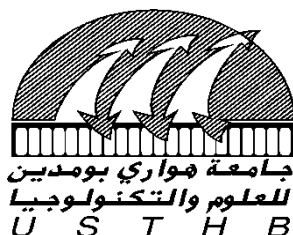


N° d'ordre : 17/2012-M/CH

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 Théorique**

Par : **M^r CHERIFI Kamel**

Thème :

*Élaboration d'un semi-conducteurs $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ et application
à l'environnement et à la production de l'hydrogène*

Soutenu publiquement le Mardi 19 /02/2012, devant le jury composé de

M ^r H. KERDJOU DJ	Professeur à l'USTHB	Président
M ^r M. TRARI	Professeur à l'USTHB	Directeur de thèse
M ^r M. AMARA	Professeur à l'USTHB	Examineur
M ^{elle} Y. LOUAFI	Maitre de conférence à l'ENS	Examinatrice

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Stockage et de Valorisation des Énergies Renouvelables de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, dirigé par Monsieur le Professeur M. Trari, que je tiens à remercier de tout mon cœur pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à Monsieur M. Trari Professeur à l'U.S.T.H.B. pour son encadrement et son sérieux ainsi que ses encouragements précieux qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur H. Kerdjoudj pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier vivement Mme Y. Louafi maître de conférence à l'E.N.S. pour l'honneur qu'elle me fait de bien vouloir examiner ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur M. Amara pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse également mes vifs remerciements à tous les membres de labo (LSVER) M.A. BOUGUELIA, M. A. AIDER. Mme Y. GABES, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je voudrais remercier particulièrement M. Y. BESSEKHOUD, Maître de Conférence à l'E.N.V. pour son aide permanente et ses conseils précieux tout au long de ce travail, je tiens à lui adresser l'expression de ma profonde reconnaissance pour toute l'aide et le soutien qu'il m'a toujours apporté.

J'adresse mes plus vifs remerciements à toute l'équipe du laboratoire de Chimie Solaire M. S. Oumairi, M. G. Rekhila, M. B. Ballel, M. A. Abdi, Mmes N. Benreguia, W. Ketir, R. Brahim, S. Saadi, N. Heleili, F. Mezouri pour le soutien qu'ils m'ont toujours apporté et ont su rendre le travail agréable.

Ma profonde reconnaissance est entièrement acquise aux membres de ma petite famille, ma mère, mon père, mes frères et mes sœurs, et toute la famille, mes tantes Saadia, Zwina, Anna, khali Boudjamaa et ami Rabah qui ont su à travers leurs sacrifices et leur soutien continu m'apporter le courage nécessaire pour l'élaboration et l'achèvement de ce travail.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à mes amis(es) Yacine, Oualid, Ayachi, Sifou, Abdel Nour, Belahsen, Ahman, Abdel Kader, Razik, Soumia, Samira, Assia et toute l'équipe de parcours des études, sans oublier, Fahas, Ado, Hamoudi, Hamza, Ameer, Obah, Hadam, Kiouss qui par leur amitié et leur complicité m'ont apportées une aide précieuse.

Je voudrais enfin remercier tous les enseignants et les collègues qui ont mis à ma disposition tous les moyens pour faciliter mon travail.

Table des matières

INTRODUCTION :

Introduction.....	1
-------------------	---

I. ETUDE THEORIQUE :

I. Introduction à l'étude des semi-conducteurs.....	6
I.1. Rappels théoriques.....	6
I.2. La physique des semi-conducteurs.....	6
I.3 Types de semi-conducteurs.....	8
I.3.1 Semi-conducteur intrinsèque.....	8
I.3.2 Semi-conducteur extrinsèque.....	9
I.4 ELECTROCHIMIE DES SEMICONDUCTEURS.....	10
I.4.1 Rappel d'électrochimie.....	10
a. Les états énergétiques dans un électrolyte.....	10
b. Le transfert de charges à l'interface semiconducteur-électrolyte.....	11
I.4.2 Application à la photocatalyse.....	15

II : CARACTERISATION STRUCTURALE :

II.1 Introduction.....	16
II.2 Structure type Pérovskite.....	16

III. PARTIE EXPERIMENTAL :

III.1 : Produits chimiques utilisés.....	19
III.2 : Synthèse de $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	19
III.3 : Techniques de caractérisation.....	20
III.3.1 : Analyse thermique gravimétrique (ATG).....	20

III.3.2 : Diffraction X.....	20
III.3.3 : Détermination des masses spécifiques.....	20
III.3.4 : Analyse FT-IR.....	20
III.3.5 : Mesures magnétiques.....	21
III.3.6 : Préparation des pastilles.....	21
III.3.7 : Conductivité électrique.....	22
III.3.8 : Pouvoir thermoélectrique.....	22
III.3.9 : Caractérisations photoélectrochimiques.....	24
III.4 : Etude de la photoactivité.....	26

IV. DISCUSSIONS DES RESULTATS :

IV.1 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES.....	28
IV.1.1 thermogravimétrie (ATG).....	28
IV.1.2 diffraction X.....	28
IV.1.3 Analyse infrarouge IR	29
IV.1.4 Mesures magnétiques.....	30
IV.1.5 Réflectance diffuse.....	31
IV.1.6 Conductivité électrique	32
IV.1.7 Pouvoir thermoélectrique	34
IV.1.8 Mesure des capacitances : caractéristique Mott-Schottky.....	35
IV.1.9 Electro Affinité (EA).....	37
IV.1.10 Diagramme énergétique.....	37
IV.1.11 Courbes intensité-potentiel.....	38
IV.2. ETUDE DE LA PHOTOACTIVITE.....	39
IV.2.1 Effet de l'adsorption.....	39
IV.2.2 Cinétique de L'adsorption.....	43

IV.2.3 Photo production d'hydrogène.....	44
---	-----------

CONCLUSION :

Conclusion.....	47
-----------------	----

<i>Références bibliographiques</i>	49
--	----

Chapitre I

Figure I.1 : *Bandes d'énergie d'un semi-conducteur.*

Figure I.2 : *Semi-conducteur intrinsèque.*

Figure I.3 : *Semi-conducteur de type n et p.*

Figure I.4 : *États énergétiques d'un de type P
et d'un électrolyte avant contact.*

Figure I.5 : *Différentes situations d'équilibre d'une interface semi-
conducteur/électrolyte sous obscurité.*

Figure I.6 : *Interface semi-conducteur-électrolyte sous éclaircissement.*

Figure I.7 : *Longueur caractéristique dans un semi-conducteur.*

Chapitre II

Figure II.1 : *Arrangement des octaèdres dans la maille idéale pérovskite
(ABO_3).*

Figure II.2 : *Maille élémentaire de la pérovskite.*

Chapitre III

Figure III.1 : *Pastille.*

Figure III.2 : *Dispositif de mesure des résistances entre 300 et 550 K.*

Figure III.3 : *Détermination du type n ou p du semi-conducteur.*

Figure III.4 : *Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique.*

Figure III.5 : *Électrode de travail.*

Figure III.6 : *Dispositif de mesures électrochimiques.*

Figure III.7 : *Dispositif de mesure du volume d'hydrogène produit.*

Chapitre IV

Figure IV.1 : *Analyse thermogravimétrique (ATG) de la poudre avant
calcination*

Figure IV.2 : *Spectre de diffraction X de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ synthétisé par voie nitrate. Insertion : le spectre de $BaSnO_3$ pur.*

