

N° d'ordre : 19/2004-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE**



FACULTE DE CHIMIE

**Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de
MAGISTER**

EN : CHIMIE

Spécialité : **Chimie Physique et Théorique**

Par : **Mr YOUNSI Maamar**

Thème :

**Elaboration et Caractérisation de Photocatalyseurs à
Base d'Oxydes Métalliques**

Soutenu publiquement le 19/10/2004, devant le jury composé de :

M. H. A. Y. BADJAH	Professeur à l'USTHB	Président
M. A. AIDER	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
M. B. F. BELARIBI	Professeur à l'USTHB	Examineur
M. A. BOUGUELIA	Maître de Conférences à l'USTHB	Examineur
M. M. A. LADJOUZI	Maître de Conférences à l'USTHB	Examineur

SOMMAIRE

	PAGES
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : ASPECT THEORIQUE ET SEMI-CONDUCTIVITE	
I.1 CARACTERISTIQUES DES SEMI-CONDUCTEURS	4
I.1.1 Propriétés intrinsèques et extrinsèques des semi-conducteurs	5
I.1.2 Photoélectrochimie des semi-conducteurs	7
I.1.3 Mécanismes des réactions photoélectrochimiques	9
I.2 LES OXYDES $CuMO_2$	10
I.3 PHOTODECOMPOSITION DE L'EAU	11
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	
II.1 PRODUITS CHIMIQUES	12
II.2 METHODES DE SYNTHESE	12
II.3 OBTENTION D'ELECTRODES	14
II.4 CARACTERISATION DES OXYDES	14
II.5 COURBES INTENSITE-POTENTIEL (I-V)	16
II.6 PHOTOACTIVITE	17
CHAPITRE III : CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	
III.1 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DELAFOSSITE	19
III.2 ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE	20
III.3 STABILITE THERMIQUE DES OXYDES	21
III.4 COURBES (I-V)	23
III.5 ANALYSE PAR ABSORPTION ATOMIQUE	26
III.6 SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE	28
CHAPITRE IV : PROPRIETES PHYSIQUES	
IV.1 LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE	30
IV.2 MESURE DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE	31

IV.5 ENERGIE DE LA BANDE INTERDITE	33
IV.6 QUELQUES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE CuFeO_2	35
CHAPITRE V : PHOTOACTIVITE	
V.1 PHOTOACTIVITE DE CuFeO_2	38
a-Influence du pH	38
b-Influence de la température	41
c-Photoactivité en fonction de la contre électrode (CE)	43
d-Influence de la surface spécifique	45
e-Influence de la saturation sur la photoactivité	47
V.2 PHOTOACTIVITE DE $\text{CuYO}_{2.5}$	50
CHAPITRE VI : CHIMIE DU THIOSULFATE ET ETUDE PHOTOELECTROCHIMIQUE	53
CONCLUSION	59
REFERENCES	61

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB).

Que Monsieur le Professeur A. Aider, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir permis de travailler au sein de son laboratoire, pour l'encadrement de ce travail et pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie, Monsieur le Professeur H. A. Y. Badjah, qui a voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur A. Bouguelia, sous Directeur du Laboratoire et Maître de Conférences à l'USTHB, pour l'intérêt qu'il a porté de ce travail et d'avoir bien voulu participer à ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur B. F. Belaribi d'avoir accepté de juger le travail de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur M. A. Ladjouzi, Maître de Conférences à l'USTHB d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes vifs remerciements et ma sincère reconnaissance s'adressent à Monsieur M. Trari, Maître de Conférences à l'USTHB, qu'il a manifesté un intérêt particulier pour l'achèvement de ce

travail en reconnaissant son aide précieuse et ses conseils judicieux.

Je remercie vivement Mesdemoiselles N. Koriche, S. Saadi et S. Boumaza pour leur gentillesse et pour leur aide morale ainsi que tous les autres membres du laboratoire LSVER.

Je remercie, Messieurs M. Mohammedi, A. Djenet, M. Naimi et D. Merati, Maîtres assistants à l'EMP de Bordj El-Bahri pour les mesures électrochimiques.

J'exprime ma vive reconnaissance à Mademoiselle O. Zekri, Maître assistante à l'USTHB pour la réalisation des mesures de DRX sur poudres au Laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'université de Lyon, France.

Je tiens à remercier, Monsieur Y. Bessekhoud de nous avoir effectué l'analyse ATG au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'université de Metz, France.

J'adresse également mes vifs remerciements à Messieurs L. Bennour K. Oumad, M. Lameri, D. Bennazouz, R. Mejdane, W. Belguelil tout en n'oubliant pas le cher Nadir, pour leur aide matérielle.

Enfin, j'exprime ma sympathie à tous mes amis et à tous ceux qui ont contribué de près et de loin de la finalisation de cette thèse.

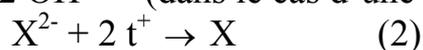
INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les oxydes semi-conducteurs CuMO_2 , où M est un métal trivalent $3d$, possèdent un large potentiel d'application en photoélectrochimie, en photocatalyse et plus récemment dans le domaine de l'environnement (photodégradation des polluants) [1,2]. Ces oxydes sont caractérisés par une anisotropie structurale et paraissent crédités d'une bonne activité photocatalytique pour la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique (hydrogène) [3,4].

La photoélectrolyse consiste à décomposer l'eau en hydrogène et oxygène dans une cellule électrochimique constituée d'une électrode semi-conductrice éclairée et d'une contre-électrode métallique. Une tension minimale de 1,8 V est nécessaire en tenant compte des surtensions d'hydrogène et d'oxygène. Une partie de cette énergie est fournie sous forme de photovoltage à l'interface semi-conducteur-électrolyte. Ce photovoltage n'est pas suffisant pour décomposer l'eau. Il servira à produire de l'hydrogène et à oxyder un agent réducteur X^{2-} en solution.

Les réactions qui ont lieu sont :



où t^+ représente un trou dans la bande de valence¹.

Une production efficace d'hydrogène nécessite une énergie de la bande interdite E_g du matériau semi-conducteur avoisinant de 1.4 eV et un

¹ Le trou est une particule fictive de charge positive et de masse nulle qui, sous l'influence du champ électrique de jonction, se déplace en sens inverse que celui de l'électron.

potentiel de jonction à l'interface semi-conducteur-électrolyte de l'ordre de 10^{10} V/m. Ce potentiel permet de séparer les paires électron-trou ($e^- - t^+$) générées par la lumière dans le semi-conducteur. Dans le cas contraire ces paires seront perdues par recombinaison avec un effet radiatif.

Notre travail consiste à convertir le rayonnement lumineux en hydrogène, combustible propre, et possédant un pouvoir calorifique de l'ordre de 3400 kcal/kg [5]. Il pourrait constituer la solution future pour le stockage d'énergie. Il présente également des propriétés intéressantes comme produit intermédiaire pour la synthèse de l'ammoniac, des hydracides et d'autres composés organiques tels que les alcanes et les cyclanes. L'hydrogène peut remplacer également partiellement les produits pétroliers dans leur domaine d'utilisation; ces derniers sont responsables d'émission de gaz polluants CO_2 , NO_x et SO_x . A ce titre notre choix s'est porté sur l'oxyde double CuFeO_2 à cause de sa méthode de synthèse simple et de son excellente stabilité chimique. De plus, il possède une énergie E_g de 1.27 eV, en accord avec celle trouvée précédemment [6] pouvant absorber jusqu'à 60% du rayonnement solaire². Cependant les oxydes CuMO_2 ont un mécanisme de conduction par petits polarons dû à une faible mobilité électronique des porteurs de charge. Pour cette raison notre intérêt s'est également porté sur l'oxyde $\text{CuYO}_{2.5}$ obtenu par oxydation à température modérée du précurseur CuYO_2 dans le but de décroître E_g et améliorer les propriétés de transport. $\text{CuYO}_{2.5}$ a un E_g de 1.20 eV lui permettant d'absorber la presque totalité du spectre solaire. Cette dernière étude est consacrée également à la photodégradation des ions sulfures S^{2-} polluants.

² Le pourcentage de lumière absorbée est obtenu par planimétrie. L'énergie de la bande interdite est de 1.27 eV, la longueur d'onde correspondante est donnée par la formule : $\lambda (\mu\text{m}) = 1.24/E_g (\text{eV})$.

Après avoir synthétisé les oxydes, nous les avons caractérisé par différentes méthodes physico-chimiques. La détermination des propriétés physiques a permis d'établir le diagramme énergétique de la jonction CuMO_2 /électrolyte et prévoir le dégagement spontané de l'hydrogène. L'étude de la photoactivité est consacrée à la production de H_2 . Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons étudié la chimie du thiosulfate par photoélectrochimie dans les mêmes conditions opératoires du dégagement de H_2 .

CHAPITRE I
ASPECT THEORIQUE ET
SEMI-CONDUCTIVITE

CHAPITRE I

ASPECT THEORIQUE ET SEMI-CONDUCTIVITE

I-1 CARACTERISTIQUES DES SEMI-CONDUCTEURS

La résistivité ρ d'un semi-conducteur (SC) est intermédiaire entre celle des métaux ($10^{-6} \Omega\text{-cm}$) et celle des isolants ($10^6 \Omega\text{-cm}$), elle augmente avec la température T et tend vers une valeur finie quand T tend vers 0 K.

Dans le cas d'un SC, les électrons se répartissent dans des niveaux énergétiques groupés en bandes. Chaque bande correspond à un niveau énergétique de l'électron dans l'atome isolé. La bande de valence (BV) correspond au plus haut niveau énergétique occupé et la bande de conduction (BC) au plus bas niveau libre, ces deux bandes sont séparées par la bande interdite BI.

Un SC est caractérisé par une BV pleine et une BC vide quand T tend vers 0 K. La largeur de BI est de l'ordre de grandeur de l'électron-volt ce qui rend possible l'excitation thermique des électrons d'une bande à l'autre (fig. 1).

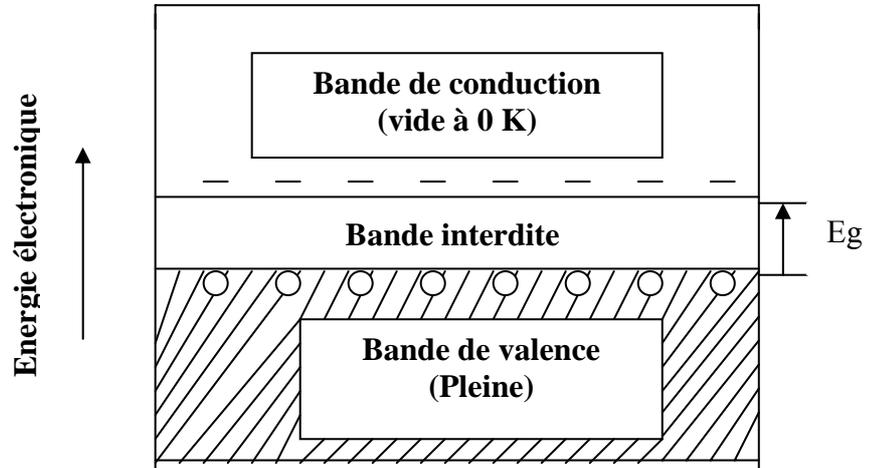


Figure 1 : Schéma des bandes d'énergie pour un semi-conducteur

1-1-1 Propriétés intrinsèques et extrinsèques des semi-conducteurs

Quand on excite un électron de BV à BC par une radiation de fréquence appropriée ($h\nu > E_g$), il laisse un trou. Un électron voisin comblera ce vide en laissant à son tour une charge positive. Tout se passe comme si le trou se déplace en sens inverse de celui de l'électron; il constitue un porteur de charge positive t^+ . Le réseau cristallin sera ionisé comme suit :



Le nombre d'électrons mobiles dans BC égal au nombre de trous laissés dans BV, appelé concentration des porteurs de charge est de l'ordre de $10^{16}/\text{cm}^3$ [7]. Un tel semi-conducteur pur « intrinsèque », qui théoriquement devrait avoir une résistivité faible, n'existe pas.

La conductivité électrique d'un SC dépend de l'augmentation de la concentration électronique dans BC résultant de l'augmentation de la température; sa variation suit la loi de type Arrhenius :

$$1/\rho = 1/\rho_0 \exp(-E_a/kT) \quad (I-1)$$

où E_a désigne l'énergie d'activation et k la constante de Boltzmann.

La concentration en porteurs est considérablement augmentée si on introduit des atomes de valence différente par le processus du « dopage ». La concentration du dopant doit être extrêmement faible, de l'ordre de 10^{-5} atomes/cm³. Un tel SC dénommé « extrinsèque » peut être respectivement de type n (excès d'électrons) ou de type p (excès de trous) par introduction d'atomes de valence supérieure à l'atome receveur (ou de valence inférieure respectivement). Dans ce dernier cas, les niveaux accepteurs sont proches de BV, l'écart énergétique est de l'ordre de kT (fig. 2-1 et 2-2).

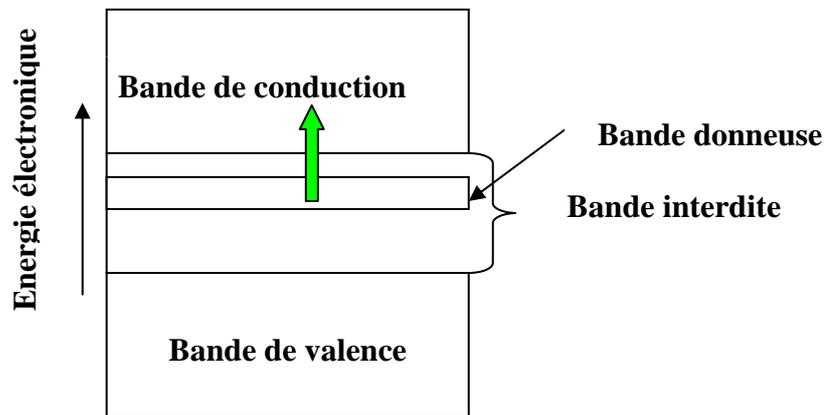


Figure 2-1 : Structure de bande d'un semi-conducteur de type n

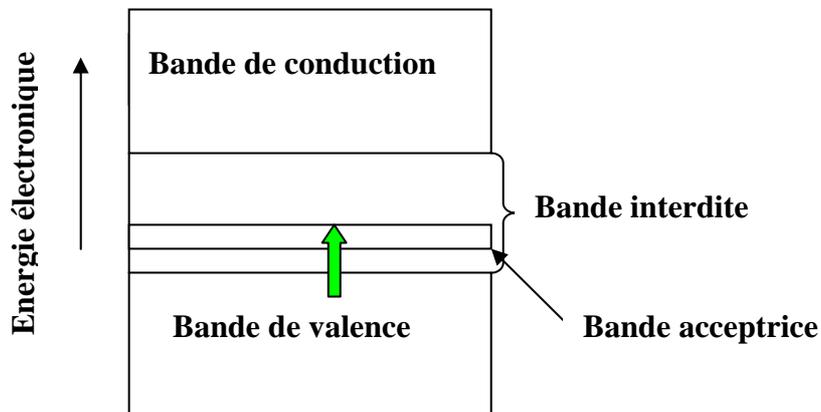


Figure 2-2 : Structure de bande d'un semi-conducteur de type p

Les matériaux utilisés dans notre travail (CuFeO_2 et $\text{CuYO}_{2.5}$) présentent un caractère SC de type p où les niveaux accepteurs proviennent respectivement des ions Cu^{2+} et Cu^{3+} .

