énergie suffisante pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

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

$$I(x) = I_0 \exp\{-\alpha x\} \quad (\text{I.17})$$

I_0 est l'intensité lumineuse incidente à la surface du semi-conducteur, $I(x)$ sa valeur à la profondeur (x) de la surface et α le coefficient d'absorption optique en fonction de λ . Le coefficient α suit une variation en fonction de l'énergie ($h\nu$) selon la relation de Pankov [22] :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{I.18})$$

Avec : A est une constante et n caractérise la nature de l'absorption optique,

$n = 1/2$: Pour une transition directe ;

$n = 2$: Pour la transition indirecte, qui sont possibles uniquement en changeant de vecteur d'onde, ce qui requiert des interactions avec les phonons (vibrations du réseau d'énergie très faible par rapport aux photons).

I.5 Propriétés électrochimiques et contact semi-conducteur/électrolyte

I.5.1 Description de l'interface de contact

Quand un semi-conducteur est mis en contact avec un électrolyte, un équilibre thermodynamique s'établit, ce qui modifie des densités de charges libres de part et d'autre de l'interface. Une égalisation des potentiels électrochimiques se résulte, en formant une zone de charge d'espace (ZCE) dans le semi-conducteur dans laquelle se développe un champ électrique puissant ; qui se traduit par l'égalisation de niveau de fermi E_F et le potentiel du couple redox $E_{ox/red}$ de l'électrolyte (état électrochimique) (voir figure I.12).

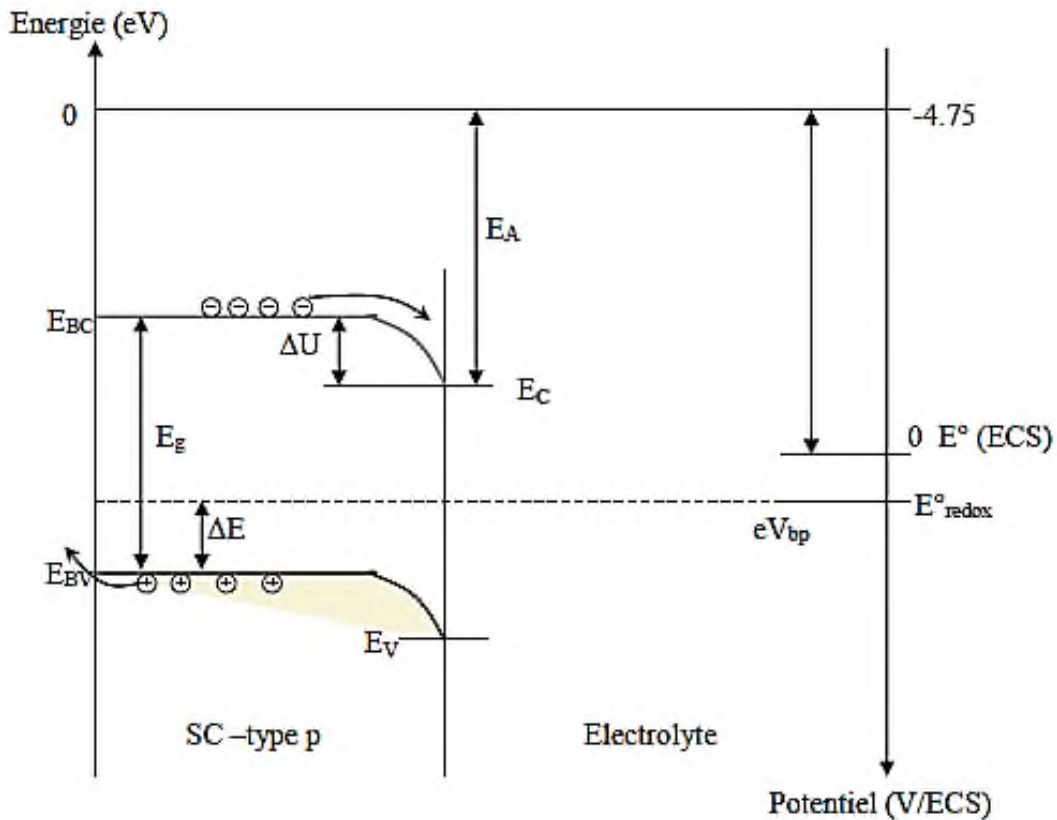


Figure I.12: Interface du semi-conducteur de type p/électrolyte.

En polarisant le semi-conducteur par rapport à la solution, en s'écartant de l'équilibre, ce qui induit une densité de charges mobiles plus importante dans la solution que dans le semi-conducteur. L'intérêt de la polarisation est la modification de la courbure des bandes dans le semi-conducteur. Si cette courbure s'annule, le potentiel de bandes plates est atteint, ce potentiel indique la frontière entre la région d'appauvrissement (puits de désertion) et la région d'accumulation.

La grandeur qui nous permette d'accéder le plus directement au potentiel de bandes plates est l'impédance d'interface; elle est directement reliée à la charge d'espace. Si le semi-conducteur est en situation d'épuisement ; la capacité de charge d'espace varie avec la courbure des bandes en surface selon l'équation de Mott-Schottky [23-24]:

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0} \left(V_S - \frac{KT}{q} \right) \quad (I.19)$$

Avec

$\epsilon\epsilon_0$: Constante diélectrique du matériau ; V_S : courbure des bandes ; e : la charge électrique.

L'étude du catalyseur par photo-électrochimie a pour but d'établir un diagramme énergétique pour prédire les réactions qui se déroulent à l'interface. Le tracé de la courbe intensité-potentiel (J-E) dans l'obscurité et sous lumière confirme le type de semi-conducteur (p ou n). Le type de conduction est désigné par la direction du photo-courant. En outre, on peut indiquer le domaine de stabilité électrochimique et déterminer préalablement le potentiel de la bande plate (V_{bp}) qui est une caractéristique importante du matériau semi-conducteur. Ce qui permet de positionner les bandes énergétiques BC et BV par rapport au vide ou à une électrode de référence (calomel saturée), et par conséquent, par rapport aux niveaux redox en solution en utilisant la relation de Gerischer [25]:

$$E = 4.75 + |q|V_{bp} \quad (\text{I.20})$$

V_{bp} : Potentiel de la bande plate qui représente le potentiel à partir duquel les paires (e^-/t^+) sont séparées et le photocourant commence à se manifester ;

q : charge électrique.

I.5.2 Potentiel de la bande plate V_{bp}

Pour effectuer la détermination du potentiel de bandes plates, une méthode expérimentale est généralement utilisée. Celle-ci est basée sur l'étude des variations de la capacité différentielle de la couche de charge d'espace, CSC , en fonction du potentiel. Cette dernière obéit à une relation simple appelée ; relation de Mott-Schottk ; dans le domaine de V qui correspond à la situation de déplétion du semi-conducteur en surface,

Quand le semi-conducteur est immergé dans un électrolyte redox de potentiel $E_{ox/red}$, il se produit un équilibre entre le niveau de Fermi (état physique) dans le matériau semi-conducteur et le couple redox $E_{ox/red}$ (état électrochimique), ces deux états sont liés par la relation [24].

$$E_F = -(E_{ox/red} + 4.75) \quad (\text{I.21})$$

E_F : Energie du niveau de Fermi du semi-conducteur par rapport au vide ;

$E_{ox/red}$: potentiel du couple redox par rapport à l'électrode au calomel saturé.

Cette relation constitue la base de la photo-électrochimie. La valeur - 4,75 eV représente l'énergie de l'électrode au calomel saturé par rapport au vide. le potentiel de la bande plate (flat band potential V_{bp}) à partir de la variation de la capacité différentielle de la couche de charge spatiale en fonction du potentiel appliqué (V).

Cette capacité correspondant au cas de déplétion des porteurs majoritaires dans le domaine de potentiel, exprimée par la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{1}{C_{dc}^2} + \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N(V - V_{fb} - \frac{kT}{q})} \quad (I.22)$$

C_{dc} : Capacité de la double couche,

ϵ : Constant diélectrique du matériau,

ϵ_0 : Permittivité du vide,

N : Concentration effective des porteurs de charge, q est la charge de l'électron,

V_{bp} : Potentiel de la bande plate.

$V - V_{bp}$: Représente la courbure des bandes à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

Si le semi-conducteur est de type p, le tracé de $\frac{1}{C_{SC}^2}$ en fonction du potentiel conduit à une droite de pente négative. Cependant, elle sera positive pour un semi-conducteur de type n. La pente et l'intersection avec l'axe des abscisses représentent respectivement la concentration des porteurs et le potentiel V_{bp} .

Où :

V : Le potentiel de l'électrode ;

V_{bp} : Le potentiel de bandes plates ;

Les deux sont exprimés par rapport au potentiel d'une électrode de référence dans la solution.

I.5.3 Courbes intensité-potentiel (I-V)

D'après les courbes (J-V) sous lumière et dans le noir; le V_{bp} caractérise le matériau et correspond au début de manifestation du photo courant J_{ph} , il est proportionnel au flux lumineux utilisé et peut être exprimé par la relation suivante [25]:

$$I_{ph} = C_{st} (V_{bp} - V) \quad (I.23)$$

I.5.4 Jonction semi-conducteur/électrolyte sous illumination et en noir

Des photons sont absorbés lorsque la surface d'un semi-conducteur est éclairée avec une lumière dont l'énergie des photons est supérieure à la largeur de la bande interdite, ce qui conduit à la création du paire électron-trou. Sous l'effet du champ électrique présent dans la zone de charge d'espace, cette paire est séparée. Par conséquent, les porteurs minoritaires sont alors entraînés vers la surface du semi-conducteur par contre, les porteurs majoritaires sont entraînés vers l'extérieur

le circuit, ce qui résulte en une génération d'un courant sous illumination, appelé photo-courant ; ΔV_{ph} ; l'apparition de ce dernier mène à la diminution de la courbure des bandes du semi-conducteur comme on peut le voir sur la figure I.13.

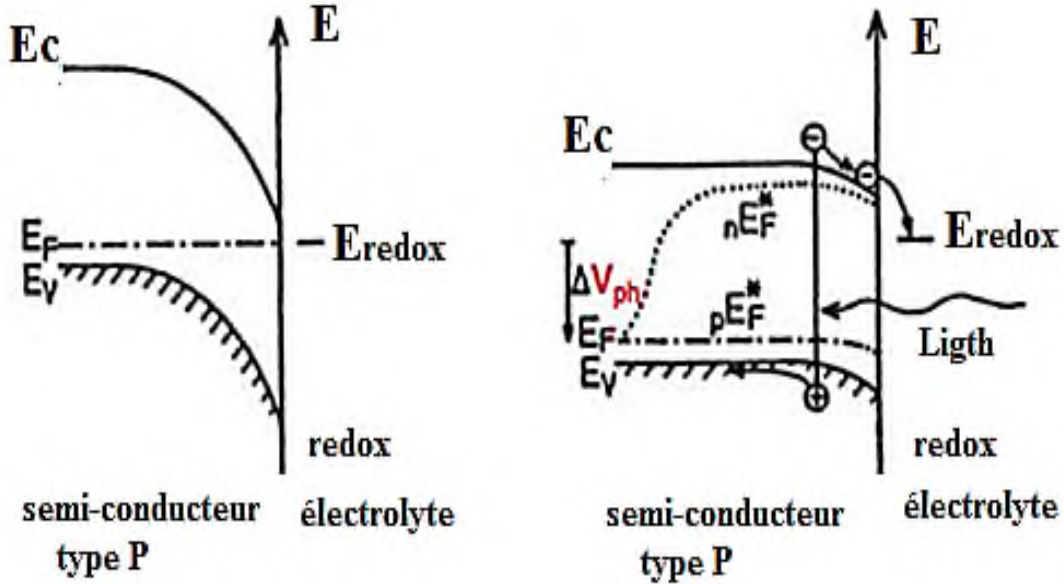


Figure I.13: Représentation schématique des bandes d'un semi-conducteur de type p en contact avec un électrolyte a) dans l'obscurité et b) sous illumination.

Ainsi, le photo-courant apparaît dans le régime de déplétion, dans lequel le champ électrique au sein de la zone de charge d'espace du semi-conducteur est important.

Au potentiel de bande plate, la zone de charge d'espace a disparu, il n'y a donc plus de séparation des charges photo-générées, par conséquent elles se recombinent et annulent le photo-courant. Sur la figure (I.13), les courbes courant-tension présentent une allure de « vague » qui débute au voisinage du potentiel de bande plate. Le photo-courant est proportionnel au flux lumineux incident [26].

Le courant total observé prend également en compte le courant dans l'obscurité, ainsi :

$$J_{total} = J_{ph} + J_{obscurité} \tag{I.24}$$

Les électrons générés dont la longueur de diffusion L_D ont une grande probabilité de diffuser vers la région de charge RCS où ils pourront être séparés par le champ électrique de jonction.

Les paires (e^-/p^+) se recombinent au-delà de la longueur de diffusion (L_D) ; cette recombinaison est liée avec un effet radiatif (émission de rayonnements lumineux de photon ou par effet thermique (dégagement de la chaleur transmise au réseau cristallin). Pour éviter cette dernière, il faut que la longueur de la zone de charge, soit plus grande que la longueur de pénétration de la lumière.

Dans l'obscurité, la jonction agit comme une diode. Le courant résultant des porteurs majoritaires (courant cathodique pour un semi-conducteur de type n, anodique pour le type p), est analogue à celui d'une électrode métallique. Alors que le courant des porteurs minoritaires est quasi nul. A noter cependant qu'à forte polarisation inverse (anodique pour le type n, cathodique pour le type p), un courant apparaît qui peut être dû soit à l'effet tunnel des porteurs majoritaires, soit à un phénomène d'avalanche.

En revanche, la présence d'états de surface peut faire évoluer la cinétique des réactions de transfert de charge en favorisant la décomposition du matériau, ce qui induit une interaction chimique et/ou électrochimique du matériau avec les espèces existant en solution. Dans ce cas, le courant global s'exprime par la relation suivante :

$$J_D = J_t + J_C \quad (\text{I.25})$$

J_t est le courant de transfert avec le couple rédox.

J_C est le courant de corrosion du semi-conducteur.

Références bibliographiques

-
- [1] Bernard SAPOVAL. Claudine HERMANN, Copyright, Paris, (1990) 117-1131.
- [2] Kittel. C (trad. Nathalie Bardou, Évelyne Kolb.)Dunod, (1998).
- [3] Yacobi, B. G. (2003). Springer Science & Business Media.
- [4] Bernard Tremillon. Edit. Masson, 2(1993) 99.
- [5] Sze, S.M., and Kwok. Ng. third edition, Wiley Interscience, 2007.
- [6] Mathieu, H., Bretagnon, T., & Lefebvre, P. (2001). Dunod.
- [7] Mooser;E., 1 Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [8] Daniel, C. Harris., Proc. of SPIE, Bellingham, WA, 5786, 2005, 1-22.
- [9] Sickafus, K. E., Wills, J. M., & Grimes, N. W. (1999). Journal of the American Ceramic Society, 82(12), 3279-3292.
- [10] Zhao, Q., Yan, Z., Chen, C., & Chen, J. (2017). Chemical reviews, 117(15), 10121-10211.
- [11] Irshad, A., Warsi, M. F., Agboola, P. O., Dastgeer, G., & Shahid, M. (2022). Journal of Alloys and Compounds, 902, 163805.
- [12] Amiri, M., Salavati-Niasari, M., & Akbari, A. (2019). Advances in colloid and interface science, 265, 29-44.
- [13] Ragab, S.S. Badawy, A.A., El Nazer; H.A. J. Chinese Chem. Soc. 66 (2019) 719–724.
- [14] Goldschmidt. V. M, Skr. Norske Vidensk Akad., Mat.-naturv. Kl. No. 2 (1926a).
- [15] Athayde, D. D., Souza, D. F., Silva, A. M., Vasconcelos, D., Nunes, E. H., da Costa, J. C. D., & Vasconcelos, W. L. (2016). Ceramics International, 42(6), 6555-6571.
- [16] Pena, M. A., & Fierro, J. L. G. (2001) Chemical reviews, 101(7), 1981-2018.
- [17] Boumaza, S., Brahimi, R., Boudjellal, L., Belhadi, A., & Trari, M. (2020). Journal of Solid State Electrochemistry, 24(2), 329-337.
- [18] Marquardt, M. A., Ashmore, N. A., & Cann, D. P. (2006). Thin Solid Films, 496(1), 146-156.
- [19] Kawazoe, H., Yasukawa, M., Hyodo, H., Kurita, M., Yanagi, H., & Hosono, H. (1997). Nature, 389(6654), 939-942
- [20] King, P. D. C., & Veal, T. D. (2011). Journal of Physics: Condensed Matter, 23(33), 334214
- [21] Liu, Q. L., Zhao, Z. Y., & Yi, J. H. (2020). Chemical Engineering Journal, 396, 125290.
- [22] Pankov, Z. Optical processes in semiconductors, Mir, Moscow (1973).
- [23] Mott, N. F. (1939). Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 171(944), 27-38.

- [24] Schottky W., Z. Phys., (a): 113, 367-414 (1939); (b): 118, 539-92 (1942).
- [25] Gerischer, H. (1975). Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 58(1), 263-274.
- [26] Lemasson, P., Baticle, A. M., & Vennereau, P. (1976). Surface Science, 59(1), 177-194.

Chapitre II

Procédés d'oxydation pour l'environnement

II.1 Définition et classification des pollutions

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en tout ou en partie, résultant des activités, par des effets directs ou indirects, altérant la constitution physico-chimique du milieu naturel et l'abondance des espèces vivantes [1]. L'utilisation incontrôlée de pesticides, d'engrais, d'herbicides, les rejets d'effluents industriels (même à faible concentration en produits toxiques) ainsi que le stockage des ordures ménagères (décharges publiques), sont les principales sources de contamination des eaux de surface et des eaux souterraines. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, quel que soit le degré de développement de la société. Soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent.

La pollution de l'eau se produit lorsque des polluants et des particules toxiques sont introduits dans les masses d'eau telles que les lacs, les rivières et les mers. Ces contaminants sont généralement introduits par des activités humaines telles qu'un traitement inapproprié des eaux usées et les marées noires, elle a entraîné la détérioration de la qualité des facteurs naturels biotiques et abiotiques. Une classification des différents types concernant la pollution est donnée ci-dessous.

Tableau II.1 : Classification des termes concernant la pollution

<i>Selon la nature du polluant</i>	<i>Selon l'origine de la pollution</i>	<i>Selon le type du milieu</i>
Pollution physique Pollution chimique Pollution biologique	Pollution domestique Pollution urbaine Pollution agricole Pollution industrielle	La pollution de l'air La pollution de l'eau La pollution du sol

II.2 Polluants chimiques présents dans l'eau

Le milieu aquatique est étroitement lié à tous les autres systèmes ou compartiments qui composent le milieu naturel, qui se décompose en trois parties principales : l'atmosphère, l'eau et le sol (y compris les sédiments). En outre, la pollution de l'eau comprend le ruissellement des eaux pluviales urbaines polluées, le ruissellement agricole et le transport des eaux de pluie vers des sources potentielles d'eau potable. Du fait du cycle de l'eau, les écosystèmes aquatiques sont susceptibles d'être contaminés par des pollutions accidentelles ou chroniques [2].

Certains des polluants sont biodégradables telle que les substances nutritives, et de nombreux polluants sont non dégradables : comme les métaux ou les hydrocarbures halogènes, les acides et les alcalins ; les sels minéraux ; les matières en suspension (MES) ; les matières inhibitrices (MI). Parmi les polluants on s'intéresse aux :

II.2.1 Colorants

Les colorants sont des substances qui confèrent une couleur au substrat lorsqu'elles sont appliquées sur ce dernier, par un processus qui détruit, au moins temporairement, toute structure cristalline des substances colorées. Un colorant doit avoir un groupe chromophore qui, confère une couleur au colorant car il est capable d'absorber la lumière dans la région visible (par exemple, les groupes nitro, azoïques, quinoïdes), et un groupe auxochrome qui approfondit la couleur lorsqu'il est introduit dans une molécule colorée. Les colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$), et entraînent des problèmes de pollution causée par la génération d'une quantité considérable d'eaux usées contenant des colorants résiduels [3].

Le tableau ci-dessous cite les principaux groupements chromophores et auxochromes classés selon leurs intensités croissantes.

Tableau II.2: Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [3].

<i>Groupements chromophores</i>	<i>Groupements auxochromes</i>
Azo (-N= N)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (> C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Les colorants d'origine synthétique et qui ont une structure moléculaire complexe, dissous dans l'eau, sont parfois difficiles à traiter, car ils sont plus stables et difficiles à être biodégradés. Ces substances sont largement employées dans les industries textiles, pharmaceutique, alimentaire, cosmétique, plastique, photographique et papetière.

Près de 10 à 15 % des colorants entrent dans le flux des eaux usées, ce qui affecte l'environnement.

Lorsque les colorants sont rejetés dans des masses d'eau sans traitement approprié, ils réduisent la pénétration de la lumière du soleil et diminuent la concentration d'oxygène dissous dans les masses d'eau [4].

a) Classification des colorants

Deux grandes familles distinctes de colorants : Les colorants naturels extraits des plantes, des arbres, des lichens ou des insectes et des mollusques, (Curcuma, Betterave), et celle des colorants synthétiques ; ayant comme matières premières des molécules tel que le benzène, issu de la distillation de la houille. Les principaux modes de classification des colorants sont liés ; soit à leur constitution chimique ; qui se repose essentiellement sur la nature du chromophore, et qui constitue la base de la coloration de la molécule ; soit à leurs méthodes d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc [3]. Les colorants azoïques sont actuellement les plus répandus sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Ces colorants se répartissent en plusieurs catégories comme: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, azoïques dispersés et à mordant non ioniques solubles dans l'eau.

Tableau II.2: Classification chimique et tinctoriale des colorants.

<i>Classification chimique</i>	<i>Classification tinctoriale</i>
Colorants anthraquinoniques	Colorants acides (anioniques)
Colorants triphénylméthanes	Colorants directs ou substantifs
Colorants indigoïdes	Colorants de cuve
Colorants nitrés et nitrosés	colorants à mordants
Colorants xanthènes	Colorants directs ou substantifs
Colorants azoïques	

On s'intéresse dans cette étude aux deux colorants : Méthyle orange MO et le vert de méthyle (ou MG).

b) Colorants modèles: Méthyle orange MO et Méthyle vert (MG)

➤ Méthyle orange MO

Le méthyle orange MO est un colorant nocif dont la structure chimique est présentée dans la Figure. II. 1. Le MO est largement utilisé dans les industries du textile, de l'alimentation, du papier et du cuir. Il est un colorant très sensible au pH, il est orange à pH 5- 6. Rouge en solution à un pH inférieur à 5, il est et à un pH alcalin supérieur à 7 ; il présente une couleur jaune-orange pâle. Ce colorant est une molécule anionique et en raison de la présence d'un composé azoté dans sa structure, il devient un colorant azoïque, qui peut provoquer des allergies et une hypersensibilité, comme il peut causer des maux de tête, de l'anémie, des douleurs abdominales, des nausées, des vertiges, confusion mentale et une forte transpiration. Ainsi, sa présence peut causer de graves problèmes de santé d'où la dégradation est très nécessaire dans le processus de purification de l'eau [5].

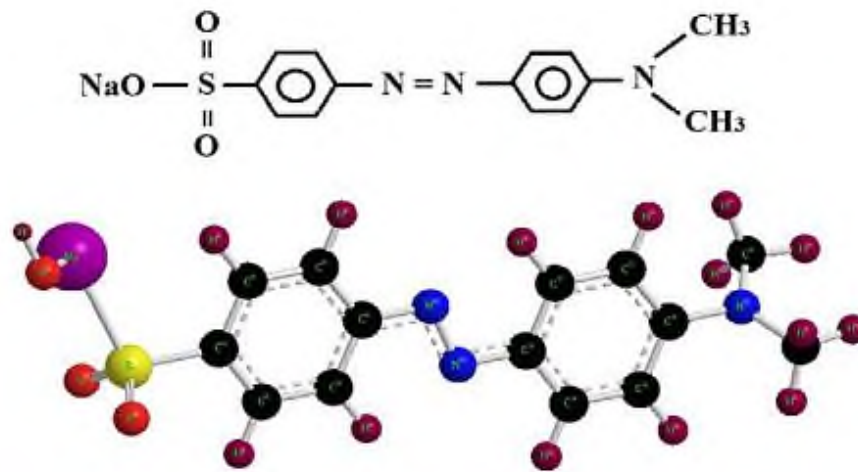


Figure II.1: Structure chimique de méthyle orange MO.

➤ Méthyle vert

Le vert de méthyle (ou MG) est un triphénylméthane du groupe des rosanilines. Il dérive de l'hexaméthyl para rosaniline, composé de trois cycles benzéniques avec sept groupes méthyle reliés par un carbone de formule $C_{26}H_{33}Cl_2N_3$ de masse molaire 458.47g /mol. Il est de couleur vert foncé et une solubilité élevée. Le MG est un colorant cationique basique, couramment utilisé dans les solutions de coloration en médecine et en biologie.

La structure du MG est illustrée sur la figure II.2. Son utilisation est dans les domaines de L'industries du papier, du textile, du cuir, de l'alimentation et des cosmétiques pour la teinture de la laine, de la soie et du nylon, etc...

Comme les autres colorants du groupe triphénylméthane, ils sont connus pour être potentiellement cancérigènes, ils provoquent une irritation des yeux, de la peau, des voies respiratoires et de l'estomac, et le tractus gastro-intestinal. En raison de la nature hautement toxique de ce colorant, sa présence dans les eaux usées est un problème, qui pourrait être résolu par une approche nano-technologique de la biosécurité et la photocatalyse [4].

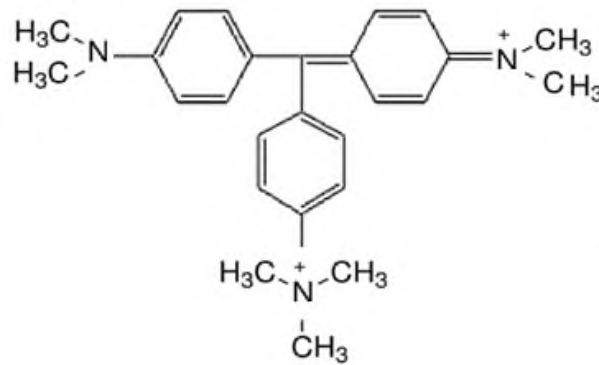


Figure II.2: Formule moléculaire du vert de méthyle ($C_{26}H_{33}Cl_2N_3$).

II.2.2 Métaux lourds

Les métaux lourds (MHs) sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux. Ils sont présents avec de faibles teneurs (à l'état de traces, moins de 0.1%) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants. En termes de pollution environnementale, Les HMs désignent principalement les éléments lourds présentant une toxicité biologique importante, tels que le mercure (Hg), le chrome (Cr), le cadmium (Cd) et l'arsenic métalloïde (As). Ces métaux lourds pénètrent généralement dans l'environnement par un biais de diverses activités industrielles, agricoles et l'élimination inappropriée des déchets. Notamment, ils sont non biodégradables et s'accumulent chez les humains et les animaux à mesure qu'ils sont exposés par la consommation d'aliments et d'eau contaminés. Le rejet des eaux usées contaminées provenant notamment des centrales électriques au charbon et des mines, ainsi que les émissions des véhicules et d'autres activités urbaines. car ils sont rejetées dans l'environnement sans aucun traitement préalable.

Selon les nations unies, on n'estime que 80 % de l'ensemble des eaux usées industrielles et municipales sont dans les pays en développement

Les métaux lourds sont particulièrement préoccupants en raison de leur nature toxique et cancérigène, ainsi que leurs effets néfastes sur la santé humaine. Les humains exposés à des

niveaux élevés de métaux lourds peuvent souffrir de diverses maladies, telles que : cancers, dépression, insuffisance hématique, gastro-intestinale, rénale et ostéoporose. Les MHs conduisent non seulement à la contamination des sols, mais affectent également la production alimentaire, qualité et sécurité. Certains métaux lourds sont toxiques pour les plantes à de très faibles concentrations, tandis que d'autres peuvent s'accumuler dans les tissus végétaux à des niveaux relativement élevés sans symptômes visibles ni réduction du rendement entraînant une réduction de la croissance, baisse de la production de biomasse [6].

➤ *Chrome Cr*

Le chrome élémentaire est un métal gris et se trouve le plus souvent à l'état de traces (<1 mg/g) dans le sol et les roches de surface. Les formes trivalentes (Cr(III)) et hexavalentes (Cr(VI)) sont les états d'oxydation les plus courants du chrome dans l'environnement. Pratiquement la majorité du chrome se trouve à l'état trivalent et le minéral abondant le plus courant est la chromite, FeCr_2O_4 , qui provient de sources d'émissions naturelles telles que : l'altération et l'érosion des roches et les émissions volcaniques, ou de sources anthropiques : les émissions agricoles dues au phosphate engrais qui contiennent, entre autres impuretés de cadmium et de chrome qui, ont à l'origine dans les matières premières.

La forme trivalente du chrome (III) est peu ou pas toxique, par rapport aux composés du chrome hexavalent (IV) classés cancérigènes pour l'homme. Cette forme toxique est principalement issue de diverses industries telles que l'industrie automobile, la métallisation, le tannage au chrome et le revêtement pour la synthèse d'agents oxydants et d'inhibiteurs de corrosion, ainsi que la fabrication chimique (par exemple, la teinture du caoutchouc et produits en plastique), et la galvanoplastie. Le chrome hexavalent est cancérigène et tératogène et s'accumule dans les organismes vivants tout au long de la chaîne alimentaire en raison de sa grande mobilité. Il est devenu un grave problème pour la santé et pour l'environnement. La concentration acceptable de chrome est fixée à $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ par l'organisation mondiale de la santé. De plus, ces dernières années, dans de nombreux pays, les quantités de chrome rejetées dans le milieu naturel sont devenues très réglementées [7].

Des valeurs bien supérieures à 30 mg/L , confirment l'existence d'une pollution selon la norme OMS. L'exposition à ce polluant peut provoquer des vomissements et de la diarrhée à de faibles niveaux et même provoquer des malformations congénitales chez les nouveau-nés dans les cas graves.

II.3 Procédés d'oxydation pour le traitement des eaux usées

Récemment, le moyen d'éliminer ou du moins de réduire les polluants de l'eau provenant des rejets de métaux toxiques, de composés organiques, de pesticides, de médicaments et de colorants provenant de l'industrie lourde et d'activités technologiques sophistiquées, est une tâche indispensable pour les chercheurs. À cet égard, plusieurs techniques ont été employées, telles que l'adsorption, la floculation, les méthodes biologiques, la précipitation et les procédés d'oxydation avancés (AOP) celles-ci sont utilisés pour la première fois par Glaze et al, 1987 [8].

Les procédés d'oxydation avancés (POAs) sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant puissant ainsi que le radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$), avec un potentiel standard d'oxydo-réduction de $E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25°C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25°C).

Les radicaux hydroxyles sont considérés comme des espèces actives responsables de la destruction des polluants en raison de ses caractéristiques illustrées sur la figure II.3 [9]. Ils peuvent être produits par des procédés photochimiques et non-photochimiques. (Voir Tableau.II.3).

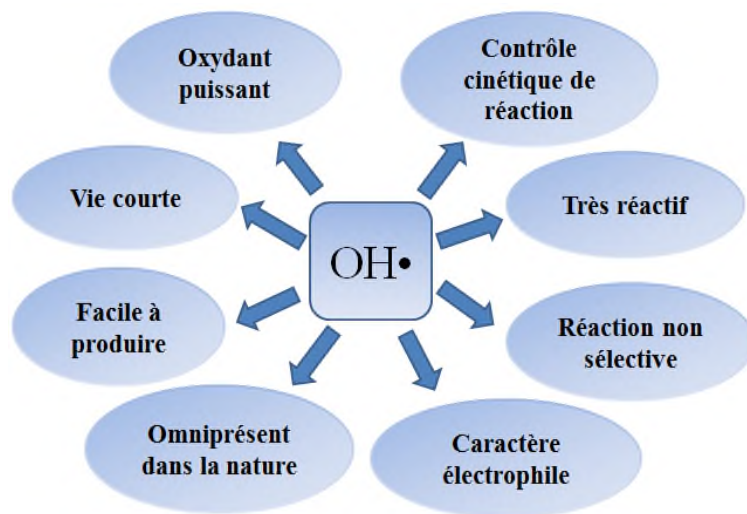


Figure II.3: Caractéristiques du radical $\text{OH}\cdot$.

Tableau II.3: Classification des procédés d'oxydation avancés

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
-----------------------------	-------------------------

Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H ₂ O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV /H ₂ O ₂)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O ₃)
Radiolyse	UV / H ₂ O ₂ / O ₃
Peroxonationv (O ₃ / H ₂ O ₂)	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)	Photo-Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ / UV)

Les POAs présentent les avantages d'une vitesse de réaction rapide d'une oxydation non sélective, et peuvent dégrader plusieurs contaminants en même temps. Ils permettent la transformation des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent ensuite être traités par des méthodes de traitement biologique moins coûteuses et la minéralisation complète de la majorité des polluants en CO₂ et H₂O.

II.4 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène peut être décrite comme l'accélération de la photo-réaction en présence d'un catalyseur. Son intérêt remonte à plusieurs décennies, lorsque Fujishima et Honda, qui ont découvert en 1972 la séparation photochimique de l'eau en hydrogène et en oxygène en présence de TiO₂ en utilisant divers catalyseurs semi-conducteurs. Ces dernières années, l'intérêt pour la photocatalyse s'est concentré sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs comme photocatalyseurs ; et cela pour l'élimination de concentrations d'espèces organiques et inorganiques, dans des systèmes aqueux ou en phase gazeuse dans la dépollution de l'environnement, dans l'industrie et dans la santé. Ce procédé présente la possibilité d'utiliser la lumière solaire ou la lumière artificielle, en évitant l'usage des lampes UV ou à Xénon, avec des vitesses de dégradation comparables.

II.4.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé chimique d'oxydoréduction qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux d'énergie $h\nu$, son énergie est égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite E_g ; qui induit des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [8].

Le processus photocatalytique hétérogène contient au moins cinq étapes de réaction distinctes et comprennent :

- 1) La diffusion des réactifs vers la surface du semi-conducteur ;

- 2) L'adsorption des réactifs sur la surface du semi-conducteur ;
- 3) La réaction sur la surface du semi-conducteur ;
- 4) La désorption des produits de la surface du semi-conducteur ;
- 5) La diffusion des produits à partir de la surface du semi-conducteur.

Les radicaux OH^\bullet peuvent former la réaction de trou de bande de valence de deux manières : avec H_2O adsorbé ou avec des groupes OH sur la surface de la particule de semi-conductrice. Ces processus ont été résumés à l'aide des équations appropriées comme suit [9]:

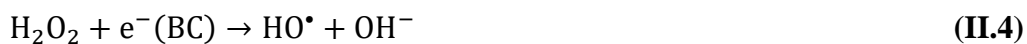
L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV ou solaire ; conduisant à la formation de paires d'électron-trou :



Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction du semi-conducteur, peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $\text{O}_2^{\bullet-}$.