Figure IV.3 : *Spectre infrarouge de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$*

Figure IV.4 : *Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$.*

Figure IV.5 : *Réflectance diffuse de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ en fonction de la longueur d'onde.*

Figure IV.6 : *La conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$.*

Figure IV.7 : *Variation de la conductivité électrique à basses températures : variable range hopping (VRH) de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$.*

Figure IV.8 : *Variation thermique du pouvoir thermoélectrique S de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$.*

Figure IV.9: *Variation de C^2 en fonction du potentiel de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ à fréquence fixe (10 kHz) dans une solution de KI (0,1 M).*

Figure IV.10 : *Diagramme énergétique de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$.*

Figure IV.11 : *Voltametrie cyclique pour l'électrode $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ dans une solution de KI (0,1 M) à la vitesse de balayage de 10 mV/min .*

Figure IV.12 : *Diagramme E-pH des espèces iodées thermodynamique stables dans l'eau.*

Figure IV.13: *Absorbance en fonction de longueur d'onde.*

Figure IV.14 : *Dosage des différentes solutions (initiale, adsorbée et illuminée) par argentométrie.*

Figure IV.15 : *Évolution de l'adsorption de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$.*

Figure IV.16 : *Absorbance d'I⁻ en fonction de la longueur d'onde de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ en suspension.*

Figure IV.17 : *Volume d'hydrogène produit en fonction du temps.*

INTRODUCTION GENERALE

L'eau existe dans la nature en très grandes quantités, aussi bien à l'état liquide que solide. C'est une source précieuse et on estime qu'elle couvre 70% de la surface du globe. Actuellement, la pollution des eaux présente l'un des aspects les plus inquiétants de notre planète avec un effet négatif dans plusieurs domaines (biologie, agriculture, santé etc..). Les effluents industriels, l'usage intensif des pesticides et des colorants, ainsi que les décharges des déchets ménagers engendrent de nos jours une contamination sans précédent avec comme conséquences des eaux de surface et des nappes phréatiques contaminées [1-3]. A cela, il faut ajouter la décharge incontrôlée et anarchique des métaux et le dégagement du gaz carbonique, gaz à effet de serre avec ses conséquences néfastes [4,5].

Les traitements classiques appliqués pour la dépollution de l'eau sont basés sur l'utilisation des résines échangeuses d'ions, des matériaux adsorbants (alumine activée, charbon actif,...) et des techniques sophistiquées comme l'osmose inverse et l'électro réduction [6,7]. Cependant, ces procédés sont coûteux devant l'ampleur de la pollution et souvent inefficace aux faibles concentrations [8]. En effet, les traitements physicochimiques requièrent des matériaux coûteux et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires encore plus toxiques [9-11]. De plus, certains polluants comme les colorants résistent à ce type de traitement [12]. Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant des composés toxiques comme les pesticides d'où la nécessité de rechercher d'autres alternatives [13].

Dans cette optique, la photo catalyse présente de nos jours une solution séduisante aux problèmes de la pollution de l'environnement aquatique, car elle peut minéralisée la matière organique et réduite les ions inorganiques et métalliques respectivement en produits moins nocifs [14,15]. C'est une technique simple qui peut être prédite sur la base du diagramme de bandes d'énergie établie probablement à partir des propriétés physiques, optiques et électrochimiques. De plus, les propriétés physico-chimiques du semi-conducteur (morphologie) doivent être liées aux

phénomènes mis en jeu. Ceci permet alors de modifier certains paramètres afin d'améliorer les propriétés de surface des matériaux (granulométrie, surfaces spécifique et porosité) et par conséquent la performance photocatalytique.

La maîtrise de l'environnement passe par le contrôle de la source d'énergie et du traitement choisi. La photocatalyse offre particulièrement ce double aspect, elle permet de produire de l'hydrogène à partir de l'eau [16] et d'oxyder en même temps le polluant inorganique. Elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie qui est inépuisable, propre et relativement bien répartie dans notre pays. Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé ces dernières décennies et certains principes de base ont émergé. L'élément clef reste le composé semi-conducteur dont la structure de bande impose la largeur de la bande interdite et la position des bandes électroniques ; ces derniers doivent être judicieusement positionnés par rapport aux niveaux redox du polluant à traiter. Le principe de la photoélectrochimie repose sur l'absorption, par un matériau semi-conducteur (SC), d'une radiation d'énergie supérieure à celle de la bande interdite ($h\nu > E_g$). Cette absorption engendre l'excitation d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) et génère ainsi un déficit électronique appelé "trou, t^+ "¹ dans la bande BV, conférant ainsi au solide des propriétés oxydo-réductrices vis-à-vis des polluants. Ces propriétés sont à l'origine d'une attaque directe des polluants par les photoélectrons (réduction) ou les phototrous (oxydation) ou indirecte via les radicaux O_2^\bullet ($O_2 + e^- \rightarrow O_2^\bullet$) et OH^\bullet ($OH^- + t^+ \rightarrow OH^\bullet$). Il s'agit d'un procédé à large spectre d'applications, conduisant dans le cas idéal à une totale minéralisation des molécules organiques [17,18].

Généralement, les oxydes stables chimiquement ont une bande de conduction énergétique qui permet de réduire pratiquement n'importe quel ion magnétique. Malheureusement, ils absorbent uniquement dans l'ultraviolet (produits blancs : SnO_2 , TiO_2 , ZnO et $BaTiO_3$) qui ne représente que 5% du spectre solaire et sont par conséquent d'un faible intérêt pour la conversion solaire [19-22]. Ceci provient du fait

¹ La notion de trou est fictive ; en réalité la lacune laissée par l'électron est comblée par l'électron adjacent générant ainsi une deuxième lacune. Tout se passe comme si la lacune se déplace sous l'effet d'un champ électrique

que la bande BV a un caractère anionique ($O^{2-} : 2p$) alors que la bande BC dérive d'une orbitale métallique [23]. Pour pallier à cet inconvénient, quelques stratégies ont été adoptées comme l'utilisation des hétérojonctions [24] ou la substitution avec des atomes hétéro-valents [25-27]. La première alternative a été largement étudiée dans notre laboratoire [19-21], citons à titre d'exemple l'hétérojonction $CuAlO_2/TiO_2$ [28].

Notre choix dans le présent travail s'est fixé sur la pérovskite $BaSnO_3$ à cause de son faible coût, sa non toxicité, sa stabilité chimique sur toute la gamme de pH et l'énergie élevée de sa bande BC (à caractère $Sn : 5s$) qui lui confère un pouvoir réducteur élevé. Cependant, une telle configuration entraîne un large gap E_g (> 3 eV [29]) et $BaSnO_3$ ne peut être excité que par des radiations UV d'où la nécessité de réduire ce gap par un déplacement de la réponse spectrale vers la région visible. Ceci peut être réalisé par une substitution appropriée dans les sites du baryum, déjà entreprise par notre équipe [30].

Le changement des propriétés optiques et électriques lors de la substitution par un atome hétéro-valent dans le site hexavalent de $^{XII}Ba^{VI}SnO_3$ avec une transition isolant/semi-conducteur induit une réduction du gap. XII et VI désignent respectivement les sites de coordinance dodécaédrique de Ba^{2+} et octaédrique de Sn^{4+} . Cependant, $BaSnO_3$ est un composé ionique isolant de couleur blanche. La substitution de l'étain (Sn^{4+}) de rayon ionique 0,069 nm en site VI par le cobalt (Co^{3+} 0,052 nm, LS) aboutit à un produit monophasé de couleur marron permettant d'exploiter une large part du rayonnement solaire.