1-1-2 Photoélectrochimie des semi-conducteurs

La photoélectrochimie s'intéresse aux phénomènes résultant de l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec un système électrochimique. Sous illumination, une électrode semi-conductrice manifeste certaines propriétés intéressantes (photocourant, photovoltage) au niveau de l'interface SC-électrolyte. Les états solide (Fermi) et électrochimique (par référence à une électrode au calomel saturé ECS) sont reliés entre eux par la relation [8] :

$$E_f = - (4.75 + E_{\text{red}}) \text{ eV} \quad (\text{I-2})$$

où E_{red} est le potentiel d'équilibre, déduit de la formule de Nernst. Dans une cellule photoélectrochimique le photocourant³ dépend de l'intensité lumineuse, du potentiel d'électrode et du couple redox en solution. Le tracé des courbes intensité-potential ($I-V$) dans l'obscurité et sous la lumière apporte des informations sur des paramètres physiques tels que le type de conduction (n ou p), la nature de la transition optique et un potentiel caractéristique appelé potentiel de la bande plate V_{bp} . Ce dernier correspond au potentiel où la courbe ($I-V$) dans le noir se sépare de celle sous illumination. Pour un SC type p fortement dopé, le potentiel V_{bp} coïncide avec celui de BV c'est-à-dire une valeur de l'énergie E_a très faible. Le positionnement de V_{bp} par rapport au potentiel V du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ dans l'échelle électrochimique permet de prédire le dégagement

³ *Le photocourant est la différence entre le courant produit sous illumination et celui obtenu dans l'obscurité.*

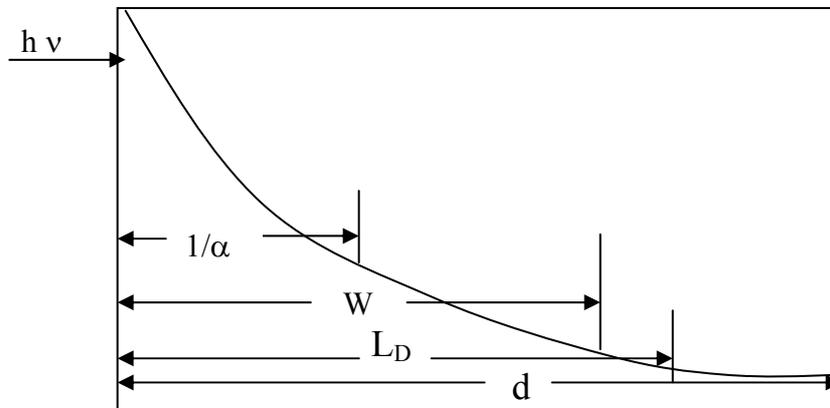
de l'hydrogène sur le matériau irradié. En faisant un balayage de potentiel dans le sens cathodique pour un type p , le photocourant I_{ph} , commence à se manifester à partir de la valeur de V_{bp} , en accord avec la relation [9] :

$$I_{ph} = C (V - V_{bp}) \quad (I-3)$$

C étant une constante. Il faut noter que pour un semi-conducteur type p que plus le potentiel V_{bp} est positif plus les paires électron-trou ($e^- - t^+$) générées par la lumière sont séparées efficacement (vitesse de recombinaison faible).

Lorsque les photons d'énergie $h\nu$ ($h\nu > E_g$) sont absorbés par l'électrode semi-conductrice, ils génèrent des paires ($e^- - t^+$) sur une distance $L = 1/\alpha$ (longueur de pénétration de la lumière) (fig. 3); le coefficient d'absorption optique α est fonction de la fréquence ν . Les paires ($e^- - t^+$) sont séparées dans une région caractéristique appelée région de la charge spatiale (RCS)⁴ de longueur W . Au-delà de cette longueur, ces paires sont perdues par recombinaison avec émission de photons $h\nu$ ($e^- + t^+ \rightarrow h\nu$) ou par effet radiatif. Lors de leur séparation, les électrons et les trous migrent vers l'interface dans des directions opposées où ils réduisent et oxydent respectivement les molécules d'eau et les espèces réductrices qui sont les ions de thiosulfate dans le cas de $CuFeO_2$ et les ions sulfures dans le cas de $CuYO_{2.5}$.

⁴ *La région de la charge spatiale (RCS) est la région où le champ électrique de jonction existe.*



$L = 1/\alpha$: longueur de pénétration de la lumière

W : épaisseur de la région de la charge spatiale

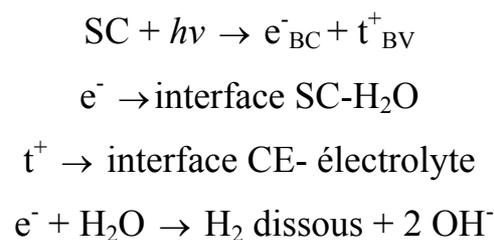
L_D : Longueur de diffusion des électrons

d : dimension du grain

Figure 3 : différentes longueurs caractéristiques dans un cristal semi-conducteur.

1-1-3 Mécanisme des réactions photoélectrochimiques

Le champ électrique de jonction facilite la séparation entre électrons et trous. Ceux-ci sont distribués sur la surface à un potentiel effectif équivalent à la limite de la bande de valence, ils rendent possible la réduction de l'eau, tandis que les trous se déplacent à la contre électrode (CE) à travers le circuit extérieur pour un semi-conducteur de type p [10] (fig. 4). Le mécanisme de ces réactions est le suivant :





Cette dernière réaction doit être infiniment rapide pour empêcher la photocorrosion du matériau.

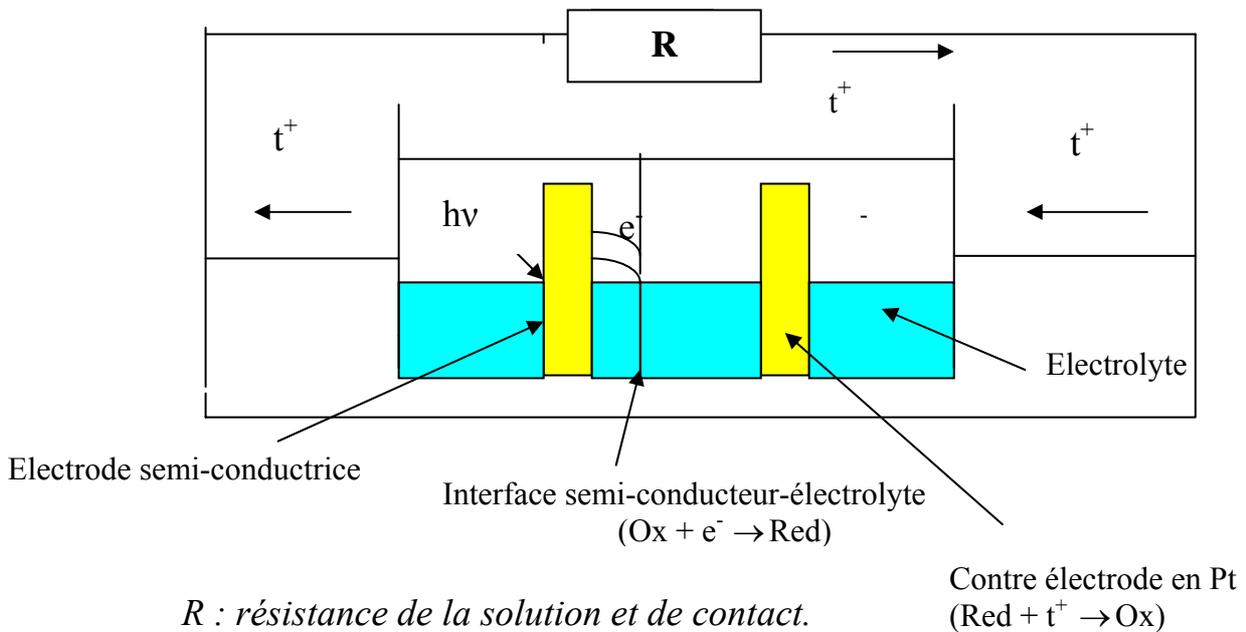


Figure 4 : Principe de fonctionnement d'une cellule photoélectrochimique pour un semi-conducteur de type *p*.

I-2 LES OXYDES CuMO_2

Les oxydes des métaux de transition ayant une configuration $3d^{10}$ (Cu^+) et $3d^9$ (Cu^{2+}) sont des matériaux susceptibles d'être utilisés pour la photoélectrolyse de l'eau à cause de leur grande stabilité chimique (en milieu basique). La stabilité chimique d'un semi-conducteur en solution est un facteur important pour son application pratique (longue durée de vie).

I-3 PHOTODECOMPOSITION DE L'EAU

Pour la photodécomposition de l'eau, les rendements optimaux s'observent pour des SC ayant des E_g avoisinant 1.4 eV [11]. Nos oxydes CuFeO_2 et $\text{CuYO}_{2.5}$ avec des valeurs de E_g de 1.27 eV et 1.20 eV devraient théoriquement conduire à l'électrolyse de l'eau sous illumination visible. Cependant à cause des surtensions η_{H_2} et η_{O_2} , généralement élevées sur les SC, ce processus n'aura pas lieu quelques que soient les conditions imposées (fort flux lumineux ou assistance d'un voltage extérieur); ceci est dû au fait que le photovoltage maximal $\Delta V_{\text{photo max}} (= \frac{E_g}{e})$ donc à 1.27 V et 1.20 V, reste inférieur à la tension de décomposition ($= \frac{E_g}{e} + \eta_{\text{H}_2} + \eta_{\text{O}_2} + IR$).

IR étant la chute de potentiel dans l'électrolyte et e la charge électronique. ΔV_{photo} qui est égal au pliage des bandes électroniques (BV et BC), résulte de l'égalisation des potentiels électrochimiques des bandes et du couple redox présent en solution. Il est maximal pour un couple redox dont le potentiel standard est proche de BC ($\Delta V_{\text{photo max}} = \frac{E_g}{e} = |V_{bp} - E^{\circ red}|$). Pour un SC type n , on aura une situation inverse c'est-à-dire un couple dont le potentiel est proche de BV.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

II-1 PRODUITS CHIMIQUES

Les produits utilisés dans le présent travail sont des produits commerciaux dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 1 : Origine des produits et conditions de séchage.

Produit	Marque	Pureté (%)	Conditions de Séchage
CuO	Merck	99	400 °C à l'air
Fe ₂ O ₃	Fluka	>98	500 °C à l'air
Cu ₂ O	Merck	99	600 °C sous vide
Y ₂ O ₃	Merck	99	
NaOH	Merck	99	-
KCl	Merck	99.5	-
HNO ₃ concentré	Chem. Pur.	37	-
Na ₂ S ₂ O ₃ , 5 H ₂ O	Prolabo	>99.5	-
K ₂ S	Prolabo	44	-
Na ₂ SO ₃	Merck	>99.5	-
Charbon (poudre)	Aldrich	-	-
Azote gaz	Air liquide	99.95	-

II-2 METHODES DE SYNTHESE

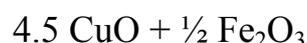
CuFeO₂ a été synthétisé par voie humide selon la procédure suivante: un mélange stœchiométrique d'oxydes CuO et Fe₂O₃ préalablement séchés est dissout dans 20 ml d'acide nitrique concentré jusqu'à obtention d'une

solution rouge colloïdale⁵. La solution est ensuite évaporée dans un bain de sable et les nitrates éliminés à 600 °C; la poudre noire ainsi obtenue après homogénéisation dans un mortier en agate est chauffée à l'air à 920 °C dans un creuset de platine pendant 12 heures selon le schéma réactionnel :



Ce processus opératoire est répété jusqu'à obtention d'un diffractogramme X comportant les raies d'une phase unique.

La structure delafossite est fortement anisotrope et la synthèse des monocristaux, par la méthode de flux à cause de la fusion non congruente de CuFeO_2 , paraît intéressante [5] pour une étude comparative. Les oxydes de départ CuO et Fe_2O_3 (~ 20g) sont chauffés à l'air dans un creuset de platine dans un four tubulaire FRH-70/520/1250 (Linn High Term GmbH) selon la procédure suivante :



- Chauffage à 1180 °C à 50 °C/h
- Palier de 10 h à 1180 °C
- Refroidissement jusqu'à 1020 °C à 2 °C/h
- Refroidissement jusqu'à l'ambiante à 30 °C/h

On obtient des plaquettes hexagonales noires de taille moyenne ~2x2x0.3 mm³ selon le plan (001).

CuFeO_2 peut être dopé sous forme de type-*p* et *n* respectivement avec les ions Zn^{2+} et Ti^{4+} de rayons voisins dans les sites du fer et la conductivité électrique peut être modifiée légèrement.

CuYO_2 est préparé par interaction en phase solide des oxydes Cu_2O (séché à 600°C sous vide) et Y_2O_3 (800°C à l'air), le mélange homogénéisé sous forme de pastilles et scellé sous vide primaire en

⁵ Fe_2O_3 est difficilement soluble dans l'acide nitrique.

tube de quartz subit un traitement thermique à 940°C pendant 24 heures; un recuit est nécessaire pour la formation de la phase. $\text{CuYO}_{2.5}$ est préparé par oxydation à 400°C pendant 20 heures sous flux de O_2 .

II-3 OBTENTION D'ELECTRODES

Le tracé des courbes intensité-potentiel ($I-V$), les mesures de la résistivité électrique ρ et du pouvoir thermoélectrique α nécessitent l'emploi de pastilles frittées avec une compacité de l'ordre de 80% pour être utilisées comme électrodes. Les oxydes finement broyés ($m \sim 300$ mg) sont comprimés sous pression uniaxiale de 2×10^8 Pa sous forme de pastilles de 8 mm de diamètre et de ~ 1 mm d'épaisseur et frittés à 1020°C pendant 4 heures⁶. Le contact électrique sur la pastille est réalisé à l'aide de la laque d'argent par un fil de cuivre, l'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube de verre de sorte que seule une face ($\sim 0.5 \text{ cm}^2$) soit en contact avec l'électrolyte. Les oxydes tels qu'ils ont été préparés existent seulement sous forme de type p .

II-4 CARACTERISTION DES OXYDES

Les spectres de diffraction X ont été enregistrés avec un diffractomètre Philips PW 1730 utilisant le rayonnement K_α d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$).

Le taux de compacité C (en %) et le retrait constituent deux caractéristiques importantes du frittage. La première est déterminée à partir du rapport de la masse volumique expérimentale d_{exp} sur la masse volumique théorique $d_{\text{théo}}$:

$$C = (d_{\text{exp}}/d_{\text{théo}}) \times 100 = (m/V)/(ZM/NV_m) \times 100 \quad (\text{II-1})$$

m : masse de l'échantillon en g

⁶ CuFeO_2 subit une fusion non congruente à ~ 1050 °C.

V: volume de la pastille en cm^3 : $V = \pi r^2 h$ (r : le rayon et h : l'épaisseur)

Z : le nombre de motifs par maille (= 3 pour les delafossites)

M : masse molaire de CuFeO_2 (151.39)

N : nombre d'Avogadro

V_m : volume de la maille élémentaire ($V_m = a^2 c \sin 120^\circ$) (a et c sont les paramètres de la maille hexagonale)

C est égale à 77% pour CuFeO_2 . Le retrait (en %) est le rapport entre le volume final après frittage et le volume initial de la pastille; il est égal à 4% pour CuFeO_2 fritté à 1020°C .

La détermination du taux d' ^{22}O inséré dans le réseau CuFeO_2 y découle directement de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse chimique du taux de Fe^{3+} . Cette dernière est réalisée par dosage en retour avec une solution KMnO_4 (10^{-2} M). Une masse de 100 mg d'oxyde est dissoute dans 100 ml de HCl concentré sous atmosphère inerte. Dans le cristal, la cohésion des ions Cu^+ et Fe^{3+} est assurée par les forces électrostatiques. L'équilibre réalisé : $(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2)_{(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ est déplacé à droite en solution; l'indice (s) se réfère au solide. Le dosage conduit à un pourcentage molaire de 1.5 moles en Cu (II).

Des tests de corrosion d'une durée de six mois ont été effectués. Le cuivre et le fer passés en solution ont été dosés par absorption atomique à l'aide d'un appareil (Pye Unicam SP9, sensibilité $1\mu\text{g ml}^{-1}$) à l'aide d'une flamme (Air-Acétylène) aux longueurs d'ondes respectives 224.8 et 248.3 nm.

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) a été réalisée sur un appareil Sétaram (setsys 16/18) avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La résistivité électrique ρ est déterminée à l'aide d'une cellule électrochimique (électrode de travail, Pt, NaOH 1 M), tandis que le pouvoir thermoélectrique α est mesuré par la différence de potentiel due

au gradient de température aux bornes de la pastille (borne chaude et borne froide).

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker, type Vector 22 dans le domaine $4000-500\text{ cm}^{-1}$ en utilisant des pastilles de KBr spectroscopique.

II-5 COURBES INTENSITE-POTENTIEL ($I-V$)

Les courbes ($I-V$) sont tracées grâce à un potentiostat type Amel System 5000. Une différence de potentiel ΔV est établie entre l'électrode de travail (ET, CuFeO_2 et/ou $\text{CuYO}_{2.5}$) et une contre électrode en platine. La tension pilote est mesurée par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS, $+0.246\text{ V /ENH}$) (fig. 5).