L'ion superoxyde peut réagir avec H_2O pour donner HO^\bullet , OH^- et O_2 , comme il est montré sur les réactions suivantes :

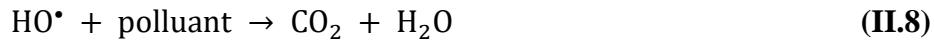


Tandis qu'en milieu liquide et en présence d'oxygène, les trous réagissent pour produire des radicaux hydroxyles très réactifs (HO^\bullet) par simple oxydation de l'eau ou des ions hydroxyles superficiels (OH^-). Les h^+ (trous positifs) sont capables d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé, en radical HO^\bullet selon les réactions suivantes :



Les ions super-oxydes, eux aussi très réactifs, et capables d'oxyder les polluants organiques, sont formés par les électrons photo-générés piégés par l'oxygène moléculaire présent

à la surface du photocatalyseur pouvant également se former. Les radicaux hydroxyles formés participent également à la dégradation des polluants :



La réaction de recombinaison électron/trou (dans le volume de la particule ou sur la surface du SC), conduit à l'activité photocatalytique en réduisant la disponibilité des porteurs de charge impliqués :



Les couples (e^{-}/h^{+}) se forment alors; il existe une possibilité de recombinaison de l'électron et du trou, avec retour à l'équilibre par émission radiative (luminescence) ou non radiative (chaleur). Un schéma de la Figure II.4 illustre ces phénomènes.

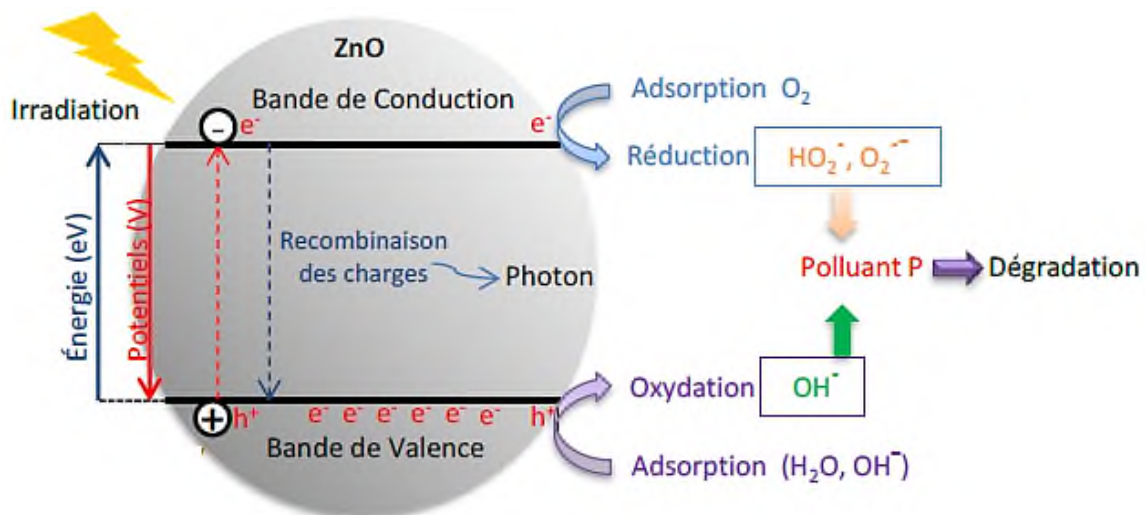


Figure II.4: Principe de la photocatalyse hétérogène solaire sur une nanoparticule de ZnO.

Le phénomène de réactions chimiques photo-assistées implique l'absorption de lumière et la séparation d'excitons pour produire des espèces redox potentielles pour effectuer les réactions de réduction et d'oxydation.

Pour que cela se produise de manière efficace, les matériaux photo-actifs nécessitent essentiellement les points suivants: Une position appropriée des bandes marginales, une énergie

de bande interdite étroite, une séparation et un transport de charges améliorées, une meilleure résistance à la recombinaison et des interactions d'oxydation élevées efficaces [8].

II.4.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

L'efficacité des réactions photo-catalytiques est impactée par deux vecteurs de paramètres : les caractéristiques propres au photocatalyseur utilisé et les conditions expérimentales. Un bon photocatalyseur doit être :

- Photo-actif ;
- En mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible ;
- Biologiquement et chimiquement inerte ;
- Photo-stable (non photo-corrosif) ;
- Peu coûteux et non toxique.

Les propriétés du photocatalyseur peuvent influencer la vitesse de la réaction: sa structure cristalline, la taille des grains et la surface spécifique. Une grande surface spécifique est souvent souhaitée car le nombre de sites actifs pour la réaction photocatalytique sera proportionnel à la surface spécifique du photocatalyseur.

Une taille faible de particule est désirée car cela permet d'augmenter la surface spécifique. Aussi, il assure une meilleure dispersion du catalyseur (en phase aqueuse), bénéfique pour ses interactions avec les photons et les molécules du polluant, impliquant plus de sites actifs disponibles et donc une amélioration du rendement photocatalytique [10]. De ce fait, une plus grande partie de la masse du catalyseur employée est « active » dans le processus de dégradation. Tandis qu'un taux de cristallinité élevé est recherché car cela limite la présence de défauts. La voie majeure de recombinaison entre les électrons photo-générés et les trous dans la masse assurant une meilleure mobilité des porteurs de charges ce qui permet de retrouver plus de charges en surface. Cependant, il est difficile d'optimiser les deux facteurs simultanément, un traitement thermique plus élevé déduit une cristallinité importante qui s'accompagne souvent d'une surface spécifique diminuée (augmentation de la taille des particules - phénomène de coalescence).

Plusieurs facteurs qu'il faudrait optimiser. Une illustration schématique de ces paramètres fondamentaux influençant en photocatalyse la vitesse de réaction.

a) Concentration du catalyseur

Pour de faibles concentrations de photocatalyseurs, la vitesse de la réaction initiale est proportionnelle à la concentration de catalyseur mis en jeu (figure II.5). D'autre part ; à partir d'une

certaine valeur de concentration en catalyseur, la masse optimale atteinte (m_0) correspondant à la plus petite masse utilisable pour une vitesse de réaction maximale.

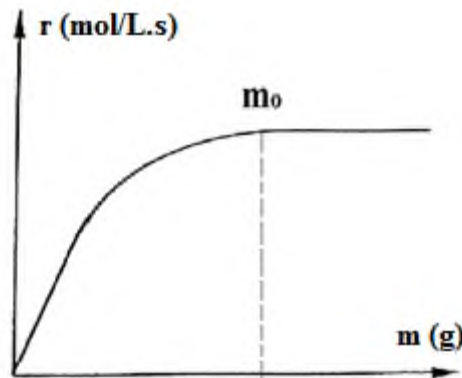


Figure II.5 : Influence de la masse sur la vitesse de réaction.

La vitesse de réaction r devient indépendante de la quantité du catalyseur lorsque la concentration en photocatalyseur est trop élevée. L'augmentation de la concentration de catalyseur au-delà de l'optimum peut conduire à une agglomération des particules de catalyseur, bien que la surface du catalyseur devienne indisponible pour l'absorption des photons [11].

b) Longueur d'onde (λ)

L'énergie du Photon doit être supérieure ou égale à celle de la largeur de bande interdite du semi-conducteur, pour que la réaction puisse avoir lieu. La longueur d'onde d'un photon est directement liée à son énergie (E en eV) par la relation donnée par l'équation II.10

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II.10})$$

Cependant, les longueurs d'onde des photons absorbés par le photocatalyseur sont dépendantes de la largeur de bande interdite de ce dernier. Ils sont donc directement dépendants du semi-conducteur utilisé pour la photocatalyse.

De plus, l'activation du semi-conducteur est directement corrélée à son spectre d'absorption (Figure II.6). Pour avoir l'activation optimale du catalyseur, la gamme de longueurs d'onde d'absorption est la même que celle du polluant [9].

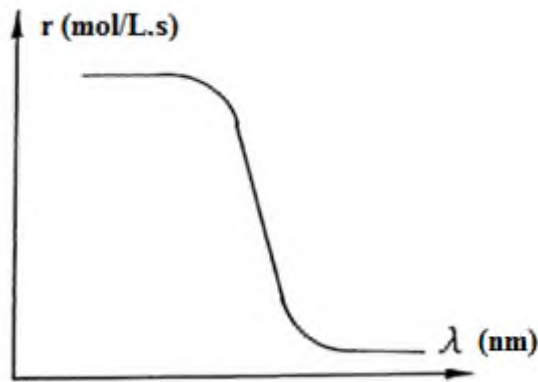


Figure II.6: Influence de la longueur d'onde sur la vitesse de réaction r .

c) Concentration initiale C_0

L'étude de l'effet de la variation de la concentration initiale de polluant sur la dégradation photocatalytique explique la cinétique de réaction. Cette dernière suit un mécanisme de *Langmuir-Hinshelwood*, confirmant le caractère de catalyse hétérogène du système [9] (Figure II.7).

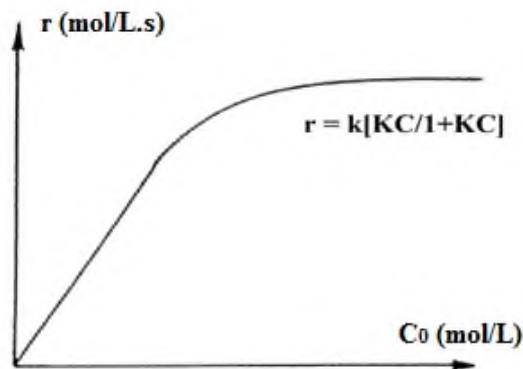


Figure II.7: Influence de la concentration initiale de réactif sur la vitesse de réaction.

La vitesse r proportionnelle à la quantité q adsorbée par gramme de catalyseur :

$$r = k \left[\frac{kC}{(1+kC)} \right] \quad (\text{II.11})$$

r : Vitesse de la réaction ;

k : Constante de la vitesse ;

c : Concentration des réactifs.

La vitesse de la réaction suit une évolution proportionnelle à la concentration des réactifs aux faibles concentrations initiales, jusqu'à un certain niveau de concentration. Au-delà de ce niveau, elle est constante aux concentrations les plus élevées.

d) Température du milieu

Grâce à l'activation photonique, les réactions photocatalytiques ne nécessitent pas d'énergie thermique pour son activation, et se produisent à la température ambiante. De forts changements de température induisent des modifications des propriétés adsorbantes du catalyseur, ainsi ; modifient la vitesse de dégradation. Herrmann [9] a étudié en détail l'effet de la température sur la vitesse de réaction (Figure II.8) et a montré que selon la gamme de température, l'activité photocatalytique montre trois comportements extrêmes :

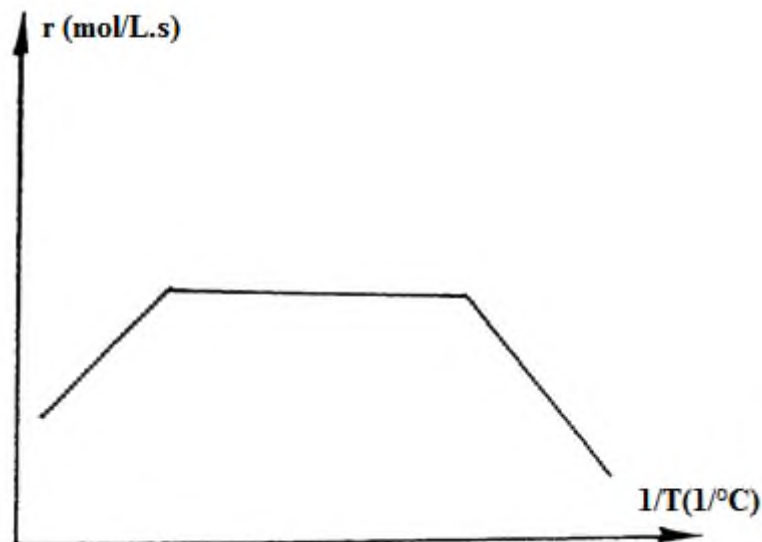


Figure II.8: Influence de la température la vitesse de réaction r .

Cette gamme de température empêche l'adsorption du réactif initial. A des températures supérieures à 80°C, l'activité photocatalytique est limitée et l'adsorption des réactants devient un processus exothermique. L'activité photocatalytique se produit à température ambiante car il s'agit d'un processus d'activation photonique et non thermique. Dans la plage de température de 20°C à 80°C, l'énergie d'activation est faible et la température n'affecte pas la vitesse de dégradation.

Mais pour des températures comprises entre -40°C et 0°C, cette énergie augmente et l'activité diminue, d'où la désorption des produits devient une étape limitante (la désorption est

favorisée et le phénomène de recombinaison paires d'électrons/trou augmente ce qui réduit globalement l'activité photocatalytique) [9].

e) Flux lumineux

La vitesse de réaction r est proportionnelle au flux de rayonnement Φ (Figure II.9). Ceci confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique, avec la participation des charges électriques photo-induites (électrons et trous) dans le mécanisme réactionnel. Mais, au-delà d'une certaine valeur, estimée à 25 mW/cm^2 dans des expériences de laboratoire, la vitesse de réaction r devient proportionnelle à $\Phi^{1/2}$. La puissance optimale de la lumière utilisée correspond au domaine où r est proportionnel à Φ .

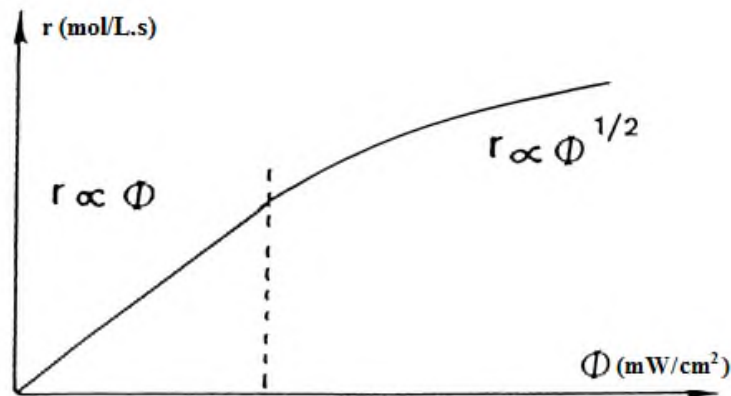


Figure II.9: Influence du flux de photons sur la vitesse de réaction r .

f) Oxygène dissous

L'oxygène dissous est utilisé pour piéger les électrons et empêche la recombinaison des paires de charges (h^+ / e^-), augmentant ainsi l'efficacité de la réaction photocatalytique. Ce facteur peut également contribuer à la stabilisation des radicaux organiques des polluants contenus dans la solution aqueuse, et les minéraliser directement en radicaux oxygénés O_2 , ou indirectement, en favorisant la création de radicaux hydroxyles. De nombreuses études ont montré une amélioration globale des performances photocatalytiques avec l'augmentation de la quantité d'oxygène dans la solution entraînée [12].

g) pH de la solution

La variation de la valeur du pH conduit à la modification du point isoélectrique ou la charge surfacique. Le point pour laquelle la charge de surface est nulle s'appelle le point de charge zéro

PZC qui correspond à une charge neutre sur le catalyseur et à une condition optimale pour l'adsorption.

Pour une valeur de $\text{pH} < \text{PZC}$ la surface est chargée positivement, elle exercera une attraction électrostatique sur les anions présents en solution et inversement si le $\text{pH} > \text{PZC}$. Ainsi à $\text{pH} = \text{PZC}$, cela favorise l'agglomération du semi-conducteur du fait de la réduction des décharges électrostatiques des particules. Il a également été observé que le pH exerce une certaine influence sur la bande de valence en la décalant de 0,059 eV par point de pH [13].

II.4.3 Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

La recombinaison des porteurs de charge photo-générés est la principale limitation de la photocatalyse des semi-conducteurs. Cette recombinaison peut se produire soit en surface, soit dans le bulk. Elle est facilitée par la présence d'impuretés, de défauts ou de tout facteur introduisant des imperfections de masse ou de surface dans le cristal.

La vitesse requise étant plus rapide que celle de la diffusion, les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation. En outre, le couplage par hétérojonction [13- 15] le dopage par des ions [16], et les cristaux de taille nanométrique, ont tous été rapportés pour promouvoir la séparation des paire électron-trou, ce qui a pour effet d'augmenter le nombre d'électrons séparée de la paire électron-trou, réduisant la recombinaison et améliorant ainsi l'activité photocatalytique.

II.4.4 Choix des semi-conducteurs pour la photocatalyse

Une grande attention a été accordée aux oxydes semi-conducteurs comme SnO_2 , TiO_2 et ZnO dans la photocatalyse. Ces derniers sont chimiquement stables vis-à-vis de la photo-corrosion, leur gap (E_g) élevé dépassant 3 eV, et ils sont peu attractifs pour l'exploitation de l'énergie solaire qui ne contient que 5% de lumière UV. Pour ces raisons, les recherches s'orientent vers d'autres familles comme les pérovskites [17], les delafossites [18] et les spinelles [13,15] dont leurs bandes électroniques dérivent du même cation métallique. De couleur noire, ces oxydes peuvent convertir une grande partie du rayonnement solaire et présentent une bonne stabilité chimique sur une large gamme de pH.

En raison de leur résistance à la photo-corrosion, les oxydes métalliques à structure électronique à large bande interdite sont largement utilisés pour la photocatalyse. La stabilité et la non-toxicité sont des critères importants pour le bon choix d'un photocatalyseur. Les oxydes des métaux de transition [19], des calorigènes CdTe [20], ZnSe [21] absorbent le rayonnement

lumineux avec des énergies comprises entre 2,2 et 3,8 eV. De ce fait et du fait qu'ils sont capables de restituer de l'énergie sous forme de paires électron (e^- BC) / trou (h^+ BV).

Les semi-conducteurs doivent être judicieusement choisis en fonction de la valeur de la largeur de leur bande interdite mais aussi en fonction de la position énergétique de leurs bandes de conduction et de valence. Les semi-conducteurs à bande gap étroite favorisent la réaction photocatalytique sous irradiation à la lumière visibles ; parmi eux le LiMn_2O_4 [13]. NiAl_2O_4 [22] et dont il faut les utiliser plutôt que ceux à large bande interdite.

Cependant, les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) du semi-conducteur photocatalyseur doivent être positionnées de manière appropriée. La position est telle que le potentiel d'oxydation du radical hydroxyle ($E_0(\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}) = +2,8 \text{ V/ENH}$) et le potentiel de réduction du radical superoxyde ($E_0(\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}) = -0,28 \text{ V/ ENH}$), sont bien dans la largeur de bande interdite, en d'autres termes, le potentiel redox des trous BV doit être suffisamment positif pour générer des radicaux hydroxyles et celui des électrons BC doit être suffisamment négatif pour générer des radicaux superoxydes [13].

II.4.5 Couplage de deux semi-conducteurs

La combinaison de deux catalyseurs à base d'oxydes métalliques pourrait améliorer ou renforcer l'activité catalytique. Cette méthode consiste à juxtaposer deux semi-conducteurs avec des gaps différents, l'un ayant une couche de valence et de conduction avec un potentiel plus cathodique que l'autre ou inversement [22]. Dans le cas de l'illumination des deux, les électrons excités de la bande de valence de l'un rejoignent la bande de conduction de l'autre au niveau d'énergie inférieure et les trous font le chemin inverse, les charges seront dans ce cas distinctes. Cependant, dans le cas de l'éclairement d'un seul photocatalyseur, il n'y aura qu'une accumulation d'électrons sur l'une des bandes de conduction des paires électron-trou, il en sera donc moins induit avec une séparation de charges dans le photocatalyseur excité.

Le but de cette hétérojonction des semi-conducteurs est de réduire le taux de recombinaison des électrons avec les trous, et de décaler la limite d'absorption de la lumière par le photocatalyseur vers les longueurs d'onde du visible, afin d'absorber le plus de lumière visible possible et tirer la meilleure partie de l'énergie solaire.

De cette façon, la taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique a une importance primordiale dans l'efficacité photocatalytique. Minimiser la taille des particules est suggéré pour diminuer la probabilité de recombinaison des paires électron-trou (e^-/h^+).

L'étude de Barakat et al. a montré la photo-dégradation de solutions de 2-chlorophénol sous irradiation UV en utilisant du TiO_2 anatase avec différentes tailles moyennes (17 et 23 nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photo-réactivité de l'anatase de taille 17nm [23].

L'hétérojonction étudiée par Lahmar et al. [15] ($\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{ZnO}$), qui a été développée par la méthode d'imprégnation pour une application photocatalytique, indique une valeur de 1,87 eV pour $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{ZnO}$ et 3,1 eV pour ZnO. Ces caractéristiques donnent une activité photocatalytique observée pour la dégradation totale du MO à pH naturel et à température ambiante sous lumière solaire. Il est utile de souligner que la photolyse s'effectue dans les mêmes conditions sans l'hétérojonction. La dégradation totale du méthyl orange (MO) a été obtenue après 60 min sous irradiation solaire. Des cycles répétés de dégradation de MO prouvent l'efficacité de $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{ZnO}$. La cinétique de dégradation suit une réaction de premier ordre avec une constante apparente de $0,022 \text{ min}^{-1}$.

L'étude Bouallouche et al [22] sur le système $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ s'est concentré sur la photo-réduction du Cr(VI) sur l'hétéro-système $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sous lumière visible. NiAl_2O_4 a été préparé par une voie nitrate. Les résultats ont montré que le produit $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ tel que préparé présente une forte activité photocatalytique et une stabilité élevée dans la photo-réduction du Cr(VI). Le couplage électronique entre les deux matériaux et la surface spécifique élevée ont contribué à l'activité photocatalytique supérieure. NiAl_2O_4 agit comme une pompe à électrons et le transfert d'électrons vers le chromate est assuré par ZnO. Dans les conditions optimisées, le pourcentage de réduction de Cr(VI) était de 62 % pour 20 mg/L, rapport $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ (1/1) à pH~3,7 et sous lumière visible.

II.4.6 Avantages de la photocatalyse hétérogène et ses applications

L'avantage le plus important de la photocatalyse hétérogène est sa capacité à minéraliser une très large gamme de composés organiques dans l'eau et l'air. Cette technologie non sélective est :

- Peu coûteux, à faible consommation d'énergie, respectueux de l'environnement et applicable dans le monde entier ;
- Effectue des processus opérationnels à température et pression atmosphérique et application sur une large gamme de pH;
- Utilise des sources non polluantes, à savoir le proche UV et directement l'énergie solaire qui est disponible sur le marché et qui désinfecte efficacement l'eau traitée.

- Ses réactions ne peuvent se résumer qu'en CO_2 , H_2O et sels minéraux, donc pas de résidus polluants.

La photocatalyse hétérogène a été appliquée dans le traitement de l'eau pour dégrader divers polluants comme les pesticides, les insecticides, les composés azotés, les métaux traces et les colorants [13-15].

Outre le traitement de l'eau, la photocatalyse hétérogène est utilisée dans la purification de l'air, dans les revêtements de surface autonettoyants (verre, béton, ciment...), la production d'hydrogène et la photodissociation de l'eau par l'énergie solaire. Dans les applications médicales en utilisant la capacité du TiO_2 ajouté au tissu lors des opérations de traitement pour désinfecter les microbes. Cependant, la désinfection des bactéries revêt une importance particulière, car les méthodes traditionnelles telles que la chloration sont très exigeantes en produits chimiques et présentent de nombreux inconvénients. Par exemple, dans les applications de traitement de l'eau, le chlore utilisé pour la désinfection peut réagir avec des matières organiques pour générer des composés chloro-organiques qui sont hautement cancérigènes [24].



Figure II.6: Schéma des différentes applications de la photocatalyse.

II.5 Production d'hydrogène par photocatalyse

L'hydrogène représente l'une des sources d'énergie durable du futur, car il s'agit d'un vecteur énergétique de haute qualité qui peut être produit à partir de diverses sources d'énergie primaire. Il a une forte activité électrochimique comme combustible de pile, et le taux de conversion électrique théorique peut atteindre 83% à température et pression ambiantes, un kilogramme de H₂ occupe un volume de 11m³. Ceci conduit à un besoin de réduire son volume lors du stockage, en le liquéfiant, ou en le pressurant. Sa contribution consiste à la réduction de la pollution de l'environnement et à l'atténuation des pénuries d'énergie. Actuellement, environ 95% de l'hydrogène mondial provient principalement de combustibles fossiles. Il réduit les émissions de gaz à effet de serre. L'hydrogène est non polluant et avec une valeur énergétique de 285 kJ mol⁻¹ reste l'une des alternatives les plus prometteuses aux énergies fossiles si les problèmes liés à son stockage sont résolus [16].

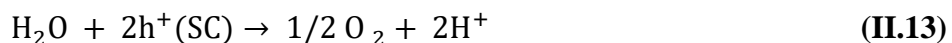
II.5.1 Principe de production d'hydrogène H₂

L'approche pour produire ce carburant « propre » consiste à diviser l'eau en utilisant l'énergie solaire. La photo-dissociation de l'eau peut être réalisée grâce à une cellule photo-électrochimique (PEC). Cette dernière est associée à une photoanode permettant l'oxydation de l'eau en O₂ ("oxygen evolution reaction", OER) et fournissant des électrons et des protons à une photocathode pour la production de H₂ ("hydrogen evolution reaction", HER), tous deux immergés dans un électrolyte aqueux. En appliquant un léger potentiel (quelques centaines de mV, contre ~1,8V en électrolyse classique) au semi-conducteur immobilisé sur une électrode, afin d'améliorer le transport et la séparation des charges. La formation de la paire électron-trou par irradiation du semi-conducteur par une source lumineuse conduit à :



La dissociation de l'eau se fait selon deux demi-réactions électrochimiques, en milieu aqueux:

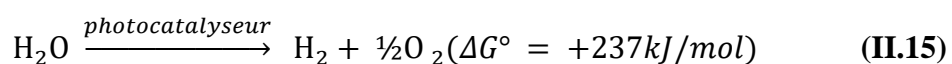
1- les trous photo-générés oxydent l'eau :



2- les é-photo-générés réduisent les protons :



Réaction globale du photoclivage de l'eau :



Un schéma du principe de la dissociation de l'eau par photocatalyse est illustré sur la figure ci-dessous.

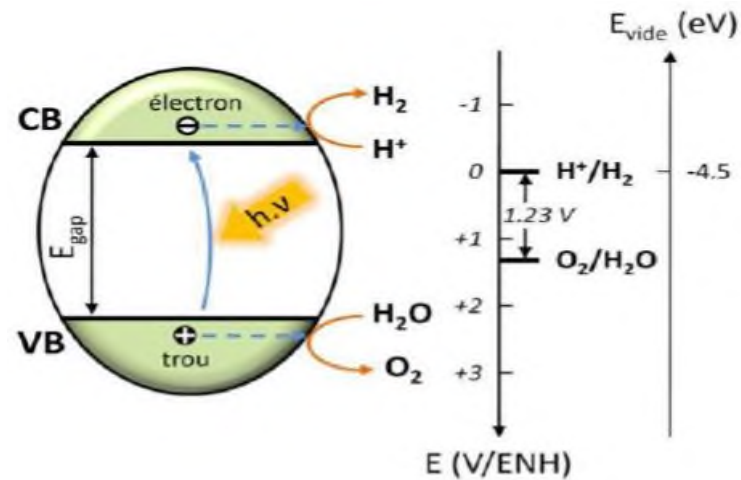


Figure II.7: Schéma du principe de la dissociation de l'eau par photocatalyse.

La figure II.8 montre le positionnement des bandes d'énergie pour un semi-conducteur convenable pour le photoclivage de l'eau. Car les photons émis par l'énergie solaire induisent un apport énergétique nécessaire pour démarrer cette réaction, puis la séparation des molécules d'eau pour la formation d'un carburant sous forme de dihydrogène (H_2) provient de l'absorption de ces photons par le photocatalyseur. Les potentiels des réactions redox sont donnés par rapport à l'électrode normale à hydrogène de référence (ENH) (en anglais la normale électrode à hydrogène -NHE), à un pH de 0. Et les potentiels électrochimiques des réactions redox sont liés au pH de la solution réactionnelle.

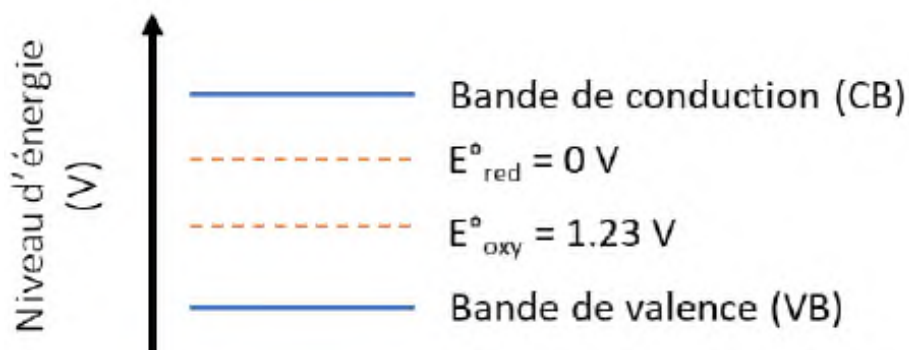


Figure II.8: Positionnement des bandes d'un semi-conducteur efficace pour le photoclivage de l'eau.

Pour que le photoclivage de l'eau ait lieu, le maximum de la *BV* doit avoir une énergie plus positive (plus basse en énergie) que le potentiel électrochimique de l'oxydation de l'eau ($E_V < E_{O_2/H_2O}$) et le minimum de la *BC* doit avoir une énergie plus négative (plus haute en énergie) que le potentiel électrochimique de la réduction de l'eau ($E_C > E_{O_2/H_2O}$) comme présenté à la figure II.8.

II.5.2 Choix des semiconducteurs pour la production d'hydrogène H_2

La recherche d'un catalyseur adapté pour augmenter l'efficacité de la production d'hydrogène est un défi majeur et dépend de multiples propriétés. Le matériau recherché doit idéalement posséder des propriétés d'absorption, qui lui permettent de capter un maximum de photons du spectre solaire, ainsi que de bonnes propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction de décomposition de l'eau.

On note qu'il est indispensable de prendre en compte le coût du matériau au regard de sa stabilité et de ses performances. Il est donc important que le photocatalyseur soit économique, non toxique, chimiquement stable et abondant pour qu'un déploiement à grande échelle de ce type de technologie soit possible. Le choix d'un semi-conducteur pour une cellule photo-électrochimique repose principalement sur :

➤ Valeur du gap

Ce paramètre détermine l'absorption spectrale du matériau. Les semi-conducteurs à large bande interdite sont chimiquement stables mais n'absorbent que la lumière UV ce qui les rend impropres à l'utilisation de l'énergie solaire. Ils ont souffert d'avoir un gap optique trop grand pour exploiter le spectre solaire car leur bande de valence (*VB*) est composée de O_2 : orbitale $2p$ trop profonde en énergie alors que la bande de conduction (*BC*) est constituée généralement d'une parenté cationique. L'intérêt semble donc revenir au semi-conducteur dont la bande de valence *VB* dérive d'un caractère cationique avec une haute énergie et par conséquent un petit gap optique. Parmi les oxydes, les spinelles sont des photocatalyseurs bien connus pour la réduction de l'eau [16].

➤ Position des bandes

La position des bandes détermine la possibilité d'effectuer la réaction d'intérêt à un potentiel plus ou moins élevé. L'oxyde est caractérisé photo-électrochimiquement pour évaluer son activité catalytique en tant que photocathode H_2 sans polarisation, puisque la *BC* est plus cathodique que le niveau H_2O/H_2 .

Cependant, il ne correspond pas aux niveaux redox requis pour la décomposition de l'eau en raison de la grande surtension d'oxygène qui dépasse 1V.

La figure II.9 représente l'énergie de la largeur de bande interdite pour différents semi-conducteurs étudiés en photocatalyse, aussi que la position de leurs bandes de valence et de conduction [25]. Ainsi, tous les photocatalyseurs ne sont pas capables de réduire l'hydrogène ou d'oxyder l'eau. TiO_2 (anatase), SrTiO_3 , KTaO_3 ou CdS font partie de la liste des candidats potentiellement utilisables, cependant la largeur de bande interdite de ces derniers ne leur permet de travailler que dans la partie UV du spectre solaire. Il existe des photocatalyseurs qui ne respectent pas cette condition, et ne sont pas adaptés au photoclivage de l'eau, comme il est montré sur la figure II.9.

A titre d'exemple, le maximum de la VB pour les semi-conducteurs Fe_2O_3 , MoS_2 , et WO_3 est en dessous du potentiel électrochimique d'oxydation de l'eau. Cependant, le minimum de la CB est dessous du potentiel électrochimique de la réduction de l'eau. Alors, ces semi-conducteurs ne pourraient faire que l'oxydation de l'eau (c'est à dire la réaction de *OER*) pour la formation d' O_2 . D'autre part, les semi-conducteurs Si, GaP, et CdSe ont un minimum de la BC qui est au-dessus du potentiel électrochimique de la réduction de l'eau, mais la VB a un maximum qui est au-dessus du potentiel électrochimique de l'oxydation de l'eau.

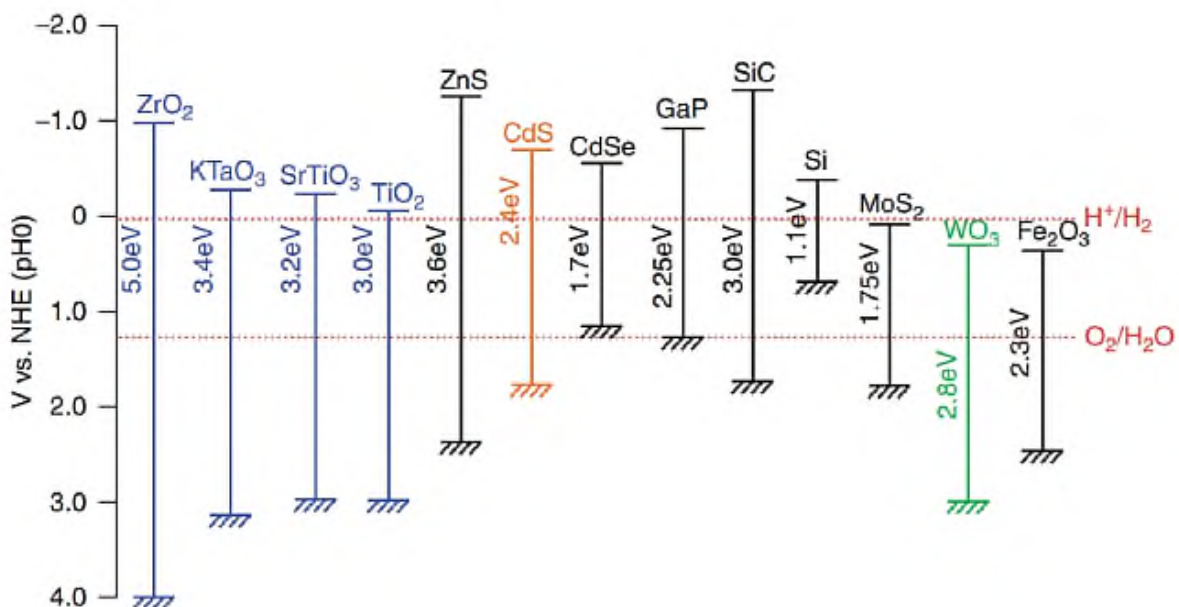


Figure II.9: Positionnement des bandes de différents photocatalyseurs par rapport aux niveaux de redox de l'eau.