En l'absence d'un agent réducteur adéquat, les trous (t^+) dans la bande BV sont susceptibles de corroder le semi-conducteur, la solution aqueuse à traiter doit contenir une espèce réductrice (capteur de trous) qui protège le matériau contre la photo-corrosion [31]. L'iodure étant particulièrement favorable. Ceci présente un double avantage, l'oxydation des ions iodures (pris comme polluant) et la prévention de la photo-corrosion [32]. Le procédé photo-catalytique permet d'éliminer les iodures et de réduire simultanément l'eau en hydrogène (énergie chimique) [33]. L'hydrogène est un vecteur énergétique, propre (sa combustion donne de l'eau) avec une grande densité

énergétique et un pouvoir calorifique élevé (58 kcal mol^{-1}), comparable à ceux des hydrocarbures. De plus, il représente un stockage d'énergie à long terme et peut être transporté sous haute pression et réutilisé sur demande.

En effet, la large consommation mondiale des énergies fossiles fait exposer la planète à l'épuisement des réserves naturelles d'ici la fin du siècle. Pour cela beaucoup de travaux actuels s'orientent vers la recherche des énergies propres et renouvelables comme l'énergie éolienne et l'énergie solaire. Cette dernière semble la plus prometteuse. Elle présente certains avantages comme la gratuité, la bonne répartition, la disponibilité et la non toxicité (pas d'émission de CO_2).

La présente étude est axée sur la synthèse de la pérovskite $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$, l'étude des propriétés physico-chimiques (optique, magnétique et électrique) ainsi que la caractérisation photo électrochimique (type de semi-conductivité : n ou p , potentiel de la bande plate V_{bp} , densité de porteurs, facteur de forme (FF) etc...). Elles permettent d'établir un diagramme d'énergie pour la prévision thermodynamique des photoréactions à l'interface. Notre travail présente un double intérêt à savoir la photo production de l'hydrogène et la transformation des ions I^- , en iode dissout. La réaction globale ($\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$, $\Delta G^\circ = 350 \text{ kcal mol}^{-1}$) est utilisée pour le stockage de l'énergie solaire.

Contrairement à l'oxyde parent, les bandes BV et BC dans $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ dérivent respectivement des orbitales $\text{Co}^{3+} : 3d$ et seront appropriées pour la photodécomposition de HI en milieu aqueux. La différence de potentiel de la jonction SC/électrolyte traduit la force électromotrice de transfert de charges. Le potentiel du couple I_2/I^- (~ 0 /ECS) est indépendant du pH et peut par conséquent être positionné adéquatement par rapport à BV pour avoir un pliage de bande optimal ($\sim 0.4 \text{ V}$), proche de celui annoncé par Gerisher [34] pour une séparation efficace des paires (e^-/t^+). Parallèlement, le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est localisé à un potentiel supérieur à celui de la bande BC ce qui devrait conduire à une évolution spontanée de l'hydrogène sous illumination.

La méthode de synthèse de $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ par voie nitrates conduit à une surface spécifique relativement élevée. En effet, en photocatalyse la taille de la cristallite (D) joue un rôle primordial dans les rendements quantiques. Elle doit être comparable à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires (L_D) et la longueur de pénétration de la lumière (α^{-1}) [31]. Cette dernière est fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente et doit être aussi grande que possible, α étant le coefficient d'absorption optique du matériau.

CHAPITRE I : ETUDE THEORIQUE

I. Introduction à l'étude des semi-conducteurs :

I.1. Rappels théoriques :

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre celle des isolants ($< 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et des conducteurs ($> 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), et varie sous l'effet de paramètres physiques tels que :

- Température.
- Éclairement.
- Présence d'impuretés.
- Champ électrique.

Ce sont les structures de bandes qui permettent de distinguer entre isolant, conducteur et semi-conducteur. La coloration peut être un indice supplémentaire et les composés blancs sont généralement isolants. En revanche, un produit noir n'est pas nécessairement un conducteur.

I.2. La physique des semi-conducteurs.

Un solide cristallin parfait est formé d'un assemblage régulier d'atomes aux nœuds d'un réseau tridimensionnel périodique. Les états électroniques sont répartis en bande permise et bande interdite. Pour les isolants et les semi-conducteurs, tous les états de la dernière bande sont occupés par les électrons alors que les états de la bande supérieure sont vides. Dans un solide semi-conducteur on distingue deux bandes (Fig. I-1)

- **Bande de valence (BV):** Les états de plus basse énergie correspondent aux niveaux atomiques des électrons liants localisés.
- **Bande de conduction (BC):** Les états d'énergie supérieure sont délocalisés et appartiennent à la bande de conduction. Les électrons de cette bande sont responsables de la conduction électronique « électrons itinérants » par application d'un champ électrique et conduction thermique.

- **La bande interdite :** la bande interdite (ou gap E_g) est la différence entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. Il est utile de rappeler que la différence entre isolant et semi-conducteur est quantitative. Pour un gap inférieur à 3 eV, les composés sont classés comme semi-conducteurs. Pour des valeurs supérieures, les composés deviennent isolants et ioniques (KF, MgO ou BaSO₄).

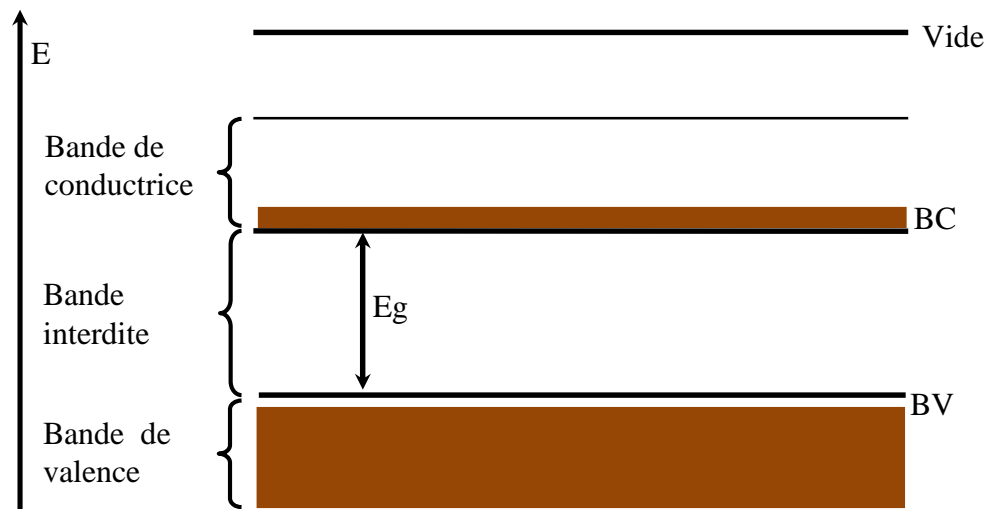


Fig. I-1 : Bandes d'énergie d'un semi-conducteur.

E_g exprimé en électronvolt (eV) est un paramètre déterminant pour les propriétés photocatalytiques. Pour un rendement maximal, E_g avoisine 1.4 eV. Notre composé avec un gap de ~ 2 eV permet d'absorber environ 60 % du rayonnement solaire.