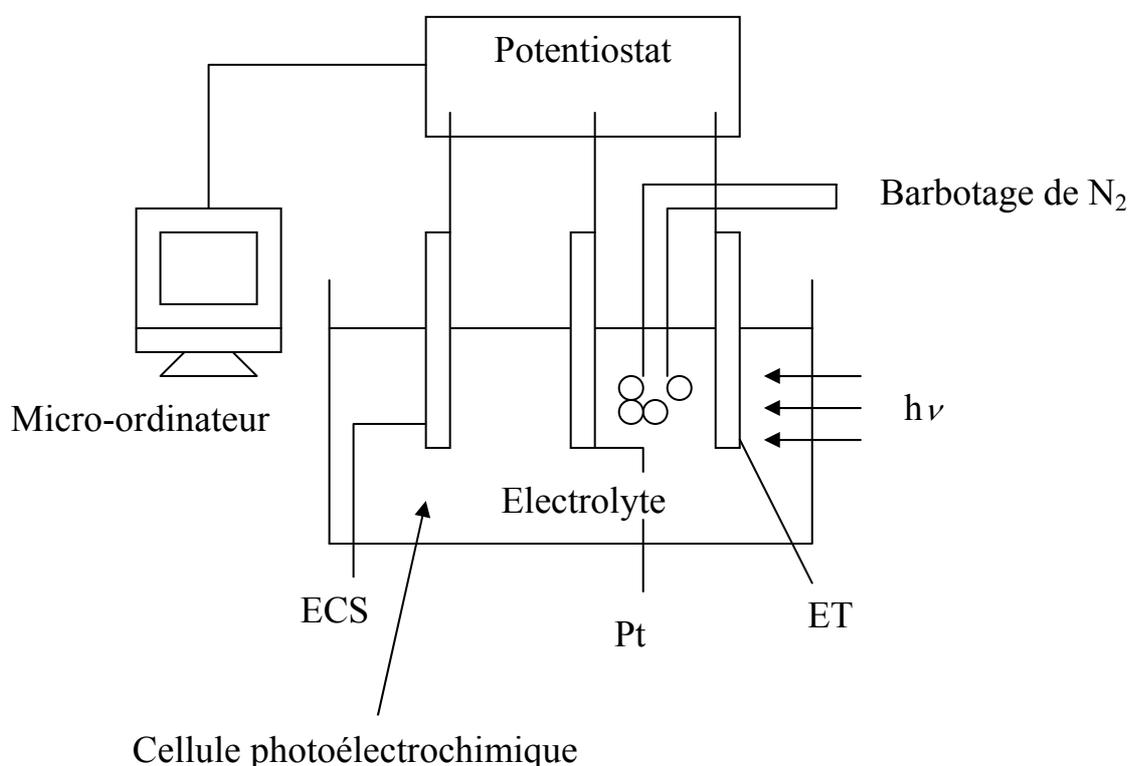


Figure 5 : Montage potentiostatique pour le tracé des courbes $I-V$.

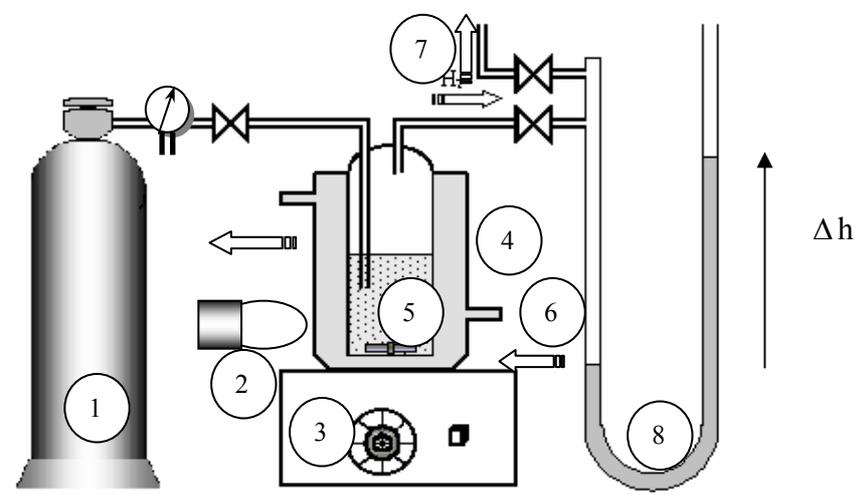
II-6 PHOTOACTIVITE

La photoactivité est déterminée par la mesure du volume d'hydrogène dégagé par lecture directe de la dénivellation Δh dans un manomètre à eau durant l'illumination de la solution à l'aide d'une lampe de tungstène Osram de 300 W; précisons à ce niveau que l'hydrogène est très peu soluble dans l'eau (15 ml/l à la température de travail) [12]. La figure 6 représente le montage expérimental pour la mesure du volume de H_2 dégagé. 50 mg de la poudre $CuFeO_2$, est dispersée dans 40 ml de $Na_2S_2O_3$ 0.1 M à différents pH grâce à un agitateur magnétique de type Hanna instruments D 114295. $CuFeO_2$ est ferromagnétique et la poudre s'agglomère autour du barreau magnétique. Les expériences sont effectuées dans une cellule de verre à double paroi, en utilisant un thermostat Thermomix 1441 pour contrôler la température T de la solution ($\Delta T = \pm 0.1$ C). Pour $CuYO_{2.5}$, 100 mg de la poudre est dispersée dans 200 ml de K_2S 0.025 M et /ou Na_2SO_3 0.025 M. La quantité d'hydrogène produite est mesurée par lecture directe de Δh dans un manomètre à eau ($\Delta h = \pm 0.005$), l'hydrogène a été identifié par chromatographie en phase gazeuse.

Avant chaque expérience, la solution est désaérée avec de l'azote pendant 20 et 35 minutes respectivement pour $CuFeO_2$ et $CuYO_{2.5}$ afin d'éviter toute réaction indésirable avec l'oxygène.

Des tests à blanc sous illumination ont été réalisés dans la cellule dans les mêmes conditions expérimentales en l'absence des catalyseurs et H_2 n'a pas été détecté. Les volumes trouvés (suite à la dilatation) ont été retranchés des volumes obtenus en présence du catalyseur. Les résultats sont reproductibles à $\pm 5\%$. Le pH de la solution est ajusté par addition de

l'acide borique en utilisant un pH mètre (Schott CG 825) et toutes les solutions ont été préparées à partir des produits chimiques purs (tableau 1) et de l'eau bidistillée. La longue durée de vie des catalyseurs est assurée par les oxydations successives de $S_2O_3^{2-}$ par les trous t^+ en $S_2O_6^{2-}$ dans le cas de $CuFeO_2$ et de S^{2-} et/ ou SO_3^{2-} en S_n^{2-} et $S_2O_6^{2-}$ respectivement dans le cas de $CuYO_{2.5}$.



- | | |
|-----------------------------|------------------------------|
| (1) Azote | (5) Catalyseur en suspension |
| (2) Lampe à tungstène | (6) Eau thermostatée |
| (3) Agitateur magnétique | (7) Vers chromatographe |
| (4) Cellule à double parois | (8) Manomètre à eau |
- Δh : Dénivellation mesurée au cours du temps

Figure 6 : Montage expérimental utilisé pour la mesure du volume de H_2 dégagé.

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS

PHYSICO-CHIMIQUES

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS PHYSICO-CIMIQUES

III-1 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DELAFOSSITE

La delafossite $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{O}_2^{2-}$ est l'une des compositions stables du système ternaire Cu-Fe-O. La structure est représentée dans la figure 7. Elle est formée de couches hexagonales avec la séquence d'empilement A (Cu^+), A (O^{2-}), B (Fe^{3+}), C (O^{2-}), C (Cu^+), C (O^{2-}), A (Fe^{3+}), etc.... Chaque cation Fe^{3+} est entouré par six ions O^{2-} formant des feuillettes $(\text{FeO}_6)_n$ d'octaèdres à arêtes communes. La cohésion interne entre les feuillettes est assurée par les ions Cu^+ associés linéairement à deux oxygènes de couches consécutives pour former les groupements CuO_2^{3-} le long de l'axe c . L'oxygène est coordonné tétraédriquement par 3 Fe^{3+} et 1 Cu^+ avec une hybridation sp^3 [13].

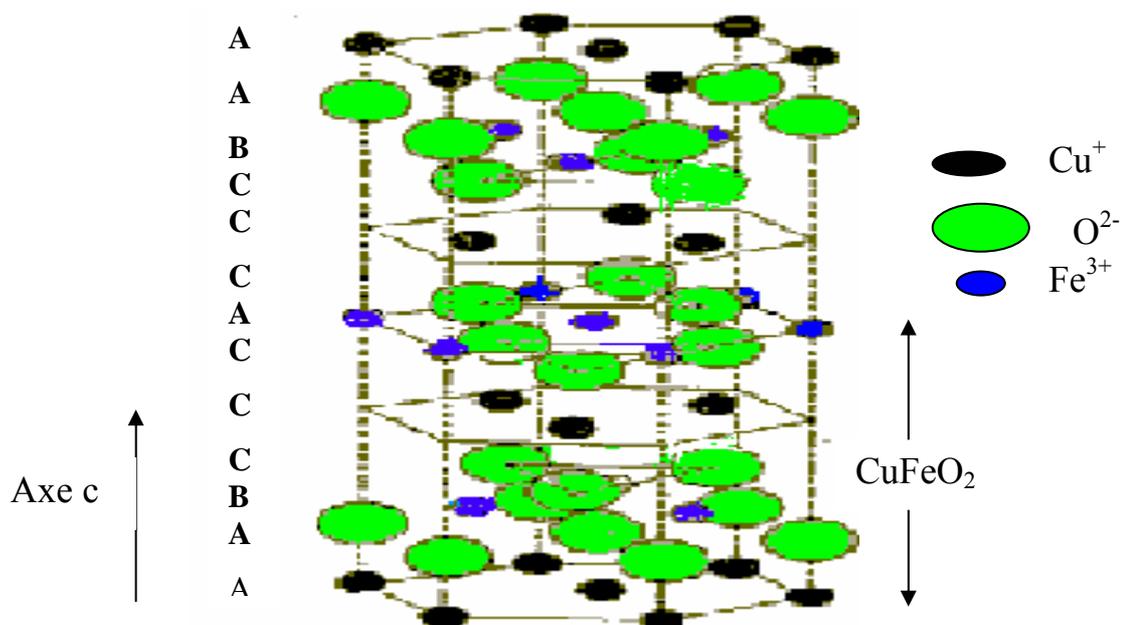


Figure 7 : Structure cristalline de la delafossite CuFeO_2 .

1III-2 ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Le spectre de diffraction X de CuFeO_2 synthétisé par voie humide est représenté dans la figure 8. Les pics s'indexent dans la phase hexagonale (GS : $R\bar{3}m$) avec les paramètres de maille $a = 3.033 \text{ \AA}$ et $c = 17.136 \text{ \AA}$ en bon accord avec ceux énoncés dans la littérature [4]. Celui de CuYO_2 est indiqué dans la figure 9. Tous les pics s'indexent également dans la phase hexagonale 2H avec les paramètres a et c de 3.521 \AA et 11.423 \AA respectivement.

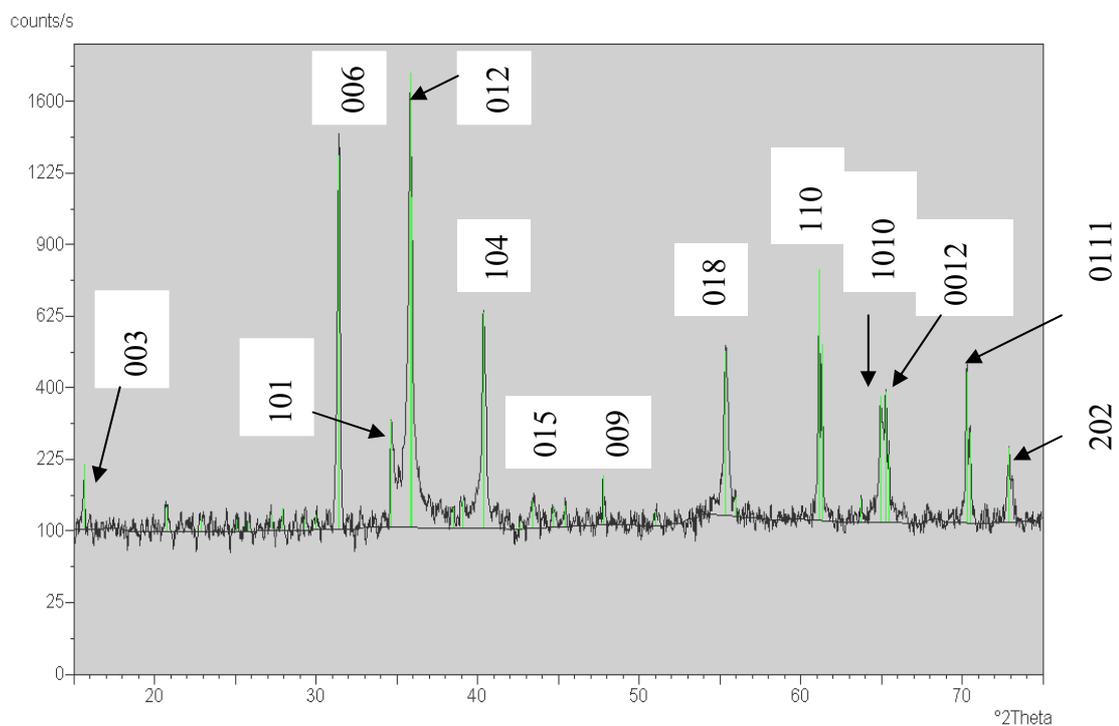


Figure 8 : Spectre de diffraction X pour la poudre CuFeO_2

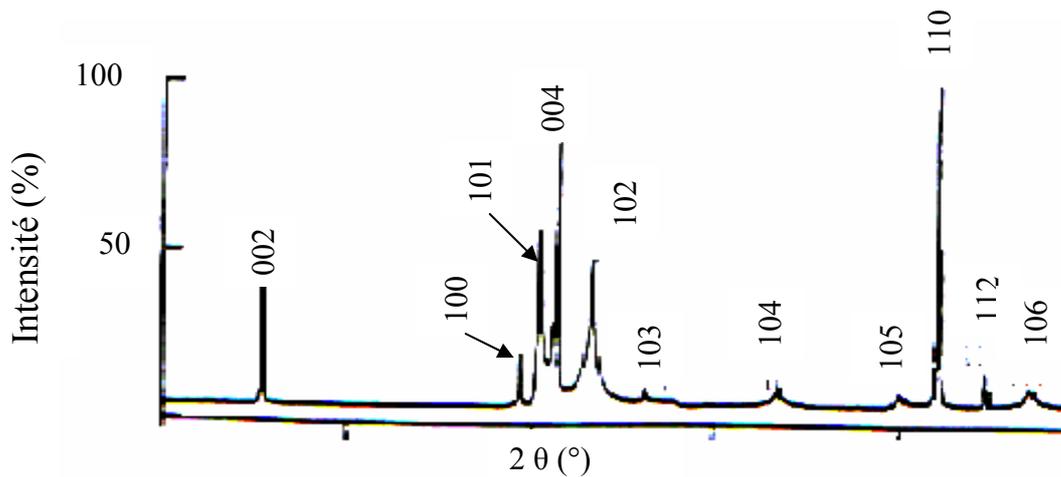


Figure 9 : Spectre de diffraction X pour la poudre CuYO_2

III-3 STABILITE THERMIQUE DES OXYDES

La figure 10 représente l'ATG de CuFeO_2 . On constate que CuFeO_2 est stable thermiquement jusqu'à 900°C , la faible augmentation de masse ($\sim 0.55\%$), soit environ 1.10% en Cu (II), due à l'oxygène inséré dans le réseau cristallin, confirme cette stabilité contrairement au résultat trouvé antérieurement [14] où les auteurs ont trouvé une décomposition en Cu_2O et CuFe_2O_4 à 550°C ; rappelons que Cu_2O est instable à ladite température et que CuFeO_2 a été synthétisé à l'air à 920°C . CuYO_2 insère une quantité d'oxygène de 0.5 O/unité formulaire à 400°C . Au-delà de 600°C , l'oxyde est instable et est converti en $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ (fig.11). Pour cette raison CuYO_2 est synthétisé à l'abri de O_2 .

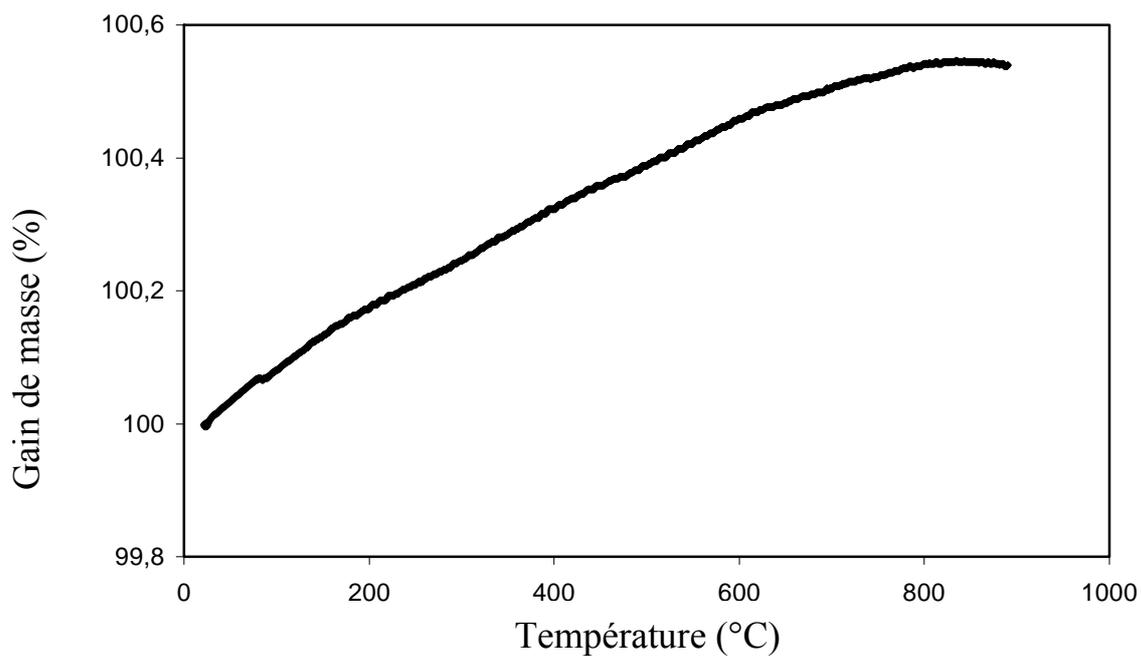


Figure 10 : Courbe ATG de CuFeO₂.