Ceci signifie que les semi-conducteurs auraient la possibilité de faire seulement la réduction de l'eau (la réaction de *HER*). Pour pouvoir effectuer la réaction globale du photoclivage de l'eau (l'évolution stoechiométrique de H_2 et O_2) le semi-conducteur doit avoir le pouvoir de produire les deux demi-réactions de *rédox*. Ainsi, les autres semi-conducteurs, tels que CdS, SiC, ZnS, TiO_2 , ZrO_2 , etc. respectent cette condition.

Il y a d'autre méthode de production comme :

- Reformage des combustibles fossiles ;
- Reformage par plasma ;
- Électrolyse ;
- Biomasse ;
- Thermochimique.

Le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, de la quantité exigée et de la pureté souhaitée de l'hydrogène.

La plupart des études sont concentrées sur certains oxydes semi-conducteurs à large bande interdite en raison de leurs grandes stabilités chimiques et de leur potentiel de bande V_{fb} approprié requis pour une photoélectricité non biaisée.

Cependant, ces oxydes n'absorbent qu'une petite fraction de la lumière solaire et sont peu d'utilité pratique à moins que des moyens d'étendre leur réponse à la lumière dans le spectre visible soient trouvés. Ce comportement résulte de la constance de l'énergie du bord de la bande profonde de O^{2-} : $2p^6$ bande profonde qui se situe bien loin en dessous du niveau de O_2/H_2O pour être pratique (>1 eV) [26].

D'autre part, les oxydes semi-conducteurs à bande interdite étroite ont également été étudiés, mais la plupart d'entre eux ont une faible mobilité des porteurs et un faible coefficient d'absorption, soit sont photoélectriques ou sont photoélectro-chimiquement instables dans les électrolytes aqueux [15].

D'autres composés appartenant au groupe de semi-conducteurs II-VI, tels que les chalcogénures de cadmium Cd_X ($X=S$ ou Se) ont suscité un intérêt considérable comme photoélectrodes d'hydrogène en raison de leurs propriétés optiques intéressantes. Cependant, leur susceptibilité à la dissolution photoanodique reste un problème sérieux [27]. Les oxydes continuent de susciter un grand intérêt en raison de leur préparation simple et leur faible coût. A cet égard, la recherche de nouveaux photocatalyseurs a été particulièrement axée sur les semi-conducteurs inorganiques (SC) pour la conversion photo-électrochimique.

Les pérovskites et les composés dérivés des pérovskites restent privilégiés en tant que photocatalyseurs. Divers oxydes ont été utilisés dans les batteries métal-air et les piles à combustible en tant que catalyseurs de la cathode à air. Récemment, les matériaux de type K_2NiF_4 ont suscité un intérêt considérable en tant que matériaux dans divers domaines, notamment l'oxydation des hydrocarbures, les membranes céramiques et les cathodes de piles à combustible à oxyde solide.

La pérovskite La_2MO_4 ($M = Cu$ et Ni) dans laquelle les couches de MO_3 sont séparées par une couche d'oxyde de fer dans laquelle les couches de MO_3 sont séparées par des couches de sel gemme LaO a une grande perméabilité à l'oxygène et une excellente activité électro-catalytique [28]. La production d'hydrogène par La_2NiO_4 est utilisée pour la première fois sous illumination de lumière visible dans le travail de *S. Boumazza* [29] qui a été sélectionné pour la conversion photo-électrochimique en raison de sa facilité de synthèse et de son gap optimal (~ 1.3 eV).

Références bibliographiques

-
- [1] Ramade F., (1992). Précis d'écotoxicologie. Université sud Ed. Masson. 300p
- [2] Rahman, M. S., Reichelt-Brushet, A. J., Clark, M. W., Farzana, T., & Yee, L. H. (2017). *Science of the Total Environment*, 581, 782-793.
- [3] Sudha, M., Saranya, A., Selvakumar, G., & Sivakumar, N. (2014). *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 3(2), 670-690.
- [4] Suvarna, A. R., Shetty, A., Anchan, S., Kabeer, N., & Nayak, S. (2020). *BioNanoScience*, 10(3), 606-617.
- [5] Dey, P. C., & Das, R. (2020). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 231, 118122.
- [6] Verkleij, J. A., Golan-Goldhirsh, A., Antosiewicz, D. M., Schwitzguébel, J. P., & Schröder, P. (2009). *Environmental and Experimental Botany*, 67(1), 10-22.
- [7] Brett, C. M., Filipe, O. M., & Susanna Neves, C. (2003). *Analytical letters*, 36(5), 955-969.
- [8] Oppenländer, T. (2007). John Wiley & Sons.
- [9] Herrmann, J. M., Guillard, C., Arguello, M., Agüera, A., Tejedor, A., Piedra, L., & Fernandez-Alba, A. (1999). *Catalysis Today*, 54(2-3), 353-367.
- [10] Herrmann, J. M. (1999). *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- [11] Huang, M., Xu, C., Wu, Z., Huang, Y., Lin, J., & Wu, J. (2008). *Dyes and pigments*, 77(2), 327-334.
- [12] Fujihira, M., Satoh, Y., & Osa, T. (1982). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 55(3), 666-671.
- [13] Douafer, S., Lahmar, H., Benamira, M., Messaadia, L., Mazouzi, D., & Trari, M. (2019). *Surfaces and Interfaces*, 17, 100372.
- [14] Lahmar, H., Benamira, M., Akika, F. Z., & Trari, M. (2017). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 110, 254-259.
- [15] Lahmar, H., Benamira, M., Douafer, S., Messaadia, L., Boudjerda, A., & Trari, M. (2020). *Chemical Physics Letters*, 742, 137132.
- [16] Boumaza, S., Bouarab, R., Trari, M., & Bouguelia, A. (2009). *Energy Conversion and Management*, 50(1), 62-68.
- [17] Stébé, B., & Munsch, G. (1974). *Le Journal de Physique Colloques*, 35(C3), C3-145.
- [18] Abdi, A., Bagtache, R., & Trari, M. (2018). *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(10), 3191-3196.
- [19] Chen, H., & Wang, L. (2014). *Beilstein journal*.

- [20] Marchelek, M., Grabowska, E., Klimczuk, T., Lisowski, W., & Zaleska-Medynska, A. (2017). *Applied Surface Science*, 393, 262-275.
- [21] Ren, C., Li, W., Gu, S., Liu, X., Li, X., Fan, H., ... & Ma, X. (2020). *Applied Materials Today*, 20, 100731.
- [22] Bouallouche, R., Kebir, M., Nasrallah, N., Hachemi, M., Amrane, A., & Trari, M. (2019). *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 5(3).
- [23] Barakat, M. A., Schaeffer, H., Hayes, G., & Ismat-Shah, S. (2005). *Applied Catalysis B: Environmental*, 57(1), 23-30.
- [24] Gamage, J., & Zhang, Z. (2010). *International Journal of Photoenergy*, 2010.
- [25] Yu, S.; Ying, Z. (2016). *Photocatalysis and Other Current Trends*; Luis, N., Ed, pp 269–293.
- [26] Amrouche, A., Messaoud, F., Boutarek-Zaourar, N., David, P., Mossang, E., Mansour, S., ... & Trari, M. (2019). *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23(10), 2961-2968.
- [27] Younsi, M., Aider, A., Bouguelia, A., & Trari, M. (2005). *Solar Energy*, 78(5), 574-580.
- [28] Nguyen, V. H., Do, H. H., Van Nguyen, T., Singh, P., Raizada, P., Sharma, A., & Van Le, Q. (2020). *Solar Energy*, 211, 584-599.
- [29] Boumaza, S., Brahimi, R., Boudjellal, L., Belhadi, A., & Trari, M. (2020). *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(2), 329-337.

Chapitre III

**Activité photocatalytique du
système La_2NiO_4 / SnO_2 dans la
production d'hydrogène**

Ce chapitre est réservé à la synthèse d'un semi-conducteur, LaNi_2O_4 , de type pérovskite par voie nitrate et la mise en évidence de l'importance de ses propriétés physiques et électrochimiques en hétérojonction avec SnO_2 sous lumière visible, à savoir : la structure cristallographique, la surface spécifique, les propriétés électroniques, ainsi que les propriétés photoélectrochimiques lors de son utilisation comme catalyseur pour la photo-évolution de l'hydrogène.

III.1 Intérêt et choix de matériaux

Le semi-conducteur La_2NiO_4 présente une bonne stabilité chimique, une supraconductivité à haute température, faible résistance à la polarisation et une excellente activité électro-catalytique [1]. D'autre part, le semi-conducteur SnO_2 a une bande interdite peut être adaptée à la région visible, il est peu coûteux, et possède une photo-activité accrue [2]. Il a été choisi en raison de son coût faible et son excellente stabilité chimique et il est utilisé comme photocatalyseur stable avec des capacités d'oxydation et de réduction suffisantes, ainsi qu'une grande capacité à laisser passer la lumière dans la région visible. Aussi, le niveau $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est positionné en dessous de la bande de conduction ($\text{SnO}_2\text{-CB}$) [3,4].

Les positions appropriées des bandes dans les hétérojonctions permettent le transfert des charges photo-générées et suppriment leur recombinaison, améliorant ainsi considérablement les performances photocatalytiques [2]. A cet égard l'association de SnO_2 avec La_2NiO_4 qui absorbe la lumière visible, offre plusieurs avantages, à savoir : une extension du domaine d'action dans le visible, et des transferts de charges photo-générées entre le La_2NiO_4 et SnO_2 pouvant limiter les phénomènes de recombinaison des paires électron-trous.

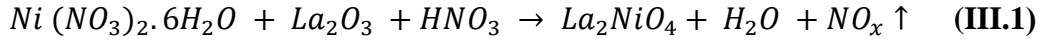
Les études qui rapportent l'utilisation des matériaux oxydes de structure pérovskite sont peu nombreuses, nous rapportons pour la première fois un cristal de structure pérovskite La_2NiO_4 révélé pouvait générer des photoélectrons via l'activation avec une irradiation à la lumière visible, en hétérojonction avec SnO_2 .

III.2 Protocole d'élaboration de La_2NiO_4

Notre attention est portée sur la voie nitrate de la chimie douce, pour préparer l'oxyde La_2NiO_4 . Elle est basée sur l'ajout de l'acide nitrique comme agent de complexations, elle est très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car elle possède la propriété de former un complexe soluble et très stable.

De plus, la méthode s'effectue à une température plus basse, $\sim 250^\circ\text{C}$ en dessous de l'état solide, et a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité où les cristallites sont nanométriques [4].

- Les réactions se déroulent comme suit :



La_2O_3 (Aldrich 97 %) est fortement hygroscopique ; juste avant utilisation, il est préchauffé à 850°C , refroidi dans un dessiccateur et immédiatement pesé. Ensuite, La_2O_3 est mélangé avec $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck > 98 %) dans des proportions stœchiométriques. Les nitrates sont pesés avec précision, et dissous dans HNO_3 ($\sim 6\text{ N}$); la solution est évaporée et chauffée sur une plaque chauffante jusqu'à ce qu'il n'y a pas de vapeurs nitreuses de NO_x . La poudre est calcinée à 850°C pendant 9 heures dans un creuset en alumine. Le produit final présente une couleur noire foncée et homogénéisé par broyage (il a été finement broyé dans un mortier en agate).

Ce processus opératoire est nécessaire pour l'obtention d'un diffractogramme X, comportant les raies d'une phase unique ; et aussi dans le but d'améliorer la surface spécifique et d'optimiser la taille des cristallites. L'organigramme de synthèse est montré dans la figure III.1.

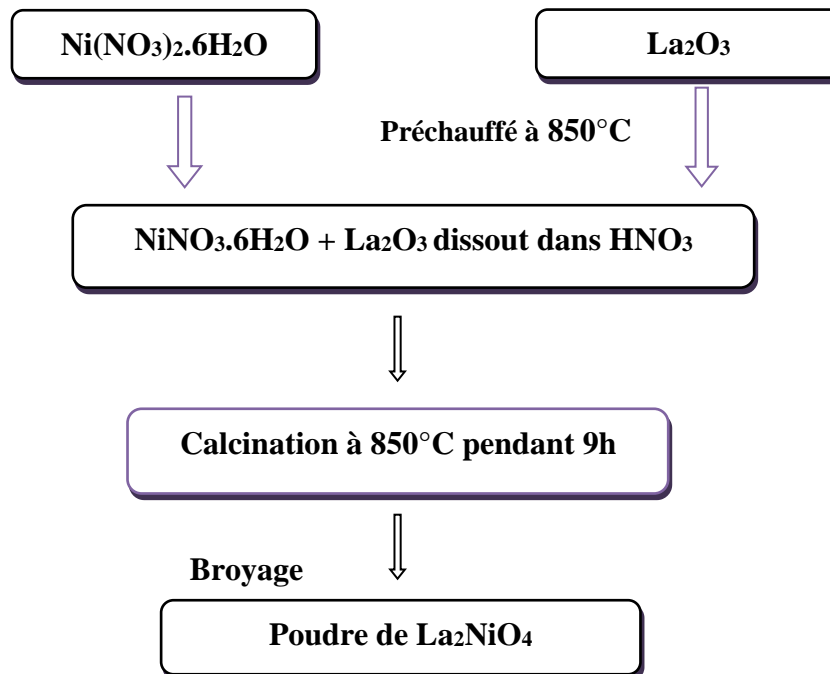


Figure III.1: Organigramme de synthèse de La_2NiO_4 par la voie nitrate.

Le SnO_2 utilisé est d'origine commerciale, de marque (Merck 99,9%), a été préparé comme suit [2] : il a été déshydraté à 600°C avant utilisation, puis il a été rendu conducteur par chauffage sous atmosphère sans oxygène. La poudre est broyée et pressée, en granulés et puis calciné à 1000°C dans l'air. Les pastilles ont été introduites dans des tubes de quartz et chauffées à 900°C , sous vide dynamique ($\sim 1\text{mbar}$).

La poudre noire obtenue a été analysée par diverses techniques physico-chimiques qui seront décrites dans les sections qui suivent.

III.3 Techniques de caractérisation et de mesure

Plusieurs techniques d'analyse physico-chimiques ont été utilisées pour la caractérisation du produit synthétisé. Il s'agit de :

Analyse thermique

- Analyse thermogravimétrique ATG.

Analyse structurale et microstructurale

- Diffraction des rayons X (DRX) ;
- Spectroscopie d'absorption infra-rouge (FTIR) ;
- Détermination de la surface spécifique par la méthode BET ;
- Microscopie électronique à balayage (MEB).

Etude optique

- Spectrophotométrie UV-visible (mode réflectance diffuse).

Etude électrique

- Mesure de la conductivité électrique.

Etude électrochimique

- Chrono-ampérométrie et type de semi-conducteur ;
- Voltammétrie cyclique Courbe Intensité-potentiel $J(E)$;
- Mesure de la capacitance- Mott- schottky plot.

III.3.1 Analyse thermique: Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) apporte des informations sur le comportement thermodynamique des matériaux, par détermination de la perte de masse en fonction de la température de chauffage, avec une bonne précision. Pour notre cas, le matériau La_2NiO_4 a été analysé par thermogravimétrie (ATG), dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé.

Sur une thermobalance (de type SDT Q600 V20.9 Build 20), ~25 mg de LaNi_2O_4 est utilisée, sous flux d'air et dans une plage de température qui va d'une température de 50°C jusqu'à 1000°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. L'analyse thermique, ATG, de l'échantillon après évaporation de l'eau dans un bain marie donne les résultats illustrés sur la figure III.2.

La courbe de la figure III.2 montre une première perte aux environs de 95°C, attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée [1]. Une deuxième perte plus importante représentant 23 % (~320 °C) est due au départ des nitrates de Nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Alors que la diminution de masse à 700 °C est accordée à la décomposition de La_2O_3 . La région plateau est causée par la formation des phases mixtes ($\text{LaNiO}_3 / \text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$). Au-delà de 850°C, la masse reste pratiquement constante, indiquant le début de formation de la phase (double pérovskite) de La_2NiO_4 [1].

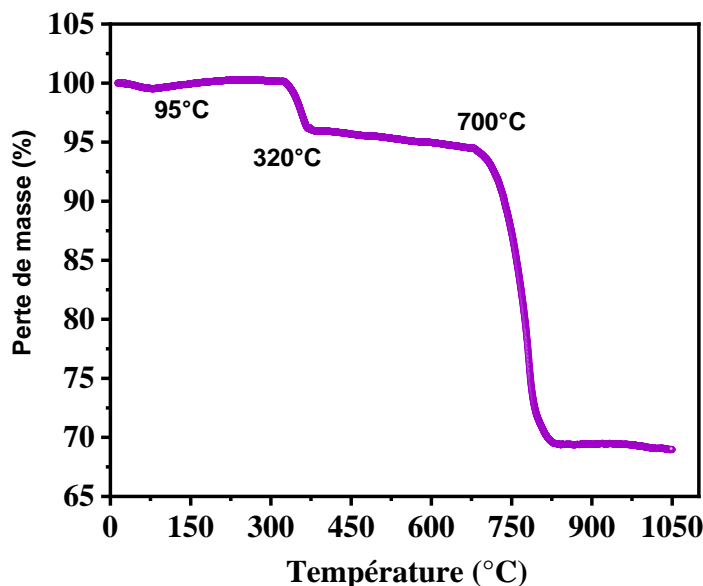


Figure III.2: Analyse thermogravimétrique (ATG) pour la perte de masse de la poudre La_2NiO_4 avant calcination.

III.3.2 Analyse structurale et microstructurale

a) Etude structurale via diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction de rayon X permet d'identifier les phases formées, d'indexer les plans réticulaires, ainsi de contrôler la pureté des oxydes synthétisés. Le diffractogramme relatif au La_2NiO_4 a été effectué sur un diffractomètre en poudre D8-Advance Bruker en utilisant le rayonnement Cu, K_α d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 0.1540 nm. Les profils des raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.010° sur un domaine angulaire compris entre $10\text{-}80^\circ$ (2θ). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.3.

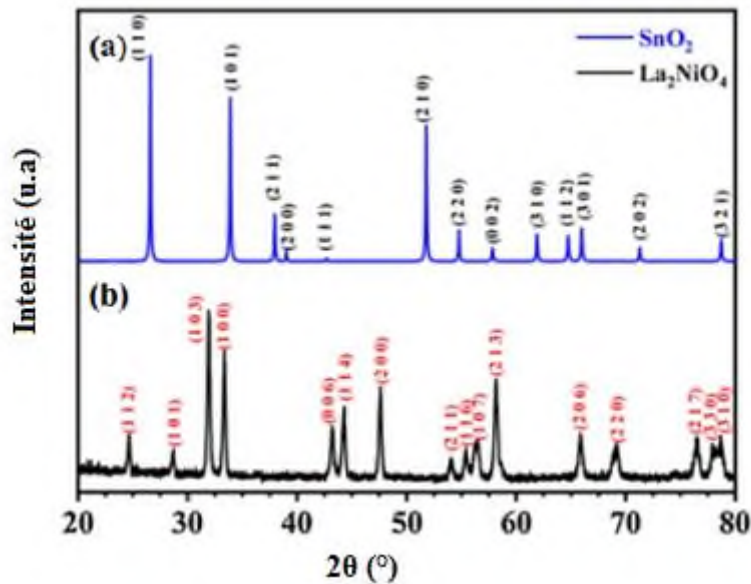


Figure III.3: a) Analyse par DRX de SnO_2 ; b) Analyse par DRX de La_2NiO_4 calciné à 850°C ;

Le modèle est caractéristique d'une phase unique et tous les pics sont indexés dans une structure cristalline tétragonale dans le groupe spatial $I4/mmm$ en accord avec la carte JCPDS n° 011-0557. En supposant que les particules sont de forme sphérique et non poreuse. La taille des cristallites (D), est estimée à partir de la largeur du pic (β) le plus intense (103) du spectre par la relation de Scherrer [1] :

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.2})$$

Où ;

D : Taille moyenne de cristallites (nm) ;

λ : Longueur d'onde de rayonnement incident en (nm) ;

β : Largeur corrigée à mi-hauteur de la raie (hkl) du pic le plus intense considérée en (rad) ;

θ : L'angle de diffraction.

Les paramètres de réseau du La_2NiO_4 ont été calculés à l'aide de l'équation suivante [5]:

$$1/d^2 = ((h^2 + k^2)/a^2) + l^2/c^2 \quad \text{(III.3)}$$

En utilisant les pics d'intensité maximale du diffractogramme des rayons X à $31,38^\circ$ et $42,80^\circ$, correspondant respectivement aux indices (103) et (006). Les paramètres de maille:

$$a = b = 3.8559 \text{ (\AA)} \text{ et } c = 12.6511 \text{ (\AA)}, \text{ sont en accord avec la littérature [6,7].}$$

L'oxyde d'étain SnO_2 , présente une bonne cristallinité, (figure III.3 insert), tous les pics affirmés dans la phase rutilé selon la fiche JCPDS n° 77-0447 dans une symétrie tétragonale (P42/mnm) [2].

b) Etude structurale via spectroscopie infra-rouge (FTIR)

La spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infra-rouge par le matériau analysé. Via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, Elle permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Si la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et montre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infra-rouge entre 400 et 4000 cm^{-1} ($2.5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibrations et de déformations angulaires des molécules.

Le spectre Infrarouge en transmission a été réalisé sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FT-IR 8400s Shimatzu). La technique de granulé de KBr a été utilisée (1 mg d'échantillon pour 200 mg de matrice de KBr). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.4.

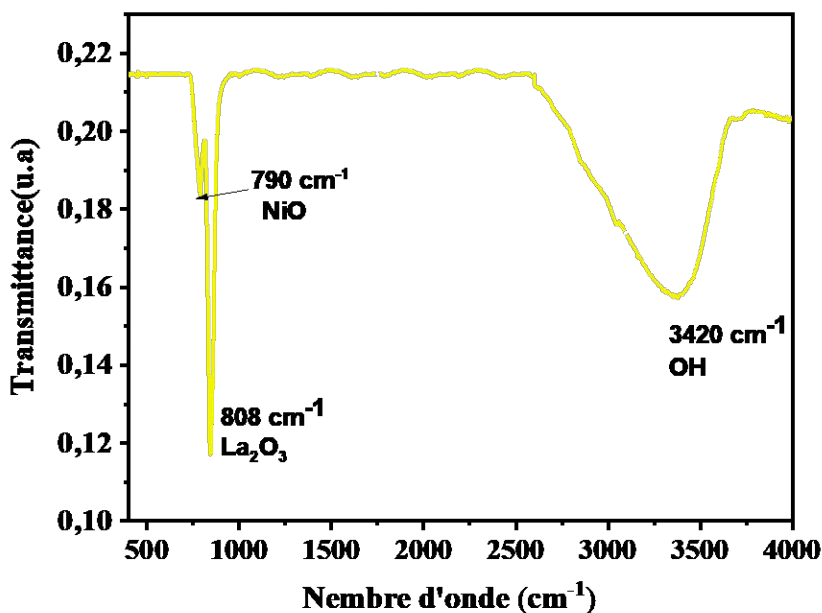


Figure III.4: Spectres infrarouge de La_2NiO_4 élaboré par voie nitrate.

L'absorption des composés inorganiques se produit en dessous de 900 cm^{-1} . L'analyse infrarouge de La_2NiO_4 (Figure III.4), montre deux bandes d'absorption à 790 cm^{-1} et 808 cm^{-1} ; qui sont attribuées au caractère métallique de l'oxygène. Ces deux bandes sont assignées au tétraèdre NiO et l'octaèdre (La_2O_3) [8,9]. Le pic à 3420 cm^{-1} correspond au mode de vibration du groupe OH de l'eau dû à la présence d'une petite quantité d'eau adsorbée sur la surface La_2NiO_4 .

c) Détermination de la surface spécifique BET

La surface spécifique est importante dans la photocatalyse. Le nombre de sites actifs accessibles et positionnés en surface des particules de photocatalyseur, est un paramètre essentiel pour la dégradation des polluants. La surface spécifique des nanoparticules, La_2NiO_4 a été déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller), qui mesure la surface accessible développée par poudre par unité de masse. Ainsi, la surface spécifique dépend de la taille des particules, plus la taille est petite, plus la surface développée est grande. L'appareil BET utilisé est un analyseur de surface spécifique et porosité (Micromeritics ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer).

Les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues par physisorption a été analysée en utilisant la théorie élaborée par (méthode BET).

La valeur de la surface spécifique se déduit, connaissant l'aire occupée par une molécule de diazote ($\sigma = 16 \text{ \AA}^2$ à 77K) et le volume de la monocouche :

$$S_{BET} = (V_m N_a \sigma) / V_{mol} \quad (\text{III.4})$$

V_m : Volume de la monocouche ;

V_{mol} : Volume molaire du gaz ;

N_a : Nombre d'Avogadro ;

σ : Aire occupée par une molécule d'adsorbat.

Le volume de la monocouche est, quant à lui, déterminé à partir de l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller) [10] :

$$\frac{P}{(V(P_0 - P))} = \left(\frac{1}{V_m C}\right) + ((C - 1) \frac{P}{(V_m C P_0)}) \quad (\text{III.5})$$

Avec :

V : Volume adsorbé à la pression P ;

V_m : Volume de la monocouche ;

P_0 : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat ;

C : Constante reliée au gaz adsorbé.

La figure III.5 présente l'isotherme d'adsorption/ désorption d'azote à la surface du solide La_2NiO_4 .

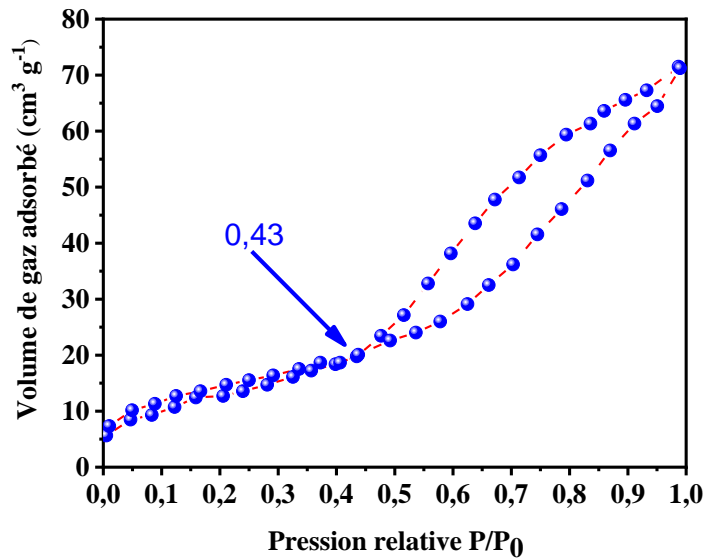


Figure III.5: Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 sur la surface de La_2NiO_4 .

Il est bien montré que l'isotherme est de type IV (selon la classification IUPAC [11]) avec une grande boucle d'hystérésis de type H3 ($p/p_0 > 0.4$), qui est caractéristique des oxydes poreux inorganiques [12,13]. Ces résultats montrent que La_2NiO_4 est important pour l'accessibilité des molécules de réactives aux catalyseurs.

La taille de pore est 13.7 nm montre que le matériau La_2NiO_4 appartient aux matériaux mésoporeux (2-50 nm) [14]. La valeur trouvée de $S_{BET} = 4.91\text{m}^2/\text{g}$. Cependant, dans le cas de la production d'hydrogène, la surface spécifique a un impact moins important sur la performance photocatalytique. Pour obtenir un rendement photo catalytique élevé, deux aspects fondamentaux doivent coexister, une morphologie appropriée et une activité photocatalytique convenable.

d) Etude morphologique via microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour observer la morphologie des poudres préparées, la microscopie électronique à balayage (MEB, JEOL 7600) a été utilisée. Les figures III.6a et III.6b présentent la micrographie MEB de poudres de La_2NiO_4 et SnO_2 préparées respectivement.

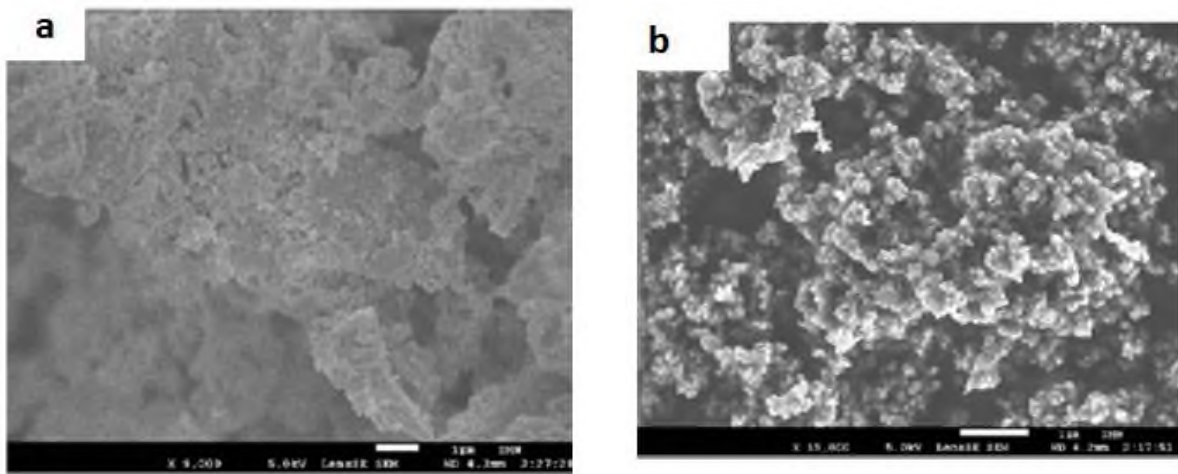


Figure III.6: Micrographie SEM de a) La_2NiO_4 , b) SnO_2

L'image correspondante à La_2NiO_4 révèle la présence de particules fines et bien connectées. En outre, elle exhibe une surface poreuse du solide activée par le dégagement de gaz (CO_2 et NO_x) lors de la combustion du gel [1]. Une structure homogène où les petits grains de petite taille apparaissent sphériques et agglomérés. La poudre de SnO_2 est constituée de grains nano-sphériques (70– 250 nm) bien connectés.

III.3.3 Etude des propriétés optique via spectrophotométrie UV-VIS

La réflectance diffuse à spectrophotomètre UV-visible est une technique classique a pour objectif la détermination des propriétés optiques des solides. Elle est utilisée dans le cas des semi-conducteurs dont le but est d'estimer la valeur de la bande interdite (band gap) et le coefficient d'absorption α . Pour le cas de La_2NiO_4 , le spectre de réflectance diffuse est enregistré avec un spectrophotomètre UV-VIS (Specord 210 Plus) équipé d'une sphère d'intégration.

Le PTFE est utilisé en standard. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (% R) en fonction de la longueur d'onde (λ) dans le domaine (200-2000 nm).

La largeur de la bande interdite apparente a été déterminée en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk, $F(R)$. La méthode consiste à représenter la fonction $[F(R).hv]^2 = f(hv)$, puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue jusqu'à absorption nulle. Le gap est ensuite déterminé à partir de l'équation de Pankov (I.18).

L'équation de Munk-Kubelka [2] est utilisée pour la détermination du gap optique (E_g) :

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty \quad (\text{III.5})$$

α : Le coefficient d'absorption en cm^{-1} .

R_∞ : La réflectance diffuse relative quand le parcours de la lumière est infiniment petit devant l'épaisseur de l'échantillon.

La bande interdite E_g et la nature de la transition optique sont déduites à partir du tracé de la courbe $(\alpha hv)^n$ en fonction de l'énergie du photon incident (hv) : la valeur de $n = 2$ correspond à la transition directe et la valeur $n = 1/2$ correspond à la transition indirecte.

Le spectre de réflectance diffuse $R_\infty = (I/I_0)_{dif}$ illustré dans la figure III.7.a, est enregistré dans le domaine (200-800 nm) et obtenue à partir du spectre d'absorption UV-visible converti. Les courbes dérivées permettent de déterminer la largeur de la bande interdite (E_g) qui correspond au point d'inflexion (λ_o).

La valeur de l'énergie du gap $E_g = 1.51\text{eV}$ qui est confirmée par la littérature [1,15]. Elle a été déterminé par l'extrapolation de la partie linéaire de $(\alpha hv)^n$ à $hv = 0$ et qui montre une transition directe (figure III.7.b).

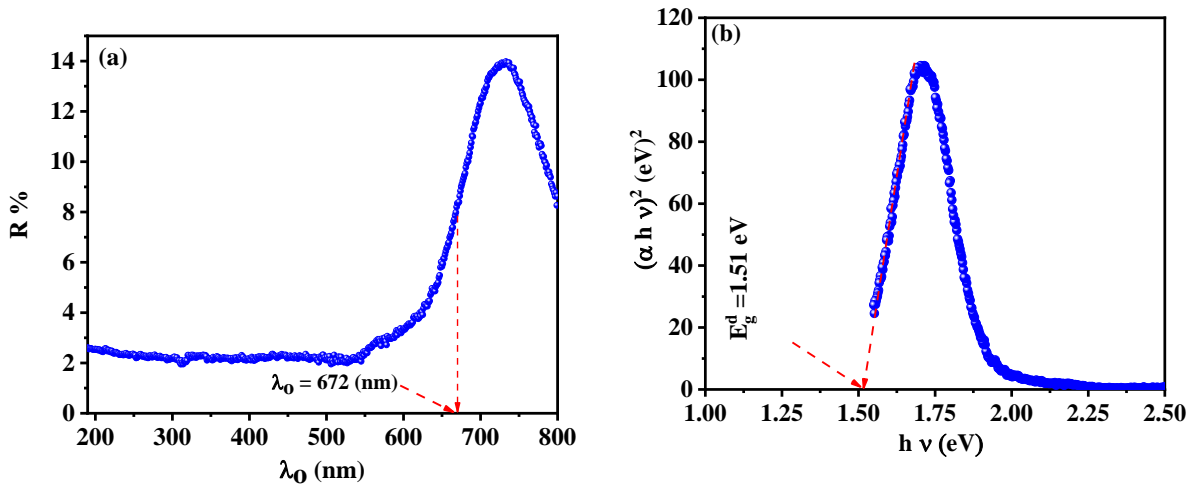


Figure III.7: a) Spectre de la réflectance diffuse UV - Vis de La_2NiO_4 ,
b) Transition optique directe.

III.3.4 Mesure de la conductivité électrique

Pour réaliser l'étude de la conductivité électrique nous avons utilisé le montage illustré sur la figure III.8. L'oxyde La_2NiO_4 sous forme des pastilles frittées et étalées par la laque d'argent sur les deux côtés est placé entre deux blocs en cuivre chauffés dans une gamme de température (entre 90 °C – 250 °C). La variation de la résistance électrique en fonction du temps est mesurée à l'aide d'un conductimètre Tacussel (type CD6N) entre les bornes de l'échantillon. Ce dernier est de surface (s), d'épaisseur (l). La résistance est convertie en conductivité électrique à partir de la formule suivante [6] :

$$r = \rho (l/s)$$

III.6

Où ; ρ et la résistivité du composé et s sa surface, $\sigma = 1/\rho = 4l/\pi r D^2$.