Les électrons sont régis par la statistique de Fermi et la probabilité d'occupation des états d'énergie E est donnée à l'équilibre thermodynamique et à une température T par l'équation :

$$F(E) = [1 + \exp(E - E_F / kT)]^{-1} \quad (\text{eq. I-1})$$

où E_F est l'énergie de Fermi, défini comme le niveau d'énergie électronique dont la probabilité d'occupation par l'électron vaut 1/2.

En pratique, la différence $(E - E_F)$ représente l'énergie d'activation déterminée à partir des mesures de conductivité.

- A $T = 0$ K, tous les états d'énergie inférieurs à E_F sont localisés dans la bande BV.

- Pour $T > 0$ K, les électrons sont excités vers la bande BC.

Contrairement aux métaux, la conduction d'un semi conducteur augmente avec la température, due à l'excitation des électrons de la bande BV vers la bande BC. Cette excitation peut être due à la lumière (effets photovoltaïque et photo électrochimique). Cette dernière propriété sera exploitée dans notre cas ; elle présente l'avantage de se former spontanément (existence d'un champ électrique de jonction) et les problèmes délicats de contact seront surmontés

I.3 Types de semi-conducteurs:

I.3.1 Semi-conducteur intrinsèque:

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs de charges. Les électrons de la bande de conduction ne peuvent résulter que de l'excitation thermique des électrons de la bande de valence. Un semi-conducteur non-dopé ou intrinsèque peut ainsi conduire le courant, sa conductivité électrique est due à la fois aux électrons et aux trous.

Dans ce type de semi-conducteur, le niveau de Fermi E_F se situe au milieu de la bande interdite (Fig. I-2) et les concentrations des électrons et des trous sont égales.

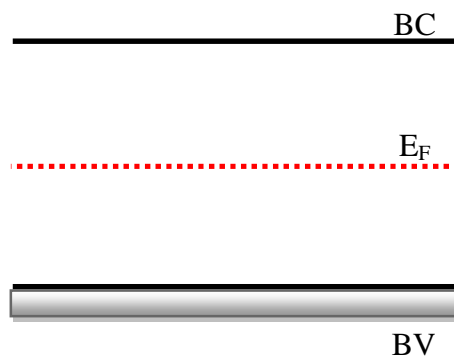


Fig. I-2 : *Semi-conducteur intrinsèque.*

En pratique un semi-conducteur intrinsèque n'existe pas quelles que soient les précautions prises. Les propriétés physiques et particulièrement électriques sont très sensibles et peuvent être modifiées en substituant des atomes étrangers.

I.3.2 Semi-conducteur extrinsèque:

Lorsqu'on procède à une substitution par des atomes, de valence supérieure (resp. inférieure), on génère des niveaux donneurs d'électrons (resp. accepteurs d'électrons) dans le diagramme d'énergie.

Sous l'application d'un champ électrique, ces électrons migrent vers des niveaux d'énergies supérieures, assurant ainsi la conduction électronique. Par dopage d'une proportion aussi inférieure que 10^{-6} , le semi-conducteur devient extrinsèque et les propriétés électriques changent de manière significative. Le dopage peut être involontaire ou obtenu délibérément par substitution.

De la même manière, on peut considérer que les lacunes en oxygène dans un oxyde semi-conducteur agissent comme des donneurs d'électrons.

Ces semi-conducteur sont considérés comme étant de type n : les porteurs de charges majoritaires sont les électrons qui proviennent du départ de l'oxygène : $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 2e^-$. L'ajout des électrons supplémentaires provoque un déplacement de niveau de Fermi vers la bande de conduction (resp. la bande de valence) (Fig. I-3).

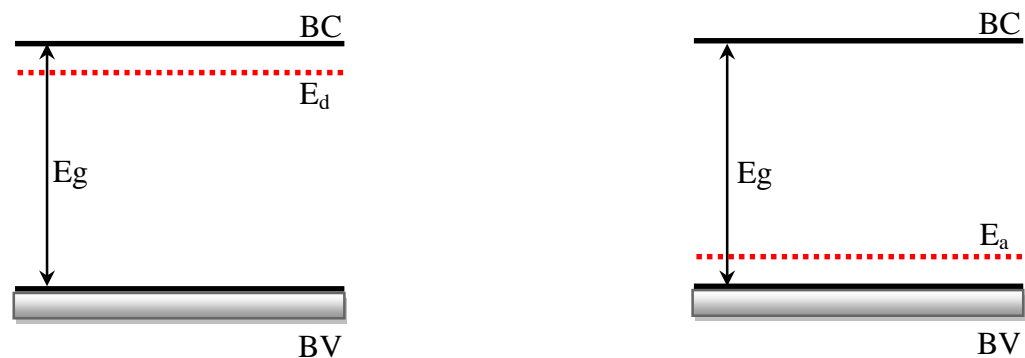


Fig. I-3 : Semi-conducteur de type n et p

Lorsque la température augmente, un électron de la bande de valence peut facilement ioniser l'impureté, laissant un trou dans la bande de valence, qui peut alors participer à la conduction électrique. Le semi-conducteur est de type p, où les porteurs

de charges majoritaires sont des trous. Un trou est en fait une lacune d'électron dans la bande de valence, équivalente à une charge positive mobile qui peut se propager d'un atome à l'autre. Dans ce cas, le niveau de Fermi se situe près de la bande de valence.

I.4 ELECTROCHIMIE DES SEMI-CONDUCTEURS:

I.4.1 Rappel d'électrochimie :

a. Les états énergétiques dans un électrolyte :

De manière similaire et en se basant sur la physique des solides, Gerischer [34] a proposé pour un électrolyte une description des états énergétiques et électroniques. Ainsi, pour un couple redox, la forme oxydée est représentée par un niveau énergétique correspondant à un état électronique occupé (équivalent à la bande BV) et la forme réduite est représentée par un état électronique vide (équivalent à la bande BC). La distribution des états électroniques des espèces oxydées ou réduites est représentée par une fonction gaussienne centrée sur l'énergie de solvation respectivement E_{ox} , et E_{red} séparées par une distance de 0.5 à 1 eV (Fig. I-4). Le niveau du vide est pris comme référence.

L'énergie (E_{redox}) pour laquelle il y a équiprobabilité de trouver la forme oxydée et la forme réduite, représente l'équivalent, pour l'électrolyte, du niveau de Fermi pour le solide.

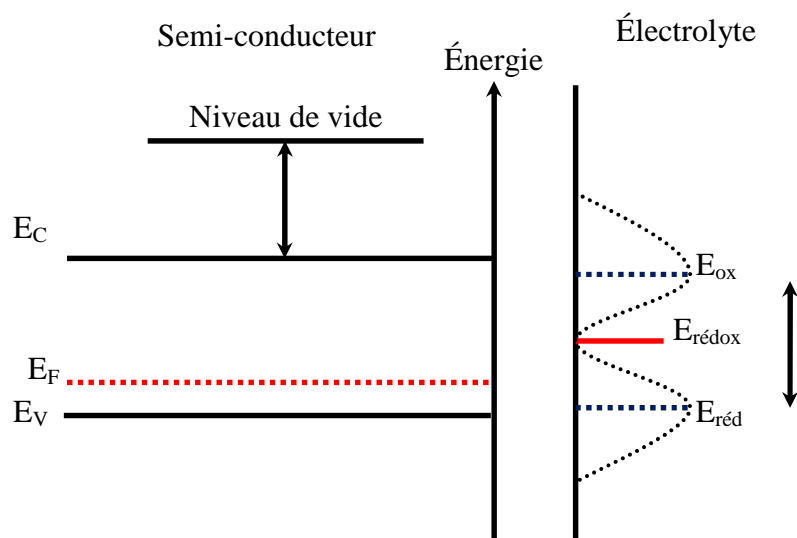


Fig. I-4 : États énergétiques d'un semi-conducteur de type P et d'un électrolyte avant contact.

b. Le transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte :

Le transfert de charges entre un semi-conducteur et un électrolyte se fait de manière iso énergétique entre les porteurs de charges à la surface du semi-conducteur, et les espèces redox adsorbées. Ce transfert de charge peut s'effectuer soit par un échange d'électrons au niveau de la bande BC ou par des trous au niveau de la bande BV.