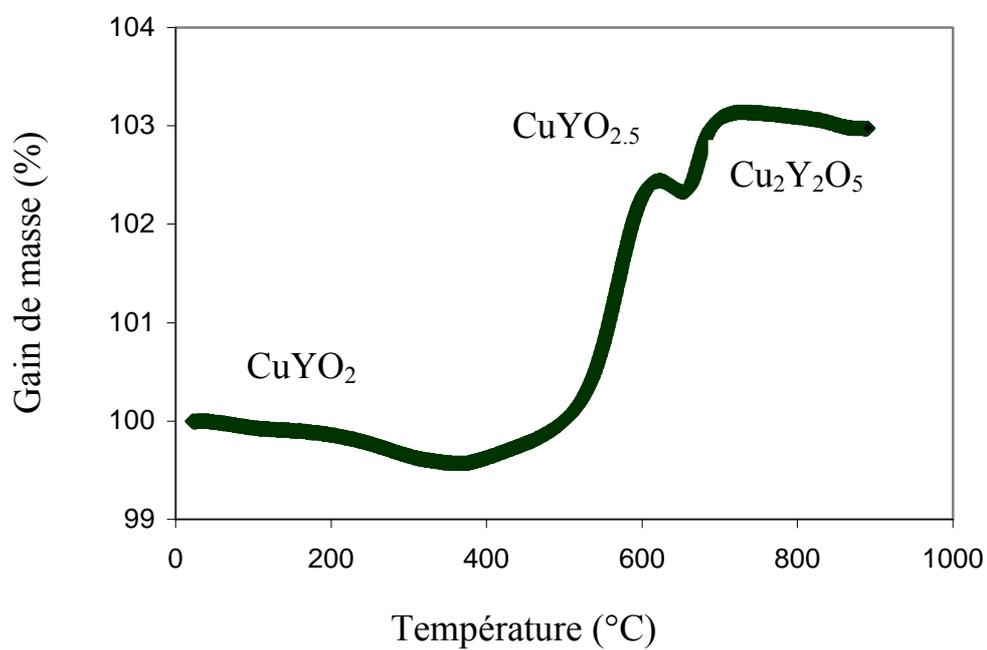


Figure 11 : Courbe ATG de CuYO₂.

III-4 COURBES ($I-V$)

Les courbes ($I-V$) sont tracées dans l'obscurité et sous illumination à l'aide d'une lampe de tungstène (Osram) d'une puissance de 200W (fig. 12), en faisant un balayage du potentiel dans le sens anodique, le photocourant commence à se manifester à un potentiel de +0.1 V confirmant ainsi le comportement SC de type p . Le potentiel où la courbe dans l'obscurité se sépare de celle sous illumination, appelé potentiel de la bande plate V_{bp} , est caractéristique du SC et donne la position de BV dans l'échelle électrochimique [9]. Il permet de prévoir si le dégagement d'hydrogène est possible thermodynamiquement ou non. Dans le cas de CuFeO_2 , une valeur de V_{bp} de +0.1 V a été obtenue. En tenant compte du gap E_g et de E_a (0.18 eV), BC est localisée à -0.99 V; plus négative que le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (-0.6 V, voir plus loin), elle devrait entraîner un dégagement spontané de H_2 . Pour $\text{CuYO}_{2.5}$, une valeur de V_{bp} de +0.24 V a été obtenue.

V_{bp} peut être prédit à partir de l'affinité électronique AE de l'oxyde selon la relation empirique [15] au $\text{pH} = \text{pzp}$:

$$\text{AE} = 4.75 + V_{bp} + \Delta f_c + \Delta \text{pH} \quad (\text{III-1})$$

pzp est le pH du potentiel zéta, il vaut 10.75 pour CuFeO_2 . La valeur de 4.75 eV représente le niveau de l'électrode de référence au calomel (ECS) par rapport au vide et permet de relier l'échelle électrochimique à l'état physique. Au pzp , la charge adsorbée à la surface est nulle.

Δf_c est la correction à apporter entre les niveaux accepteurs et la bande BV; elle vaut 0.18 eV pour CuFeO_2 . ΔpH est la chute de potentiel résultant de l'adsorption spécifique des ions H^+ et OH^- à travers la couche double; elle est nulle dans notre cas, car V_{bp} est indépendant du pH.

AE est déterminée à partir de l'électronégativité χ de CuFeO_2 et de E_g (=1.27 eV) et l'énergie de première ionisation (I_1).

:

$$AE = \chi - \frac{1}{2} E_g \quad (\text{III-2})$$

$$\chi(\text{CuFeO}_2) = [\chi(\text{Cu}) \chi^2(\text{O}) \chi(\text{Fe})]^{1/4} \text{ et } \chi(\text{élément}) = \frac{1}{2} (AE + I_1)$$

En tenant compte des valeurs de AE et I_1 figurant dans le Handbook [12], la valeur théorique déduite pour $V_{b,p}$ (+0.094 V) est en accord avec celle obtenue expérimentalement (+0.1 V).

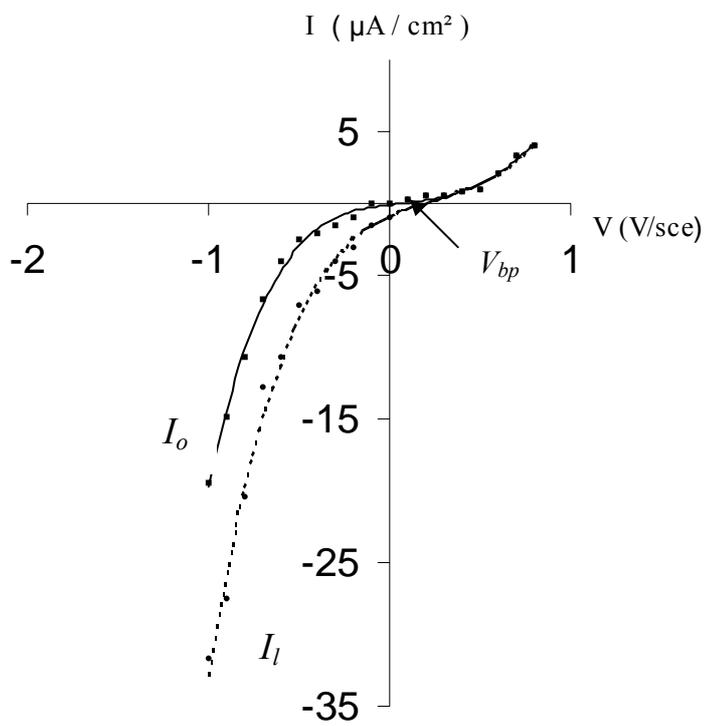


Figure 12 : Courbe I - V de $\text{CuFeO}_2/\text{NaOH}$ 1M dans l'obscurité (I_0) et sous illumination (I_1) sur Pt, vitesse de balayage 3 mV/s.

1III-5 ANALYSE PAR ABSORPTION ATOMIQUE

A cause de leur faible vitesse de corrosion, des échantillons de CuFeO_2 ont séjourné pendant six mois à différents pH et sont analysés par absorption atomique. La figure 13 indique la vitesse de corrosion en fonction du pH. Le composé est stable chimiquement à pH 13.60; la quantité de cuivre passée en solution est plus importante (environ 2 fois) que celle du Fer, probablement à cause d'hydroxydes peu solubles à la surface et qui s'explique par la plus faible solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (1.9×10^{-10}) que celle de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (2.4×10^{-7}). La stabilité diminue avec le pH pour devenir minimale en milieu acide (pH ~ 1). Une quantité plus importante du cuivre passée en solution sous illumination pendant une durée de 1 mois s'interprète par un plus grand nombre de trous (sorte d'électrons positifs) qui attaquent le semi-conducteur en l'absence d'une espèce réductrice appropriée.

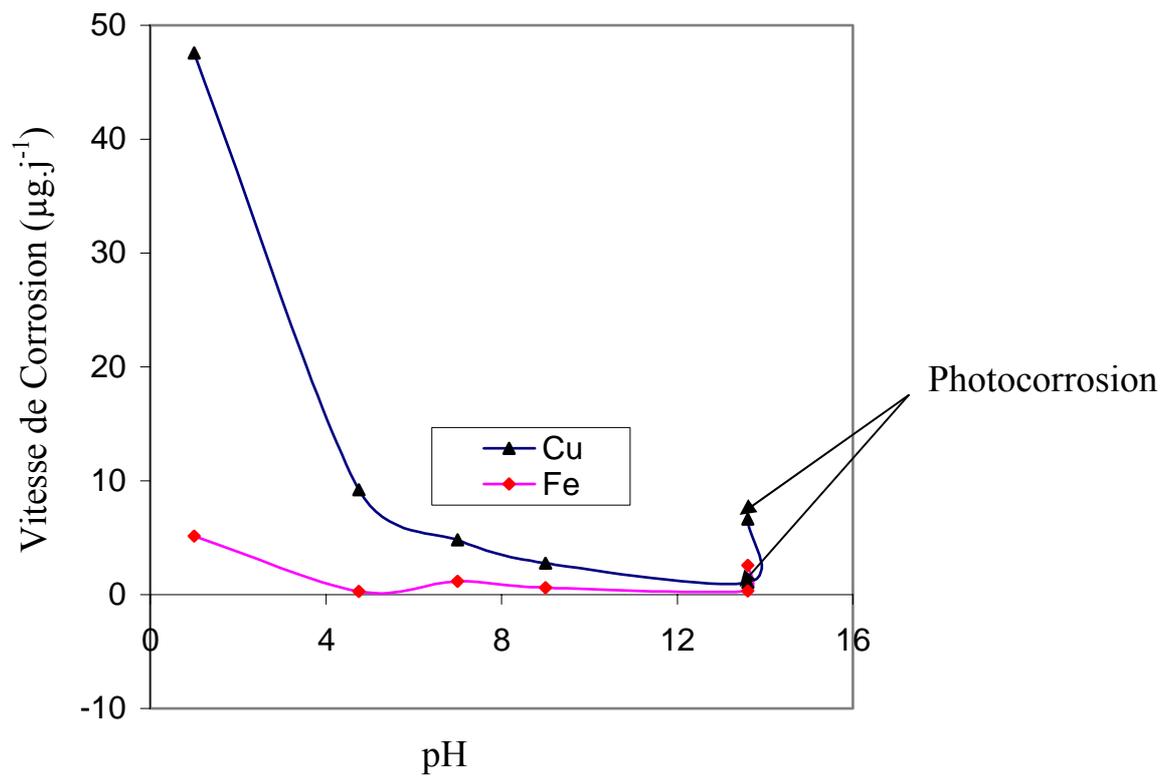


Figure 13 : Vitesse de corrosion en fonction du pH

III-6 SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

Le spectre infrarouge de CuFeO_2 est indiqué dans la figure 14; la bande d'absorption localisée à 3443.19 cm^{-1} correspondant à la liaison OH, est attribuée aux molécules d'eau adsorbées tandis que celle centrée à 2283.38 cm^{-1} correspondant au fer au site octaédrique; ce qui confirme la structure delafossite. Il faut noter que l'écart entre les fréquences théorique et expérimentale s'explique par les liaisons antagonistes Cu-O et O-Fe.

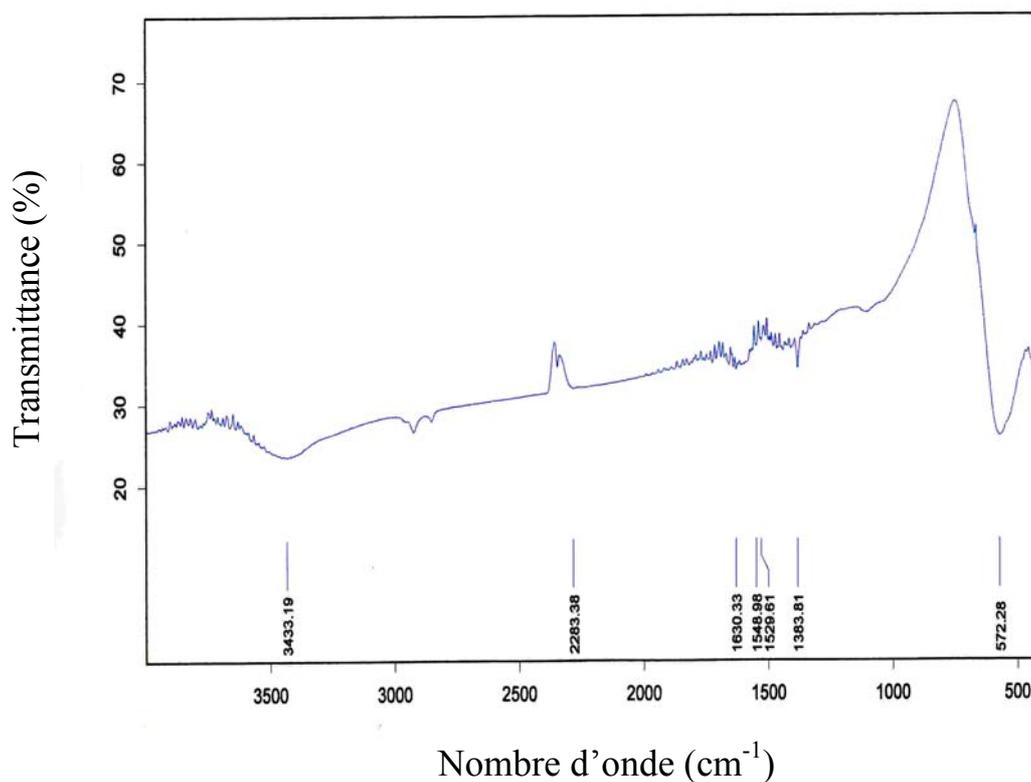


Figure 14 : Spectre infrarouge de CuFeO_2

De même pour $\text{CuYO}_{2.5}$, la bande correspondant à la liaison OH est localisée à 3441.72 cm^{-1} , celle centrée à 2234.13 cm^{-1} est attribuée à CuO tandis que celle de l'yttrium se positionne à 1340 cm^{-1} en site octaédrique (fig.15).