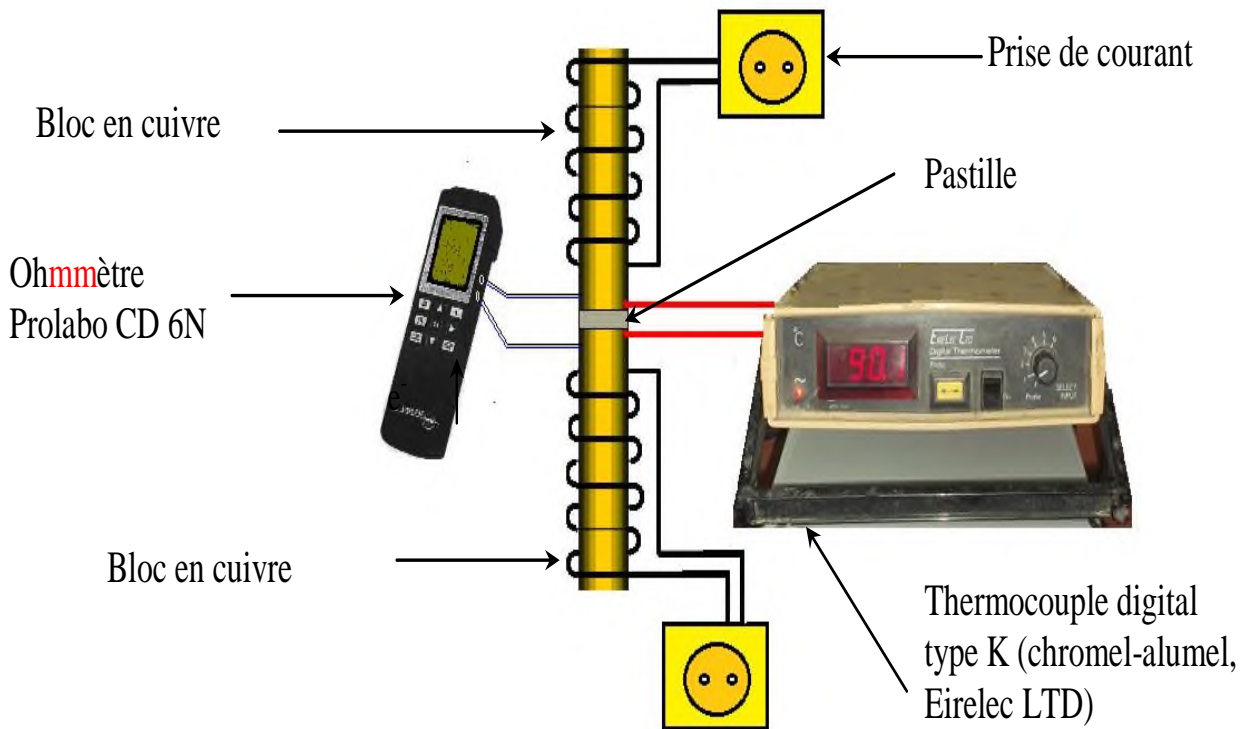


Figure III.8: Dispositif de mesure de la variation thermique de la résistance électrique.

La conductivité électrique, σ , a été mesurée au moyen du dispositif décrit précédemment en utilisant l'équation I.13) :

La variation du logarithme de la conductivité (σ) en fonction de $(1000/T)$ est illustrée sur la figure III.9. L'augmentation de $\log \sigma$ avec la diminution de la température réciproque indique un caractère semi-conducteur de La_2NiO_4 ; c'est-à-dire une augmentation de la conductivité avec la température.

Une énergie d'activation E_a est de 0,13 eV, déduite de la pente de $\frac{d \log(\sigma)}{dT}$. La conductivité des oxydes est gouvernée à la fois par la concentration des porteurs et leur mobilité, c'est à dire elle dépend du nombre d'atomes des porteurs et de leur mobilité : $\sigma = e\mu N_A$, ces deux facteurs dépendent de la température [16].

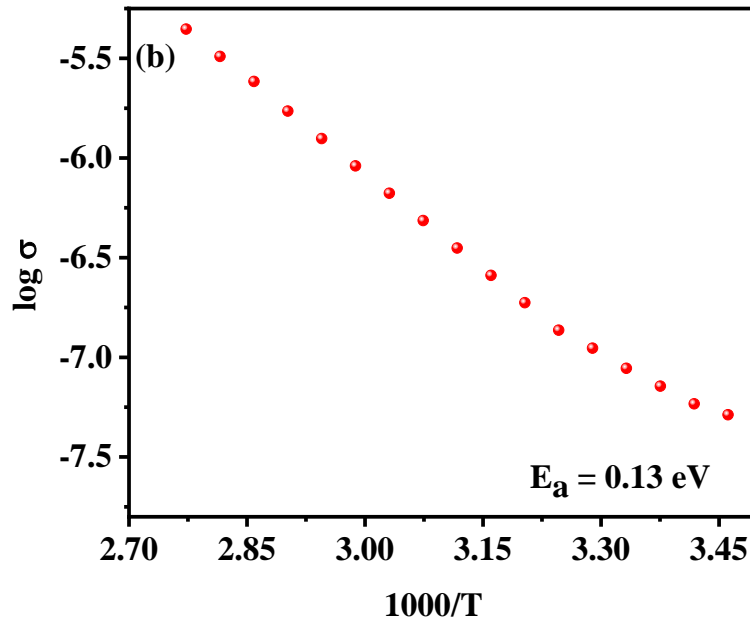


Figure III.9: Variation de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de La_2NiO_4 .

III.3.5 Etude des propriétés électrochimiques et photo-électrochimiques

Les processus électrochimiques exhibent de nombreux types de phénomènes liés au transfert de charge à cette interface. Cependant, l'effet de l'irradiation sur le processus de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte est étudié par les méthodes photoélectrochimiques. Ainsi, une réaction photo-électrochimique est l'ensemble des phénomènes qui permettent la conversion de l'énergie des photons d'une radiation lumineuse en énergie électrique, ce type de réaction induit des réactions chimiques telles que les réactions d'oxydation et de réduction.

Cette étude a été envisagée afin de caractériser notre produit et établir le diagramme énergétique dont le but de prévoir sa photo-activité en photocatalyse. Les propriétés photo-électrochimiques à étudier sont :

- Le type de conduction dans le semi-conducteur (P ou N) ;
- Le domaine de stabilité électrochimique ;
- Le potentiel de la bande plate (V_{bp}) caractéristique du semi-conducteur ;
- Le courant d'échange (I_{ech}) ;
- Le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: c'est-à-dire du potentiel d'hydrogène.

Pour effectuer ces caractérisations on aura besoin d'une cellule à double paroi, équipée de trois électrodes soient:

- Une électrode de la référence au calomel, saturée en KCl (E.C.S.) de marque (*Radiometer*) dont le potentiel est de 0.246 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (*ENH*).
- Une contre électrode (électrode auxiliaire) en platine (*CE*), permet le passage du courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle est constituée d'une plaque de platine de surface 1cm^2 , déposée parallèlement à l'électrode du travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique.
- Une électrode du travail (*ET*).
- Un potentiostat, piloté par un ordinateur.

a) Préparation des pastilles et d'électrode de travail

La caractérisation des propriétés du transport et photo-électrochimique nécessite l'emploi des pastilles compactes. Pour cela, l'oxyde finement broyé et mis sous forme de pastille. Les électrodes du travail sont préparées comme suit (Figure III.10) :

Etape 1 : une quantité de poudre du semi-conducteur ($m \sim 500$ mg) est pressée sous forme de pastille ($\varnothing = 12$ mm, épaisseur ~ 2 mm) est comprimé sous une pression uni axiale de 5 kbar à l'aide d'une pastilleuse. Le dispositif expérimental est illustré sur la figure III.10.a. Puis, afin d'augmenter sa compacité qui doit être supérieure à 75 % et afin d'améliorer ses propriétés mécaniques, ces pastilles sont ensuite frittées pendant 4 heures.

Etape 2: Un polissage des pastilles est fait pour l'obtention d'une surface lisse est plane à l'aide d'une polisseuse *Presmicapol* en utilisant du papier de polissage.

Etape 3: Minimiser la résistance de contact par la laque d'argent, qui est réalisé à l'aide d'un fil de cuivre sur la surface de la pastille peinte. Ensuite, l'électrode de travail est immergée dans une solution de Na_2SO_4 pendant 30 min. Le contact électrique de la pastille a été réalisé à l'aide de la laque d'argent sur laquelle le fil conducteur en cuivre a été soudé. L'ensemble a été fixé sur un tube cylindrique en verre de sorte que, la pastille soit en contact avec la solution, en fin l'électrode est immergée dans la cellule à double paroi pour effectuer les mesures. Finalement, les courbes d'intensités-potentiels (I-V) ont été réalisées dans l'obscurité et sous irradiation par une lampe en tungstène (200 W) comme il est montré sur la figure III.10.b.

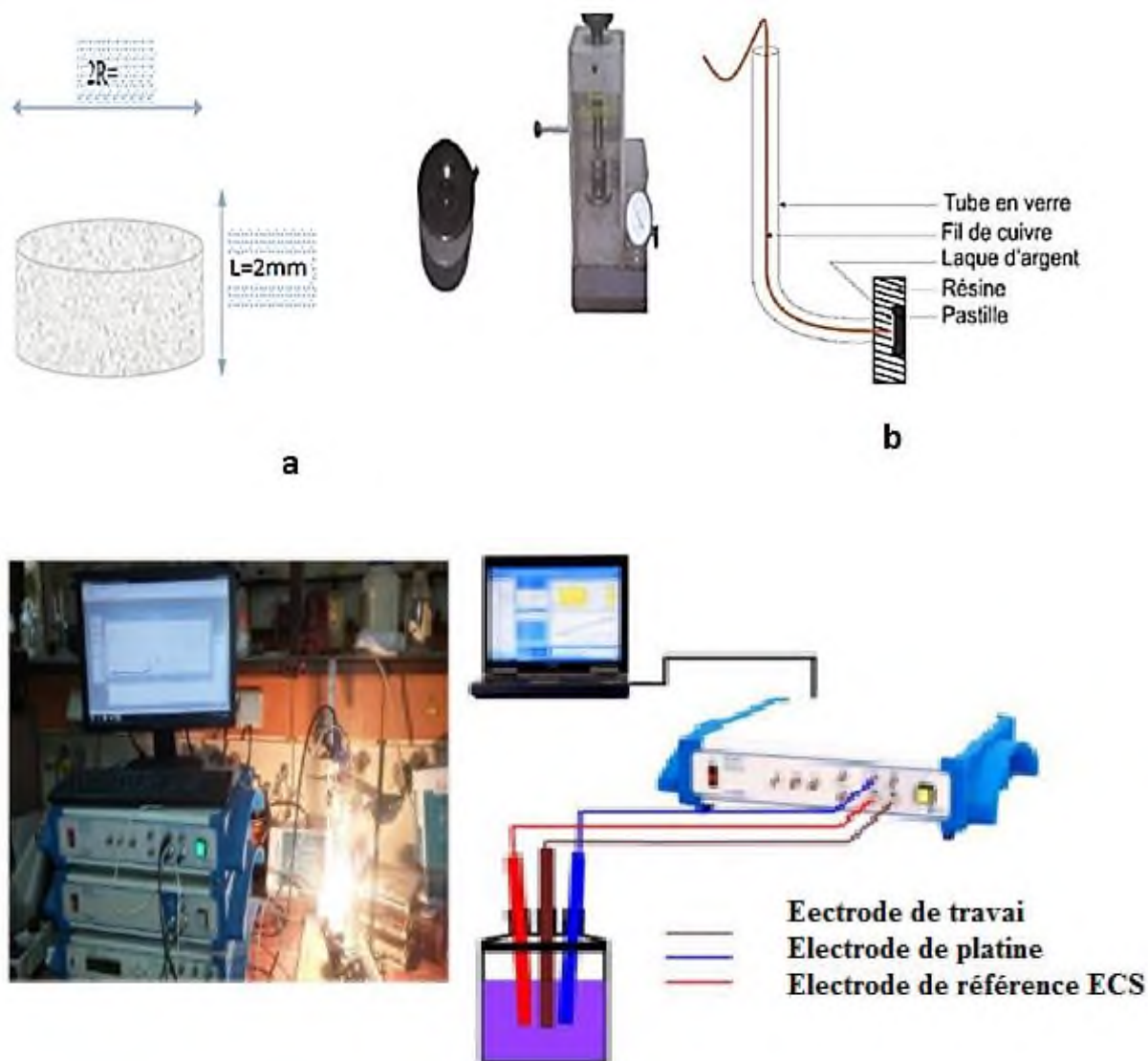


Figure III.10: Montage expérimental utilisé en étude électrochimique ; a) Dispositifs permettent l'élaboration de la pastille ; b) Electrode de travail.

La caractérisation PEC est effectuée dans une cellule électrochimique, l'électrode Pt (*Tacussel*) sert à l'électrode d'auxiliaire et les potentiels sont donnés par rapport à une électrode de saturation de calomel (*SCE*) et surveillée par un potentiostat *Solartron Analytical 1287A*, et un analyseur d'impédance (*Solartron Analytical, 1260*).

Le contact électrique avec le fil de cuivre sur la pastille de notre électrode de travail La_2NiO_4 est fait avec de la laque d'argent. Le culot est isolé dans un tube de verre avec une résine époxy, polie avec de l'alumine $0,05\ \mu\text{m}$ et lavé à fond avec de l'eau.

b) Etude chrono-ampérométrie, type de semi-conducteur

La chrono-ampérométrie est une électrolyse qui consiste à l'application d'un potentiel constant sur l'électrode de travail, qui est immergée dans une solution et à l'enregistrement de la variation de courant obtenue au cours du temps. Le montage illustré dans la figure III.11, nous a permis de suivre l'étude chrono-ampérométrique de notre semi-conducteur afin de déterminer le type de conduction à l'intérieur de ce dernier.

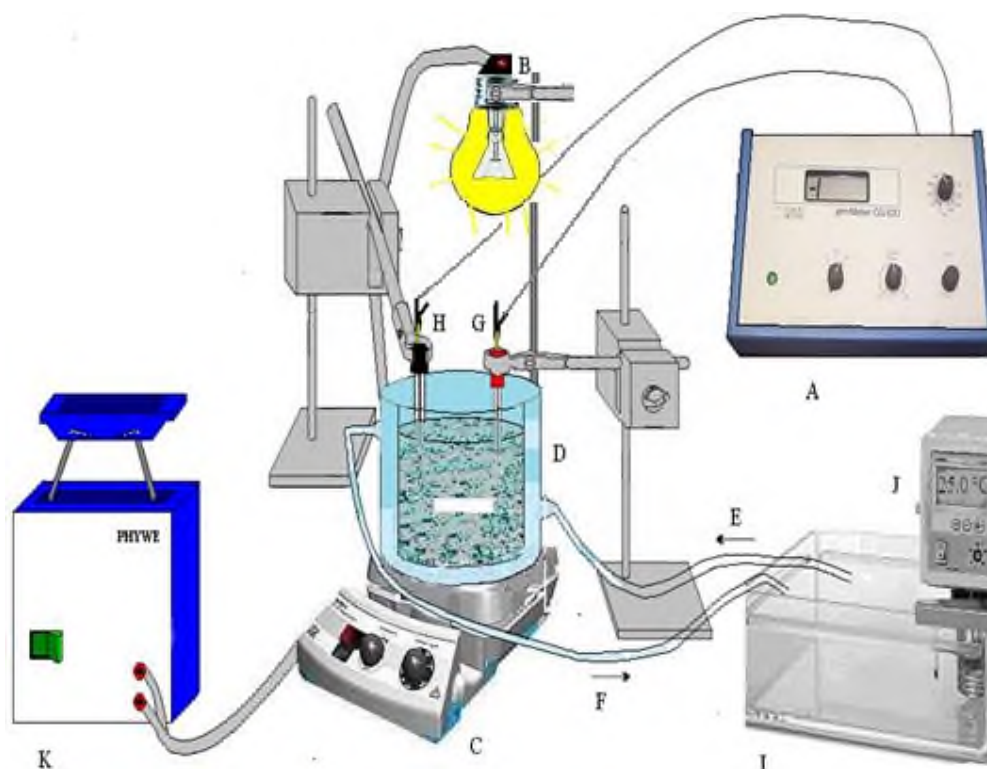


Figure III.11: Dispositif de mesure du potentiel de la solution en fonction temps.

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

La source d'irradiation est une lampe en tungstène (200 W) mise sur un réacteur à double paroi pour focaliser le flux lumineux sur toute la surface de l'électrode de semi-conducteur, qui est immergée dans la solution du travail. Ensuite, on allume et on coupe la lumière à des intervalles de temps réguliers (chaque 30 secondes). La température lors du travail est maintenue constante (25°C) grâce à un bain thermostaté. Après stabilisation du potentiel dans le noir, on allume la lampe et on suit l'évolution du potentiel jusqu'à ce qu'il atteigne un palier de saturation, indiquant une stabilisation du phénomène électrochimique.

La décroissance de la densité de courant, quand la lampe est allumée, est présentée sur la figure III.12, montrant que le photo-courant cathodique generé (J_{ph}) est une caractéristique d'un comportement d'un semi-conducteur de type p, qui tire son origine de l'insertion de l'oxygène dans le réseau cristallin.

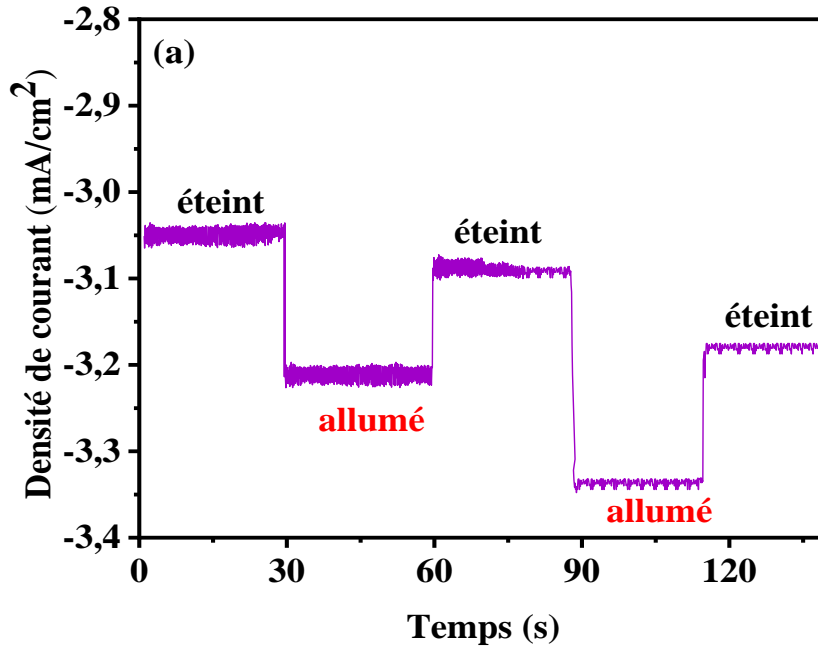


Figure III.12: Réponses temporelles du courant de court-circuit sous la lumière avec coupeur.

Cette décroissance explique que l'espèce électro-active se réduit au potentiel appliqué, elle suit la loi de Cottrell [17]. Donc, la pérovskite La_2NiO_4 est un semi-conducteur de type p ; dont les trous sont les porteurs majoritaires ; un tel comportement indique que les pertes de charge par recombinaison sont pratiquement faibles.

c) Etude de la courbe Intensité- potentiel $J(V)$: Voltamperométrie cyclique

Les courbes $J(V)$ permettent d'accéder au diagramme de bandes énergétiques et de prévoir, d'un point de vue thermodynamique, l'évolution de l'hydrogène ou pas. Elle permet de déterminer la nature des porteurs de charge et le potentiel de début du photo-courant; ce dernier peut être raisonnablement assimilé au potentiel de la bande plate (V_{bp}) en l'absence d'états de surface [1].

Nous présentons sur la figure III.13 la courbe intensité $J(V)$ de la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) dans la solution équilibrée par l'azote.

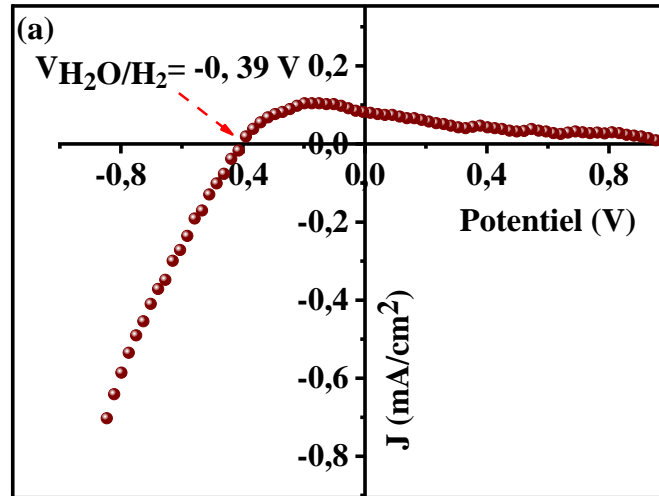


Figure III.13: Courbe voltamétrie cyclique de J (V) de La_2NiO_4 dans une solution de KOH (0.3 M) sous atmosphère N_2 ; Vitesse de balayage 10 mV s^{-1} .

En extrapolant la ligne tangente sur la pente et en prolongeant au point zéro du courant on trouve que le potentiel de dégagement HER égale $-0,39 \text{ V}$. La_2NiO_4 est un matériau très stable dans l'électrolyte basique.

d) Mesure de la capacitance : méthode de Mott- Schottky

Le potentiel de la bande plate (V_{bp}) est le potentiel qu'il faut appliquer au semi-conducteur pour faire annuler le pliage des bandes énergétiques à l'interface où le photo-courant (J_{ph}) commence à apparaître [1]. Ce dernier est très nécessaire (V_{bp}) pour précrire les réactions photocatalytiques. Il est déterminé avec précision à partir de la mesure de la capacité en utilisant l'équation de Mott- Schottky [5] suivante :

$$C^{-2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 N A} \left\{ V - V_{bp} - \frac{kT}{e} \right\} \quad (\text{III.7})$$

Où :

C : Capacité (F/m^2) ;

ε : Permittivité relative ou la constante diélectrique.

Nous avons utilisé la constante diélectrique rapportée de La_2NiO_4 de ($\varepsilon \sim 7,86 \times 10^4$) à 293 K [18] ;

ε_0 : Permittivité de l'espace libre ;

V_{bp} : Potentiel de bande plate ;

k : Constante de Boltzmann et T la température absolue (K) ;

$N_A = 1.13 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ est la densité de l'accepteur ($\text{site}/\text{m}^{-3}$).

La figure III.14 montre le tracé de Mott- Schottky de La_2NiO_4 à 10 kHz.

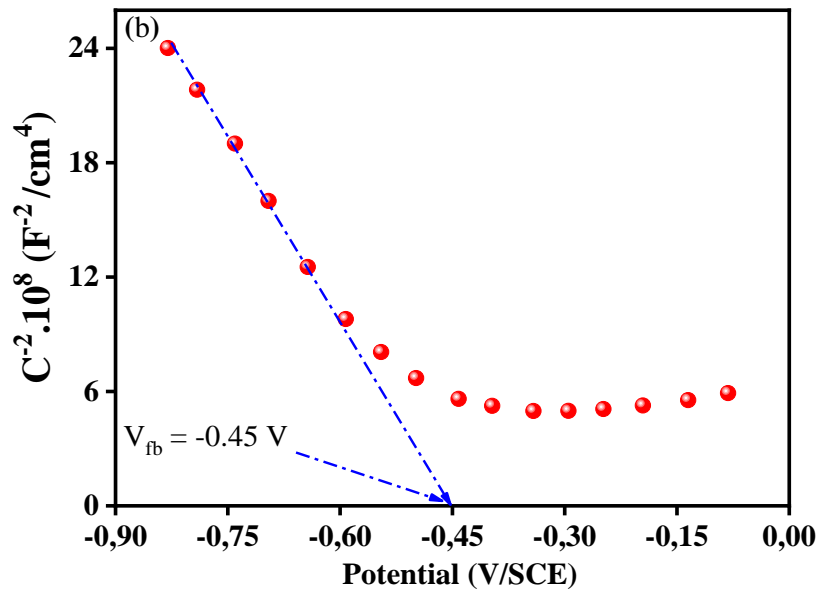


Figure III.14: Tracé de la courbe de Mott- Schottky de La_2NiO_4 à 10 kHz.

Le potentiel de la bande plate V_{bp} est déduit par extrapolation de la partie linéaire à $C^{-2} = 0$, et V_{bp} égale à $-0,45 \text{ V}$. Le signe de la pente donne la nature des états (accepteurs / donneurs), et la valeur correspondante de la pente de cette droite permet de déterminer la concentration des porteurs de charge majoritaires du semi-conducteur $N_A = 1.13. 10^{21}. \text{cm}^{-3}$.

e) Positionnement des niveaux d'énergie de $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{SnO}_2$

La combinaison des résultats et des mesures déterminés à partir de l'énergie du gap optique (via réflectance diffuse), de l'énergie d'activation (via mesure de la conductivité électronique), ainsi que le potentiel de la bande plate (mesure de la capacité via Mott-Schottky), nous a permis d'établir le diagramme énergétique de l'hétéro-système $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{SnO}_2$ et de prédire la photoactivité de ce dernier (FigIII.15).

En effet, sous irradiation, les paires électrons/trous (e^-/h^+) sont séparées par un champ électrique de la jonction. Les électrons photo-excités dans la bande de conduction réduisent l'eau en hydrogène et les trous de la bande de valence oxydent l'espèce réductrice ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

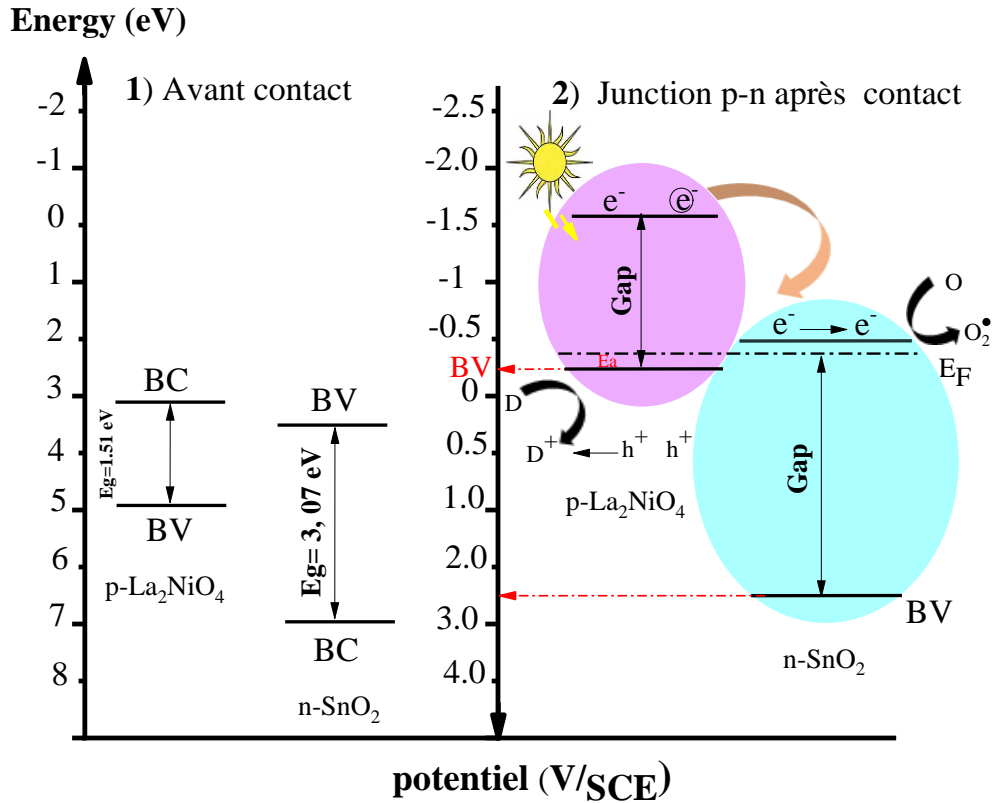


Figure III.15: Positionnement des niveaux d'énergie de l'hétérojonction

La_2NiO_4 de type p et SnO_2 de type n :

(1) avant contact ; (2) après formation de la jonction p-n.

On sait qu'à partir du diagramme des bandes d'énergie on peut prévoir thermodynamiquement si l'évolution de l'hydrogène est réalisable ou pas. On sait aussi que la production d'hydrogène ne sera pas permise dans le noir. La largeur de la bande interdite est 1.51eV, qui indique que la cristallite est autopolarisée au potentiel cathodique négatif (V_{bp}). La bande de conduction est aussi positionnée de façon cathodique par rapport au niveau $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

La position de la bande de valence de La_2NiO_4 peut être calculée en utilisant l'équation suivante [19] :

$$E_{VB} = 4.75 + eV_{bp} + 0.059(\text{pH} - \text{PI}) + Ea \tag{III.8}$$

E_a est l'énergie d'activation.

Le point isoélectrique (Le point de charge zéro $\text{PI} = 6,05$) est déterminé en mesurant le pH d'équilibre d'une solution contenant une suspension de La_2NiO_4 en poudre, il correspond, au point de charge zéro nulle sur la surface où les ions H_3O^+ et OH^- s'équilibrent.

III.4 Application environnementale : photo-production d'hydrogène

Nous exposons sur la figure III.16 le dispositif utilisé pour la production d'hydrogène. Le photo-réacteur à double paroi (200 mL de capacité) contenant une suspension de poudre aérée est la même que celle utilisé dans nos études précédentes [6, 20, 21].

Les expériences ont été effectuées sous l'illumination de la lampe en tungstène. L'hydrogène gazeux a été identifié par la méthode chromatographique en phase gazeuse en utilisant l'appareil de model Clarus® 680 GC Perkin Elmer ; couplé avec un détecteur thermo-conduction (CG-DTC). Ce dernier a été utilisé pour l'identification de l'hydrogène gazeux dégagé [21]. Ainsi, le volume d'hydrogène dégagé a été quantifié dans un manomètre à eau.

Nous avons utilisé deux types de photocatalyseurs à $\text{pH} \sim 7$ et $\text{pH} \sim 13$. Dans le premier cas le La_2NiO_4 à 100%, dans le deuxième cas le photocatalyseur était composé du mélange de $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{SnO}_2$ dans un rapport massique (1:1), sachant que toutes les solutions sont préparées avec de l'eau distillée. La solution stockée est préparée par dissolution de Na_2SO_4 (Merck, 99,5%) dans de l'eau distillée à la concentration de 1 M.

La dose du catalyseur est fixée à 1 g/ L (50 % La_2NiO_4 / 50 % SnO_2) à $\text{pH}=13$ à une température de 50 °C réglée par un bain thermostatique (Julabo). La suspension de poudre en photocatalyse offre des avantages par rapport aux dispositifs électrochimiques comme le contact facile et la simplicité du dispositif. Un sensibilisateur fonctionne comme une pompe à électrons doit avoir son plus bas niveau d'énergie inoccupée au-dessus de celui de $\text{SnO}_2\text{-CB}$ et La_2NiO_4 remplit cette condition. Cette propriété a été exploitée à $\text{pH} 7$ et 13 , $\text{La}_2\text{NiO}_4\text{-CB}$ (-1.77 V) qui se situe sous $\text{SnO}_2\text{-CB}$ (-0.35 V) lui-même moins cathodique que le potentiel (E_{red}) de couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Le potentiel C_B est situé en dessous du potentiel de HER et cela conduit à une évolution spontanée de l'hydrogène même en électrolyte basique.

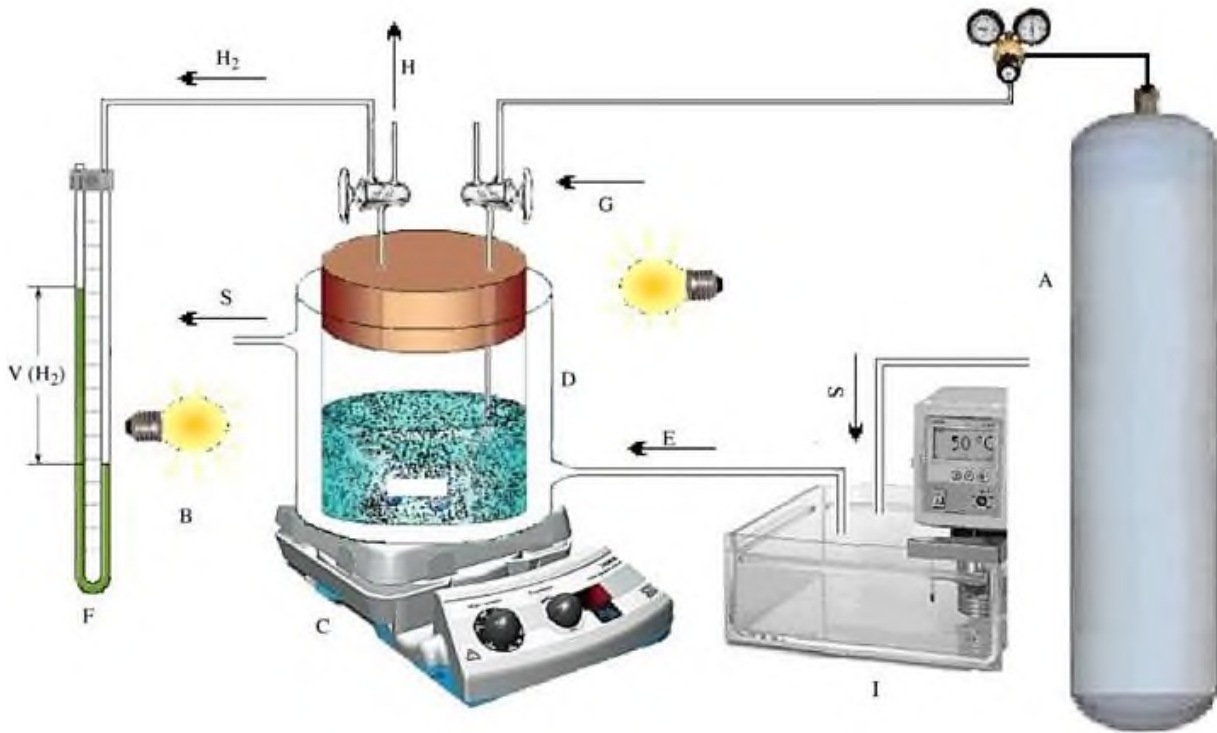
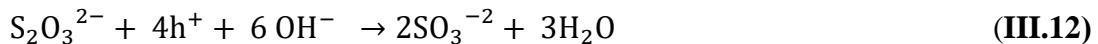
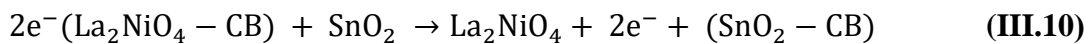
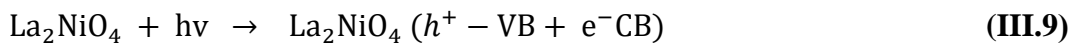


Figure III.16: Dispositif pour la photo production d'hydrogène.