• **Dans l'obscurité :**

Lorsqu'un semi-conducteur est mis en contact avec un électrolyte, un transfert de charges s'opère spontanément avec égalisation des niveaux de Fermi de chaque phase et formation de deux zones chargées et de signes opposés (condition d'électro neutralité): la zone de charge d'espace (ZCE) du côté du semi-conducteur et une zone contenue dans la double couche du côté de l'électrolyte. L'épaisseur de la double couche est négligeable par rapport à celle de la zone de charge d'espace et la chute de potentiel à lieu exclusivement dans le semi-conducteur. Trois situations, illustrées à la figure I-5 peuvent être envisagées :

- $E_F = E_{F, \text{redox}}$ (Fig. I-5.a) dans ce cas, les deux phases sont en équilibre et il n'y a pas de transfert de charge, le semi-conducteur est dit en situation de bandes plates.
- $E_F > E_{F, \text{redox}}$ (Fig. I-5.b), l'équilibre s'établit par un transfert de charge du semi-conducteur vers l'électrolyte, d'où la création d'une zone appauvrie en porteurs majoritaires du côté du semi-conducteur (ZCE) qui s'étend sur une épaisseur de quelque dizaines, à quelque centaines de nanomètres. Il s'ensuit une orientation des dipôles et des ions du côté de l'électrolyte sur une zone localisée dans la double couche.

Le champ électrique résultant ralentit le transfert de charges jusqu'à équilibre. Il se forme une barrière énergétique à l'interface semi-conducteur/électrolyte avec une forte courbure des bandes dans le semi-conducteur.

La différence d'énergie ΔU entre la bande BC (resp. BV) au sein du semi-conducteur et à l'interface est donnée par la relation :

$$\Delta U = E_F - V_{bp} \text{ (resp. } = V_{bp} - V) \text{ eq.(I-2)}$$

ou : V_{bp} : le potentiel de la bande plate qui caractérise le matériau.

Le potentiel de jonction représente aussi l'énergie nécessaire à un électron pour quitter le semi-conducteur et passer en solution.

➤ $E_F < E_{F,\text{rédox}}$ (Fig. I-5.c) : Dans ce cas, les électrons passent de l'électrolyte vers le semi-conducteur. Il y a accumulation de porteurs majoritaires dans la région RCE.

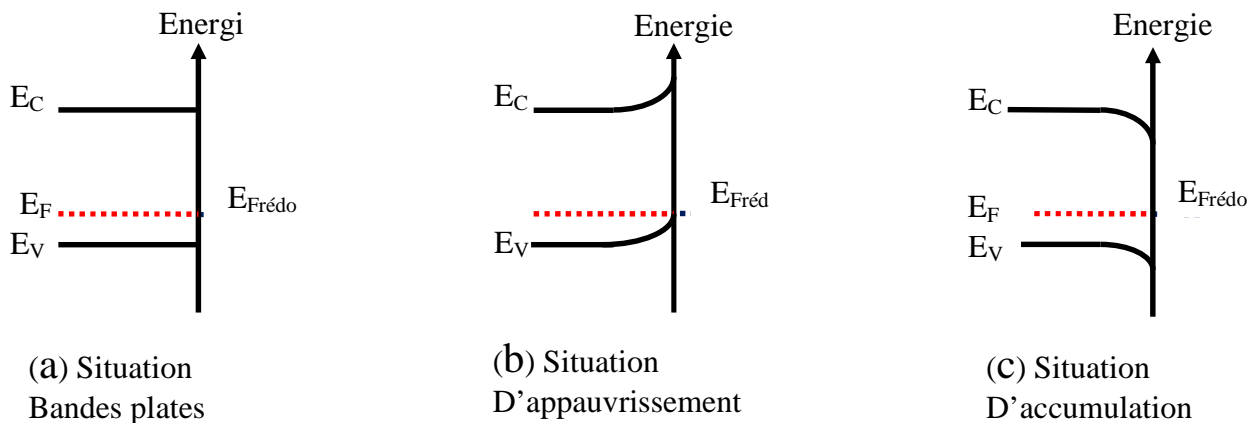


Fig. I-5 : Différentes situations d'équilibre d'une interface semi-conducteur/électrolyte sous obscurité

L'épaisseur de RCE est donnée par la relation:

$$w = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_0(V - V_{bp})}{qN} \right]^{0,5} \quad (\text{eq. I-3})$$

ϵ : Permittivité du semi-conducteur.

ϵ_0 : Permittivité du vide.

N : concentration des porteurs de charge (électrons ou trous).

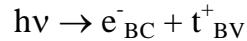
q : charge élémentaire.

La relation ci dessus explique l'étroitesse de la solution électrolytique à cause de sa concentration relative élevée.

- **Sous éclaircissement :**

Lorsque le semi-conducteur est éclairé par des photons d'énergie supérieure au gap ($h\nu > E_g$), il y a passage des électrons de la bande BV vers BC. Ces électrons

laissent ainsi des trous (t^+) dans la bande BV. On parle alors de génération de paires/électron trou (e^-/t^+) (Fig. 1-6) :



La tendance naturelle sera la disparition des paires (e^-/t^+) par recombinaison, mais dans la (ZEC), les porteurs photogénérées se déplacent en sens inverse dans la bande BC et dans la bande BV.

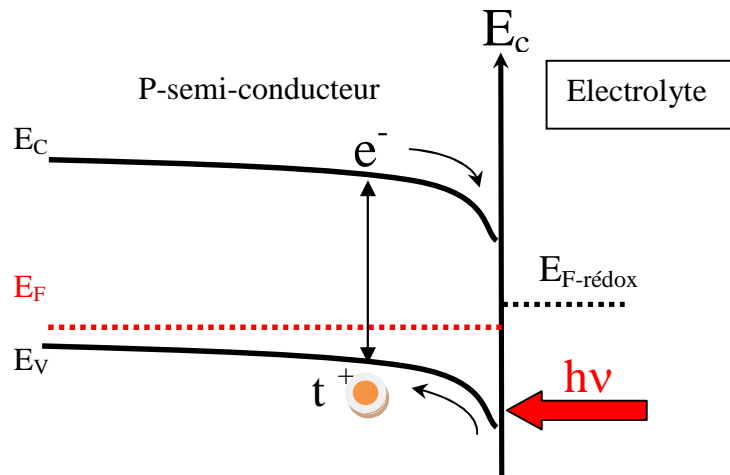


Fig. 1-6 : Interface semi-conducteur/électrolyte sous éclaircissement.

La profondeur de pénétration (α_λ^{-1}) de la lumière incidente dans un semi-conducteur est directement fonction de l'énergie des photons, et elle est régie par son coefficient d'absorption optique (α_λ).