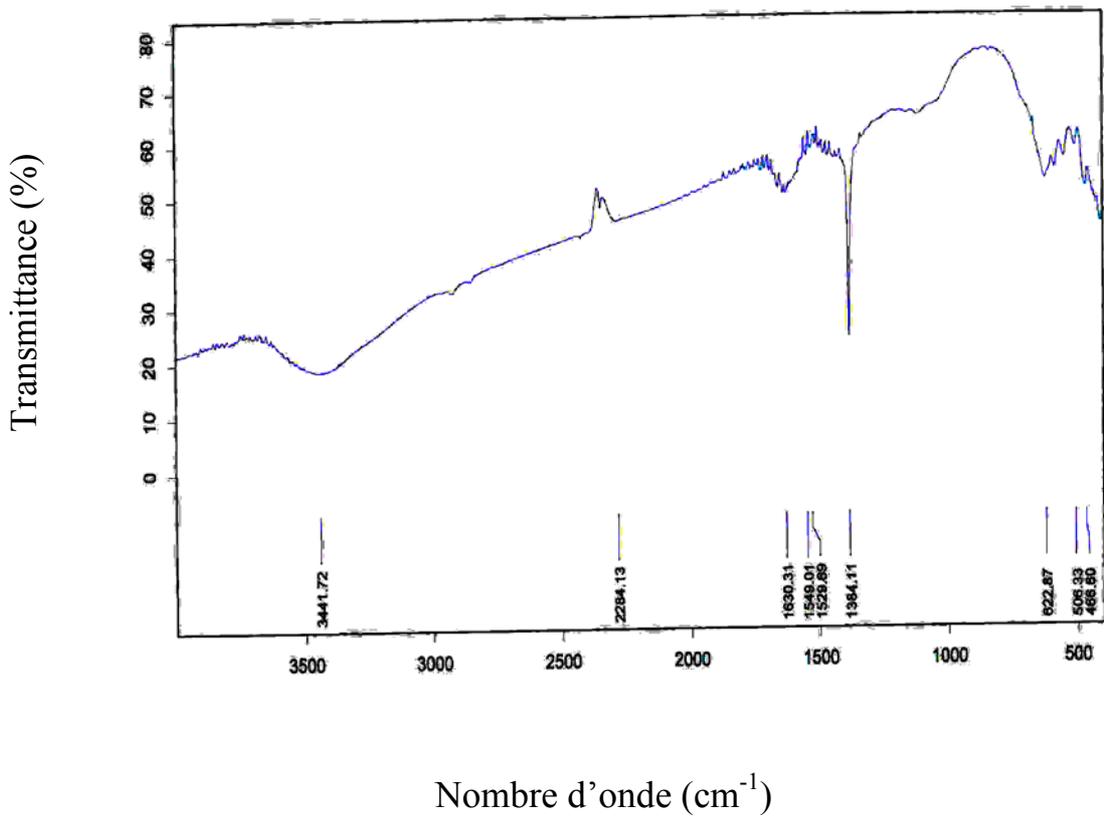


Figure 15 : Spectre infrarouge de $\text{CuYO}_{2.5}$

CHAPITRE IV

PROPRIETES PHYSIQUES

CHAPITRE IV

PROPRIETES PHYSIQUES

1V-1 Le pouvoir thermoélectrique α

Le pouvoir thermoélectrique α d'un matériau A mesuré par rapport à un matériau B est défini comme le rapport entre la différence de potentiel ΔV mesurée en circuit ouvert et le gradient thermique ΔT existant aux bornes de l'échantillon (borne chaude et borne froide) :

$$\alpha = \Delta V / \Delta T \quad (\text{IV-1})$$

L'ordre de grandeur de sa valeur nous renseigne sur le type de conduction. La faible résistivité permet la mesure de α entre ds grands écarts de températures. Des valeurs de $+600 \mu\text{V K}^{-1}$ et de $+80 \mu\text{V K}^{-1}$ sont obtenues respectivement pour CuFeO_2 et $\text{CuYO}_{2.5}$, impliquant une conduction de type p par petits polarons (small polarons hopping). α dans ce cas est donné également par la relation⁷ [9] :

$$\alpha = (k/e) (E_a/kT) = (k/e) \ln (N_A/N_0) \quad (\text{IV-2})$$

e étant la charge de l'électron. N_A/N_0 représente le pourcentage de trous t^+ présents dans la bande de valence sur le nombre de donneurs (dopants); N_A est déterminé à partir de la densité (5.51), sa valeur est $2.192 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. N_0 , déduite de cette dernière équation, est de $2.08 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

⁷ Cette relation peut être appliquée uniquement pour les structures delafossites dont la conduction est assurée par petits polarons.

IV-2 Mesure de la résistivité électrique ρ

Pour la mesure de la résistivité électrique ρ , on utilise un montage classique à deux électrodes en CuFeO_2 et en platine plongeant dans une solution 1M de NaOH. Précisons à ce sujet que la résistance de la solution est négligeable devant celle de CuFeO_2 .

La mesure de ρ nécessite la connaissance de R, de la section S et de l'épaisseur l de l'électrode; la relation utilisée est :

$$\rho = \frac{SR}{l} \quad (\text{IV-3})$$

Dans notre cas les valeurs de ρ pour CuFeO_2 et $\text{CuYO}_{2.5}$ sont respectivement de $1.27 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$ et de $300 \Omega\text{-cm}$ à température ambiante.

IV-3 Détermination de la mobilité électrique μ

La mobilité électrique μ , déterminée à partir de $\mu = (\rho e N_0)^{-1}$ est $2.36 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour CuFeO_2 à température ambiante, valeur due aux trous libres qui se déplacent dans BV de caractère Cu-3d de largeur $\sim 2 \text{ eV}$.

IV-4 Energie d'activation E_a

L'énergie d'activation E_a pour CuFeO_2 est déterminée à partir de la mesure de $1/\rho$ et de celle de α .

La linéarisation de l'équation (I-1) donne :

$$\ln 1/\rho = \ln 1/\rho_0 - E_a/kT \quad (\text{IV-4})$$

E_a trouvée par cette méthode est de 0.16 eV (fig. 16).

Celle déterminée à partir de α (équation IV-2) vaut 0.18 eV; elle est en accord avec celles trouvées précédemment [5]. Une valeur de 0.024 eV a été obtenue pour $\text{CuYO}_{2.5}$.

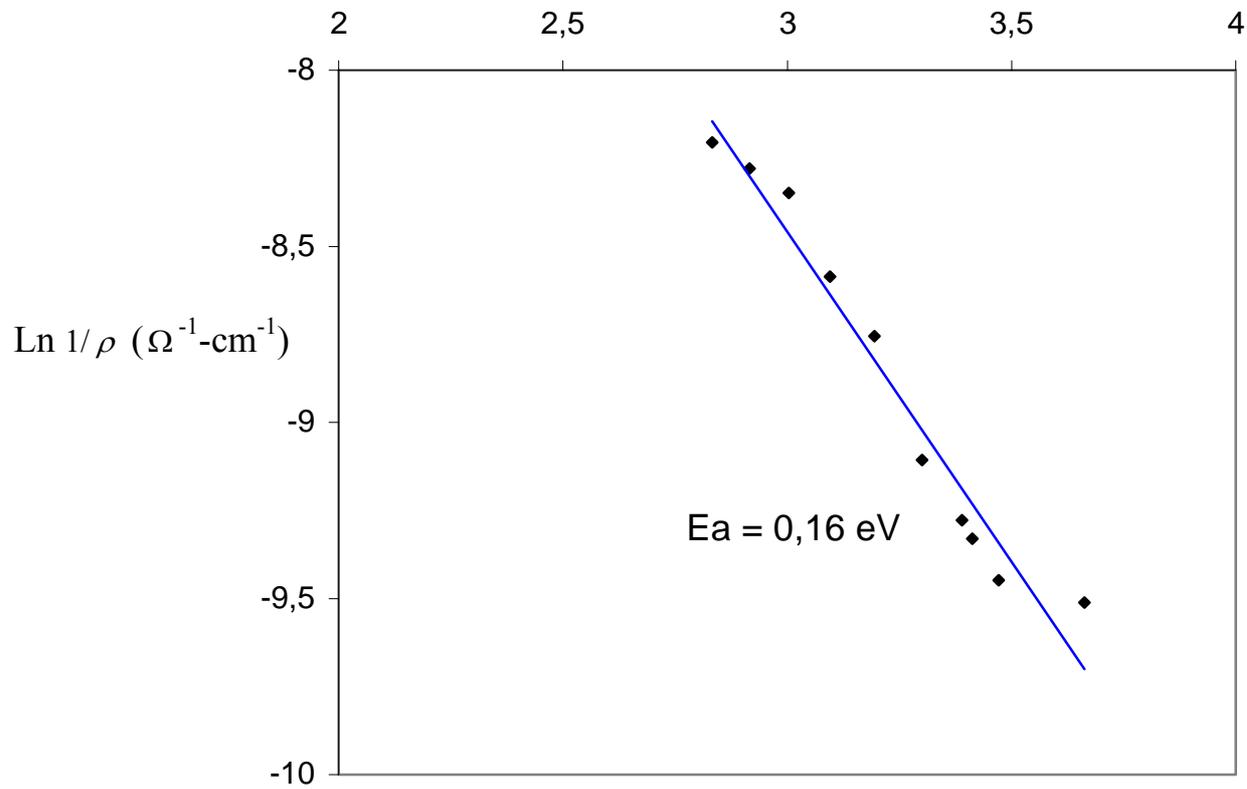


Figure 16 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température pour CuFeO_2 .

IV-5 Energie de la bande interdite E_g

Le rendement quantique n a été mesuré dans la cellule électrochimique $\text{CuFeO}_2/\text{NaOH } 1\text{M}/\text{Pt}$. n est défini comme étant le rapport d'électrons générés par le photocourant I_{ph} sur le nombre de photons $h\nu$ tombant sur l'électrode en utilisant un monochromateur, un luxmètre pour mesurer le nombre de photons et un galvanomètre pour lire I_{ph} sur une électrode polarisée à -0.7V . Le tracé de la courbe $(\eta h\nu)^m = f(h\nu)$ donne les transitions optiques et leur nature (directe pour $m = 2$ et indirecte pour $m = 1/2$) [16]. Dans notre cas nous avons une transition directe à 1.27 eV (fig. 17) et une autre indirecte à 1.95 eV .

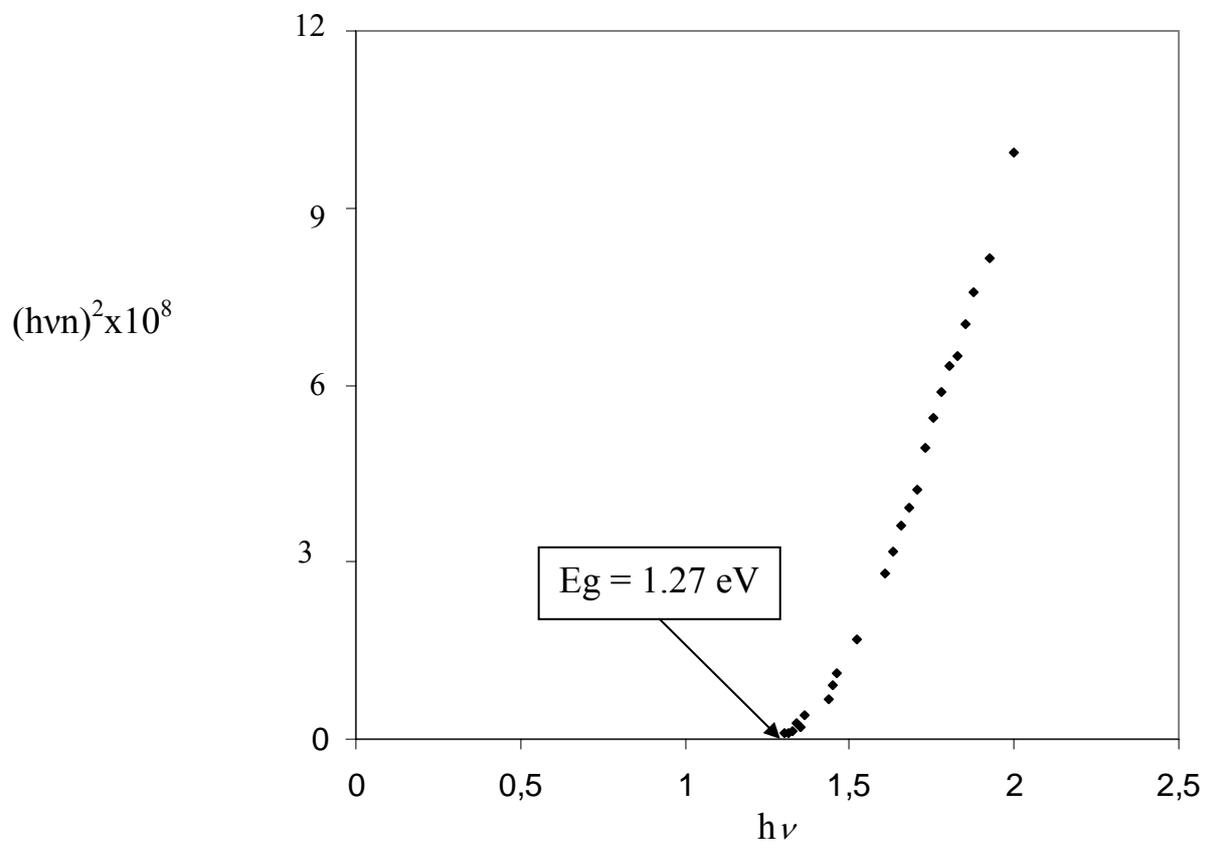


Figure 17 : Variation de $(h\nu\eta)^2 = f(h\nu)$ pour la détermination de E_g de CuFeO_2

1V-6 Quelques caractéristiques physiques de CuFeO₂

Dans le tableau 2, sont comparées quelques caractéristiques physiques de CuFeO₂ poly et monocristal :

Tableau 2 : Comparaison entre les caractéristiques physiques de CuFeO₂ poly et monocristal.

	Type de conductivité	$1/\rho$ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	α ($\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$)	Ea (eV)	V _{fb} (V/ECS)
Polycristal	<i>p</i>	7.88×10^{-5}	+600	0.18	+0.1
<i>//C</i> Monocristal	<i>p</i>	1.3×10^{-4} *	+586	0.17	-
$\perp C$		*	-	-	-

*Les dimensions des monocristaux ne sont pas mesurables, nous avons reporté directement les valeurs des conductances (1/R).

La structure de CuFeO₂ est fortement anisotrope, par conséquent la résistivité dans le monocristal est plus grande dans le plan (a,b) ($0.15 \times 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$) [5] que celle parallèle à l'axe c ($0.77 \times 10^4 \Omega\cdot\text{cm}$). Notons que dans le cas des polycristaux, les grains sont disposés de manière aléatoire et la résistance mesurée est une valeur moyenne.

Dans le tableau 3, sont résumés les paramètres électriques dus au dopage de CuFeO₂.

Tableau 3 : Propriétés électriques de CuFeO_2 pur et dopé.

Dopant (atomes %)	α ($\mu\text{V/K}$)	ρ ($\Omega\text{ cm}$)	N_0/N_A (%)	μ (cm^2/Vs)	E_a (eV)
0	600	1.27×10^4	0.09	2.36×10^{-5}	0.18
3% Zn	440	2.30×10^3	0.60	2.04×10^{-5}	0.13
3% Ti	-420	2.65×10^5	0.76	8.27×10^{-12}	0.12

La mobilité électrique des trous t^+ , localisés sur les ions $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ en interaction directe ont des valeurs de $2.04 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, soit un ordre de grandeur sept fois plus élevé que celui des électrons localisés sur les ions ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) en sites octaédriques, les oxygènes chargés négativement forment une barrière de potentiel plus élevée que les électrons doivent surmonter.

Cette différence de mobilité est liée à un fort écart des résistivités ($\mu = (\rho e N_0)^{-1}$ et tableau 3). Notons que dans la relation IV-2, le nombre de sites N_A est le même pour les deux types (*p et n*), les ions Cu^+ et Fe^{3+} sont en nombres égaux. Ceci est dû à la formulation CuFeO_2 .

En revanche, le nombre N_0 de sites de polarons effectif, varie proportionnellement avec ρ .

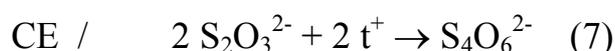
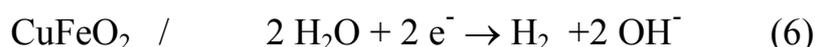
CHAPITRE V

PHOTOACTIVITE

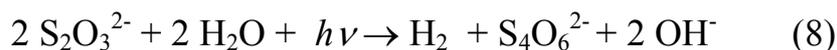
CHAPITRE V

PHOTOACTIVITE

Cette étude à été réalisée dans le but de tester CuFeO_2 et $\text{CuYO}_{2.5}$ pour la photoproduction de l'hydrogène. La photoproduction de H_2 et l'oxydation du thiosulfate se produisent simultanément sur les pôles opposés du cristallite CuFeO_2 ou sur CuFeO_2 combiné à une contre-électrode (CE) selon les réactions :



soit globalement :

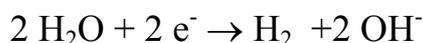


t^+ indique un trou dans la bande de valence.

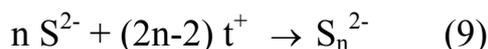
Ces réactions s'effectuent avec un bon rendement quand les deux matériaux sont court-circuités entre eux avec une résistance électrique minimale. $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SO_3^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ont été identifiés d'une part par des tests qualitatifs avec BaCl_2 , KMnO_4 et H_2SO_4 [18,19] et d'autre part par une étude photoélectrochimique à partir des courbes $I-V$ (voir chapitre VI).

Par contre $\text{CuYO}_{2.5}$ fonctionne sans CE où les pôles opposés du cristallite jouent le rôle de l'anode et de la cathode. Le rendement maximal est obtenu dans une solution de sulfure S^{2-} , confirmé par une

augmentation des absorbances. Pour cet oxyde, les réactions électrochimiques effectuées sont :



$\text{CuYO}_{2.5}$:



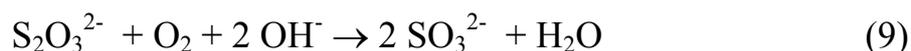
Les systèmes fonctionnent alors comme des microcellules photoélectrochimiques et plusieurs paramètres physiques à savoir le pH, la température, la contre électrode et la taille des grains ont été testés pour l'étude optimale.