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

Si la lumière visible excite le La_2NiO_4 , il en résulte l'injection des électrons dans $\text{SnO}_2\text{-CB}$ qui libère par la suite l'hydrogène selon les processus suivants :



Ces réactions semi-électrochimiques se produisent simultanément sur le système ($\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{SnO}_2$) qui se comporte comme une micro PEC diode à espace de réaction compartimentée de dimension nanométrique. Le volume de H_2 sur La_2NiO_4 a été étudié à deux pHs dans une solution aqueuse contenant du $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ comme piègeur de trous montre une meilleure production obtenue en milieu basique qui peut s'expliquer comme suit [22]:

Lorsque le pH augmente de 7 à 13, le niveau de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ qui varie par -0.6 V/pH s'approche de la bande de conduction et atteint la courbure optimale de la bande, ce qui améliore le transfert d'électrons, produisant un volume accru d'hydrogène H_2 . La Figure III.17 montre la quantité de H_2 sous $\text{pH} \sim 7$ et $\text{pH} = 13$.

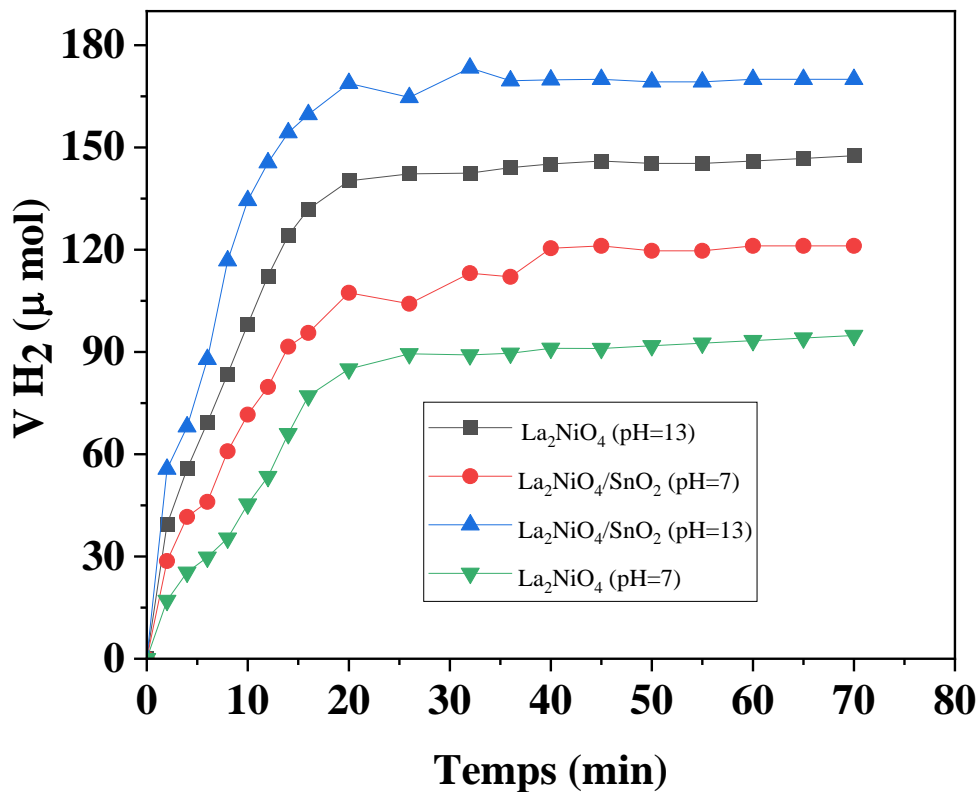


Figure III.17: Volume d'hydrogène H_2 dégagé en fonction du temps d'éclairage à $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 13$.

La photo-activité est améliorée par le contact entre La_2NiO_4 et SnO_2 qui sont couplés dans une configuration de court-circuit. Le potentiel de la barrière inter-grains est abaissé par collision et les électrons sont canalisés vers les sites de SnO_2 où la surtension de H_2 est relativement faible. L'utilisation de l'agent sacrificiel $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est liée à sa non-toxicité et à sa stabilité chimique dans les conditions du travail ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 mg de $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{SnO}_2$ pour 1 mL de solution, $\text{pH} \sim 7$ ou 13). A partir de la figure III.17, dans les deux cas (La_2NiO_4 seul et $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{SnO}_2$), on remarque que l'hydrogène H_2 produit se sature après 20 min d'activité. La haute efficacité de HER est atteinte à $\text{pH} \sim 13$ correspondant à un volume de saturation de $174 \mu\text{mol}$ et à un taux de production de $15,1 \mu\text{mol min}^{-1}\text{g}^{-1}$.

A l'inverse, seulement 65 % du volume hydrogène d' H_2 a été formé à pH ~ 7 (113 μmol). Ceci est dû au décalage anodique du potentiel $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ dans la direction anodique.

Rappelons qu'en photocatalyse hétérogène, la production du transfert d'électrons s'effectue de manière iso-énergétique (entre les niveaux d'énergie similaires) dont la différence $\{\text{La}_2\text{NiO}_4\text{-CB-}E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}\}$ exclut la perte d'énergie par recombinaison. Or un potentiel de 0.4 V est nécessaire pour une recombinaison de paires (e^-/h^+), cette valeur est très proche de notre valeur obtenue (-0,39 V); le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est déduit de la courbe J(V).

Références bibliographiques

-
- [1] Boumaza, S., Brahimi, R., Boudjellal, L., Belhadi, A., & Trari, M. (2020). *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(2), 329-337.
- [2] Lahmar, H., Benamira, M., Douafer, S., Akika, F. Z., Hamdi, M., Avramova, I., & Trari, M. (2020). *Optik*, 219, 165042.
- [3] Derbal, A., Omeiri, S., Bouguelia, A., & Trari, M. (2008). *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(16), 4274-4282.
- [4] Sebai, I., Salhi, N., Rekhila, G., & Trari, M. (2017). *International Journal of hydrogen energy*, 42(43), 26652-26658.
- [5] Lahmar, H. (2017). (Doctoral dissertation, Faculté de Chimie).
- [6] Guo, C., Zhang, X., Zhang, J., & Wang, Y. (2007). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 269(1-2), 254-259.
- [7] Perkins, J. D., Kleinberg, D. S., Kastner, M. A., Birgeneau, R. J., Endoh, Y., Yamada, K., & Hosoya, S. (1995). *Physical Review B*, 52(14), R9863.
- [8] Perkins, J. D., Kleinberg, D. S., Kastner, M. A., Birgeneau, R. J., Endoh, Y., Yamada, K., & Hosoya, S. (1995). *Physical Review B*, 52(14), R9863.
- [9] Liu, T., Xu, Y., Li, Y., Wang, Z., & Zhao, J. (2011) *Ceramics International*, 37(8), 3361-3364.
- [10] Sing, K. S. (1985). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- [11] IUPAC. P.P, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniwska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [12] Teichner, S. J., Nicolaon, G. A., Vicarini, M. A., & Gardes, G. E. E. (1976). *Advances in Colloid and Interface Science*, 5(3), 245-273.
- [13] Doghmane, A., Douafer, S., & Hadjoub, Z. (2014). *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials*, 16(November-December 2014), 1339-1343
- [14] Cooper, C., & Burch, R. (1999). 33(18), 3689-3694.
- [15] Su, Y. S., Kaplan, T. A., Mahanti, S. D., & Harrison, J. F. (1999). *Physical Review B*, 59(16), 10521.
- [16] Curie, D. (1952). *J. phys. radium*, 13(6), 317-325.
- [17] Bochniak, W. (1993). *Acta metallurgica et materialia*, 41(11), 3133-3140.
- [18] Shi, C. Y., Hu, Z. B., & Hao, Y. M. (2011). *Journal of alloys and compounds*, 509(4), 1333-1337.
- [19] Douafer, S., Lahmar, H., Benamira, M., Messaadia, L., Mazouzi, D., & Trari, M. (2019). *Surfaces and Interfaces*, 17, 100372.
- [20] Lahmar, H., & Trari, M. (2015). *Bulletin of Materials Science*, 38(4), 1043-1048.
-

- [21] Benamira, M., Lahmar, H., Messaadia, L., Rekhila, G., Akika, F. Z., Himrane, M., & Trari, M. (2020). *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3), 1719-1728.
- [22] Laouici, R., Douafer, S., Lahmar, H., Rekhila, G., Trari, M., & Benamira, M. (2021). *Optik*, 236, 166654.
- .

Chapitre IV

Application photocatalytique des semi-conducteurs CuCrO_2 , CdFe_2O_4 et NiAl_2O_4 pour la dépollution des milieux aquatiques

Ce chapitre est consacré dans un premier temps, à la modélisation de la dégradation photocatalytique du colorant méthyle orange MO en dispersion aqueuse, en présence du photocatalyseur délafossite CuCrO₂ préparé par voie Sol-gel en hétérojonction avec TiO₂. Nous avons allié l'étude structurale, morphologique et optique; ainsi que l'étude photocatalytique du colorant.

La deuxième partie propose de synthétiser et caractériser des nanoparticules d'oxyde de ferrite de cadmiums spinelle (CdFe₂O₄) en utilisant la méthode de co-précipitation suivies d'une présentation des résultats de la dégradation du colorant (MG) étudié, et la détermination des facteurs influençant sur le processus de dégradation du colorant : la concentration du colorant , le pH du milieu, ainsi que la détermination des conditions optimales de la décoloration.

La troisième partie est dédiée à l'étude des propriétés des poudres de NiAl₂O₄, préparées par la voie nitrate. Pour cela, on a entamé une série de caractérisations structurale, optique et électrique du matériau synthétisé, dont on a utilisé l'ensemble de techniques d'analyse suivant : la diffraction des rayons X, La spectroscopie infra-rouge (IR) et la réflectance diffuse, puis une application de la photo-dégradation de chromate par l'hétéro système (NiAl₂O₄/SnO₂) sous irradiation solaire a été faite.

Partie I : Etude de la dégradation de méthyle orange dans les eaux usées par la lumière solaire à l'aide de l'hétéro-système CuCrO₂/TiO₂

IV.1.1 Intérêt et choix des matériaux

IV.1.1.1 Polluants modèles : Méthyle orange MO et Méthyle vert MG

Le méthyle orange MO et méthyle vert MG ont été choisis comme polluants modèles pour l'activité photocatalytique à l'aide des oxydes métalliques sous irradiation solaire ; en raison de leur demande croissante dans l'industrie textile. Les caractéristiques de ces colorants sont résumées dans le tableau IV.1. Leur très faible biodégradabilité confère à ces composés un caractère toxique ils ne devraient pas envahir l'environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduelles chargées de ces colorants jusqu'à leur minéralisation totale [1].

Tableau IV.1: Caractéristiques des colorants utilisés

Propriété	Methyl Orange	Methyl Green
Abbréviation	MO	MG
Formule	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{BrCl}\cdot\text{ZnCl}_2$
Masse molaire	327.33 g/mol	653.24 g/mol
Couleur	Orange	Blue-vert
λ_{max}	465 nm	631 nm

IV.1.1.2 Choix de l'hétéro-system $\text{CuCrO}_2/\text{TiO}_2$

Le semi-conducteur choisi pour l'activité photocatalytique est le CuCrO_2 , il est de type délafossite; qui présente une conductivité élevée de type p. En raison de son excellente transmittance optique, sa faible position de la bande de valence d'énergie et son coefficient de diffusion rapide des trous, il a attiré l'attention de nombreuses applications comme oxyde conducteur transparent, cellules solaires, catalyseurs, etc [2].

D'autre part le TiO_2 a été considéré comme le photocatalyseur le plus approprié en raison de sa composition chimique stable, son faible coût et sa non-toxicité. Cependant, il ne peut utiliser qu'environ 4% de l'énergie solaire spectre dans la région UV ; pour sa large bande interdite ; (environ 3,20 eV pour l'anatase et 3,00 eV pour le rutile). Ainsi, diverses méthodes ont été mises en place pour améliorer les performances photoélectriques de TiO_2 , comme la synthèse des hétérojonctions p-n. En outre, le faible taux d'incorporation de TiO_2 dans le CuCrO_2 améliore le taux de transfert de charge entre le CuCrO_2 et le TiO_2 et l'électrolyte [2].

IV.1.2 Protocole d'élaboration de CuCrO_2

Les produits utilisés pour la synthèse des différents semi-conducteurs sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ou de traitements préalables. Le CuCrO_2 a été synthétisé par la méthode Sol-Gel comme montre la figure VI.1. Cette méthode est simple, de coût faible, offrant plusieurs avantages, tels que, un contrôle de la croissance des nanoparticules, un temps de traitement plus court, une température de traitement plus basse. Aussi, une meilleure

homogénéité, avec grande pureté, un contrôle précis de la composition et donne des poudres fines [3].

Dans cette étude ; le chlorure de cuivre (II) et de chrome (III) sont dissouts dans l'eau avec des quantités adéquates. Le mélange est laissé sous agitation magnétique. Puis ; l'ajoute du soude (1M) jusqu'à pH = 8 ; est mise sous agitation thermique à des température de 80-90°C jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (gel). Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est placé dans une étuve pendant 24 heures à une température de 120°C. Le mélange obtenu est ensuite broyé, calciné dans un four électrique à une températures de 750°C pendant 3 heures. Le chemin réactionnel est le suivant :

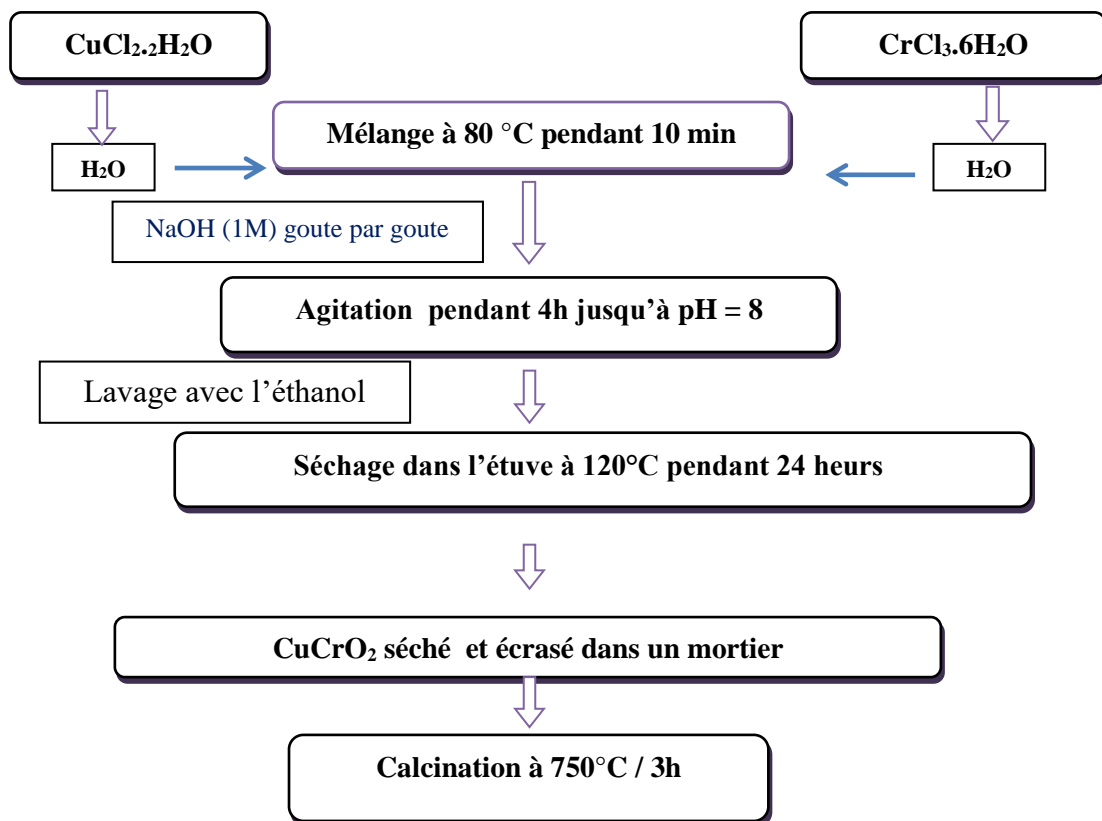
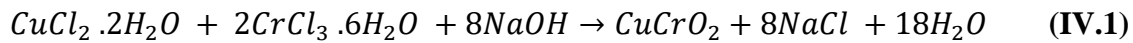


Figure IV.1: Organigramme d'élaboration de $CuCrO_2$ par la méthode sol-gel.

IV.1.3 Techniques de caractérisation et de mesure

IV.1.3.1 Analyse structurale et microstructurale

a) Etude structurale via diffraction des rayons X (DRX)

La première caractérisation à effectuer après la synthèse des échantillons est la diffraction des rayons X. C'est une technique d'analyse non-destructive qui permet d'étudier les échantillons solides cristallisés tels que les nanoparticules.

L'ensemble des diffractogrammes relatifs à notre produit, CuCrO_2 , a été effectué à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Brüker D8 Advance fonctionnant en géométrie de réflexion Bragg-Brentano avec une source de rayons X à anode en Cu, un monochromateur primaire de focalisation Ge (111) (sélectionnant le Rayonnement Cu $\text{K}\alpha_1$) et un détecteur 1-D sensible à la position (détecteur "Vantec").

Les données ont été collectées dans une plage de $2\theta = 20-90^\circ$, avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 10 s par pas. La figure VI.2 représente les diffractogrammes des rayons X pour la poudre de CuCrO_2 .

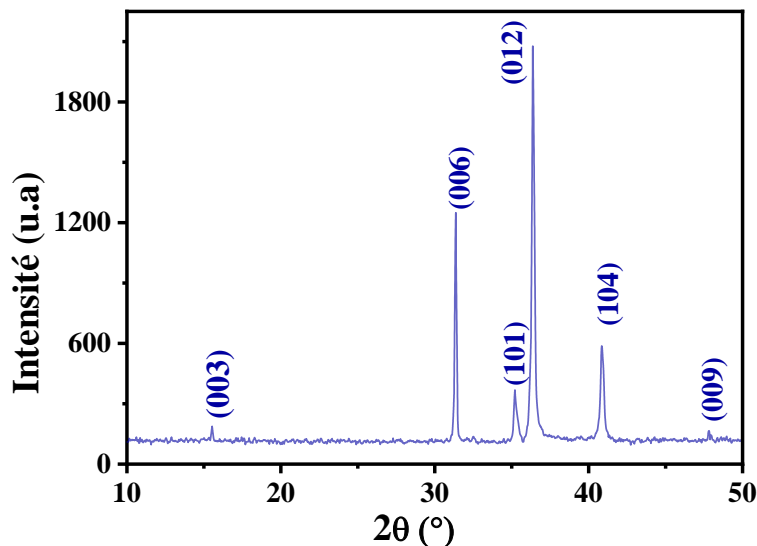


Figure IV.2: Analyse de diffraction des rayons X de CuCrO_2

calciné à 750°C .

Les principaux pics observés sont : (003), (006), (200), (012), (104) et (009) qui sont attribués à la phase pure de CuCrO_2 (JCPDS 00-039-0247), sans aucune phase d'impuretés détectable.

Les pics (012) et (006) relativement forts, suggèrent l'empilement préférentiel d'atomes le long de la direction [012] et [006], respectivement, ce qui est en accord avec la littérature [4]. Les paramètres de réseau précis: $a = 0,29820$ nm et $c = 1,71013$ nm, donnés dans la description hexagonale du groupe d'espace $R\bar{3}m$. D'après la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction (012) à 36.43° ; on peut également estimer par la formule Scherrer la taille du grain des nanoparticules. La valeur de la densité expérimentale est $\rho_{\text{exp}} = 5.50$ g/cm³ est et en trouvant une surface spécifique égale à $31,52$ m²/g.

b) Etude morphologique via microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse microstructurale des oxydes par la microscopie électronique à balayage apporte des informations sur la texture de la poudre, mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats dans l'étape de calcination. La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un FEG-SEM JEOL 7600 afin d'évaluer la distribution de taille ainsi que la morphologie des nanoparticules (voir figure VI.3).

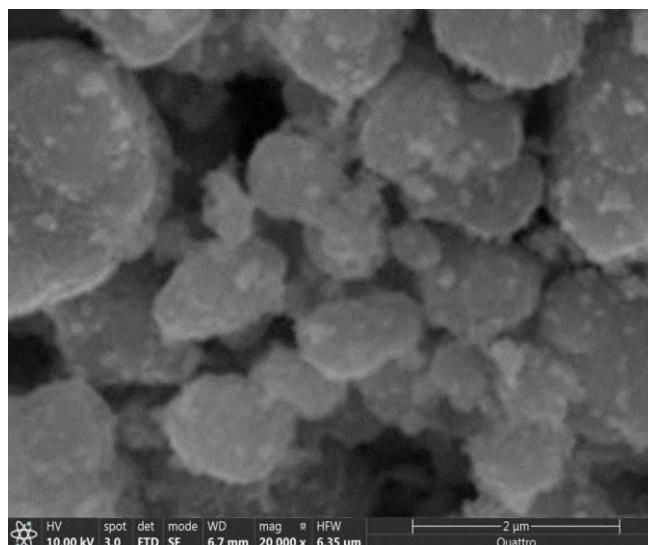


Figure IV.3: Microscopie électronique à balayage FEG-SEM de CuCrO_2 calciné à 750°C .

La figure VI.3 présente les images FEG-SEM de la poudre obtenues de CuCrO_2 , produit par la méthode Sol-Gel. Ces images montrent des particules formées de grains homogènes et uniformes. Les agglomérations des nanoparticules de CuCrO_2 ont également été observées, ce qui pourrait être dû à la haute température employée dans les réactions des précurseurs lors de la synthèse des nanoparticules du CuCrO_2 .

IV.1.3.2 Etude des propriétés optiques via spectrophotométrie UV-VIS

Dans cette caractérisation, on a utilisé un spectrophotomètre UV-VIS (Specord 210 Plus) qui fonctionne dans la gamme (190-1100 nm) et équipé d'une sphère d'intégration, PTFE ; qui est utilisée comme standard. La mesure de la réflectance diffuse (R%) (Figure IV.4) par spectroscopie en mode de réflexion nous permet de déterminer la valeur du gap optique E_g de CuCrO_2 .

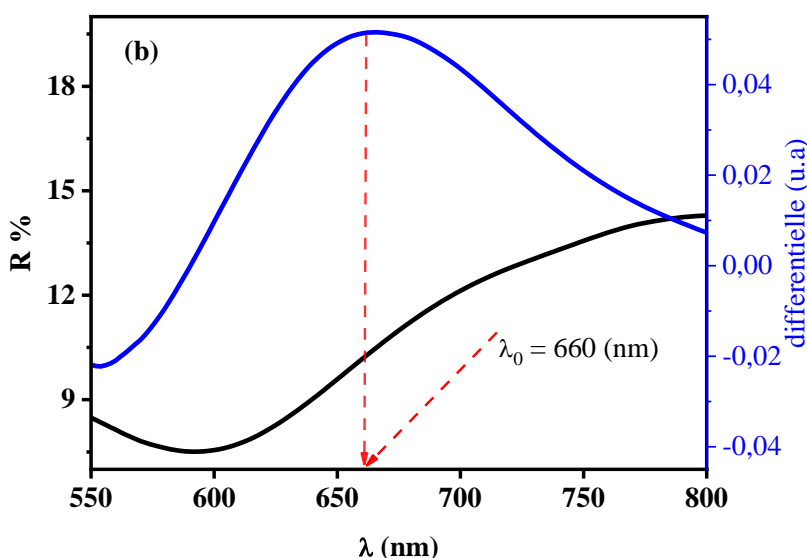


Figure IV.4: Spectre de la réflectance diffuse UV - Vis de CuCrO_2 .

Le tracé de la réflectance en fonction de la longueur d'onde a permis de déterminer (λ_0), Le gap E_g ainsi que la nature de la transition optique sont déduits à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^n$, en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$); la valeur de $n = 2$ correspond à une transition directe et E_g (eV) = 1,87 eV.

Le mécanisme de réaction de dégradation photo-catalytique du MO catalysée par l'hétéro-système $\text{CuCrO}_2/\text{TiO}_2$ montre que les électrons de la bande de conduction (e^-) et les trous de la

bande de valence (h^+) sont générés lorsque la suspension de cette dernière est irradiée avec une énergie lumineuse supérieure à son énergie de bande interdite.

IV.1.4 Caractérisation des propriétés photo-électrochimiques

➤ Diagramme énergétique de l'hétéro-système $\text{CuCrO}_2/\text{TiO}_2$

Dans les réactions photocatalytiques de dégradation du méthyle orange MO sous irradiation de la lumière solaire ; Le photo-réacteur est rempli de la solution de MO en présence de la poudre de catalyseur. On peut observer que l'hétéro-système améliore la photo-activité en positionnant correctement les bandes de conduction des deux semi-conducteurs comme le montre le diagramme énergétique (Figure IV.5) qui donne un aperçu des processus d'injection.

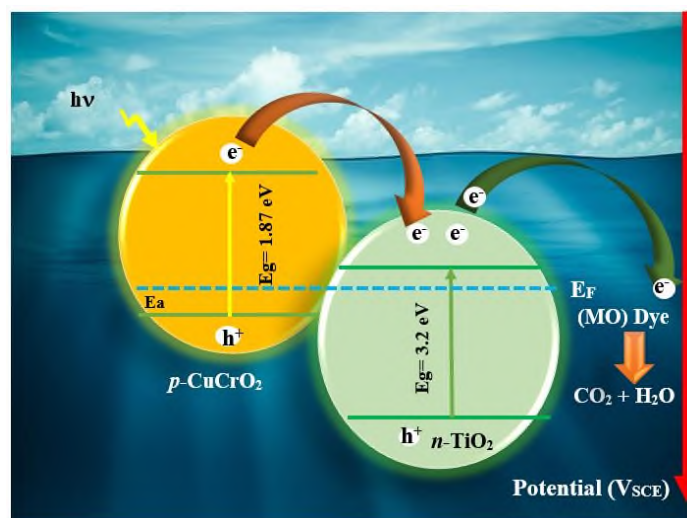


Figure VI.5: Diagramme des bandes d'énergie de l'hétéro-système $\text{CuCrO}_2/\text{TiO}_2/\text{MO}$.

La photo-génération d'électrons à partir de CuCrO_2 - CB peut causer la réduction du colorant ; ou réagir avec des électrons accepteurs tels que l' O_2 adsorbé à la surface du catalyseur ; ou dissous dans l'eau en le réduisant en un radical d'anion $\text{O}_2^{\cdot-}$ superoxyde. La CuCrO_2 - CB est en dessous de TiO_2 -CB, lui-même plus cathodique que le potentiel du couple $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ responsable de la dégradation du MO.

L'amélioration des performances s'explique par la séparation des charges suivie du transfert d'électrons dû à la courbure de la bande interfaciale. L'énergie de la position de la bande de valence de $CuCrO_2$ est calculée à partir de la relation citée précédemment [III.8] :

$$E_{VB} = 4.75 + eV_{bp} + 0.059(pH - PI) + Ea$$

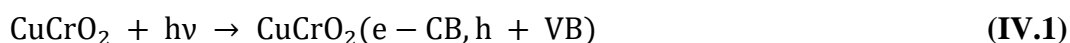
Les jonctions p-n résultantes du couplage de semi-conducteurs de type p et de type n sont efficaces pour séparer les électrons et les trous photogénérés en raison de la formation d'un potentiel électrique interfacial induit par l'égalisation des niveaux de Fermi. Aussi, l'activité photocatalytique dépend de la microstructure (taille des grains, relief superficiel, surface active et porosité). Les électrons générés lors de l'irradiation du semi-conducteur $CuCrO_2$ sont injectés dans du TiO_2 -CB agissant comme un pont électronique, puis transféré aux molécules MO absorbées. Le MO réagit avec les électrons accepteurs, à savoir l' O_2 adsorbé sur la surface du catalyseur en le réduisant en radical superoxyde O_2^{\cdot} anion.

IV.1.5 Application photocatalytique : Etude de la photo-dégradation sous lumière solaire

Les résultats du traitement de MO ont été suivis par UV-visible sur un appareil de type *Shimatzu* 1800 utilisant des cellules de quartz. Les mesures d'absorbance sont effectuées à ($\lambda_{max} = 464 \text{ nm}$). Les spectres obtenus sont illustrés sur la figure IV.6. La longueur d'onde maximale d'absorbance du colorant étudié a été déterminée en mesurant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'une solution de concentration de 12 mg/L.

A partir des spectres d'absorption UV, nous observons un pic d'absorption caractéristique situé à 464 nm, provenant de la liaison azoïque " $-N = N-$ ", et ce pic d'absorption qui fait apparaître le MO en orange. Comme on peut le voir, toutes les courbes indiquent une intensité décroissante du pic principal d'absorption, qui représente une caractéristique de la dégradation continue du MO. La diminution progressive de l'intensité maximale de la bande d'absorption pour différentes durées d'irradiation n'est pas directement liée à l'intensité du rayonnement solaire, mais à la présence du catalyseur.

Une concentration initiale de MO (de 12 mg/L) a été utilisée et les réactions pertinentes à la surface de notre catalyseur provoquant la dégradation de la colorante peuvent être exprimées comme suit:



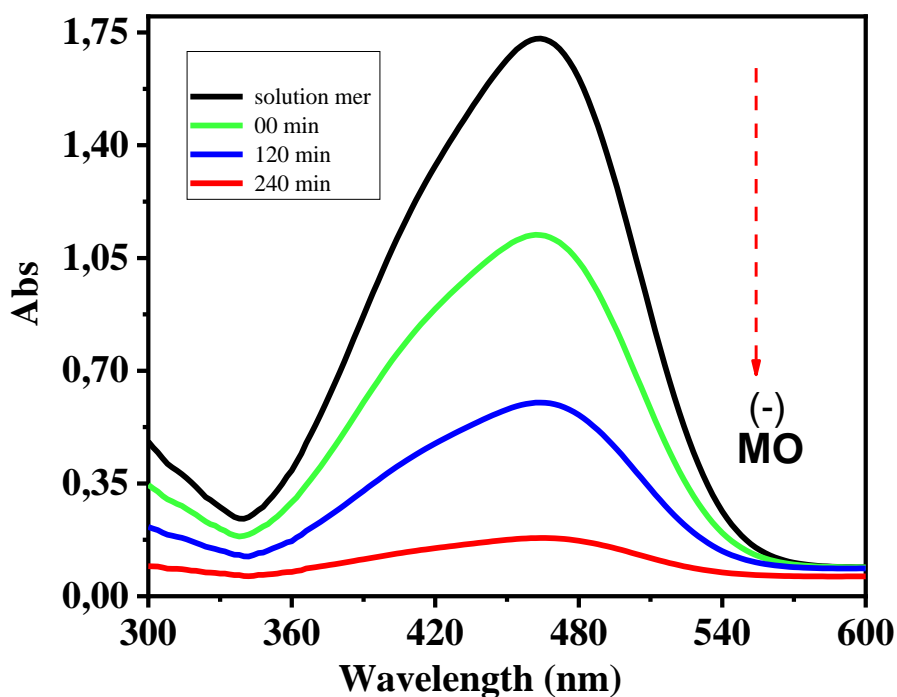
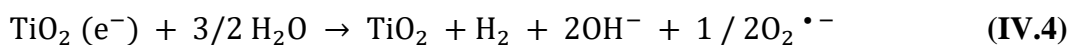
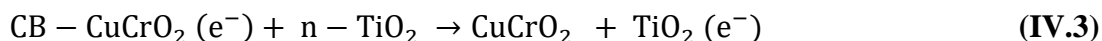
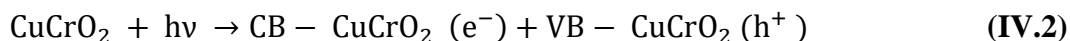


Figure IV.6: Dégradation photocatalytique de MO (12 mg/L) par $\text{CuCrO}_2/\text{TiO}_2$.

La dégradation totale de 12 mg/L de la concentration initiale de ce composé modèle a été observée à pH = 6 et une température de 25 ° C après 4 heures d'irradiation.

Partie II : Synthèse et caractérisation de nanoparticules de CdFe_2O_4 : Application pour une élimination efficace du colorant de méthyle vert (MG) sous irradiation solaire

IV.2.1 Intérêt et choix des matériaux

Dans la présente étude, le méthyle vert MG a été choisi comme polluant modèle en phase aqueuse pour l'activité photocatalytique de CdFe_2O_4 sous lumière solaire en raison de sa demande croissante dans l'industrie textile. En outre, l'étude d'élaborer des nanoparticules de CdFe_2O_4 est intéressante en raison de leur non-toxicité, propriétés optiques (absorption sur un large domaine visible), stabilité chimique dans un large domaine des milieux agressifs, et des propriétés liées à leur taille nanométrique. Il est l'un des candidats prometteurs utilisés pour l'élimination et la dégradation des polluants. Le CdFe_2O_4 est considéré comme nouveau matériau qui conserve leur efficacité sous irradiation visible et utilisé comme catalyseur hétérogène [5].

IV.2.2 Protocole d'élaboration de CdFe_2O_4

Le CdFe_2O_4 a été préparé par la méthode de co-précipitation en raison du bon contrôle de la qualité du produit synthétisé (Morphologie, Taille des particules) et aussi en raison du coût de production économique. La figure IV.7 montre le montage expérimental utilisé.