L'intensité du flux lumineux $\Phi(x)$ décroît à mesure que l'on pénètre dans le semi-conducteur suivant la relation.

$$\Phi(x) = \Phi_0 \exp(-\alpha_\lambda x) \text{ (eq. I-4)}$$

Φ_0 : Intensité du flux incident.

La profondeur de pénétration de la lumière doit être supérieure à la longueur de REC. Les espèces photogénérées ne sont pas toutes soumises de la même façon à l'action du champ électrique, du fait de la distribution non homogène des charges. Cependant, elles pourront contribuer au photocourant si leur longueur de diffusion caractéristique (L_D) est du même ordre de grandeur que α_λ^{-1} .

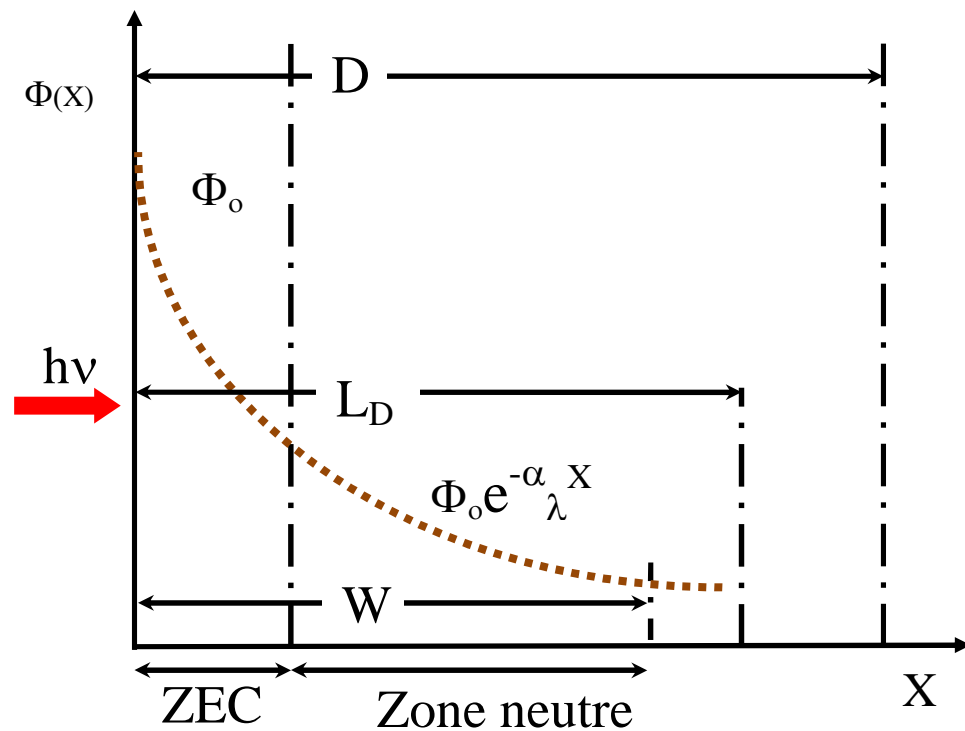


Fig. 1-7 : Longueur caractéristique dans un semi-conducteur

D : Taille du crystallite

LD : Longueur de diffusion

W : RCS

I.4.2 Application à la photocatalyse :

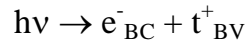
L'illumination d'un semi-conducteur immergé dans une solution par une lumière appropriée génère un photo-courant (I_{ph}) qui dépend du potentiel de l'électrode et de la nature du SC (n ou p) et qui apporte des informations sur les processus photo électrochimiques aux interfaces. Cependant, ces phénomènes sont également considérés pour leurs applications pratiques, parce que la production d'un photo-courant représente la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Ce photocourant peut servir à oxyder ou réduire, selon la nature du SC, et à convertir des polluants en composés moins nocifs. Un certain pourcentage des paires (e^-/t^+) générées dans la longueur de pénétration sont alors séparées par le champ électrique de jonction dans la région appelée région REC ; au-delà de cette région les paires se combinent

après avoir parcouru la longueur (L_D) dite longueur de diffusion des porteurs est donnée par :

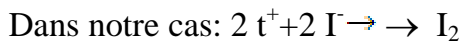
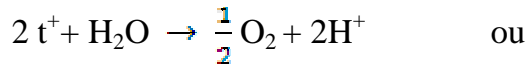
$$L_D = (\epsilon\epsilon_0KT/2e^2N_D)^{1/2} \text{ (eq. I-5)}$$

Trois étapes principales sont nécessaires dans le processus de la photocatalyse :

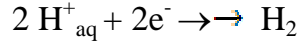
1- La surface de la photoélectrode soumise à un rayonnement lumineux produit des paires (e^-/t^+), dans les bandes BV et BC :



2- Les trous à la surface du semi-conducteur sont transférés vers l'électrolyse pour réagir avec une molécule d'eau, en donnant l'oxygène :



3- La migration des électrons dans le circuit extérieur vers l'interface contre-électrode/ électrolyse où ils réduisent les ions H^+ en hydrogène :



CHAPITRE II : CARACTERISATION STRUCTURALE

II.1 Introduction:

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins. Leurs noms proviennent du minéral CaTiO_3 , décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a baptisé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe.

II.2 Structure type Pérovskite :

La pérovskite idéale ABO_3 , décrite dans le groupe spatial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, est formée d'un empilement tridimensionnel isotrope d'octaèdres BO_6 liés par des sommets communs (fig. 2.1); le petit cation B (= Sn, Fe ou Co) se trouve au centre des octaèdres alors que le gros cation A (= La, Sr ou Ba) est localisé au centre des dodécaèdres (coordination 12). BaSnO_3 auquel nous nous sommes intéressés, possède une maille élémentaire cubique avec un facteur de tolérance de 0.97. Au delà de 1, une distorsion quadratique est attendue. La structure comporte généralement diverses distorsions (orthorhombique, rhomboédrique, quadratique) dépendant du facteur tolérance t qui permet d'avoir une idée de la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons des ions A, B et O. Il est donné par :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (\text{eq. II-1})$$

Où R_A , R_B et R_O sont respectivement les rayons ioniques des ions A^{2+} , B^{4+} et O^{2-} .

La structure pérovskite est très compacte (compacité 0,74), elle ne permet pas la formation de composés interstitiels. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou plus récemment dans le sous réseau de l'oxygène. Chaque composition peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O avec des propriétés physiques différentes. On peut distinguer deux types de structures selon l'occupation des sites A ou B :

Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3, et les pérovskites doubles : Ba_2SnO_4 , Ba_2PbO_4 , La_2NiO_4 ou mixte $\text{Ba}_2(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_6$.

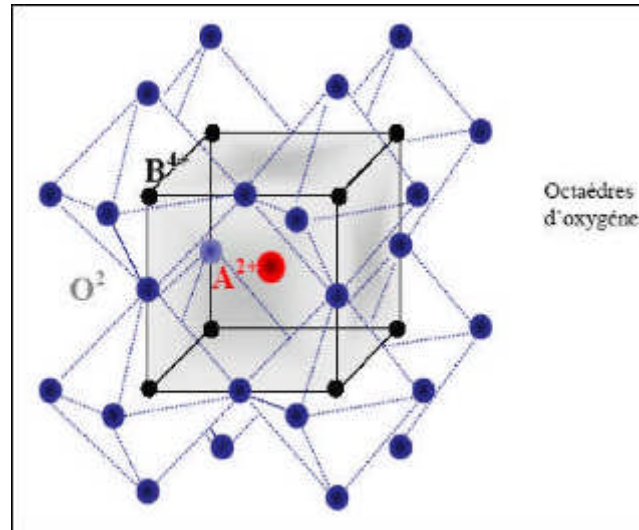


Fig. II.1 : Arrangement des octaèdres dans la maille idéale pérovskite (ABO_3).