V-1 PHOTOACTIVITE DE CuFeO_2

a- Influence du pH

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ possède une bonne stabilité chimique en milieu basique et est un capteur efficace de trous. De plus il est incolore d'où une faible absorption de la lumière dans le visible. Les photoélectrons dans la bande de conduction ont un pouvoir réducteur puissant (-0.99 V) capables de remplacer les agents fortement réducteurs.

La photoactivité doit être effectuée en milieu anaérobie (sous azote) pour éviter la réaction d'oxydation du thiosulfate [20] et empêcher la capture des trous par l'oxygène dissout :



Cette réaction a été vérifiée expérimentalement en identifiant l'ion SO_3^{2-} par analyse qualitative. Pour cette raison, les manipulations ont lieu en milieu fermé et un barbotage d'azote est nécessaire avant chaque expérience. La figure 18 donne l'évolution du volume de H_2 dégagé en

fonction du temps à différents pH, le volume maximal est obtenu à pH 13.60 et il diminue avec le pH; ceci s'explique par le fait que BV et BC sont formées principalement d'orbitales $Cu-3d$ et sont par conséquent indépendantes du pH [21]; le transfert de charge à l'interface $CuFeO_2/H_2O$ devient efficace, et pour un pH convenable, on peut ainsi positionner le couple H_2O/H_2 adéquatement. Ce dernier varie de -0.059 V/unité de pH.

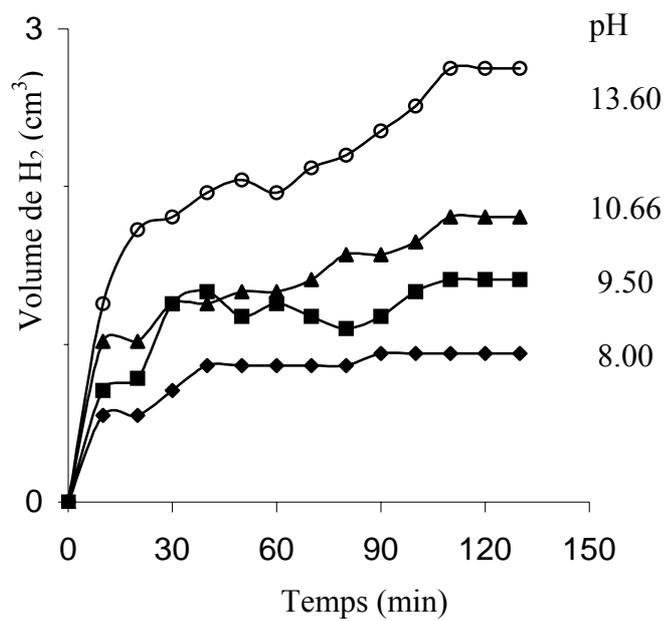


Figure 18 : Variation du volume de H₂ dégagé en fonction du temps à différents pH (t = 50°C, d ~ 1 mm, sans CE) pour le système CuFeO₂/0.1 M S₂O₃²⁻. (d étant la taille moyenne des grains)

En milieu acide, l'ion $S_2O_3^{2-}$ est instable et pour un $pH < 4.3$ il se décompose en soufre. D'autre part, pour un pH voisin (4.75), $CuFeO_2$ se corrode avec une vitesse de $9.17 \mu g j^{-1}$. Cette étude préliminaire montre que l'espèce prédominante pour le dégagement de H_2 est bien $S_2O_3^{2-}$ en milieu basique.

L'absence du réducteur entraîne la photocorrosion de $CuFeO_2$ par les trous t^+ . En effet, l'oxyde éclairé dans une solution 1M NaOH colore la solution légèrement en bleu ce qui témoigne de la présence du complexe hexacoordiné $Cu(H_2O)_6^{2+}$. Le dégagement d'oxygène ne peut avoir lieu à la contre-électrode, son potentiel expérimental [$E(O_2/H_2O) \sim 0.85V/ECS$], en tenant compte de la surtension $\eta_{O_2/CuFeO_2}$, est plus élevé que celui de BV.

b- Influence de la température

La dépendance de la température sur l'évolution de l'hydrogène est donnée à la figure 19. Une variation de la température de $10^\circ C$ fait varier le potentiel redox seulement de $\sim 0.4 mV$ ($\Delta E = (R/nF) \Delta T$) de même que les positions des bandes BV et BC. En revanche les constantes électrochimiques de vitesse des espèces redox augmentent avec la température [22]. Cependant la mobilité électronique semble avoir une grande influence puisque le volume de H_2 dégagé dépend de μ thermiquement activée. En revanche, la variation thermique de μ entraîne l'indépendance de la concentration des trous N_A de la température [23]. Donc on peut conclure que $CuFeO_2$ est un semi-conducteur de type p avec une mobilité μ thermiquement activée, μ augmente de 8% entre 40 et $50^\circ C$. Parallèlement, le volume de H_2 est d'environ 10% plus grand dans le même intervalle de température.

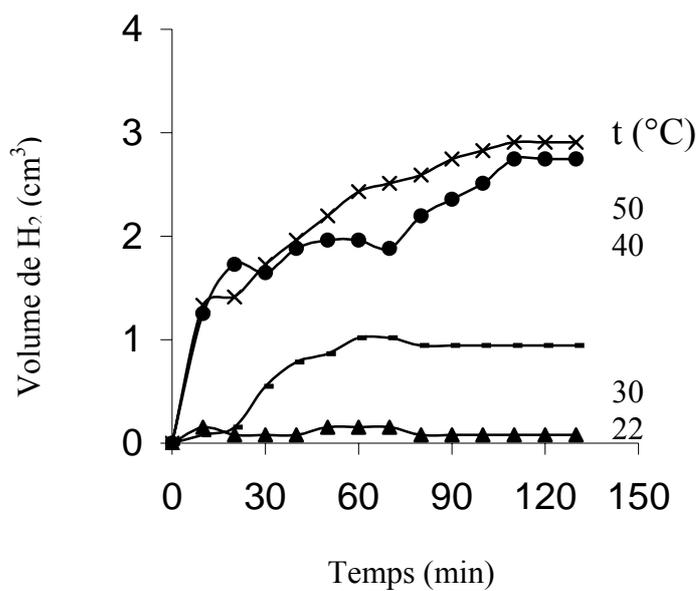


Figure 19 : Variation du volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps (pH 13.60, $d \sim 1$ mm, sans CE) pour le système $\text{CuFeO}_2/0.1 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$ à différentes températures

c- Photoactivité en fonction de la contre électrode (CE)

Les deux réactions (6) et (7) sont liées entre elles et la cinétique globale est imposée par la réaction la plus lente. Différentes CE (Cu_2O et charbon) finement divisées ont été testées et les volumes de H_2 correspondants sont rapportés dans la figure 20. Contrairement aux delafossites précédentes, la valeur la plus élevée a été obtenue avec Cu_2O [24] ou Pt [25,26], pour CuFeO_2 une photoactivité maximale est observée sans CE et ceci est lié à l'adsorption du gaz hydrogène dans les sites actifs de Cu_2O et du charbon qui sont sous forme finement divisée. De plus la même d.d.p appliquée aux bornes de la chaîne semi-conducteur/électrolyte/contre-électrode ne correspond pas à la même valeur du courant.

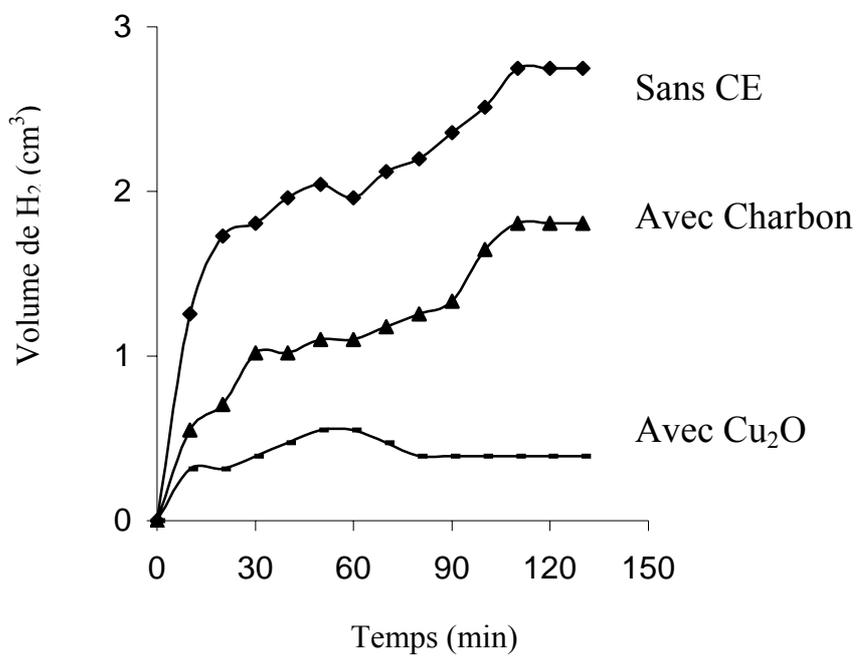


Figure 20 : Variation du volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps (pH 13.60, t = 50°C et d~1 mm) pour le système CuFeO₂/0.1M S₂O₃²⁻ avec différentes CE

d- Influence de la surface spécifique en fonction de la taille des grains

Une surface spécifique S_{sp} croissante est une caractéristique souhaitée en photocatalyse. La poudre est tamisée à travers différents tamis avec une taille de particules allant de 1 à 0.1 mm. La figure 21 montre l'influence de S_{sp} en fonction de la taille des grains d , sur l'évolution de H_2 pour $CuFeO_2$ dans les conditions optimales. Le volume dégagé augmente avec la taille des grains c'est-à-dire lorsque S_{sp} diminue contrairement aux catalyseurs précédents [27,28] et ceci peut s'interpréter à l'aide des longueurs caractéristiques du solide $CuFeO_2$. La séparation (e^-t^+) sera efficace quand la longueur de diffusion des électrons L_D ⁸ est comparable à la taille d . Les électrons photogénérés à une distance L_D de la surface ont une grande probabilité d'atteindre la région de la charge spatiale de largeur W pour être séparés par le champ électrique de jonction alors que ceux générés à l'extérieur sont perdus par recombinaison [29]. Ce champ électrique s'établit dès la mise en contact de $CuFeO_2$ et de l'électrolyte et sa valeur est fonction des potentiels électrochimiques du couple redox (caractérisé par E°) et celui de la bande de valence (caractérisé par le niveau de Fermi E_f). A la lumière des résultats obtenus, on peut anticiper et dire que L_D est supérieur à la longueur d et le volume de H_2 croît jusqu'à ce que les deux longueurs soient comparables; au delà de cette valeur de L_D , une saturation du volume de H_2 est observée. De plus $CuFeO_2$ est ferromagnétique et les grains de petite dimension ont tendance à s'agglomérer autour du barreau magnétique en faisant des grappes plus grandes qui diminuent la puissance du flux lumineux et par conséquent moins d'électrons sont photogénérés.

⁸ La longueur de diffusion L_D est la distance parcourue par les électrons avant de se recombiner.

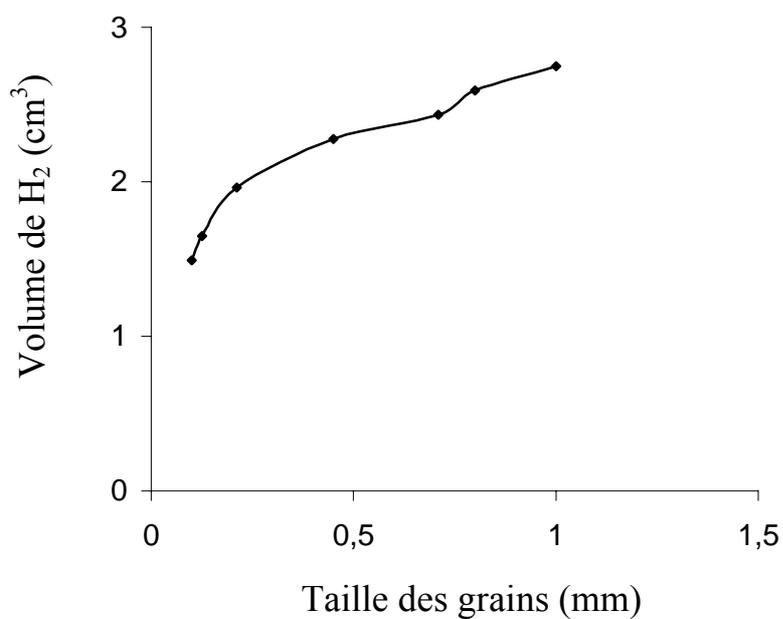


Figure 21 : Courbe donnant le volume d'hydrogène dégagé lors de la saturation en fonction de la taille des grains (pH 13.60, $t = 50^{\circ}\text{C}$, sans CE) pour le système $\text{CuFeO}_2/0.1 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$

e- Influence de la saturation sur la photoactivité

Durant l'illumination, la vitesse de production de H₂ diminue et devient nulle au-delà de 2 heures. Cette décroissance est due à une réaction concurrente de réduction de l'ion S₂O₆²⁻ sur le côté cathodique du cristallite. Cet ion consomme les photoélectrons destinés à la formation d'hydrogène :



Cette dernière réaction devient prépondérante lorsque la concentration en ions dithionate S₂O₆²⁻ devient importante. Les paires (e⁻-t⁺) générées par la lumière sont séparées par le champ électrique de jonction. Ce dernier est plus grand dans le cas de S₄O₆²⁻ et les paires (e⁻-t⁺) sont séparées plus efficacement. L'avantage avec ces espèces est qu'elles sont incolores et les pertes dues à l'absorption de la lumière par l'électrolyte sont négligeables contrairement aux ions sulfures.

Le transfert de charges à travers l'interface devient efficace quand les niveaux énergétiques similaires existent des deux côtés. L'existence des états de surface (ES) à l'intérieur de la bande interdite fournit des centres électrocatalytiques pour le transfert indirect de charges quand l'écart entre le potentiel redox et celui des bandes électroniques est assez différent [30-32]. Le potentiel du couple SO₃²⁻/S₂O₃²⁻ (-0.81 V) se trouve à 0.18 V plus haut que BC impliquant que le processus de réduction de H₂O se produit par l'intermédiaire de (ES) avec un potentiel légèrement inférieur au niveau de (H₂O). La vitesse significative d'évolution de H₂ est due à la forte densité de (ES) et aux nombre de molécules de H₂O (~55 M). Ces (ES) induits par la procédure de broyage, chauffage et trempe fonctionnent comme des centres de relais et augmentent la durée de vie des porteurs.

Dans le but d'obtenir un rendement meilleur, les paramètres physiques (pH, température, contre-électrode et taille des grains) sur l'évolution de H₂ sont optimisés progressivement dans l'ordre cité (tableau 4).

Tableau 4 : Conditions d'optimisation pour l'évolution de H₂.

Essai \ Paramètre	Essai 1 :	Essai 2 :	Essai 3 :	Essai 4 :
pH	13.60	8	13.60	13.60
Température (°C)	40	40	50	50
Contre électrode	Sans	Sans	Sans	Cu ₂ O
Taille des grains (mm)	1	1	0.1	1

Le transfert de charge est plus facile dans les électrolytes conducteurs. La cinétique sera contrôlée par la mobilité électronique de CuFeO₂. Deux phénomènes peuvent être distingués dans les réactions hétérogènes: la migration des porteurs de charge dans le solide vers l'interface contrôlée par leur mobilité électrique et la diffusion des espèces S₂O₃²⁻ et H₂O dans la solution contrôlée par l'agitation vigoureuse n'avait pas amélioré la quantité de H₂ produite ce qui implique que la cinétique de la réaction globale est dictée par la mobilité électronique dans CuFeO₂.

La figure 22 donne le diagramme de corrélation des potentiels des bandes électroniques de CuFeO_2 et des différents couples redox présents en solution. La bande BC se situe à un potentiel négatif par rapport à celui du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, ce qui implique le dégagement spontané de H_2 , de même nous avons choisi l'espèce réductrice appropriée pour empêcher la photocorrosion du matériau.