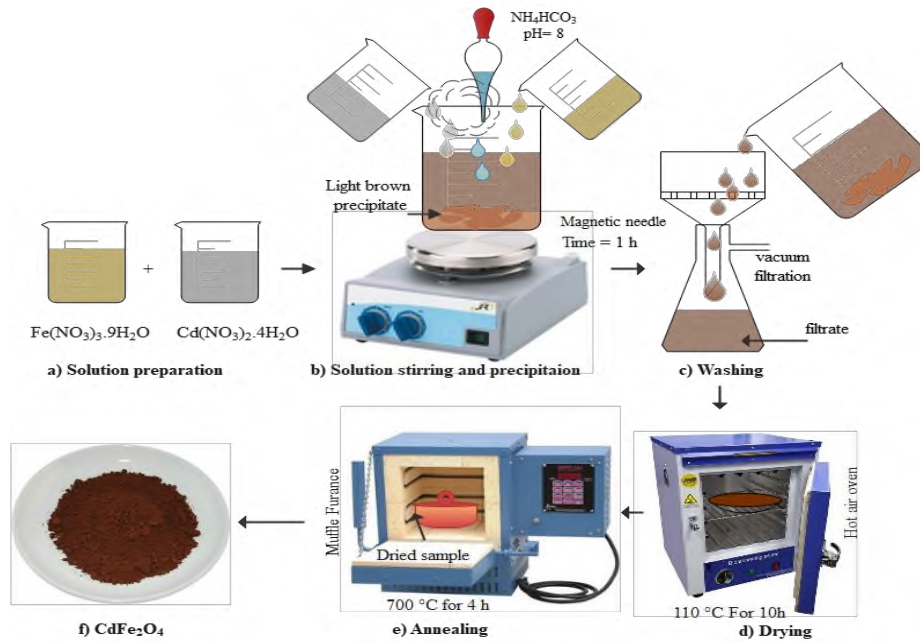
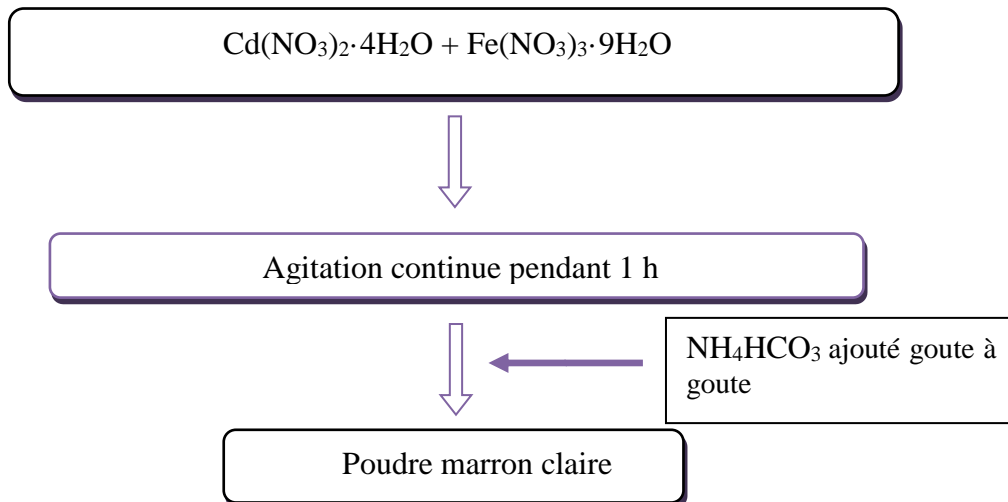


Figure IV.7: Processus de préparation de CdFe_2O_4 .

Avec des quantités adéquate de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en mélangeant des qualités analytiques des nitrates de cadimium (II) tétrahydraté ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich 97%) avec les nitrates de fer (III) nanohydratés ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Merck, > 98%), le bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) (Merck, > 99%) a été ajouté pour maintenir un pH de 8. La poudre de CdFe_2O_4 obtenue a été broyée dans un mortier d'agate et calcinée à 700°C pendant 4h. Un changement de couleur vers le marron foncé a été noté après calcination. L'organigramme de synthèse du spinelle CdFe_2O_4 par co-précipitation est illustré sur la figure IV.8.



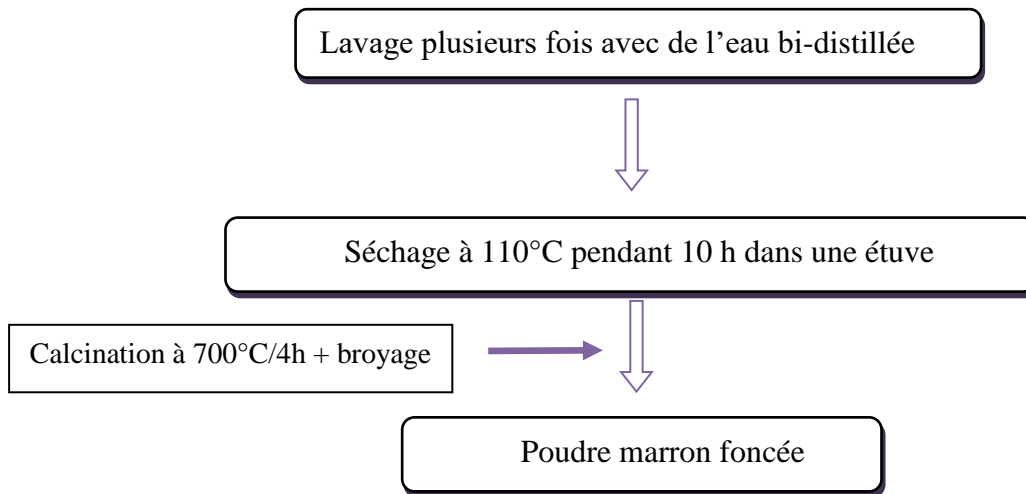


Figure IV.8: Organigramme de synthèse du spinelle CdFe_2O_4 par co-précipitation.

IV.2.3 Techniques de caractérisation et de mesure

IV.2.3.1 Analyse structurale et microstructurale

a) Etude structurale via diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction de CdFe_2O_4 est représenté sur la figure IV.9. Il montre un composé qui a une phase unique sans aucune impureté détectable ou phase supplémentaire. Le CdFe_2O_4 cristallise dans la structure de type spinelle. Les pics apparaissant à $2\theta = 28.97^\circ$, 34.11° , 35.68° , 41.44° , 51.35° , 54.72° et 60.04° sont respectivement de la diffraction des pics caractéristiques des plans (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) et (4 4 0) de la structure cubique de CdFe_2O_4 indexée dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les pics obtenus nous ont permis facilement de calculer les paramètres de réseau de CdFe_2O_4 correspondantes, déterminés à partir de la relation de Bragg s'écrivant pour une maille cubique selon l'équation :

$$\alpha = \frac{\lambda\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}}{2 \times \sin \theta} \quad (\text{IV.8})$$

qui ont les valeurs suivantes: $a = b = c = 8,709 \text{ \AA}$, et qui sont en bon accord avec la littérature [6, 7], et à la fiche JCPDS N°079-1155.

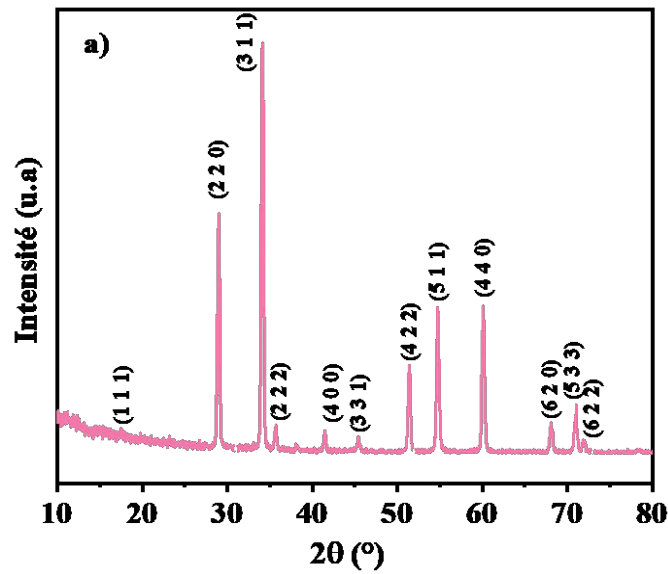


Figure IV.9: Analyse par DRX de CdFe_2O_4 calciné à 700°C .

b) Etude structurale via spectroscopie infra-rouge (FTIR)

La Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) a été réalisée à température ambiante avec un spectromètre (FTIR pour *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy*) Bruker EquinoxIFS55 (Bruker, Royaume-Uni). La poudre de CdFe_2O_4 a été broyée dans du KBr et comprimée sous une pression d'environ 8 kbar. La figure IV.10 montre le spectre FT-IR de CdFe_2O_4 sur une plage de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ moyen (partie la plus riche en informations et la plus accessible d'un point de vue expérimental).

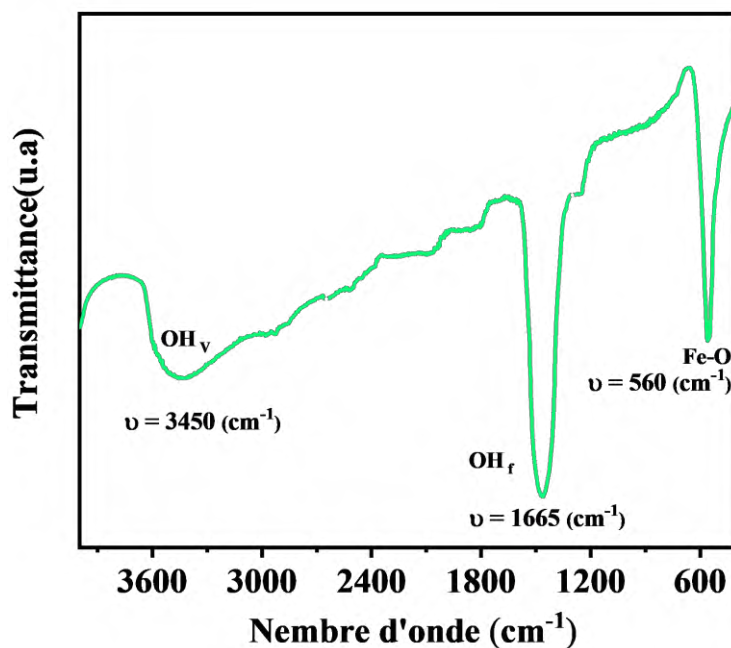


Figure IV.10: Spectre RIFT de l'infrarouge de CdFe_2O_4 .

Les absorptions dans le domaine de $[400 - 4000] \text{ cm}^{-1}$, qui constituent une sorte d'empreinte digitale des composés examinés, permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques et l'identification des différents groupements fonctionnels. A partir du spectre infrarouge du produit CdFe_2O_4 on observe :

- Une large bande à 3450 cm^{-1} qui montre la vibration d'étirement du groupe hydroxyle liée à l'eau adsorbée à la surface du CdFe_2O_4 .
- Un pic centré à 1665 cm^{-1} qui montre la vibration de flexion de la molécule d'eau.
- Un pic majeur à 560 cm^{-1} lié au pic d'absorption caractéristiques de vibrations Fe-O, la vibration Cd-O est faible d'après la littérature [8, 9] elle apparaitre à 380 cm^{-1} .

c) Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique a été mesurée par physisorption d'azote à 77 K sur échantillon en poudre préalablement dégazé pendant 5 heures à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ sous vide secondaire ($2 \text{ } \mu\text{mHg}$) sur un appareil ASAP 2020 et 3Flex (Micromeritics, Etats-Unis).

La figure IV. 11 représente les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 sur la poudre de CdFe_2O_4 frittée par voie conventionnelle. Les boucles d'hystérésis montrent une absorption élevée

à une pression relative élevée (P/P_0) proche de 1,0 suggérant la formation de grands mésopores et micropores. La valeur de surface spécifique et totale est de $S_{\text{BET}} = 39 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, pourrait être intéressante, suggérant que le catalyseur CdFe_2O_4 est efficace lors de son utilisation comme catalyseur dans des réactions photocatalytique.

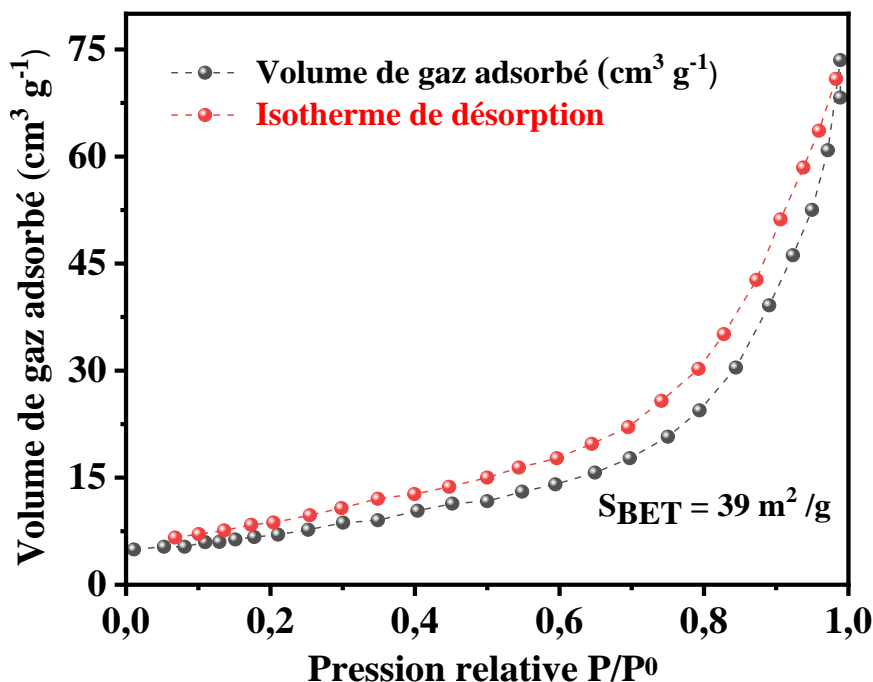


Figure IV.11: Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 sur la surface de CdFe_2O_4 .

IV.2.3.2 Etude des propriétés optiques via spectrophotométrie UV-VIS

Pour estimer le gap optique de CdFe_2O_4 à l'état solide, le spectre d'absorption a été réalisé par mesure de spectroscopie UV-visible à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Carry 5000 UV vis NIR spectrophotometer.

L'analyse en absorption optique de notre composé CdFe_2O_4 a été effectuée afin de caractériser sa couleur obtenue et avoir une information sur sa région active.

Les données sont acquises en réflectance diffuse. Nous avons effectué une transformée de Kubelka-Munk de spectre obtenu. Le spectre d'absorption est présenté dans la figure IV.12.

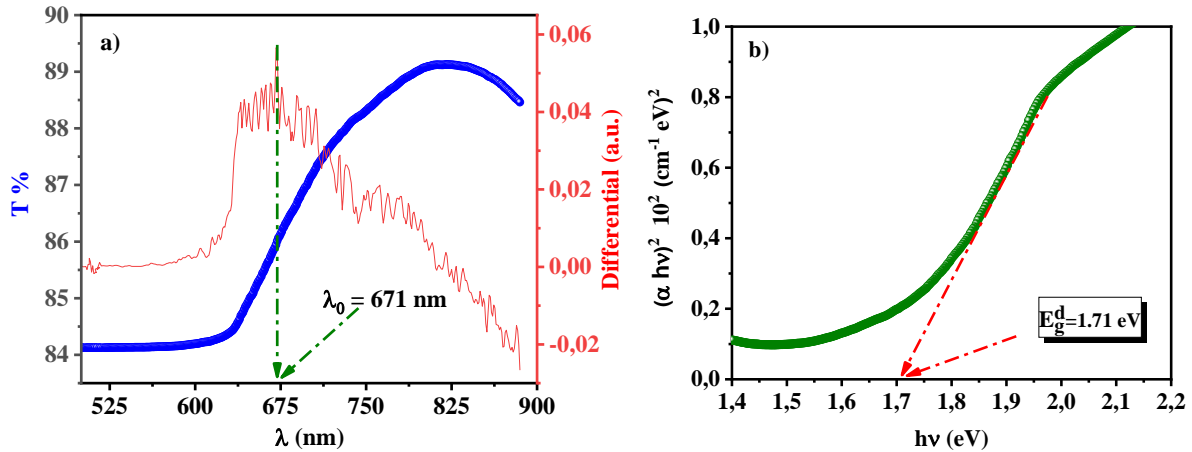


Figure IV.12: a) Spectre de la réflectance diffuse UV – Vis de CdFe_2O_4 b) Transformée de Kubelka Munk de la courbe de réflexion diffuse acquise sur CdFe_2O_4 ($n=2$).

La réflectance diffuse $R_\infty = (I/I_0)$ (Figure IV.12.a) est obtenue à partir du spectre d'absorption UV-visible converti. La dérivée de cette courbe R_∞ donne un point d'inflexion ($\lambda_0 = 671 \text{ nm}$) correspondant en première approximation à un gap énergétique E_g de 1,84 eV ($= 1240/\lambda_0$). Pour le déterminer ; on trace $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ (Figure IV.12.b).

En effet, nous avons $(\alpha hv = A(hv - E_g)^n)$, le CdFe_2O_4 présente un gap $E_g = 1.71 \text{ eV}$ déterminé par l'extrapolation de la partie linéaire sur l'axe des énergies, ce qui est cohérent avec les valeurs rapportées dans la littérature [10, 11]. La transition dans CdFe_2O_4 est directe ($n = 2$). La couleur marron-foncé du spinelle CdFe_2O_4 obtenu est expliquée par cette bande d'absorption.

IV.2.3.3 Mesure de la conductivité électrique

Nous présentons sur la figure IV.13 la variation de la conductivité électrique de la ferrite de cadmium spinelle en fonction de l'inverse de la température. L'énergie d'activation E_a est calculée à partir de l'équation d'Arrhenius [Equation I.13]. La courbe de la conductivité électronique est tracée pour la valeur logarithmique de la conductivité σ en fonction de $1000/T$, E_a est calculée à partir de la pente linéaire ajustée.

L'énergie d'activation $E_a = 0,21 \text{ eV}$ justifiant son comportement semi-conducteur. Cela révèle que la conductance ionique dans le matériau est due au saut d'ions entre les sites autorisés, l'énergie d'activation $E_a = 0,21 \text{ eV}$ nécessaire pour le saut d'électrons par polarons entre sites octaédriques à arrêtes communes. Par conséquent l'augmentation de σ avec la température ne peut

être attribuée qu'à l'augmentation de la mobilité des électrons qui sont thermiquement activés [12]. La mobilité (μ) se calcule aisément à partir de la concentration électronique (N_A) et la conductivité électrique à la température ambiante : $\mu = \sigma (e N_A)^{-1}$.

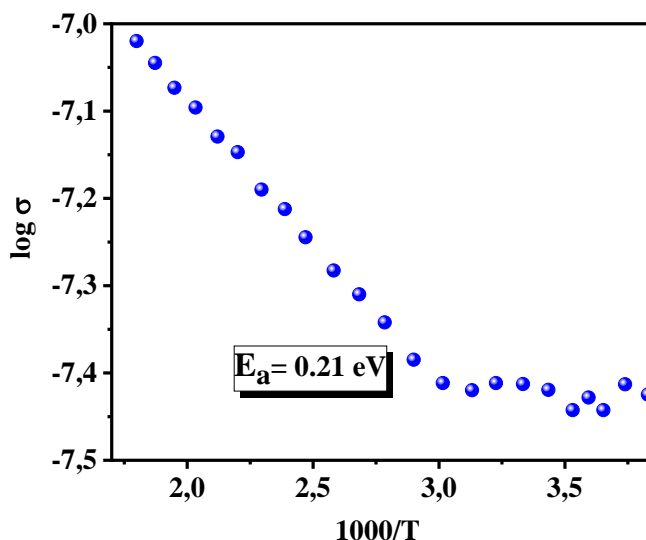


Figure IV.13: Variation de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de CdFe_2O_4 .

V.2.4 Etude des propriétés électrochimiques et photo-électrochimiques

Le dispositif expérimental utilisé en photo-électrochimie (PEC) est une cellule à trois électrodes : Une électrode de travail constituée de la pastille de semi-conducteur CdFe_2O_4 , une contre-électrode inerte en platine et une électrode de référence à base de calomel saturé (ECS) dont le potentiel est fixe. Le courant circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, ainsi, le potentiel est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

La cellule remplie de la solution de travail (MG, 10 mg/L) est maintenue dans un bain marie afin de contrôler la température et le lier à un potentiostat/galvanostat (Autolab PGSTAT 30) contrôlé par le logiciel « NOVA ». Le potentiostat permet de maintenir automatiquement le potentiel de l'électrode de travail, même sous courant. L'électrode de travail utilisé (qui est à la base de CdFe_2O_4 sous forme de pastille isolée avec de la résine époxy dans un tube de verre) subit un lavage suivi d'un polissage avec de l'alumine $0,06 \mu\text{m}$ puis rincée à l'éthanol.

Les expériences électrochimiques sont réalisées dans l'air à 25°C . La solution de MG est de 10 mg/L (pH ~ 8) contenant 50 mg de notre catalyseur CdFe_2O_4 ont été dispersés dans le réacteur Pyrex.

IV.2.4.1 Etude chrono-ampérométrique, type de semi-conducteur

Afin d'estimer le type de CdFe_2O_4 synthétisé nous avons utilisé la méthode de chrono-ampérométrie. Il s'agit d'imposer un courant et de suivre son évolution dans l'obscurité (noir) et sous excitation (lumière) en fonction du temps. Le paramètre mesurable qui détermine le type de notre matériau est la chute de courant cathodique. D'après les résultats de la figure IV.14, le photocourant cathodique (J_{ph}) est une preuve inéluctable d'un comportement de type p, causé principalement par l'insertion d'oxygène dans le réseau cristallin [13].

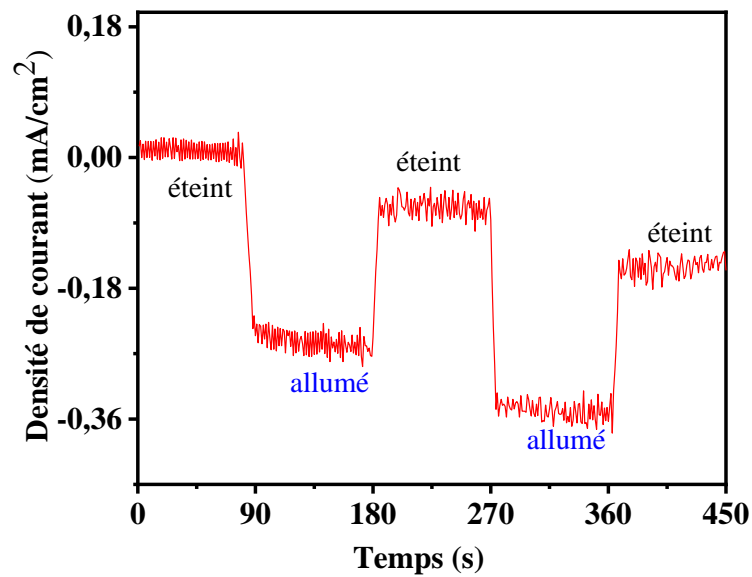


Figure IV.14: Courbe chrono-ampérométrique présentant la réponse du courant temporel de lumière /noire pour CdFe_2O_4

VI.2.4.2 Etude de la courbe Intensité-potential J(V): Voltamperométrie cyclique

Afin de positionner le diagramme énergétique pour l'étude photocatalytique, les positions des couples redox sont déterminées par le tracé des courbes (J-V), la connaissance de ces positions prédit la photo-activité (voir figure IV.15).

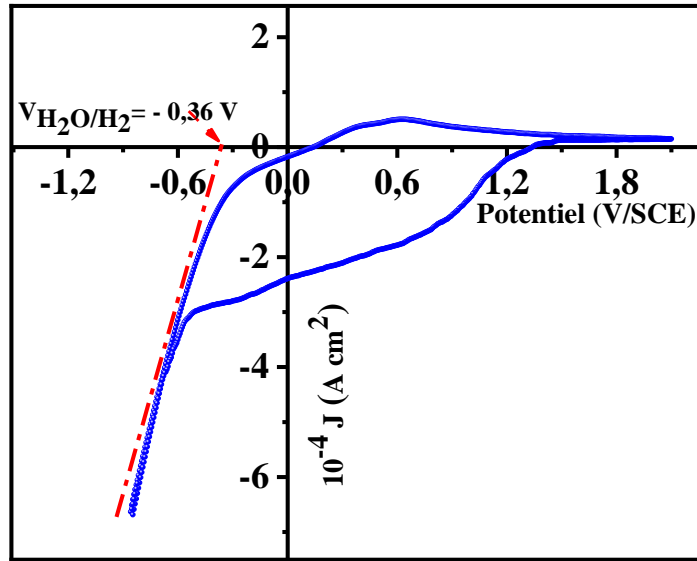


Figure IV.15:
 Courbe voltamétrique cyclique (I-V) de CdFe_2O_4 sous barbotage de N_2 , vitesse de balayage 5 mVs^{-1} .

Le tracé de la courbes (J-V) de la solution de (MG) (10 mg/L) en présence d'une électrode de CdFe_2O_4 à $\text{pH} = 8$ à l'abri de la lumière montre que cette courbe donne le potentiel du couple redox ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = -0,36 \text{ V}_{/\text{SCE}}$). Les électrons photo-excités de $\text{CdFe}_2\text{O}_4\text{-C}_B$ réduisent de l'eau en hydrogène en concurrence avec la photo-dégradation du MGD. Dans ces conditions, l'hydrogène (H_2) et le dioxyde de carbone (CO_2) se dégagent.

IV.2.4.3 Mesure de la capacitance : Méthode Mott-Schottky

La variation de $(1/C^2)$ en fonction du potentiel à fréquence fixe (10 kHz) est présentée sur la figure IV.16. Cette figure permet de déterminer le potentiel de la bande plate (V_{fb}) à pH moyennement basique. Ce potentiel est défini comme étant le potentiel qu'il faut appliquer pour faire disparaître le pliage des bandes énergétiques à l'interface de $\text{CdFe}_2\text{O}_4/\text{MGD}$ électrolyte. (V_{fb}) est déterminé par l'utilisation de l'équation de Mott – Schottky (III.7) citée précédemment.

On déduit le potentiel de la bande plate ($V_{bp} = -0,23 \text{ V}$) par extrapolation de la partie linéaire à $C^{-2} = 0$. Le signe de la pente donne la nature des états (accepteurs / donneurs) et la valeur correspondante de la pente de cette droite permet de déterminer la concentration des porteurs de charge majoritaires du semi-conducteur.

La densité d'accepteur est $N_A = 9,15 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

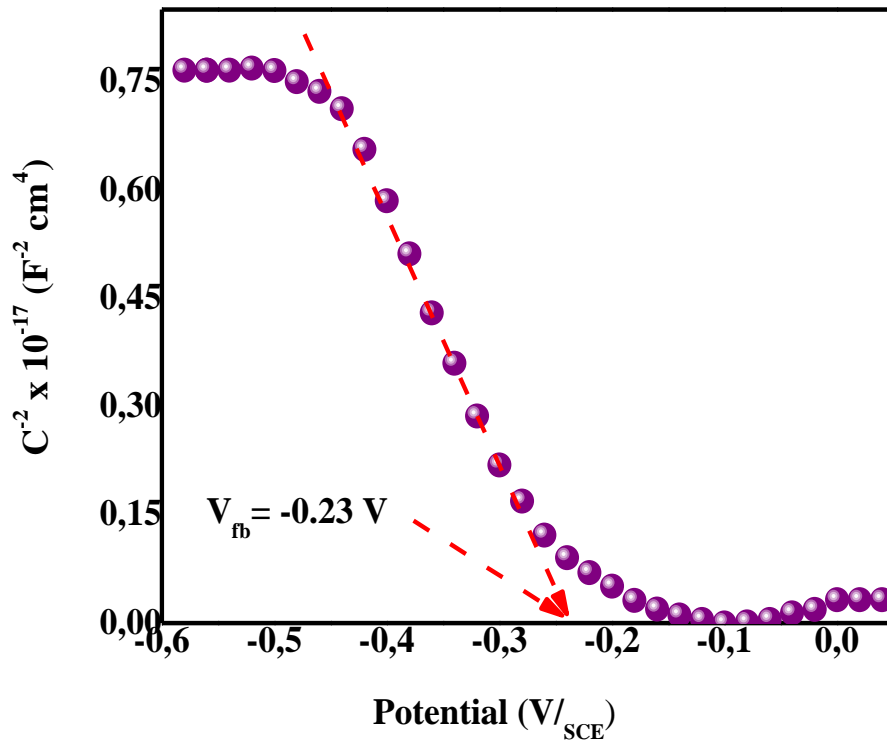


Figure IV.16: Caractéristique Mott -Schottky de CdFe_2O_4 à 10 kHz

IV.2.4.4 Positionnement des niveaux d'énergie de $\text{CdFe}_2\text{O}_4/\text{MG}$

Le tracé de la courbe (I-V) d'une solution de MG (10 mg/L) en présence d'une électrode de CdFe_2O_4 à pH= 8 à l'abri de lumière montre que cette courbe donne le potentiel du couple *redox* ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = -0,36 \text{ V/SCE}$). Les bonnes propriétés PEC du CdFe_2O_4 ont été exploitées dans la conversion de la lumière en énergie chimique.

Le positionnement des niveaux d'énergie de notre photocatalyseur, CdFe_2O_4 , illustré sur la figure IV.17 a été construit à partir de ses propriétés physicochimiques déterminées (Tableau IV.2).

Tableau IV.2: Propriétés physico-chimiques du CdFe_2O_4 .

Paramètres/matériau	CdFe_2O_4 Cubique group $Fd\bar{3}m$
$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	53
$E_g(\text{eV})$	1,71
$E_a(\text{eV})$	0,21
$N_0 \text{ sites/cm}^3$	$8,5 \times 10^{21}$
$N_A \text{ sites/cm}^3$	$9,15 \times 10^{18}$
$V_{\text{fb}} (\text{V}_{\text{SCE}})$	- 0,23 V
$E_{\text{VB}} (\text{V}_{\text{SCE}})$	0,04 V
$E_{\text{CB}} (\text{V}_{\text{SCE}})$	-1,67 V
ϵ à 298 K	30

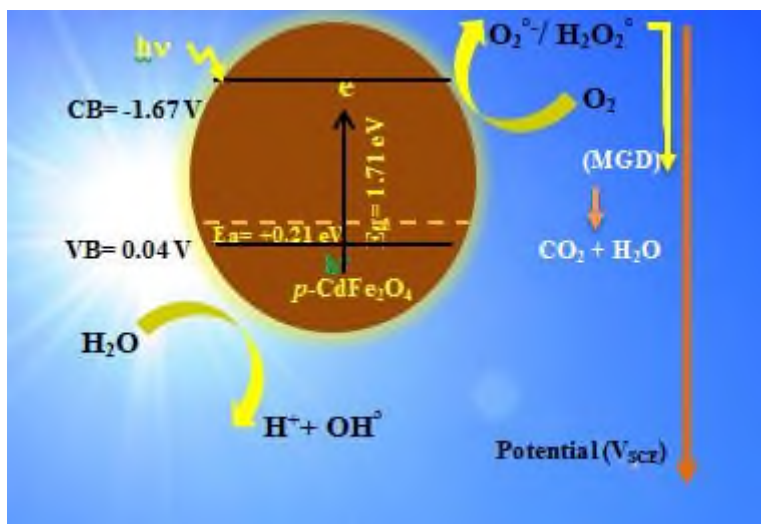


Figure IV.17: Diagramme de bande d'énergie de l'électrolyte $\text{CdFe}_2\text{O}_4/\text{MGD}$

IV.2.5 Application photocatalytique ; Dégradation de MG

Le support expérimental pour la dégradation photocatalytique du MG en présence de CdFe_2O_4 sous irradiation solaire est illustré sur la figure IV.18. On disperse 100 mg de catalyseur dans 100 mL d'une solution de MG (10 mg/L, pH ~ 8) dans un réacteur Pyrex de 250 ml ouvert à l'atmosphère libre. Le taux de MG adsorbé est évalué par spectrophotométrie après maintien de la poudre dans la solution pendant une nuit. Ensuite, le réacteur est mis sous irradiation solaire. Les aliquotes sont prélevées périodiquement, et le précipité est séparé par centrifugation (4500 rpm, 10 min). La concentration du MG est suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis/ shimadzu uv-1900. On calcule le pourcentage de dégradation en fonction du temps par l'expression suivante [14] :

$$R(\%) = \frac{C_{eq} - C_t}{C_{eq}} \times 100 \quad (\text{IV.9})$$

C_{eq} est la concentration à l'équilibre après adsorption dans l'obscurité ; C_t est la concentration au temps (t). Dans toutes les expériences, l'eau déminéralisée est utilisée.

L'adsorption à la surface du catalyseur est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader sur la surface du catalyseur, elle est l'étape initiale pour la photocatalyse qui est favorisée en principe par les molécules à l'état adsorbé.

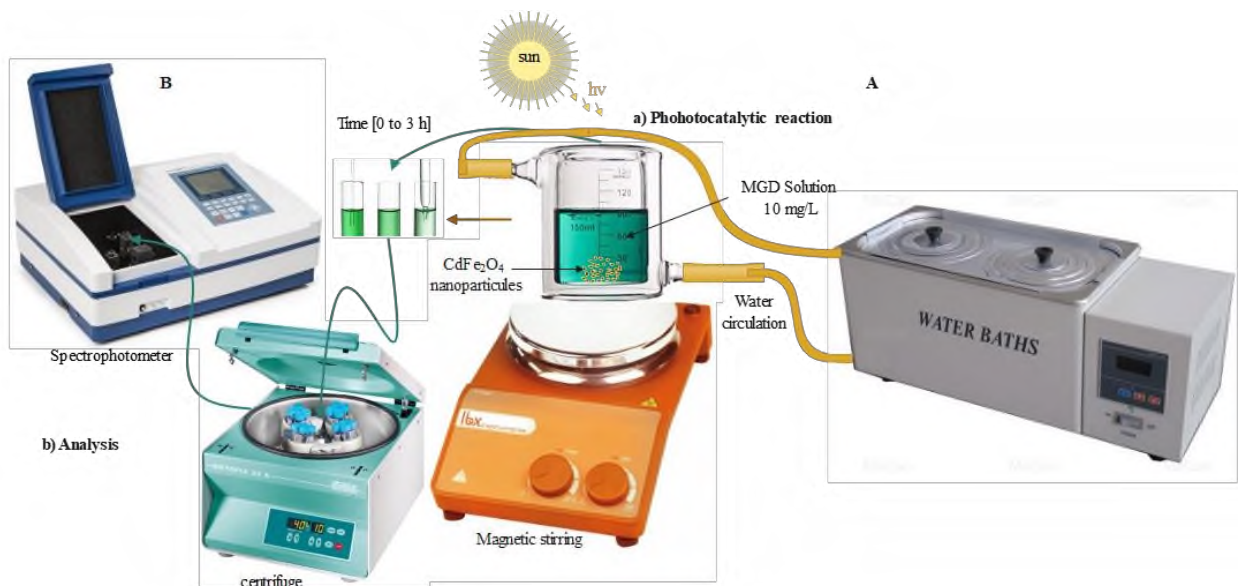
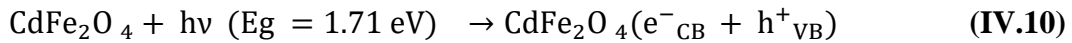


Figure IV.18: Support expérimental facile pour la dégradation photocatalytique

du MG en présence de $CdFe_2O_4$ sous irradiation solaire.

Le mécanisme général de la photocatalyse proposé est basé sur la formation des espèces radicalaires très réactives OH° à la surface du $CdFe_2O_4$. Il y a création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence (e^-), due à l'éjection d'un e^- vers la bande de conduction. L'accepteur d'électrons le plus probable est la molécule de dioxygène réduite en radical superoxyde ($O_2^{\circ-}$). L'eau adsorbée à la surface du catalyseur $CdFe_2O_4$ est oxydée en radical (OH°).