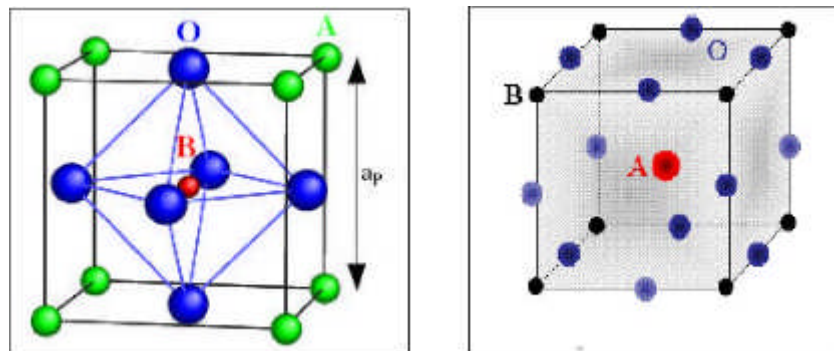


Fig. II.2 : Maille élémentaire de la pérovskite.

Les propriétés physiques des pérovskites sont fortement influencées par le taux de lacunes d'oxygène (y) ou par des substitutions appropriées. Les phénomènes de non-stœchiométrie ont fait l'objet de nombreux travaux et sont à l'origine de transition isolant/semi-conducteur (LaMnO_3) ou isolant/métal (LaNiO_3).

Le changement des propriétés électriques par la substitution dans le site tétravalent de $^{XII}\text{Ba}^{VI}\text{SnO}_3$ et/ou par génération de lacunes d'oxygènes entraîne une

transition isolant/semi-conducteur où la conductivité peut augmenter par un facteur de 10^4 , XII et VI étant les sites de coordinance respectivement de Ba^{2+} et Sn^{4+} .

La condition nécessaire pour la substitution dans les solides cristallins est que les rayons ioniques soient similaires. L'étain Sn^{4+} (0.069 nm) est substitué en site octaédrique par le cobalt de rayon ionique (0.0525 nm, LS) et le paramètre de maille diminue selon la loi de Végard.

Les bandes BV et de BC sont définies respectivement par les orbitales $O^{2-} : 2p$ et $Sn^{4+} : 5s$ conférant au matériau un large gap (voir discussion). Pour remédier à cet handicap, on a substitué le cobalt dans le site de l'étain. Dans ce cas l'énergie de la bande BV est augmentée alors que celle de la bande BC diminue. Ceci résulte de la diminution du gap.

Les niveaux $Co^{3+}-t_{2g}$ non liants forment la bande de valence alors que la bande de conduction dérive de l'orbitale $Co^{3+}-e_g$, dû à l'éclatement du champ cristallin CoO_6 (~ 2 eV).

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

III.1 : Produits chimiques utilisés

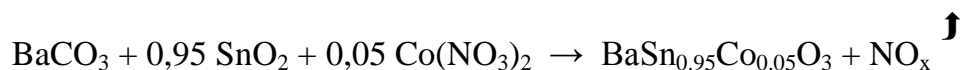
Les produits de départ utilisés pour la préparation de notre échantillon ont été préalablement desséchés. Le tableau (1) donne la marque et la pureté des produits.

Tableau 1 : Produits chimiques utilisés

Produits	Marque	Pureté (%)
BaCO ₃	Merck	>98
HNO ₃	Prolabo	99
N ₂	Air liquide	99.99
H ₂ SO ₄	Prolabo	99
KI	Gerhard Buchmann	99.5
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Fluka	98
SnO ₂	Aldrich	99,9
Sel de Mohr	Merck	99
Ethanol	Merck	98

III.2 : Synthèse de BaSn_{0,95}Co_{0,05}O₃

Une poudre efficace en photocatalyse doit être formée de grains de petite taille, de forme régulière et avec une distribution gaussienne aussi étroite que possible. Pour cette raison, nous avons opté pour la synthèse par voie chimique (co-précipitation). BaSn_{0,95}Co_{0,05}O₃ est élaboré à partir d'un mélange stœchiométrique de Ba(CO₃)₂, SnO₂ et Co(NO₃)₂ · 6H₂O dissout dans un minimum de HNO₃ concentré selon le schéma réactionnel suivant:



Le mélange est déshydraté sur une plaque chauffante à 70 °C, pour éviter les éjections. Avant de subir la calcination, une petite quantité sera utilisée pour l'ATG. Le reste sera porté à haute température 900°C avec des recuits pour former la phase.

III.3 : Techniques de caractérisation

III.3.1 : Analyse thermique gravimétrique (ATG)

Pour terminer les différentes étapes de la synthèse : ~ 20 mg utilisés pour l'analyse thermique gravimétrique (ATG). Le thermogramme a été enregistré avec un thermoanalyser (Netzsch STA 409C/CD) et une vitesse de chauffe de 10 °C min⁻¹ de la température ambiante à 800 °C sous air et sous atmosphère d'argon. Cette analyse a pour but de délimiter la zone de température de calcination ainsi que la stabilité thermique du composé final. Elle est nécessaire pour travailler à une température aussi basse que possible dans le but d'avoir une surface spécifique activée élevée.

III.3.2 : Diffraction X

Le produit obtenu est analysé par diffraction X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre (PANalytical X'PertPRO) en utilisant une anticathode en cuivre ($\lambda = 0.154178$ nm) dans la gamme 2θ (20-120°). Les paramètres de la maille sont affinés par la méthode des moindres carrés. La taille du cristallite (D) est évaluée à partir de la formule de Scherrer :

$$D = 0,94 \lambda / (\beta \cos \theta) \text{ (eq. III-1)}$$

Où β est la largeur à mi hauteur du pic le plus intense (110).

Des analyses supplémentaires de caractérisations ont été entreprises pour confirmer l'existence de la phase.

III.3.3 : Détermination des masses spécifiques

La masse spécifique a été déterminée à partir des dimensions de la pastille et de sa pesée.

III.3.4 : Analyse FT-IR

Les spectres infrarouges (FT-IR) sont enregistrés sur un spectromètre (Perkin Elmer *FT-IR*) dans le domaine 400-4000 cm⁻¹. La technique nécessite une pastille

constituée de ~ 300 mg de KBr spectroscopique auquel on ajoute une petite quantité de l'oxyde à traiter (~2%).

III.3.5 : Mesures magnétiques

La susceptibilité magnétique est mesurée à l'aide d'un susceptomètre automatique MANICS type DSM 8 entre 4 et 300 K sous une pression réduite d'hélium (6×10^4 Pa). Les valeurs des susceptibilités diamagnétiques des ions utilisés pour les corrections apportées aux susceptibilités des molaires sont tirées du Hand Book [35].