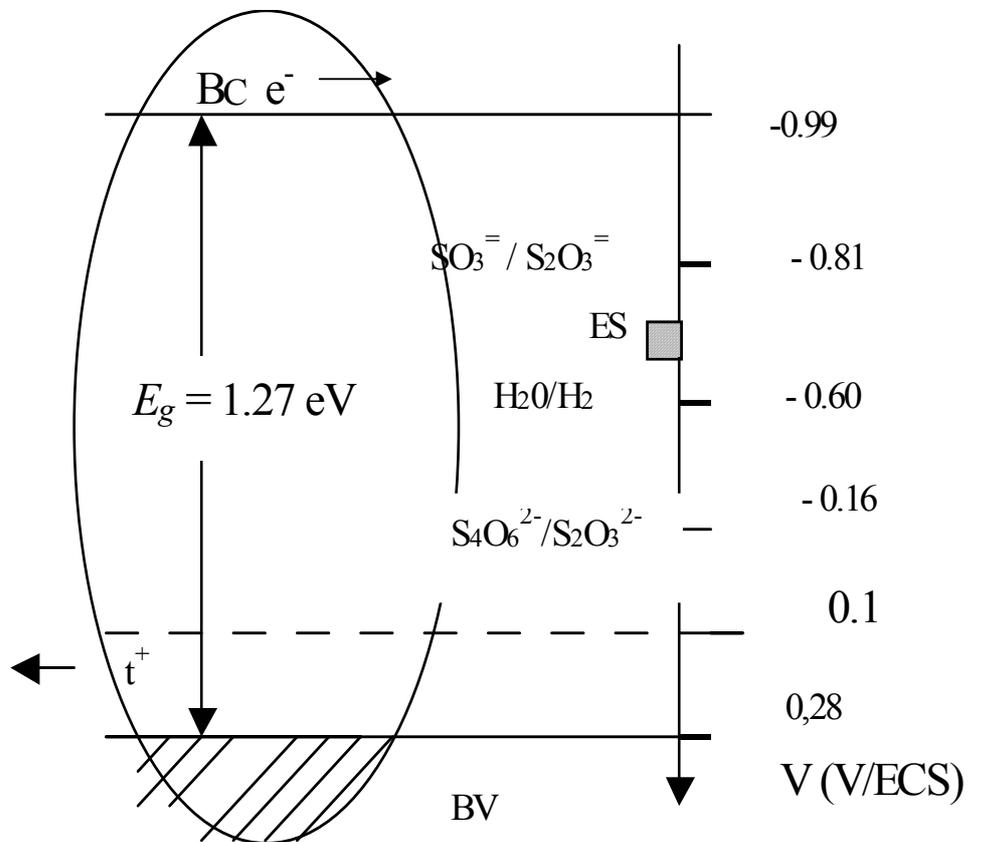


Figure 22 : Diagramme énergétique de la jonction $\text{CuFeO}_2/\text{NaOH}$ 1M

V-2 PHOTOACTIVITE DE $\text{CuYO}_{2.5}$

Cette étude est consacrée à la production de H_2 et à la photodégradation des polluants sulfures S^{2-} en d'autres produits moins nocifs pour l'environnement. Un travail antérieur avec les espèces S^{2-} et SO_3^{2-} a été réalisé dans notre laboratoire sur un oxyde isotype CuCrO_2 . Il a conduit aux conditions optimales du pH, de la température et de la concentration. Les résultats sont illustrés dans la figure 23.

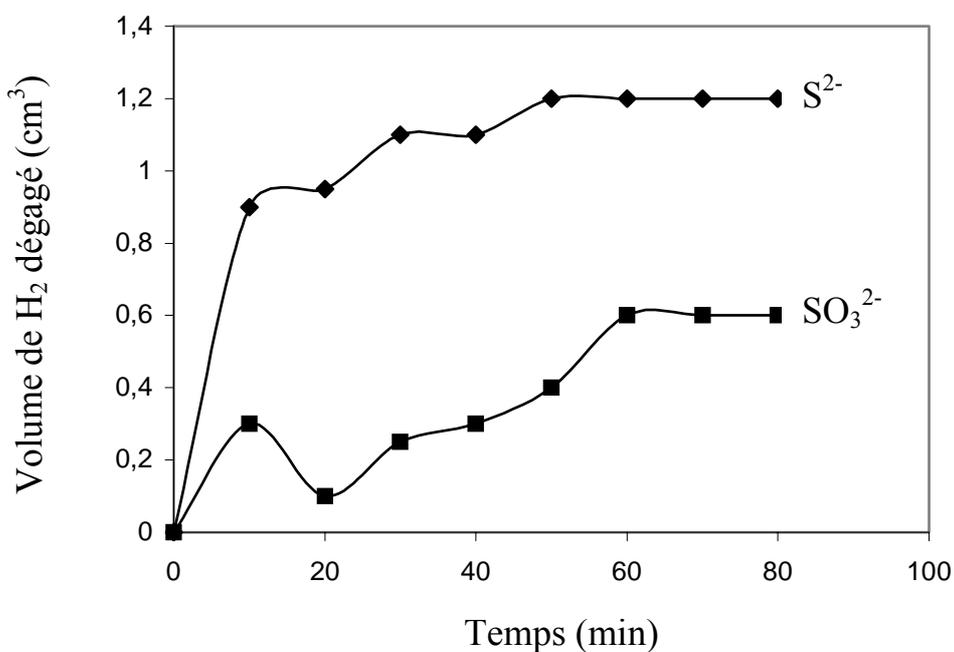


Figure 23 : Variation du volume de H_2 dégagé en fonction du temps pour $\text{CuYO}_{2.5}$ à $t = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $C = 0.025\text{ M}$ et $C_{\text{mass}} = 0.5$ à pH 13.60 et pH 8 respectivement pour S^{2-}

Dans le cas de S^{2-} , un volume maximal est obtenu à pH 13.60 en conformité avec sa stabilité chimique à ce pH et au pouvoir réducteur du couple H_2O/H_2 qui augmente avec le pH. Ceci amène le rapprochement de ce dernier couple de BC et permet un transfert de charge plus efficace à l'interface. Une concentration de 0.025 M est optimale à cause de la minimisation des pertes dues à l'absorption des photons, par S^{2-} de couleur jaune claire. A une concentration inférieure, il y a formation du complexe $Cu(H_2O)_6^{2+}$ mis en évidence par la coloration bleue de la solution ⁹.

La coloration des ions S_n^{2-} devient plus intense et l'absorption de ces derniers s'accroît avec la valeur de n. L'absorbance A (%) et la transmittance T (%) sont mesurées à 490 nm à l'aide d'un colorimètre type Jenway 6051 avant et après manipulation. Leurs valeurs sont données dans le tableau 5. On constate que A (%) s'accroît avec la valeur de n alors que T (%) diminue, ce qui confirme l'évolution du volume de H_2 .

Tableau 5 : Valeurs de l'absorbance et de la transmittance de la solution S^{2-} à 490 nm.

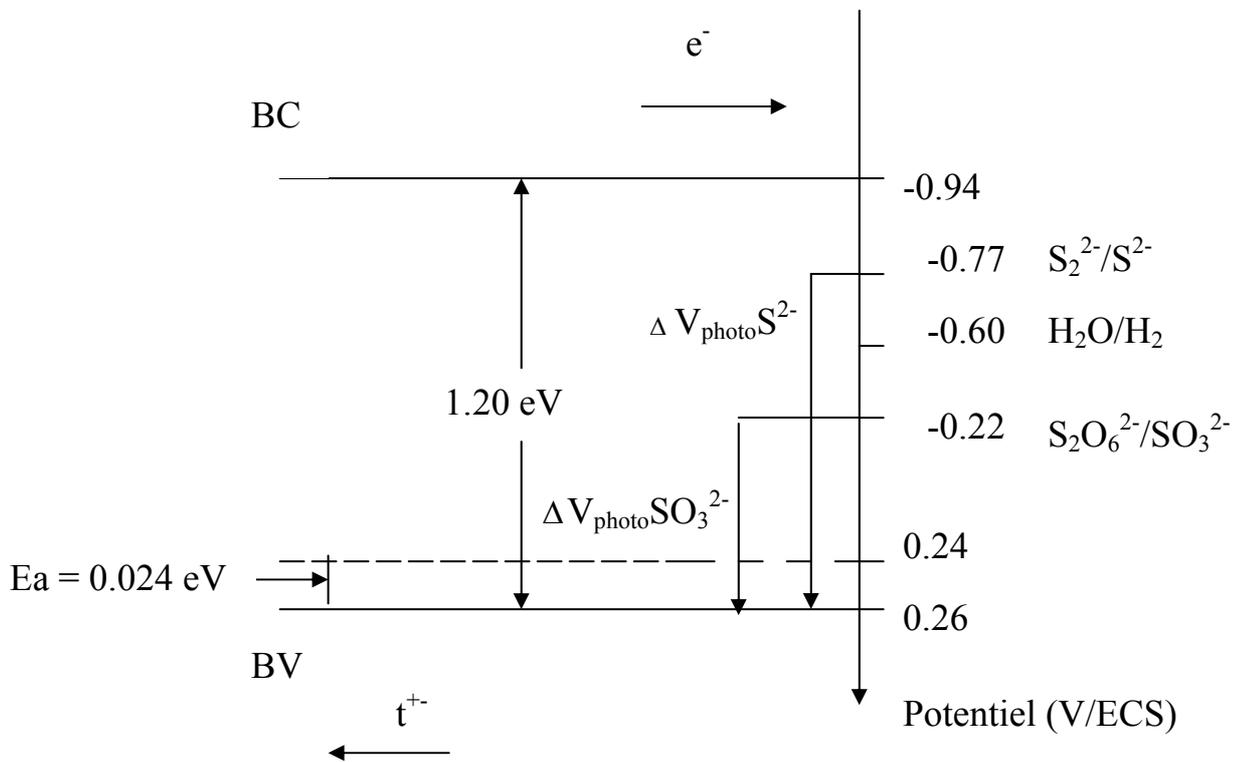
	A (%)	T (%)
Avant manipulation	9	83
Après manipulation	14	71

On constate également que pour le couple redox $S_2O_6^{2-}/SO_3^{2-}$, la réactivité sur l'électrode $CuYO_{2.5}$ est maximale à pH 8 et le rendement de H_2 est meilleur.

La figure 24 montre le diagramme énergétique de la jonction $CuYO_{2.5}$ /électrolyte; un volume de H_2 est maximal pour le système

⁹ L'influence de la température sur le volume de H_2 libéré est la même que dans le cas de $CuFeO_2$.

CuYO_{2.5}/S²⁻ à cause du photovoltage $\Delta V_{photo} S^{2-}$ maximal qui permet la séparation efficace des paires (e^-t^+); rappelons que ΔV_{photo} est l'écart du potentiel entre la position de BV et celle du couple redox présent en solution.

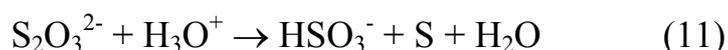


CHAPITRE VI
CHIMIE DU THIOSULFATE
ET ETUDE
PHOTOELECTROCHIMIQUE

CHAPITRE VI

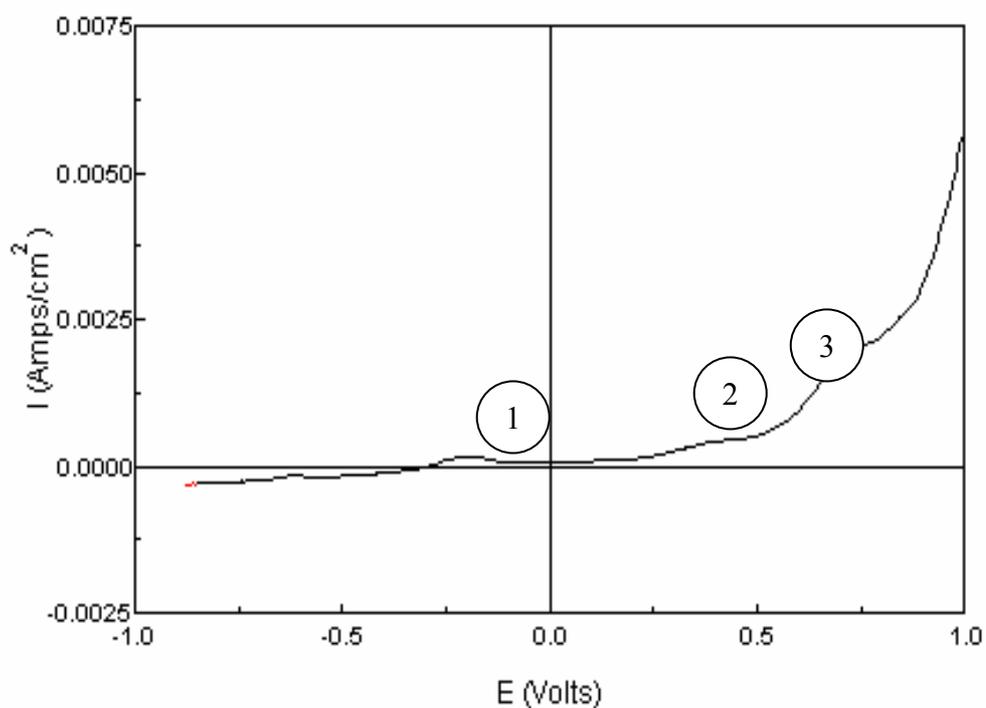
CHIMIE DU THIOSULFATE $S_2O_3^{2-}$ ET ETUDE PHOTOELECTROCHIMIQUE

Des expériences préliminaires ont montré qu'au-dessous du pH ~ 4 , l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ devient instable et se décompose en soufre selon la réaction:



L'oxydation de $S_2O_3^{2-}$ peut être catalysée par l'illumination d'une suspension de $CuFeO_2$, successivement en tetrathionate $S_4O_6^{2-}$, en sulfite SO_3^{2-} et en dithionate $S_2O_6^{2-}$ avec formation simultanée d'hydrogène (réactions 6 et 7).

La courbe $I-V$ de la solution 0.1M $S_2O_3^{2-}$ (pH 13.60) sur $CuFeO_2$ en suspension, tracée après 6 heures d'illumination sous atmosphère de N_2 est représentée dans la figure 25: trois vagues sont distinctes, attribuées aux oxydations successives en $S_4O_6^{2-}$ (~ -0.17 V/ECS) proche de celui cité dans la littérature [12], SO_3^{2-} et $S_2O_6^{2-}$. Les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ sont en accord avec ceux des étalons pris dans les mêmes conditions expérimentales (même vitesse de balayage, NaOH 1 M). La divergence des potentiels avec ceux annoncés antérieurement est due au rapport différent des concentration (Ox)/(Red) et à l'irréversibilité des systèmes lents avec de fortes surtensions; notons à ce sujet que le potentiel du couple $SO_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$ n'est pas disponible dans la littérature [12,28].



- (1) : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
 (2) : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$
 (3) : $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$

Figure 25 : Courbe $I-V$ d'une solution $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0.1 M (pH 13.60) éclairée pendant 6 heures sur CuFeO_2 sous atmosphère de N_2 .

$S_2O_3^{2-}$ 0.1M (pH 13.60) ayant séjourné 25 jours à l'air est un système lent et s'oxyde en donnant SO_3^{2-} et $S_2O_6^{2-}$ comme en témoigne la figure 26 :

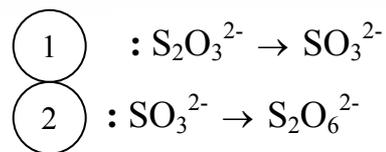
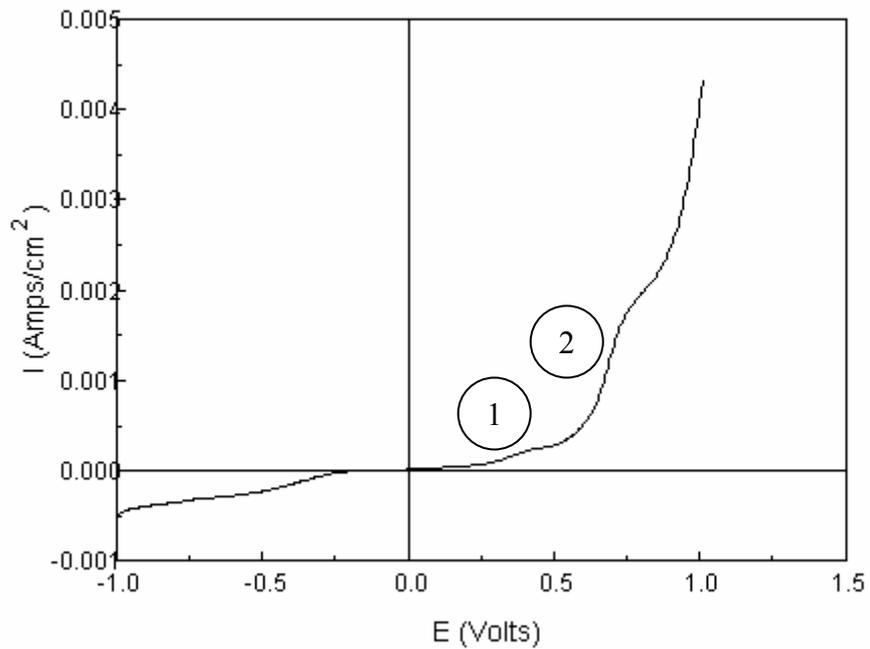


Figure 26 : Courbe $I-V$ d'une solution $S_2O_3^{2-}$ 0.1 M (pH 13.60) ayant séjourné 25 jours à l'air.