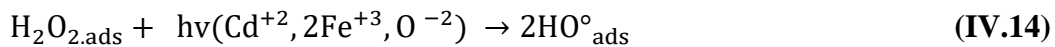
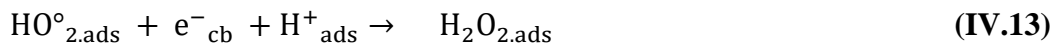
Le chemin réactionnel est comme suit :



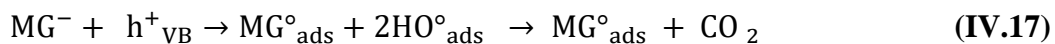
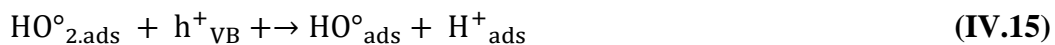
Les électrons sont ainsi captés par les atomes de surface de cadmium et du fer, ou par des molécules électrophiles adsorbées. En général, il s'agit du dioxygène, qui forme le radical superoxyde, selon l'équation suivante :



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation de peroxyde d'hydrogène. Celui-ci peut réagir en tant qu'oxydant ou être décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle par scission homolytique.



Les lacunes positives (trous) oxydent certaines espèces susceptibles de donner des électrons comme les molécules d'eau, les ions hydroxydes ou les composés organiques.



A leur tour, les espèces générées ($\text{HO}^\bullet, \text{O}_2^{\bullet-}$) sont très réactives et peuvent oxyder les composés de MG adsorbés à la surface ou proche de la surface du semi-conducteur CdFe_2O_4 , jusqu'à les minéraliser.

IV.2.5.1 Influence du rapport des doses massiques sur le rendement de dégradation

Pour la bonne condition d'application, l'étude de rapport de doses massiques C_m (mg de CdFe_2O_4) par mL de solution GM (10 mg/L) a été entreprise. La Figure IV.19 montre les résultats des tests photocatalytiques réalisés avec ces différents rapports. L'optimum de 1 mg/mL qui donne le meilleur rendement explique clairement la dépendance à la turbidité de la solution d'une part et à la profondeur de pénétration de la lumière solaire d'autre part.

Pour des quantités plus importantes de CdFe_2O_4 , un effet d'écrantage des particules survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible.

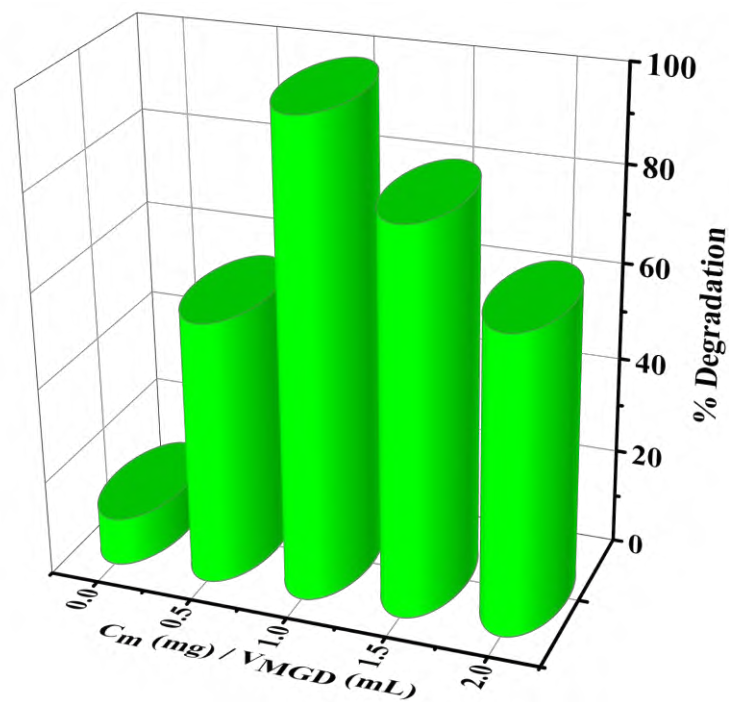


Figure IV.19: Pourcentage de dégradation photocatalytique du MG à différentes doses massiques C_m (mg de CdFe_2O_4) par mL de solution de MG (10 mg/L)

($\text{pH} \sim 8$, $T \sim 25^\circ\text{C}$, $t = 3\text{h}$) sous la lumière du soleil.

Cette amélioration de dégradation par l'augmentation de la masse du catalyseur est une conséquence de la présence d'un grand nombre de sites actifs sur la surface du photocatalyseur, entraînant une croissance du nombre des radicaux hydroxyles et superoxydes. De plus, lorsque la concentration du catalyseur augmente au-dessus de la valeur optimale, la décroissance du taux de dégradation est causée par l'interception de la lumière par la suspension.

III.2.5.2 Influence du pH sur la dégradation de MG

L'influence du pH sur la vitesse de dégradation du polluant pendant une réaction photocatalytique est souvent difficile à interpréter, car il va interférer sur différents paramètres. En solution, le pH agit sur la distribution des charges à la surface du photocatalyseur et sur la taille des agrégats formés. Quand il s'agit de CdFe_2O_4 en suspension, Il est un amphotère. L'effet du pH sur la photo-dégradation de MG (Figure IV.20) indique que des conditions douces plus proches de l'environnement naturel donnent un meilleur résultat.

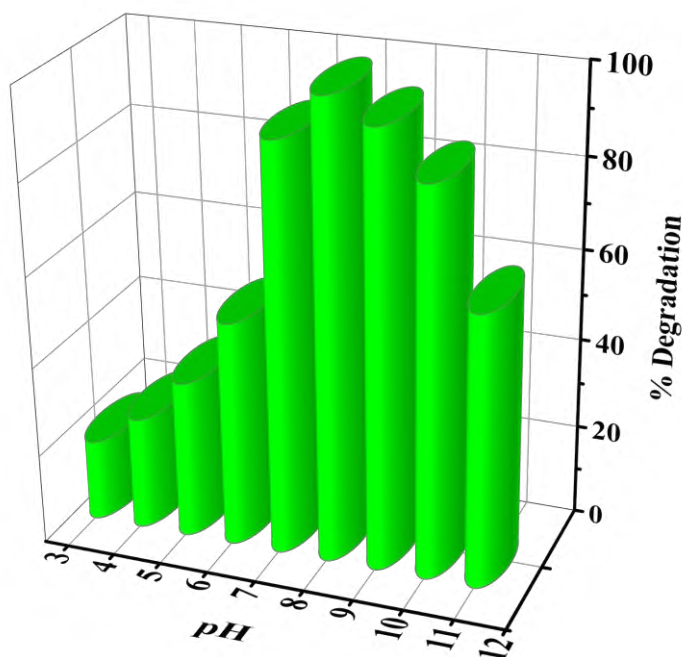


Figure IV.20: Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du MG (10 mg/L) ($T \sim 25^\circ\text{C}$, $t = 3\text{h}$, et une dose de catalyseur de 1 mg/mL) sous la lumière du soleil.

Le pH pour lequel la charge de surface de catalyseur est nulle s'appelle Point de Charge Zéro ou point isoélectrique (pH_{PZC}). Le point de charge zéro du CdFe_2O_4 est égal à 6,93. Le point

isoélectrique ($\text{IP} = 6,93$) est déterminé en mesurant le pH d'équilibre d'une solution naturelle de l'eau distillée contenant une quantité étudiée de la poudre de CdFe_2O_4 . La surface de CdFe_2O_4 est positivement chargée dans des conditions acides ($\text{pH} < 6,9$), alors qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin ($\text{pH} > 6,9$). La modification de charges présentes à la surface du catalyseur influe sur l'adsorption des molécules réactives du colorant MG au niveau de la surface de CdFe_2O_4 , étape importante pour que la réaction photocatalytique ait lieu.

IV.2.5.3 Photo-dégradation du Méthyle vert MG sous lumière solaire

Les résultats des expériences de la photo-dégradation sont illustrés sur la Figure IV.21. On observe la décoloration progressive de la solution, ce qui se traduit par la diminution de l'intensité de la bande d'absorption centrée sur 630 nm. La photolyse du MG sous lumière solaire conduit à une décoloration lente et très faible $< 10\%$ de sa concentration initiale (C_0). Le processus photocatalytiques sera déclenché après la photolyse.

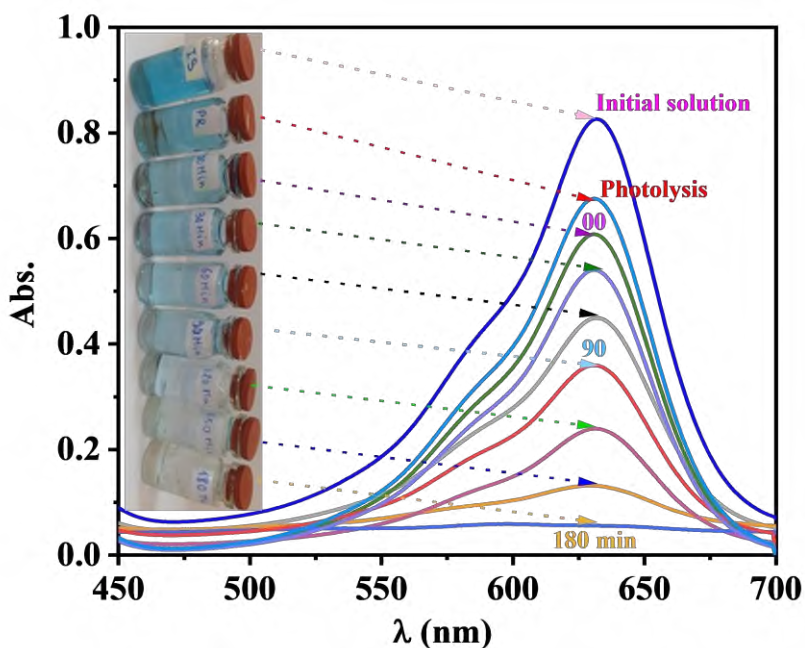


Figure IV.21: Spectres UV de dégradation de MG (10 mg/L) sous la lumière du soleil par CdFe_2O_4 .

En outre, la dégradation est quasi totale après seulement 180 minutes d'irradiation à pH naturel, et la couleur de la solution est complètement disparue. Les résultats obtenus nous

permettent de déduire que le colorant MG se décolore en présence de CdFe_2O_4 comme le montre la figure IV.21.

IV.2.5.4 Effet de plusieurs cycles- Réutilisation du catalyseur

Pour vérifier la fiabilité du spinelle CdFe_2O_4 élaboré nous avons entamé l'étude du recyclage, par centrifugation. Le photocatalyseur a été récupéré après le premier essai de la photo-dégradation du colorant MG, une filtration suivie d'un lavage à l'eau distillée est nécessaire. Enfin, le catalyseur est séché à 100°C pendant 2h.

Nous avons réutilisé le catalyseur CdFe_2O_4 dans trois cycles additionnels dans la réaction photocatalytique de dégradation de MG mais sans aucun traitement.

On remarque une légère diminution de l'activité observée après le troisième cycle (Figure IV.22) ce qui explique que le CdFe_2O_4 est fiable (n'est pas photo-corrodé au cours d'expériences photo-catalytiques répétées).

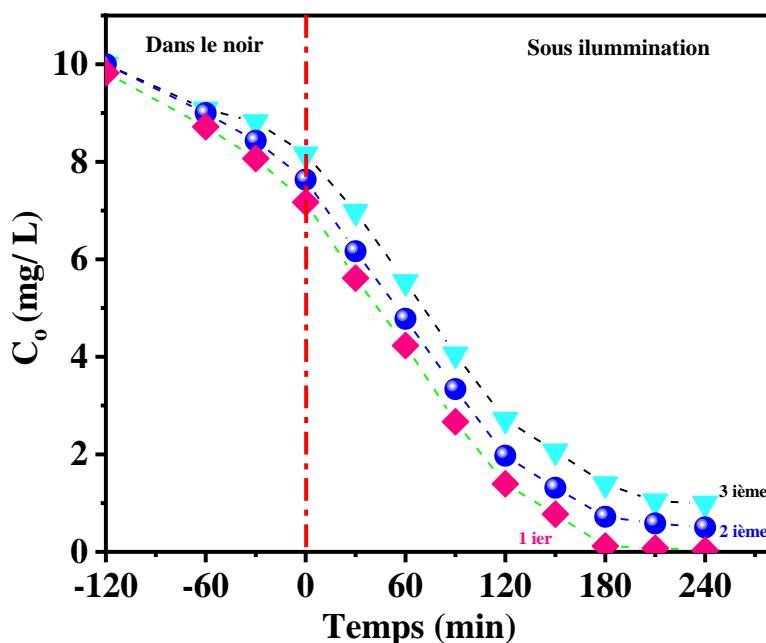


Figure IV.22: Cycles répétés de dégradation du MG (10 mg/L) par CdFe_2O_4 .

L'application du traitement photocatalytique par CdFe_2O_4 pour la dégradation de MG s'est avérée efficace. Sous des conditions environnementales douces et faciles ($T \sim 25^\circ\text{C}$, $t = 3$ h, et dose CdFe_2O_4 de 1 mg/mL), la dégradation du MGD est quasi totale sous la lumière solaire. Le

catalyseur CdFe_2O_4 reste stable et est susceptible de garder son activité catalytique sous éclairage avec de la lumière Ultra-Violette.

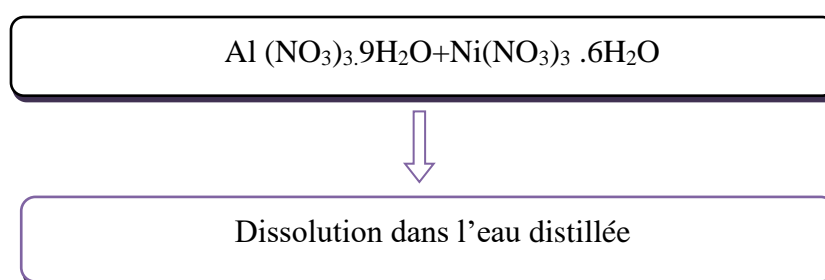
Partie III: Synthèse et caractérisation du système $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ par voie nitrate; application pour le traitement de pollution en milieu aqueux ; réduction de Cr (VI).

VI.3.1 Intérêt et choix des matériaux

Les aluminates de nickel (NiAl_2O_4) sont des oxydes présentant une structure spinelle. Attirant de nombreux scientifiques par leur comportement magnétique et leurs propriétés catalytiques dont celles de NiAl_2O_4 qui sont dues à sa plus grande surface spécifique. Les matériaux ayant une plus grande surface ont une plus petite taille de particule et présentent une stabilité thermique et chimique aussi qu'une résistance mécanique élevée. Ils sont utilisés dans divers applications en raison de leur coût relativement faible dans la technologie des semi-conducteurs et des capteurs, ainsi que dans la catalyse hétérogène [12].

IV.3.2 Protocole d'élaboration de NiAl_2O_4

Par rapport à d'autres techniques, la voie nitrate est une technique utile et attrayante pour la préparation de spinelles d'aluminates en raison de son avantage à produire des poudres pures et ultrafines à basse température. Dans cette étude, nous avons synthétisé des nano-cristaux d'aluminate de nickel. L'organigramme de synthèse de NiAl_2O_4 [13] est présenté ci-dessous.



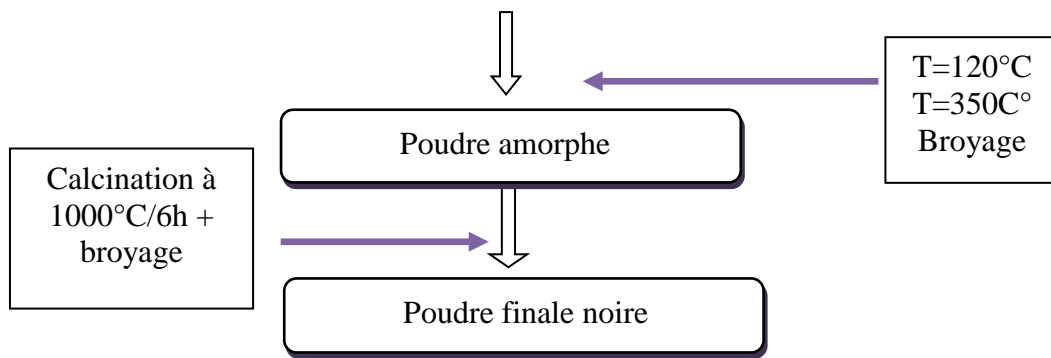


Figure IV. 23: Organigramme de synthèse du spinelle NiAl_2O_4 par voie nitrates.

Les nitrates d'aluminium et de Nickel sont dissous dans l'eau avec des quantités adéquates, puis On laisse le mélange sous agitation vigoureuse, à une température de 120°C pendant une heure et puis à 350°C ; pour éliminer la majorité du solvant et les nitrates. La poudre obtenue a été broyée et traitée à hautes températures dans un four électrique de 1000°C pendant 6 heures ensuite broyée une deuxième fois. La poudre de SnO_2 est préparée selon la méthode suivie dans [14].

IV.3.3 Techniques de caractérisation et de mesure

IV.3.3.1 Analyse structurale et microstructurale

a) Etude structurale via diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse radiocristallographique a été faite afin de caractériser les échantillons de NiAl_2O_4 , nous avons adopté le principe d'un diffractomètre (Philips PW 1710), avec une source de rayons X fixé et un détecteur en mouvement de rotation et qui tourne avec un angle de 2θ alors que le porte échantillon tourne avec un angle θ . Cette analyse a été effectuée en utilisant un rayonnement $\text{K}\alpha$ d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ nm}$).

Cette technique nous a permis de contrôler la pureté des oxydes synthétisés et de confirmer que les atomes des produits cristallisés sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques, comme il est illustré sur la figure IV.24.

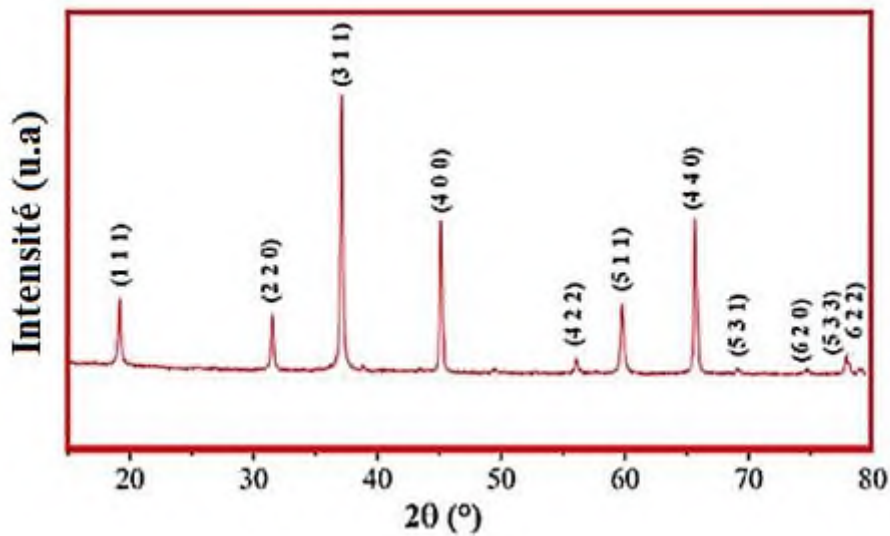


Figure IV.24: Analyse par DRX de NiAl_2O_4 synthétisé par voie nitrate calciné à 1000°C .

Le spinelle NiAl_2O_4 obtenu après calcination à 1000°C , se cristallise dans une symétrie cubique. Dont les paramètres de maille: $a = b = c = 8,0491 \text{ \AA}$ révèle l'existence d'une phase pure et homogène en bon accord avec la fiche JCPDS N° 010-0339.

Tous les pics DRX (figure IV.25) du SnO_2 sont attribués à la phase tétragonale de l'oxyde d'étain avec le groupe spatial $P42 / mnm$. Le résultat DRX est en accord avec la carte JCPDS n° 041-1445.

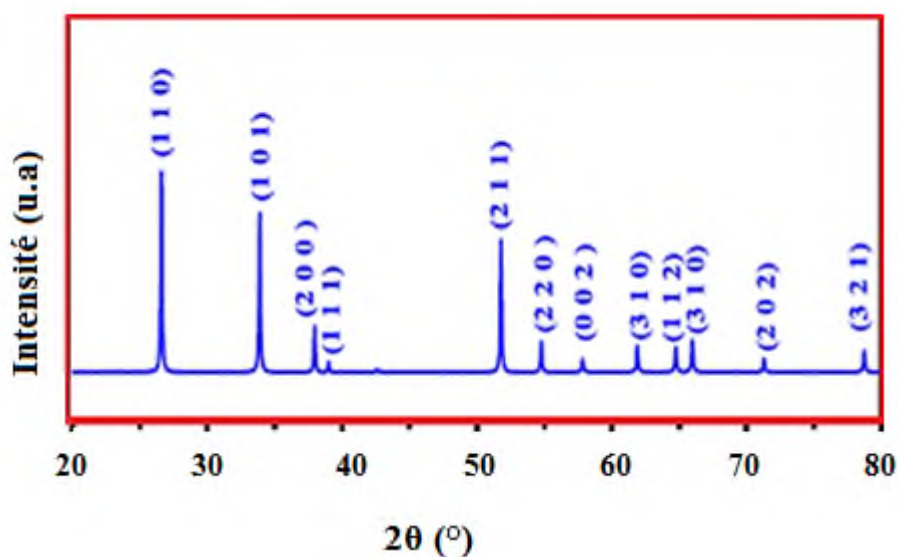


Figure IV.25: Analyse par DRX de SnO_2 .

La taille des cristallites est $D = 43,1$ nm de poudre de $NiAl_2O_4$ élaborée à 1000 °C est estimée à partir de la largeur du pic (β) le plus intense du spectre DRX en utilisant la formule de Scherrer.

La surface spécifique calculée est $S_{NiAl_2O_4} = 27,95. m^2 g^{-1}$ est définie par la relation [15] suivante ;

$$S_{NiAl_2O_4} = \frac{6}{\rho_{exp} \times D} \quad (IV.18)$$

Avec, ρ_{exp} est la masse volumique expérimentale de $NiAl_2O_4$ égale $4,98$ g/cm³. D est la taille moyenne des cristallites.

b) Etude structurale via spectroscopie infra-rouge (FTIR)

Le spectre IR a été réalisé à l'aide d'un spectromètre (IR Shimadzu Fourier Transforme infrared), sur une gamme de 400 à 4500 cm⁻¹. L'échantillon a été conditionné sous forme de dispersion (1 tonne/cm²) dans une pastille de KBr ($3/100$ en poids). Le spectre IR obtenu est illustré sur la figure IV.26.

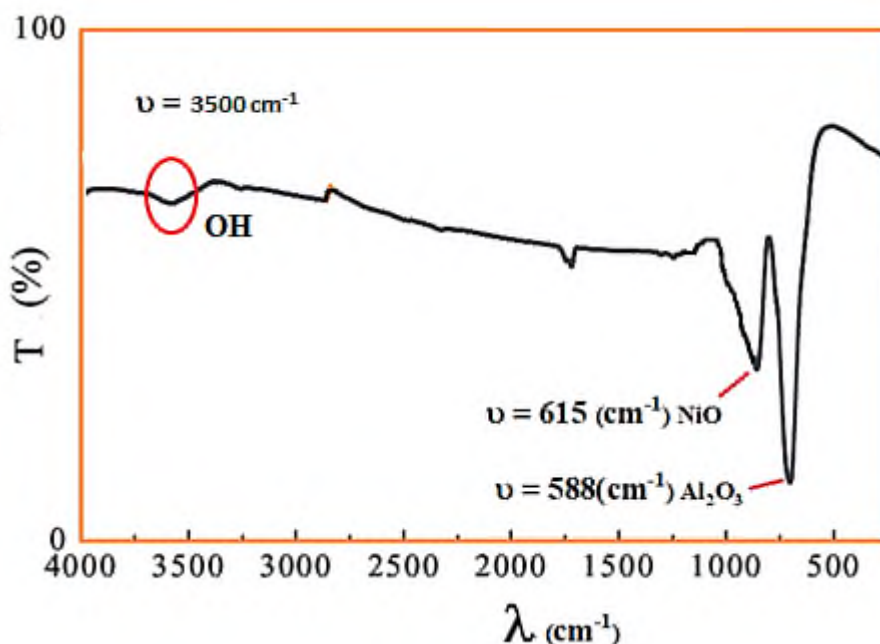


Figure IV.26: Spectre infrarouge de NiAl_2O_4 élaboré par voie nitrate.

L'analyse infrarouge du NiAl_2O_4 montre deux bandes d'absorption à caractère métal oxygène à 588 et 615 cm^{-1} (Fig. IV.26) correspondantes aux bandes de vibration de Al_2O_3 et Ni-O respectivement, et qui sont en bon accord avec la littérature [16]. La bande d'absorption localisée à 3500 cm^{-1} correspond à la fonction OH, attribuée aux molécules d'eau adsorbées.

IV.3.3.2 Etude des propriétés optiques via spectrophotométrie UV-VIS

Pour la détermination du gap optique de notre catalyseur NiAl_2O_4 , nous avons utilisé la spectro-photométrie en mode de réflexion ; à l'aide d'un spectrophotomètre (Specord 200 Plus) qui fonctionne dans la gamme (190-1100 nm), il est équipé d'une sphère d'intégration et PTFE qui est utilisé comme référence. La bande interdite (E_g) de l'oxyde ainsi que la nature de la transition optique sont déduites à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$).

Les spectres de réflectance diffuse, RD, du matériau NiAl_2O_4 sont illustrés sur la figure (IV.27).

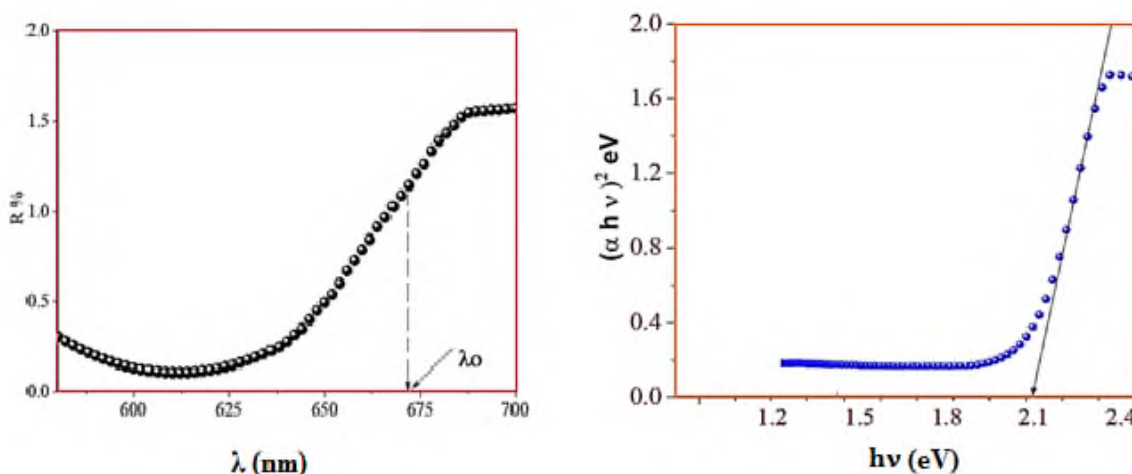


Figure IV.27: Spectres de réflectance diffuse de NiAl_2O_4

Les courbes dérivées des spectres, RD, permettent de déterminer la largeur de la bande interdite (E_g) comme cité dans les sections précédentes. $E_g = 2.15 \text{ eV}$ confirme la valeur estimée par la réflectance diffuse pour notre produit. et qu'elle est plus proche de celle estimée à partir du spectre pour $n = 2$, et la transition est directe.

IV.3.4 Application à la photo-réduction de HCrO_4^- par $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$

Dans cette étape de la photo réduction des chromates, nous procédons aux tests photocatalytiques pour la solution du chromate. A cet effet, un réacteur thermostaté à double parois en borosilicate est utilisé. La source d'irradiation est une lampe tungstène (200 W) positionnée cette fois verticalement par rapport à la solution qui contient l'hétéro-système $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ à une distance fixée par un support (Fig. IV.28).

Le réacteur contient 50 mL de solution à une concentration de (HCrO_4^- , 30 mg L^{-1}) On utilise l'acide oxalique à faible concentration comme capteur de trous. Le milieu de travail est acidifié à $\text{pH} \sim 3,5$ et soumis à une agitation magnétique constante, cela est nécessaire pour assurer la dispersion du catalyseur dans la solution.

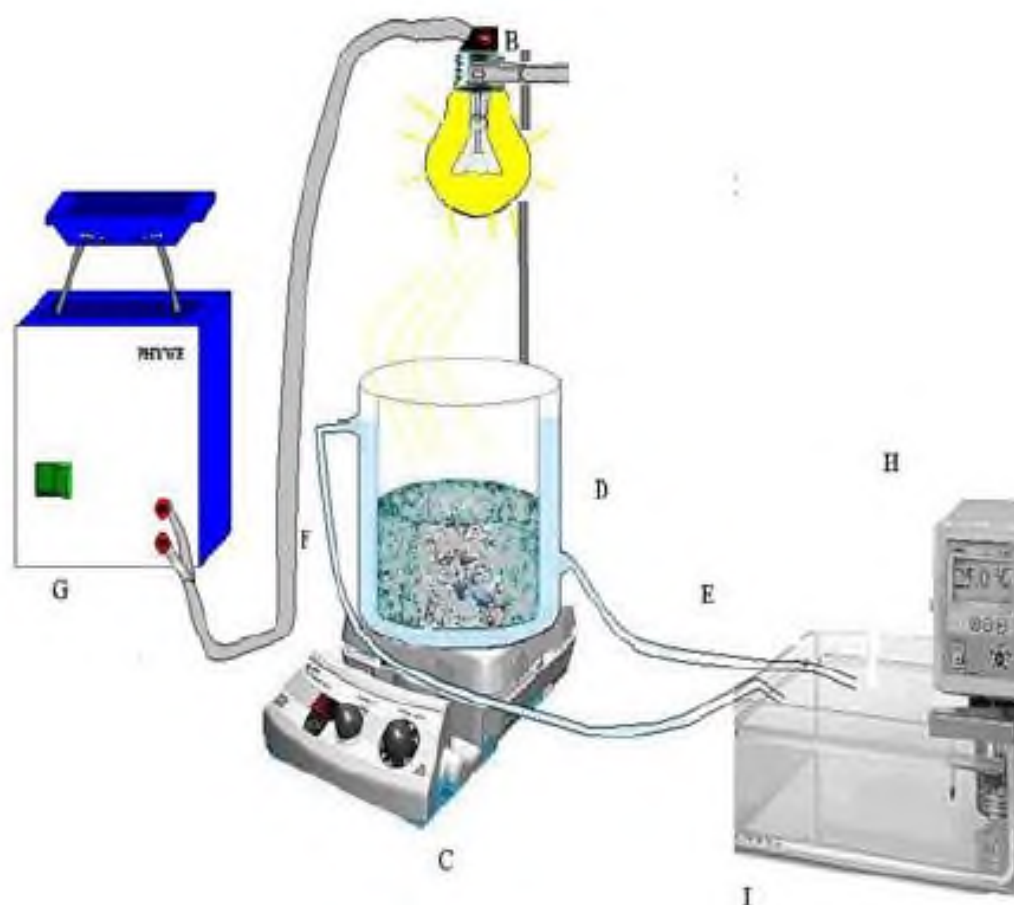


Figure IV.28: Réacteur de photo-réduction des ions Chromates sous lumière visible. B : Lampe tungstène (200 W), C : Agitateur magnétique, D : Réacteur à double parois, E : Entrée d'eau, F : Sortie d'eau, G : Stabilisateur de courant, H : Thermostat, I : bain thermostaté.

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale pour la photocatalyse. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader sur la surface du catalyseur. En principe ces molécules à l'état adsorbé favorisent la photocatalyse. Avant d'introduire la solution d' HCrO_4^- dans le réacteur, un échantillon témoin est prélevé.

IV.3.4.1 Positionnement des niveaux d'énergie de $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$)

NiAl_2O_4 a fait l'objet de nombreuses recherches. Cependant, peu de travaux ont été consacrés à la caractérisation photoélectrochimique (PEC). La figure (IV.26) montre le diagramme énergétique de l'hétérosystème établi à partir des caractéristiques physiques et PEC ; qui précise la réduction de HCrO_4^- et l'évolution de H_2O de manière thermodynamique.

En photocatalyse hétérogènes, le transfert d'électrons entre la solution et le semi conducteur se produit de manière iso-énergétique et une activité faible est observée à l'interface $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{HCrO}_4^-$.

En effet, la différence entre le niveau de $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{+3}$ et celui de $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-CB}$ est grande ($\sim 1,0 \text{ V}$) pour un échange direct d'électrons. En positionnant correctement les bandes d'énergie des deux semi-conducteurs, le diagramme énergétique sera présenté sur la figure IV.28.

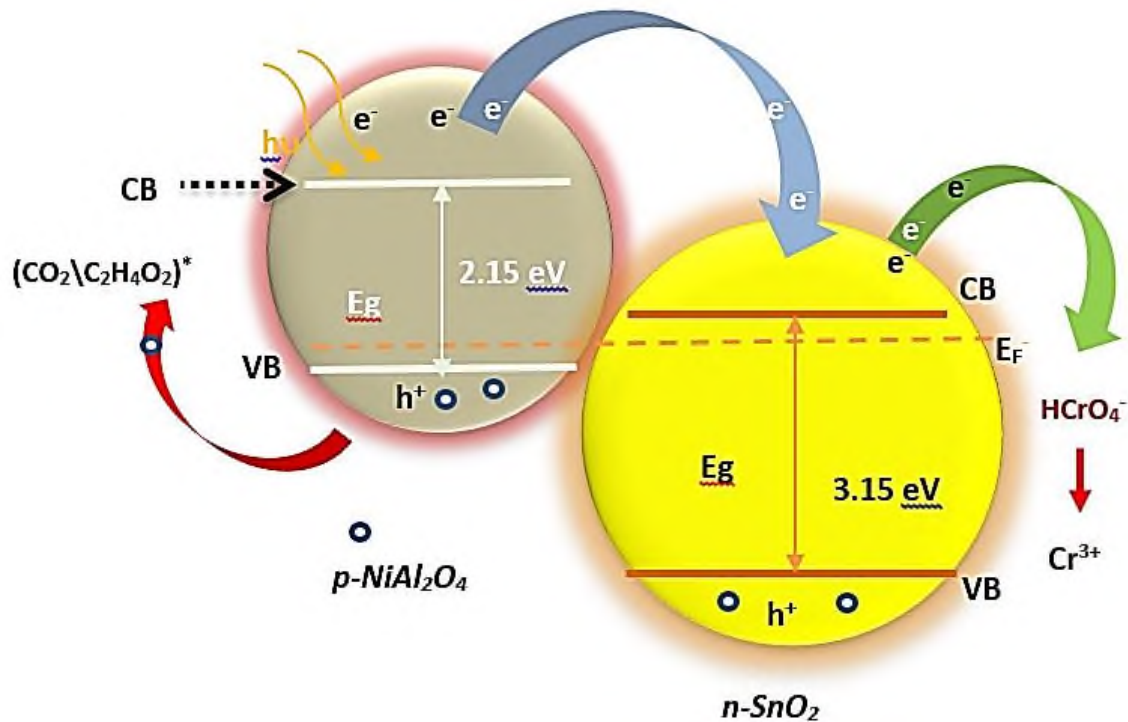


Figure IV.29: Diagramme de bande d'énergie de l'hétéro-système électrolyte $(\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2)/\text{Cr(VI)}$.

L'hétéro-système est une voie largement explorée dans le but d'utiliser le fort pouvoir oxydant des trous du SnO_2 pour la réaction photocatalytique. Le couplage avec un composé ayant une bande de valence plus basse en énergie que le SnO_2 est donc privilégié afin de rendre possible le transfert des trous vers la bande de valence du SnO_2 . Le $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-CB}$ est situé au dessous de $\text{SnO}_2\text{-CB}$ lui-même plus cathodique que le potentiel (E_{red}) du niveau de $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{+3}$; ainsi la réduction du HCrO_4^- est thermodynamiquement réalisable et l'amélioration des performances s'explique par la séparation de charge due au transfert d'électrons.

En fait, les électrons générés par le $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-CB}$ irradié sont injectés dans le $\text{SnO}_2\text{-CB}$ agissant comme un pont électronique et ensuite transférés aux molécules adsorbées de HCrO_4^- .

IV.3.4.2 Effet du rapport massique de NiAl_2O_4 et de SnO_2 sur le rendement de la réduction du HCrO_4^-

L'effet de la concentration sur la réduction du chromate sur l'hétéro-système $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ est montré dans la figure IV.30. Ces résultats montrent que pour un rapport de 50 mg $\text{NiAl}_2\text{O}_4/50$ mg SnO_2 la réduction est totale. La réaction produite est la suivante :

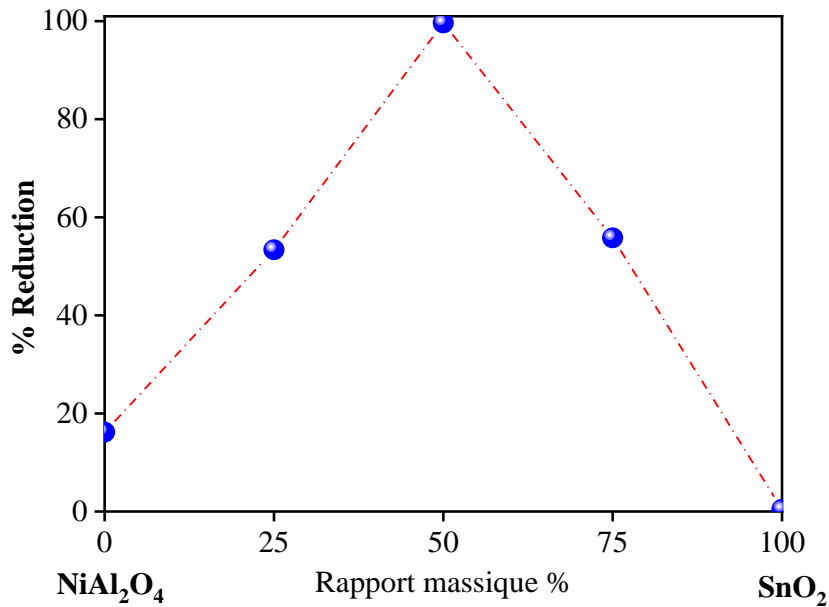
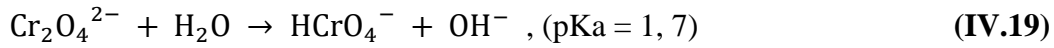


Figure IV.30: Influence du rapport massique de NiAl_2O_4 et SnO_2 sur la photo-réduction de HCrO_4^- en milieux acide.

La réduction est importante pour un rapport de masse (1/1) et diminue des deux côtés. Ceci est attribué à la dispersion efficace du sensibilisateur sur les catalyseurs seuls. Le chrome hexavalent est un oxydant relativement fort sous forme d'oxyanions (HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou CrO_4^{2-}) en fonction du potentiel et du pH selon le diagramme de Pourbaix [17]. Le HCrO_4^- prédomine à $\text{pH} \sim 4$ et se transforme en CrO_4^{2-} à pH élevé (> 7).

Le pourcentage réduit du chromate croît avec un rapport de masse d'adsorbant $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ égale à 1 qui confirme l'importance de la jonction expliquée par le phénomène de passage d'électron du spinelle vers SnO_2 puis vers l'électrolyte.

IV.3.4. 3 Effet du pH sur la photo-réduction du Cr(VI) et sur l'hétéro-système $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$

Comme le pH est un facteur important dans la réduction photocatalytique de notre hétéro-système, or son influence est non seulement sur l'adsorption par le pzzc du catalyseur, mais aussi sur la position du niveau de $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{+3}$ par rapport à $(\text{SnO}_2\text{-CB})$. Par conséquent, nous avons réalisé une étude sur l'influence du pH sur le taux de réduction (Figure IV.31).

On note aussi que le pH a une influence sur la taille des particules de semi-conducteurs en suspension aqueuse. Autour du ppzc, la disparition de la charge de surface des oxydes qui composent notre système fait qu'il y a moins d'interaction électrostatique entre les particules ; ce qui favorise l'agrégation des particules et la formation de leurs clusters. Il en résulte une diminution de la réactivité photocatalytique à $\text{pH} = 7$ car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière.

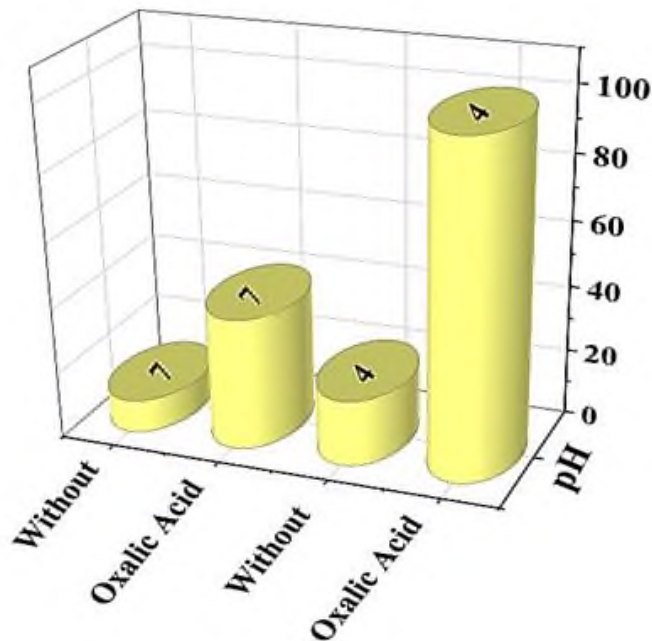
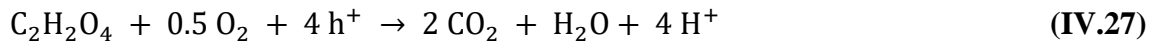
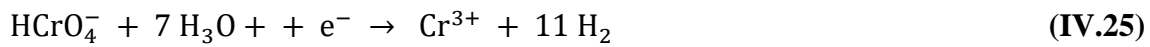
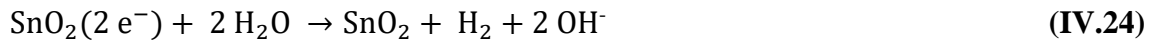
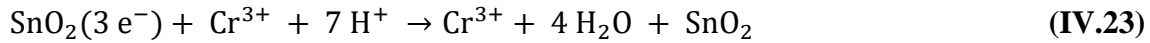
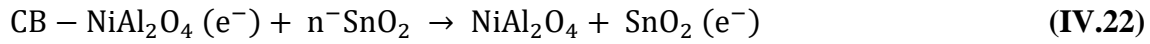


Figure IV.31: Photo-réduction Cr (VI) sur l'hétéro-système $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$ en présence et en absence d'acide oxalique $\sim 10^{-5}\text{M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, catalyst dose = 1 mg/mL et temps d'irradiation $\sim 2\text{ h}$).

Les séquences suivantes se produisent sur l'hétéro-système :



IV.3.4.3 Effet du type du catalyseur sur l'application photocatalytique

La figure IV.32 montre les résultats finaux après optimisation des conditions expérimentales. On constate que la dépollution est totale après 180 min. NiAl_2O_4 est stable sur une large gamme de pH et fonctionne comme un réservoir d'électrons ; son principal avantage est qu'un changement du pH de la solution permet d'ajuster la bande de conduction par rapport au niveau de $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$ [14].

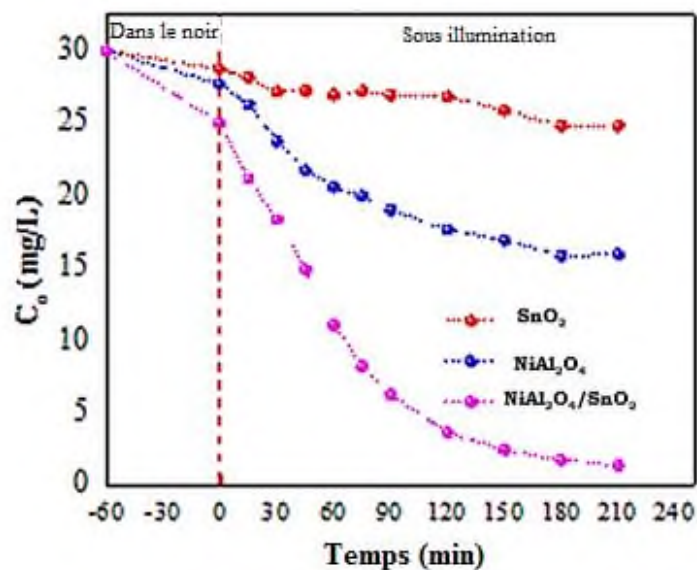


Figure IV.32: Influence du type de catalyseur sur la photo-réduction de HCrO_4^- .

(dose = 1 mg/mL, pH ~ 4, T = 25 °C).

La réduction du Cr(VI) a eu lieu de manière compétitive avec la décharge d'eau et semble être avec la présence d'oxygène adsorbé $\text{O}_{2(\text{ads})}$ est essentiel pour la photocatalyse.

Une réduction plus de 60% de HCrO_4^- a été obtenue en solution équilibrée à l'air dans des conditions optimales (pH ~ 4, 1 mg de catalyseur /mL, 25 °C). L'oxydation du Cr^{3+} par les trous photoélectriques et la réduction compétitive de l'eau sont les raisons principales de la régression de la photo-activité. L'hétéro-système favorise la photo-réduction des chromates dans l'eau, le taux de réduction des chromates était de $110.5 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ de catalyseur sous radiation solaire. Cette réduction a été améliorée en présence d'acide oxalique, en raison de la séparation des paires (e^-/h^+). La réduction du Cr(VI) a eu lieu de manière compétitive avec la décharge d'eau et semble être avec la présence d'oxygène adsorbé $\text{O}_{2(\text{ads})}$ est essentiel pour la photocatalyse.

Références Bibliographiques

-
- [1] Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011) *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(3), 209-238.
- [2] Keyan, A. K., Yu, C. L., Rajakumaran, R., Sakthinathan, S., Wu, C. F., Vinothini, S., ... & Chiu, T. W. (2021). *Microchemical Journal*, 160, 105694.
- [3] Abbad, S., Guergouri, K., Gazaout, S., Djebabra, S., Zertal, A., Barille, R., & Zaabat, M. (2020). *Journal of Environmental chemical engineering*, 8(3), 103718.
- [4] Wang, J., Zheng, P., Li, D., Deng, Z., Dong, W., Tao, R., and Fang, X. 2011. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(18), 5715-5719.
- [5] Ragab, S. S., Badawy, A. A., & El Nazer, H. A. (2019). *Journal of the Chinese Chemical Society*, 66(7), 719-724.
- [6] Vasanthi, V., Shanmugavani, A., Sanjeeviraja, C., & Selvan, R. K. (2012). *Journal of magnetism and magnetic materials*, 324(13), 2100-2107.
- [7] Sharma, Y., Sharma, N., Subba Rao, G. V., & Chowdari, B. V. R. (2009).. *Bulletin of Materials Science*, 32(3), 295-304.
- [8] An, C. W., Liu, T., Zhang, D. F., & Yan, J. S. (2020). *Kinetics and Catalysis*, 61(6), 854860.
- [9] Gadkari, A., Shinde, T., & Vasambekar, P. (2010). *Rare Metals*, 29(2), 168-173.
- [10] Sagadevan, S., Pal, K., Chowdhury, Z. Z., & Hoque, M. E. (2017). *Materials Research Express*, 4(7), 075025.
- [11] Patil, S. B., Bhojya Naik, H. S., Nagaraju, G., & Shiralgi, Y. (2018). *The European Physical Journal Plus*, 133(6), 1-16.
- [12] Curie, D. (1952). *J. phys. radium*, 13(6), 317-325.
- [13] Lahmar, H., Kebir, M., Nasrallah, N., & Trari, M. (2012). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353, 74-79.
- [14] Douafer, S., Lahmar, H., Benamira, M., Messaadia, L., Mazouzi, D., & Trari, M. (2019). *Surfaces and Interfaces*, 17, 100372.
- [15] Boumaza, S., Brahimi, R., Boudjellal, L., Belhadi, A., & Trari, M. (2020). *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(2), 329-337.

- [16] Lahmar, H., Kebir, M., Nasrallah, N., & Trari, M. (2012). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353, 74-79.
- [17] Nikolaychuk, P. A. *Silicon* (2014) 6(2), 109-116. *Journal of Hazardous Materials* 97 (2003) 49-57.

Conclusion générale

Ce travail de thèse consiste à la synthèse, la caractérisation des propriétés physicochimiques et l'étude du comportement électrochimique des différents oxydes métalliques de type pérovskites, délafossit et spinelle afin d'avoir les efficacités du procédé photocatalytique pour la photo-production de l'hydrogène et traiter les eaux usées contaminées par des polluants chimiques (méthyle orange MO, méthyle vert MG et le chrome VI) sous lumière visible.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés de la photocatalyse hétérogène électrochimique et photochimique sont efficaces pour la production d'hydrogène et le traitement des eaux polluées par des colorants de textile. Cette dégradation des colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant élevé.

1. La pérovskite, La_2NiO_4 , élaborée par voie nitrate prouve un résultat positif lors de son utilisation comme catalyseur pour la photo évolution d'hydrogène. Le produit préparé se cristallise dans la structure K_2NiF_4 tétragonale. La surface spécifique a été déterminée par la méthode BET, la valeur obtenue ($4.91 \text{ m}^2/\text{g}$) pourrait suggérer une activité catalytique intéressante. Les propriétés optiques, électriques et photo-électrochimiques étudiées sont résumés comme suit:

- ❖ L'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG) nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage, de déterminer la température de calcination correspondante au passage de la forme complexée du produit à la forme oxyde spinelle pure qui commence au-delà de 850°C .
- ❖ L'étude par diffraction des rayons X, nous a permis d'identifier la phase du système La_2NiO_4 à une température de calcination (850°C) indique une structure tétragonale K_2NiF_4 I4/mmm; les paramètres de maille trouvés sont: $a = b = 3.8559 \text{ (\AA)}$ et $c = 12.6511 \text{ (\AA)}$.
- ❖ L'analyse infrarouge (IR) de La_2NiO_4 montre deux bandes d'absorption à caractère oxygène métallique à 790 cm^{-1} et 808 cm^{-1} attribuées respectivement au tétraèdre CuO et l'octaèdre (La_2O_3).
- ❖ L'étude BET montre que La_2NiO_4 est important pour l'accessibilité des molécules de réactives aux catalyseurs ($S_{\text{BET}} 4.91 \text{ m}^2/\text{g}$). La taille de pore 13.7 nm montre que le matériau La_2NiO_4 appartient aux matériaux méso-poreux ($2\text{-}50 \text{ nm}$);

- ❖ Les propriétés optiques étudiées par UV-visible indiquent un gap optique évalué de 1,51 eV bien adapté au spectre solaire dont la transition qui est directement permise est une conduction de La_2NiO_4 est de type p ;
 - ❖ Une énergie d'activation E_a est de 0,13 eV, déduite de la pente $d \log(\sigma/dT)$. L'augmentation de $\log \sigma$ avec la diminution de la température indique un caractère semi-conducteur de La_2NiO_4 ; c'est-à-dire une augmentation de la conductivité avec la température ;
 - ❖ Le potentiel de bande plate V_{bp} (-0,45 V_{SCE}) a été déterminé en travaillant dans une solution KOH (0.3 M), il a été déduit à partir de la courbe caractéristique de Mott-Schottky et une densité de porteur de charges $N_A = 1.13 \cdot 10^{21} \cdot \text{cm}^{-3}$.
 - ❖ La photo-activité de l'hétéro-système $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{SnO}_2$ est favorablement améliorée pour la production de l'hydrogène sous lumière visible; par rapport à celle de La_2NiO_4 seule. La photactivité est attribuée au transfert d'électrons à partir de la bande de conduction $\text{La}_2\text{NiO}_4\text{-CB} = -1.77 V_{SCE}$, agissant comme pompe à électrons, à ($\text{SnO}_2\text{-CB} = 0,35 V_{SCE}$) entraînant une meilleure réduction de l'eau. Le taux obtenu de libération est de $15,1 \mu\text{mol min}^{-1}\text{g}^{-1}$.
2. La delafossite CuCrO_2 élaborée par la méthode sol-gel a été caractérisée par les méthodes physiques et photoélectrochimiques; exhibe :
- Une microstructure homogène avec une taille moyenne de cristallite;
 - La morphologie des surfaces des oxydes est visualisée par microscopie électronique à balayage, les images FEG-SEM de la poudre de CuCrO_2 obtenues, produit par la méthode sol-gel et calciné à 750°C montrent des particules formées de grains homogènes et uniformes ;
 - Une transition optique directe avec un gap optique de 1,87 eV, déterminé à partir de la réflectance diffuse, est bien adapté pour son utilisation comme photocatalyseur ;
 - La photo-dégradation du colorant de méthyle orange (12 mg /L) est réalisée avec succès dans une suspension de $\text{CuCrO}_2 / \text{TiO}_2$ (1/1). Où le CuCrO_2 est photoactivé par la lumière visible. En présence d'acide oxalique comme capteur de trou, une dégradation totale de méthyle orange (MO) est obtenue dans les conditions optimales à $\text{pH} = 6$ et à une température de 25°C après 4 heures d'irradiation.
3. La synthèse des nanoparticules d'oxyde de ferrite de cadmium spinelle (CdFe_2O_4) a été réalisée par la méthode de co-précipitation. La poudre CdFe_2O_4 obtenue confirmée par l'analyse de

diffraction des rayons X montre la présence d'une seule phase spinelle cubique, le ferrite de cadmium spinelle a été caractérisé par : analyse infrarouge FTIR et la réflectance diffuse (RD) ; les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- l'analyse de diffraction des rayons X des poudres calcinées à 700°C pendant 4 heures montre la présence d'une seule phase spinelle de type cubique avec des paramètres de maille $a = b = c = 8,709 \text{ \AA}$ indexé dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$;
 - le spectre FT-IR de CdFe_2O_4 exhibe une large bande observée à 3450 cm^{-1} montre la vibration d'étirement du groupe hydroxyle liée à l'eau adsorbée à la surface du CdFe_2O_4 . Le pic centré à 1665 cm^{-1} indique la vibration de flexion de la molécule d'eau. Le pic majeur à 560 cm^{-1} est attribué au pic d'absorption caractéristique de vibrations Fe-O ;
 - Une large surface spécifique mesurée par la méthode BET destiné à $S_{BET} = 59 \text{ m}^2/\text{g}$, par Mott-schoutky ;
 - Un gap optique direct de 1.71 eV.
 - La chrono-ampérométrie de CdFe_2O_4 indique que sa conductivité est de type p,
 - L'énergie d'activation est $Ea = 0,21 \text{ eV}$ ce qui indique que la conductance ionique dans le matériau est liée au saut d'ions entre les sites autorisés.
 - L'application du traitement photocatalytique par CdFe_2O_4 pour la dégradation de MG s'est avérée efficace. Sous des conditions environnementales douces ; ($T \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ h}$, pour une concentration initiale de 10 mg/mL avec une dose de 1 mg $\text{CdFe}_2\text{O}_4/1\text{mL}$ MG à pH ~ 8). La dégradation du MG est quasi totale sous la lumière solaire, en raison de la bonne séparation de charge des paires électron-trou photo-générées après excitation de CdFe_2O_4 sous l'effet de la lumière solaire,
4. L'étude des propriétés des poudres de NiAl_2O_4 , préparées par la méthode des nitrates et calcinées à 1000 °C donne les résultats suivants.
- La diffraction des rayons X montre que tous les pics sont indexés en symétrie cubique, avec les paramètres de maille $a = b = c = 8.048 \text{ \AA}$ et l'oxyde cristallise dans la structure spinelle.
 - La spectroscopie infrarouge (IR) a montré que les pics centrés à 615 et 588 cm^{-1} montrent les vibrations des composés faibles NiO et Al_2O_3 composant NiAl_2O_4 .

Conclusion générale

- Les courbes dérivées permettent de déterminer la largeur de la bande interdite (E_g), qui correspond au point d'inflexion (λ_0) où $E_g = 2,15 \text{ eV}$ est confirmé par celui trouvé par réflectance diffuse pour le même produit.
- Une réduction de plus de 60% de HCrO_4^- a été obtenue en solution équilibrée à l'air dans des conditions optimales (pH ~ 4 , 1 mg de catalyseur /mL, 25 °C). L'oxydation du Cr^{3+} par les trous photoélectriques et la réduction compétitive de l'eau sont donc les raisons principales de la régression de la photo-activité. L'hétéro-système favorise la photo-réduction des chromates dans l'eau.

Annexe



Contents lists available at ScienceDirect

Optik

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

Elaboration and studies of physical and photo-electrochemical properties of La_2NiO_4 and its use with SnO_2 in photo-evolution of hydrogen under visible light irradiation

R. Laouici^{a,b}, S. Douafer^b, H. Lahmar^c, G. Rekhila^d, M. Trari^d, M. Benamira^{e,*}

^a Department of Physics, University of Jijel, 18000, Algeria

^b LMFA, University of Jijel, Oulad Allah 18000, Jijel, Algeria

^c LEND, University of Jijel, B.P. 96, Oulad Allah, Jijel, 18000, Algeria

^d Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, Faculty of Chemistry (USTHB), Algiers, 15111, Algeria

^e Laboratory of Materials Interaction and Environment (LIME), University of Jijel, 18000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

$\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{SnO}_2$

Optical gap

Visible light

Hydrogen

ABSTRACT

La_2NiO_4 elaborated by nitrate route gives a positive result when used as a catalyst for the hydrogen photo-evolution. The prepared oxide crystallizes in the tetragonal F_2NiP_4 structure (4/nmm). The BET method was used to determine the specific surface area ($4.91 \text{ m}^2/\text{g}$); such value could suggest an interesting catalytic activity. Optical, electrical and photo-electrochemical properties have been studied to elaborate the energy diagram, a preamble for the photo-catalysis. The band gap (E_g) has been evaluated at 1.51 eV and the transition is directly allowed. La_2NiO_4 is *p*-type semiconductor assigned to O^{2-} intercalation in the two-dimensional crystal lattice; activation energy of 0.13 eV in the heating direction from the Arrhenius type law. The flat band potential E_{fb} ($-0.45 \text{ V}_{\text{SCE}}$) and the density of the holes N_A ($1.13 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) were computed from the capacitance measurement. The conduction band illustrated in the energetic diagram for La_2NiO_4 ($-1.77 \text{ V}_{\text{SCE}}$) offers the possibility of H_2 generation upon visible light. The best performance occurs at pH 1.5 in the presence of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ as a hole scavenger. The H_2 generation of the hetero-system ($\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{SnO}_2$) is significantly improved compared to La_2NiO_4 . The higher photo-activity is ascribed to the electrons injection from the conduction band ($\text{La}_2\text{NiO}_4\text{-CB} = -1.77 \text{ V}/\text{SCE}$), acting as generator and electrons pump, to ($\text{SnO}_2\text{-CB} = 0.35 \text{ V}/\text{SCE}$) inducing a better water reduction. The H_2 evolution rate reaches $15.1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

1. Introduction

The current energy context requires diversification of primary sources of energy and the means of consuming it. Thus, hydrogen is considered as a potential energy vector of the future [1,2], in particular because of the non-emission of the greenhouse gas CO_2 during its "combustion", unlike hydrocarbons [2,3]. However, although it is abundantly present in our environment, hydrogen is never found naturally [4,5]. It must, therefore, be produced from various compounds using electrical [6], thermal [7] or light energy sources [8]. The water electrolysis [9], associated with a renewable energy source, would make it possible to obtain "clean" [10] (or "non-carbon") hydrogen [11]. Low-temperature electrolysis, a technology already developed in the 1980s [12], has never been democratized for

* Corresponding author.

E-mail addresses: m_benamira@univ-jijel.dz, benamira18@yahoo.fr (M. Benamira).



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Communications

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/mtcom

Synthesis and characterization of CdFe₂O₄ nanoparticles: Application for the removal of Methyl Green under solar irradiation

S. Douafer^a, H. Lahmar^b, R. Laouici^c, F.Z. Akhla^d, M. Trari^e, I. Avramova^f, M. Benamira^{d,*}

^a Department of Fundamental Studies of Science & Technology, University of Algiers, P.O. Box 16800, Algiers

^b LBH, University of Algiers, P.O. Box 16800, Algiers

^c Department of Physics, University of Algiers, P.O. Box 16800, Algiers

^d Laboratory of Materials Interaction and Environment (LIME), University of Algiers, P.O. Box 16800, Algiers

^e Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energy, University (USTB), Faculty of Chemistry, 16111 Algiers, Algeria

^f Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Blvd 11, Acad. G. Bonchev Str., 1113 Sofia, Bulgaria

ARTICLE INFO

Keywords:
CdFe₂O₄
Photocatalysis
Methyl green dye
Photo-degradation
Solar light

ABSTRACT

This work deals with the synthesis of the spinel CdFe₂O₄ by co-precipitation and its physico-chemical and electrochemical properties. The X-ray diffraction (XRD) attests the formation of single phase with a cubic symmetry with a lattice constant of 3.709 Å and the ferrite was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy. The diffuse reflectance gives a band gap of 1.71 eV, assigned to the crystal field splitting of Fe³⁺ 3d orbitals, octahedrally coordinated. A specific surface area of 39 m²/g was obtained from the Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis. The chrono-amperometry of CdFe₂O₄ indicates p-type conductivity, a result supported by the Mott-Schottky characteristic and a flat band potential (E_{fb}) of 0.17 V_{NCE} was computed. CdFe₂O₄ has an activation energy of 0.21 eV. It has been evaluated for the photocatalytic degradation of Methyl Green Dye (MGD), a hazardous dye under solar light. The charge separation of photo-generated electron-hole (e⁻/h⁺) pairs by solar excitation of CdFe₂O₄ within a depletion width, extended up 15 nm. The photoactivity was confirmed by chemical oxygen demand (COD), a total MGD degradation was observed within 3 h for an initial concentration of 10 mg/L and a dose of 1 mg CdFe₂O₄/l of MGD at pH = 5, close to the natural aquatic environment.

1. Introduction

Nanomaterials have experienced a growing interest over the past few decades thanks to the development of new synthesis methods and the adaptation of analysis tools with spatial resolutions below micrometers. The decrease at the nanoscale intrinsically leads to the increase of the surface to volume ratio, which exalts the behavior of the external atoms and surface effects [1]. "Nanomaterials" refers to all structures smaller whose dimension is than ~ 100 nm. Recent research has focused on controlling the composition, particle size, morphology, properties and functions of nanometric materials [2,3], which find applications in a wide field. Among the nanoparticle synthesis methods, one can cite thermal decomposition [4], sono-chemical [5], encapsulation at the micrometric scale [6], redox reaction [7], sol-gel and co-precipitation [8]. The latter has attracted much attention due to product quality control (Morphology, Particle Size, Particle Size Distribution) as well as

the economical production cost.

The dimensional characteristics of nanomaterials (size and specific surface area) associated with the chemical state and composition of the nanoparticles lead to magnetic, optical, catalytic and photo-electrochemical, different from those of 9C materials, thus opening the way to many potential applications [9]. Among the different types of nanoparticles (metals, metal oxides, silica, polymers, etc.), significant scientific interest is developed around Fe-based nanoparticles with a spinel structure [10–12]. Indeed, the economic aspect of the ferrite spinels makes them prime candidates for some applications, including the photocatalysis as attractive for the water treatment allowing the elimination of micro-pollutants in wastewater before its discharge [13, 14]. The photocatalysis is becoming an alternative to the fight against water pollution and be part of a perspective of sustainable development by using the sun as a source of renewable energy [15].

The Earth receives ~ 1.7 × 10¹⁴ kW of solar radiation, which

* Corresponding author.

E-mail address: m.benamira@univ-jel.dz, benamira15@yahoofr.com (M. Benamira).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcom.2023.109630>

Received 17 August 2022; Received in revised form 23 November 2022; Accepted 13 February 2023

Available online 12 February 2023

2352-4928/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'élaborer des oxydes métalliques semi-conducteurs photo-catalyseurs par voie chimique; et de valoriser l'activité photocatalytique à travers la photo-production de l'hydrogène par le système La_2NiO_4/SnO_2 , la réduction du chrome (VI) par $NiAl_2O_4 / SnO_2$ ainsi que la dégradation du méthyle orange et méthyle vert, par le système $CuCrO_2/TiO_2$ et par $CdFe_2O_4$ respectivement ; dans le milieu aquatique et sous lumière solaire. Les photo-catalyseurs synthétisés, sont aussi caractérisés en utilisant différentes techniques d'analyses: DRX, MEB, FTIR, ATG, BET, UV-visible, UV-visible et les propriétés électrochimiques, afin d'étudier leurs propriétés physico-chimiques. La photo-activité de l'hétéro-système La_2NiO_4/SnO_2 est favorablement amélioré à comparer avec La_2NiO_4 seul, avec un taux de libération de $15,1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$. La delafossite $CuCrO_2$ est utilisée dans la photo-dégradation du colorant, méthyle orange, (MO) (12 mg /L), qui a été réalisé avec succès par la combinaison $CuCrO_2/TiO_2$. Les nanoparticules d'oxyde de cadmiums ferrite de type spinelle ($CdFe_2O_4$) synthétisées ont montré leur capacité de dégrader totalement de méthyle vert, MG, au bout de 3 heures pour une concentration initiale de 10 mg/mL avec une dose de de 1 mg $CdFe_2O_4/1\text{mL}$ MG à pH ~ 8. Les poudres de $NiAl_2O_4$ préparées favorisent la photo-réduction des chromates dans l'eau, dont le taux de réduction était de $110,5 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ sous radiation solaire.

Mots clés : *Elaboration, Photo-catalyseurs, Hétéro-systèmes, La_2NiO_4/SnO_2 , $CuCrO_2/TiO_2$, $NiAl_2O_4 / SnO_2$ et $CdFe_2O_4$, Propriétés physico-chimiques, Techniques d'analyse, Photo-production, Photo-dégradation.*

Abstract

The aim of this work is to synthesize semiconductors metal oxides photo-catalysts by chemical route; and to enhance the photocatalytic through the photo-production of hydrogen by the La_2NiO_4/SnO_2 system, the reduction of chromium (VI) by $NiAl_2O_4$ as well as the degradation of methyl orange and methyl green, by the system $CuCrO_2/TiO_2$ and $CdFe_2O_4$ respectively; in the aquatic environment and under sunlight. The synthesized photo-catalysts are also characterized using different analysis techniques: XRD, SEM, FTIR, ATG, BET, UV-visible and Photoelectrochemical properties, in order to study their physico-chemical properties. The photoactivity of the La_2NiO_4/SnO_2 hetero-system is favorably improved compared to La_2NiO_4 alone, with a release rate of $15.1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$. Delafossite $CuCrO_2$ is used in the photo-degradation of methyl orange (MO) dye, (12 mg/L), which was successfully achieved by the $CuCrO_2/TiO_2$ combination. The synthesized ferrite cadmium oxide spinel-type ($CdFe_2O_4$) nanoparticles showed their ability to completely degrade methyl green, MG, after 3 hours for an initial concentration of 10 mg/mL with a dose of 1 mg $CdFe_2O_4/1\text{mL}$ MG at pH ~ 8. The $NiAl_2O_4$ powders prepared promote the photo-reduction of chromates in water, the rate of reduction was $110.5 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ under solar radiation.

Keywords: *Elaboration, Photo-catalysts, Hetero-systems, La_2NiO_4/SnO_2 , $CuCrO_2/TiO_2, NiAl_2O_4/ SnO_2$, and $CdFe_2O_4$, Physico-chemical properties, Analysis techniques, Photo-production, Photo-degradation.*

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير المحفزات الضوئية من أكاسيد أنصاف نواقل محضرة بطريقة كيميائية ؛ ولتعزيز نشاط التحفيز الضوئي من خلال الإنتاج الضوئي للهيدروجين بواسطة التركيب La_2NiO_4 / SnO_2 ، وتقليل الكرومات (VI) بواسطة $NiAl_2O_4$ ، وكذلك تفكك صبغتي الميثيل البرتقالي و الميثيل الأخضر ، بواسطة التركيبين $CdFe_2O_4$ و $CuCrO_2 / TiO_2$ على التوالي ؛ وذلك في وسط مائي وتحت ضوء الشمس. تم معاينة هذه المحفزات الضوئية باستخدام تقنيات تحليل مختلفة: XRD ، SEM ، FTIR ، ATG ، BET ، UV-Visible و electrochimie ، من أجل دراسة خصائصها الفيزيائية والكيميائية. و قد لوحظ تحسين النشاط الضوئي للتركيب La_2NiO_4 / SnO_2 بشكل إيجابي مقارنةً بـ La_2NiO_4 وحده ، بمعدل تحرير $15.1 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$. استخدم $CuCrO_2$ ذو بنية ديلافوسيت في تفكك صبغة الميثيل البرتقالي (MO) (12 mg/L) عن طريق التحفيز الضوئي ، والذي تم تحقيقه بنجاح بواسطة تركيبة $CuCrO_2 / TiO_2$. أظهرت الجسيمات النانومترية المكونة من أكسيد الكاديوم من نوع الإسبينيل ($CdFe_2O_4$) قدرتها على تفكك الميثيل الأخضر ، (MG) ، تمامًا بعد 3 ساعات بتركيز أولي قدره 10 mg/mL بجرعة 1 mg $CdFe_2O_4 / 1\text{mL}$ لـ (MG) عند درجة الحموضة ~8 pH. أيضا مساحيق $NiAl_2O_4$ المحضرة تعزز التفكك عن طريق التحفيز الضوئي للكرومات في الماء ، وكان معدل التفكك $110.5 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ تحت الإشعاع الشمسي.

الكلمات المفتاحية : *التحضير ، المحفزات الضوئية ، التركيب غير المتجانسة ، La_2NiO_4 / SnO_2 ، $CuCrO_2 / TiO_2$ ، $NiAl_2O_4 / SnO_2$ و $CdFe_2O_4$ ، الخصائص الفيزيائية والكيميائية ، تقنيات المعاينة ، إنتاج عن طريق التحفيز الضوئي، التفكك عن طريق التحفيز الضوئي.*