Soulignons cependant que $S_4O_6^{2-}$ est formé uniquement sur $CuFeO_2$ éclairé. Une comparaison des courbes des figures 25 et 26 nous conduit à conclure que la quantité de $S_2O_3^{2-}$ oxydée au bout de 6 heures sur $CuFeO_2$ (réaction 5) équivaut à celle de 25 jours par l'air, avec les mêmes $E_{1/2}$.

En travaillant dans les mêmes conditions expérimentales de la figure 25; une courbe $I-V$ d'une solution tracée après 6 heures d'éclairage de $S_2O_3^{2-}$ 0.1M sous atmosphère N_2 et sans $CuFeO_2$ est illustrée dans la figure 27 :

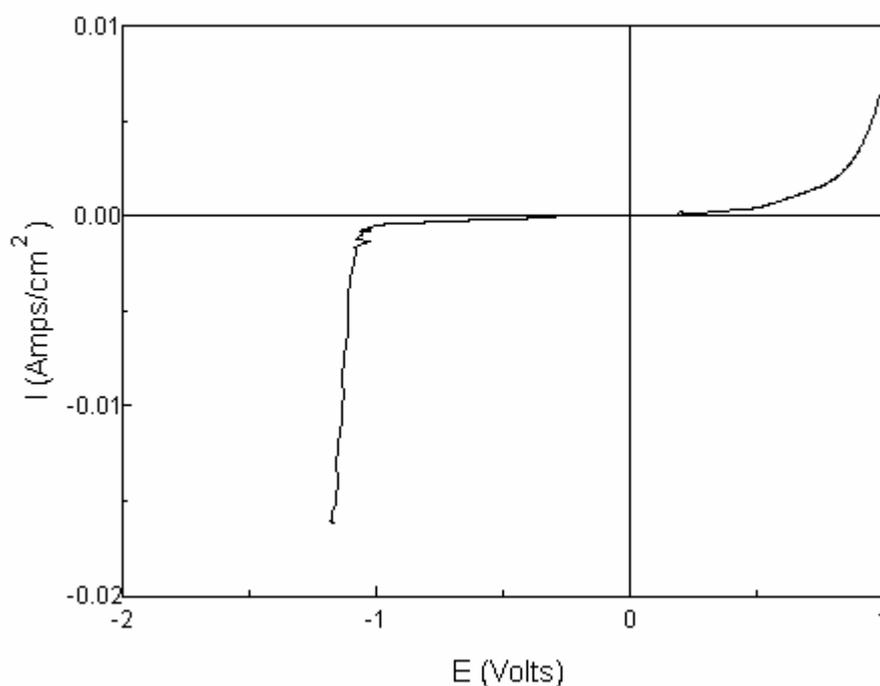


Figure 27 : Courbe $I-V$ d'une solution $S_2O_3^{2-}$ 0.1 M (pH 13.60) illuminé durant 6 heures sous atmosphère de N_2 .

Ce résultat nous indique qu'aucune oxydation photochimique n'a eu lieu à partir de $S_2O_3^{2-}$. Nous concluons que les réactions photoélectrochimiques de son oxydation sont dues aux trous générés dans la bande BV.

Des tests qualitatifs des courbes $I-V$ des ions $S_2O_5^{2-}$ et $S_2O_8^{2-}$ sur le platine ont montré que ce sont des systèmes lents et leur potentiel est au-dessus du couple O_2/H_2O . Ils sont par conséquent indifférents en milieu aqueux (fig. 28 et 29).

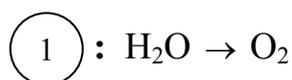
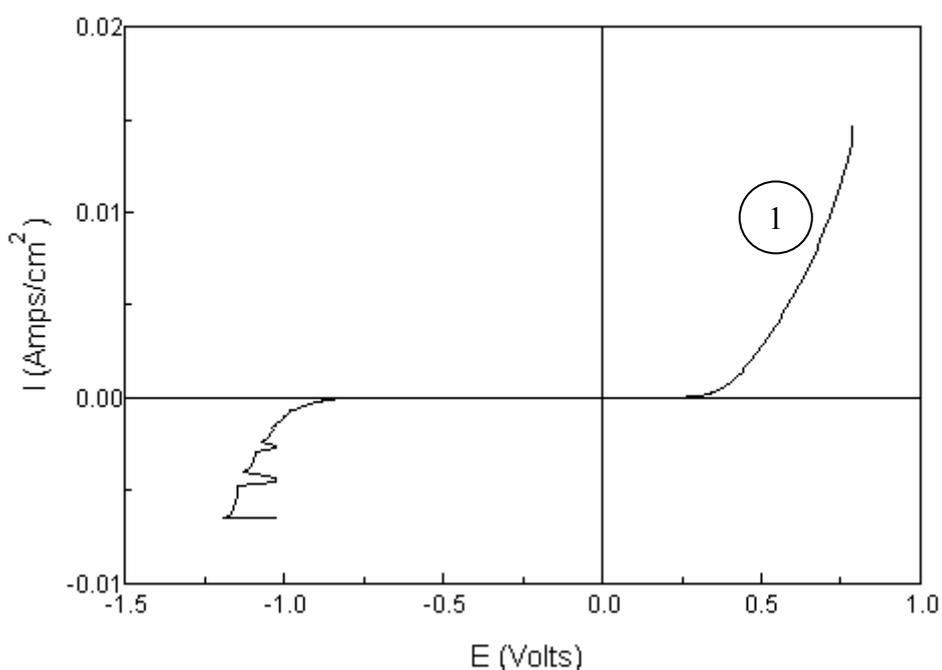


Figure 28 : Courbe $I-V$ d'une solution $S_2O_5^{2-}$ à concentration quelconque sur Pt à l'air.

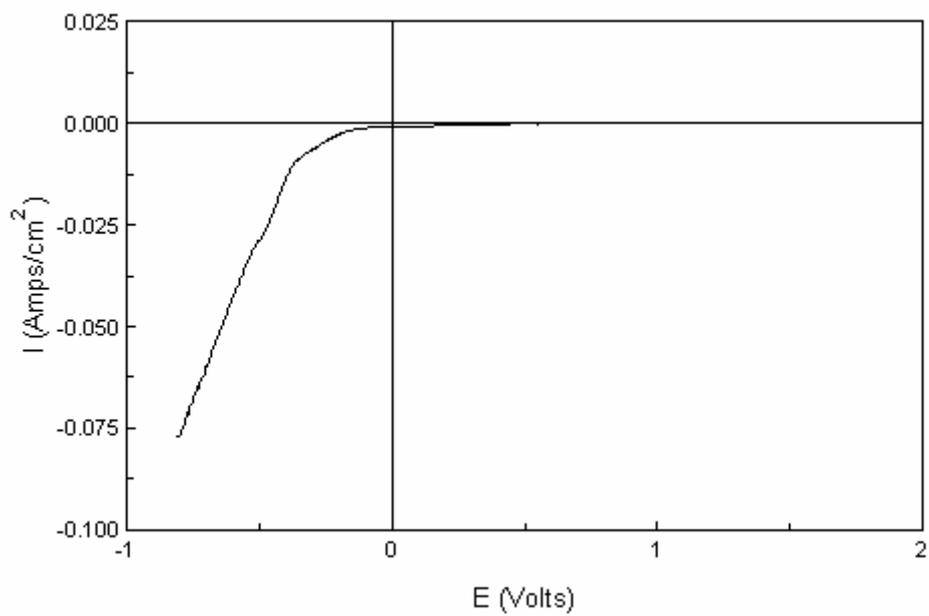


Figure 29 : Courbe $I-V$ d'une solution $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ à concentration quelconque sur Pt à l'air.

CONCLUSION

CONCLUSION

Cette étude a permis de contribuer à la mise au point de nouveaux oxydes semi-conducteurs CuFeO_2 et $\text{CuYO}_{2.5}$ en vue de leur utilisation pour la formation photocatalytique de l'hydrogène et la dégradation des ions S^{2-} . Pour les deux oxydes, la structure prévoit des bandes de valence et de conduction à caractère cationique compatible avec la stabilité chimique en milieu OH^- . CuFeO_2 est soluble en milieu acide permettant ainsi un dosage chimique du fer divalent. Tel qu'il a été préparé, CuFeO_2 possède une semi conductivité de type p liée à la présence d'une faible quantité de Cu^{2+} due à l'insertion thermique d'oxygène corroborant ainsi l'analyse thermogravimétrique. L'oxyde présente des transitions optiques directe à 1.27 eV et indirecte à 1.95 eV; la valeur de E_g a été confirmée indépendamment par spectroscopie infrarouge. L'énergie d'activation élevée et la faible mobilité des porteurs de charges sont en conformité avec la conduction par saut à petits polarons. $\text{CuYO}_{2.5}$ a été préparé par flux d'oxygène à partir de CuYO_2 , son gap optique E_g est de 1.20 eV. L'analyse photoélectrochimique laisse prévoir une bande de conduction indépendante du pH. Pour les deux oxydes, elle est située au-dessous du potentiel de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ à pH 13.60 conduisant à un dégagement spontané de H_2 .

Dans le cas de CuFeO_2 , une valeur maximale du volume d'hydrogène dégagé est obtenue à pH 13.60 à 50 °C avec une taille de grain de ~ 1 μm et diminue pour devenir nulle à pH 8. Ceci est dû à l'instabilité de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en milieu acide. Pour $\text{CuYO}_{2.5}$, avec une conductivité électrique plus grande, le rendement est meilleur en solution S^{2-} avec le même pH et la même température. Chaque cristallite se comporte comme une microcellule photoélectrochimique $\text{CuFeO}_2/\text{électrolyte}/\text{CE}$ et $\text{CuYO}_{2.5}/\text{électrolyte}/\text{CuYO}_{2.5}$. Les oxydations

successives du thiosulfate par les trous dans la bande de valence conduit à l'espèce finale $S_2O_6^{2-}$, celle de S^{2-} conduit à S_n^{2-} . L'accroissement de H_2 généré avec la température est attribué à la mobilité électrique thermiquement activée; la vitesse d'échange des réactions électrochimiques est également responsable à un moindre degré.

La production de H_2 diminue par ajout d'une contre-électrode finement divisée qui s'explique par l'adsorption d'une partie de l'hydrogène dégagé.

Ces oxydes seront testés prochainement pour la photodégradation des ions nitrates en milieu aqueux et pour la récupération des métaux lourds.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **H. Al-Ekabi and D.F. Ollis**, Photocatalytic Purification and treatment of Water and Air, 1993. edn.: Elsevier Science Publishers,. **3**, B. V.Amsterdam (Holland).
- [2] **Y. Bessekhoud and M. Trari**, *Int. J. Hydrogen Energ.* Sous presse.
- [3] Le stockage de l'énergie : La solution hydrogène et les piles à combustible, Ecole d'été de Physique, pp. 1-13, 2001, Caen (France).
- [4] **M. Younsi, A. Aider, A. Bouguelia and M. Trari**, Visible Light-Induced Hydrogen over CuFeO_2 via $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ oxidation, *Solar Energy Journal*, sous presse.
- [5] **P. Dordor, J. P. Chaminade, A. Wichainchai, E. Marquestaut, J.P. Doumerc, M. Pouchard and P. Hagemuller**, Crystal Growth and Electrical Properties of CuFeO_2 single Crystals, *J. Solid State Chem.*, vol. 75, pp. 105-112, (1988).
- [6] **J. R. Vaillant**, Utilisations et Promesses de l'Energie Solaire, p. 315, 1978, Saint-Germain, Paris (France).
- [7] **J. Besson**, Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimique, p. 416, 1984, Paris (France).
- [8] **H. Gerisher**, Energy Conversion with Semiconductor Electrodes, Topics in Applied Physics, Solid State Physics Aspects 1978; Editor B.O. Seraphin.
- [9] **F. A. Benko and F. P. Koffyberg**, Opto-Electronic Properties of *p*- and *n*-type Delafossite CuFeO_2 , *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 48, N° 5, pp. 431-434, (1987).
- [10] **A. J. Nozik and R. Memming**, Physical Chemistry of Semiconductor-Liquid Interfaces, *J. Phys Chem.*, vol. 100, pp. 13061-13078, (1996).

- [11] **S. A. Majumder and S. U. M. Khan**, Photoelectrolysis of Water at Bare and Electrocatalyst Covered Thin Film Iron Oxide Electrode, *Int. J. Hyd. Energy*, vol. 19, N° 11, pp. 881-887, (1994).
- [12] Handbook of Chemistry and Physics, 78th Edition, 1997-1998.
- [13] **A. H. Muir, Jr. and H. Wiedersich**, An Investigation of CuFeO_2 by the Mossbauer Effect, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 28, pp. 65-72, (1967).
- [14] **D. B. Rogers, R. D. Shanon, C. T. Prewitt and J. L. Gillson**, Chemistry of noble metal oxides. I. Synthesis and properties of ABO_2 delafossite compounds, *Inorg. Chem.*, vol 10(4), pp. 723- , (1971).
- [15] **M. A. Butler and D. S. Ginley**, Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities, *J. Electrochem. Soc.*, pp. 228-240, vol. 125, N° 2, (1978).
- [16] **Y. Bessekhoud, M. Mohammedi and M. Trari**, Hydrogen photoproduction from hydrogen sulfide on Bi_2S_3 catalyst, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 73, pp. 339-350, (2002).
- [17] **K. L. Keester and W. B. White**, Electronic Spectra of the Oxides of Lead and of Some Ternary Lead Oxide Compounds, *Mat. Res. Bull.*, vol. 4, N° 10, pp. 757-764, (1969).
- [18] **V. Alexeev**, Qualitative Analysis, Edition Mir, pp. 456-460, 1980, Moscou.
- [19] **Vogel's**, A textbook of macro and semimacro qualitative inorganic analysis, fifth edition, p. 459, 1979, New York (USA).
- [20] **I. M. Kiltzoff, PH. D. and E. B. Sandell, PH. D.**, textbook of quantitative inorganic analysis, third edition, p. 562, 1961, the Macmillan Company, New York (USA).
- [21] **O.I. Prokopalo**, Conductivity and Anomalous Polarization in Ceramic Ferroelectrics with Perovskite Structures, *Ferroelectrics*, vol. 14, pp. 683-685, (1976).

- [22] **J. F. Reber and M. Rusek**, Photochemical Hydrogen Production with Platinized Suspension of Cadmium Sulfide and Cadmium Zinc Sulfide Modified by Silver Sulfide, *J. Phys. Chem.*, vol. 28, pp. 824-829, (1986).
- [23] **P. Dordor., J. P. Chaminade., A. Wichainchai, E. Marquestaut, J.P. Doumerc, M. Pouchard and P. Hagemuller**, Crystal Growth and Electrical properties of CuFeO_2 Single Crystals, *J. Solid State Chem.* , vol. 75, pp. 105-112, (1988).
- [24] **N. Koriche, A. Aider, A. Bouguelia and M. Trari**, Photocatalytic Hydrogen Production Over CuAlO_2 , *Int. J. Hyd. Energy*, sous presse.
- [25] **M. Trari, A. Bouguelia, Y. Bessekhoud and A. Aider**, *p*-type CuYO_2 as a hydrogen photocathode, soumise à *Solar Energy Materials and Solar Cells*
- [26] **Y. Bessekhoud, M. Trari and J. P. Doumerc**, CuMnO_2 , a novel photoevolution catalyst, *Int. J. Hyd. Energy*, vol. 28, pp. 43-48, (2003).
- [27] **Y. Bessekhoud and M. Trari**, Photocatalytic hydrogen production from suspension of Spinel powders Amn_2O_4 (A = Cu and Zn), *Int.J. Hyd. Energy*, vol. 27, pp. 357-362, (2002).
- [28] **N. Buhler, K. Meir and J. F. Reber**, Photochemical Hydrogen Production with Cadmium Sulfide Suspensions, *J. Phys. Chem.*, vol. 88, pp. 3261-3268, (1984).
- [29] **J. B. In. Goodenough, R. Metselaar, H. I. M. Heijligers**; Proceedings of the Second European Conference, vol. 3, Veldhoven, The Netherlands, p. 829, (1982).
- [30] **A. J. Bard and M. A. Fox**, Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen, *Acc .Chem. Res.*, vol. 28, pp. 141-145, (1995).
- [31] **M. M. Khader, S. A. Nasser, M. M. Hannout and M. S. EL-Dessouki**, Photoelectrochemical Dissociation of Water at Copper-Doped *p*-GaAs Electrodes, *Int. J. Hyd. Energy*, vol. 18, N° 11, pp. 921-924, (1993).

[32] **D. Vanmaekelbergh**, Direct and surface state mediated electron transfer at semiconductor/electrolyte junctions-I. A comparison of steady-state results, *Electrochimica Acta*, vol. 42, pp. 1121-1134, (1997).