III.3.6 : Préparation des pastilles

Les propriétés de transport (conductivité électrique σ et pouvoir thermoélectrique S) et le tracé des courbes intensité-potentiel (I-V) en électrochimie nécessitent des pastilles frittées. L'échantillon finement broyé est compacté sous une pression de 300 kbar, en forme de pastille de rayon ($\emptyset = 13$ mm) et d'épaisseur (~ 2 mm). Les pastilles sont ensuite frittées à une température légèrement supérieure à celle de la synthèse 1000°C. La compacité (C) et le retrait (%) ont été calculés par les relations:

$$C = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{th}}} 100 = \frac{m/v}{M_m/V} 100 \quad (\text{eq. III-2})$$

$$\text{Retrait (\%)} = 100 \times \{V_{\text{ini}} - V_{\text{fin}}\} / V_{\text{init}} \quad (\text{eq. III-3})$$

m : masse de la pastille (g)

v : volume de la pastille ($v = \pi r^2 l$)

V : le volume de la maille (cm^3)

M_m : masse de la maille (g)

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

ρ_{th} : masse volumique théorique (g/cm^3)

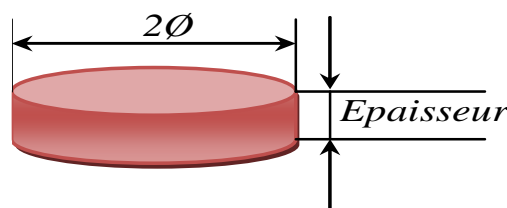


Fig. III.1 : pastille.

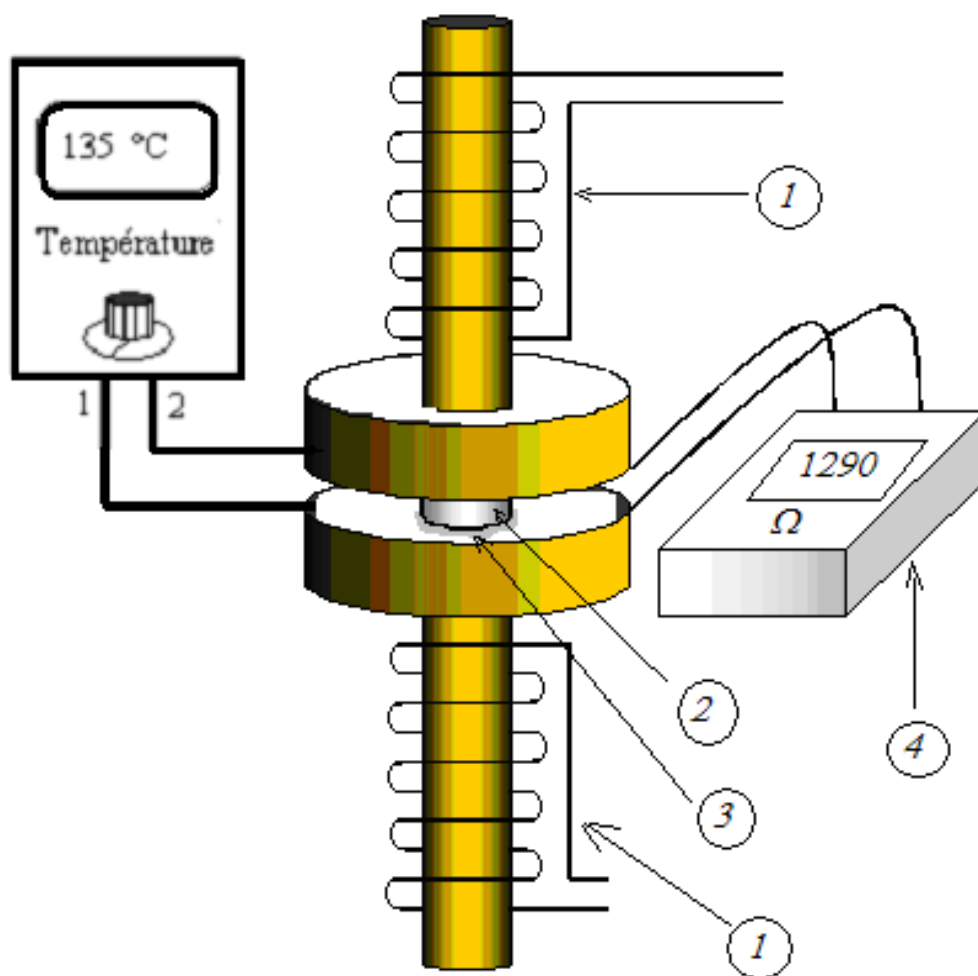
La masse spécifique est calculée par la relation suivante :

$$M_m = Z (M / N) \quad (\text{eq. III-4})$$

Où M est la masse molaire (301,092 g), N le nombre d'Avogadro et Z le nombre de motifs par maille et il égale à 1.

III.3.7 : Conductivité électrique

La conductivité électrique est déterminée sur des pastilles frittées à partir de la mesure de la résistance (R) au moyen d'un Ohm-mètre type Prolabo CD6N, dans le domaine de température (300-520 K) selon la méthode des deux pointes. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple type K (chromel-alumel, Eirelec LTD). Le dispositif de mesure est représenté par la figure.III.2.



- 1 : résistances de chauffage
- 2 : échantillon sous forme de pastille
- 3 : laque d'argent pour assurer le contact
- 4 : Ohm-mètre type Prolabo CD6

Fig. III.2 : dispositif de mesure des résistances entre 300 et 550 K.

III.3.8 : Pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique (S) du matériau est mesuré en fonction de la température au moyen du dispositif mis au point au laboratoire (Fig. III.3). La pastille est insérée entre deux blocs métalliques en cuivre. L'une des jonctions est maintenue à la température froide (T_f) au moyen d'une circulation d'eau froide, l'autre à la température chaude (T_c) plus élevée grâce à une résistance électrique. Une différence de potentiel (ΔV) est ainsi générée (effet Seebeck, inverse de l'effet Peltier). Le pouvoir thermoélectrique de l'échantillon est donné par la relation:

$$S = \Delta V / \Delta T \text{ (}\mu\text{V K}^{-1}\text{)} \text{ (eq. III-5)}$$

où ΔT est la différence ($T_c - T_f$). La tension (ΔV) est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre (Tacussel Aris 2000, Impédance $10^{12} \Omega$). Les températures (T_c) et (T_f) sont mesurées grâce à deux thermocouples chumel-alumel de type K. La figure III.4 montre le mode de conduction par rapport aux polarités du millivoltmètre et à la nature des sources chaude et froide au contact de la pastille.

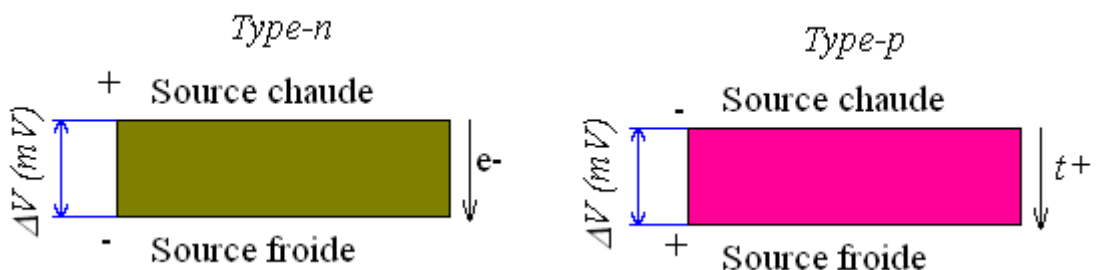


Fig. III.3 : Détermination du type n ou p du semi-conducteur.

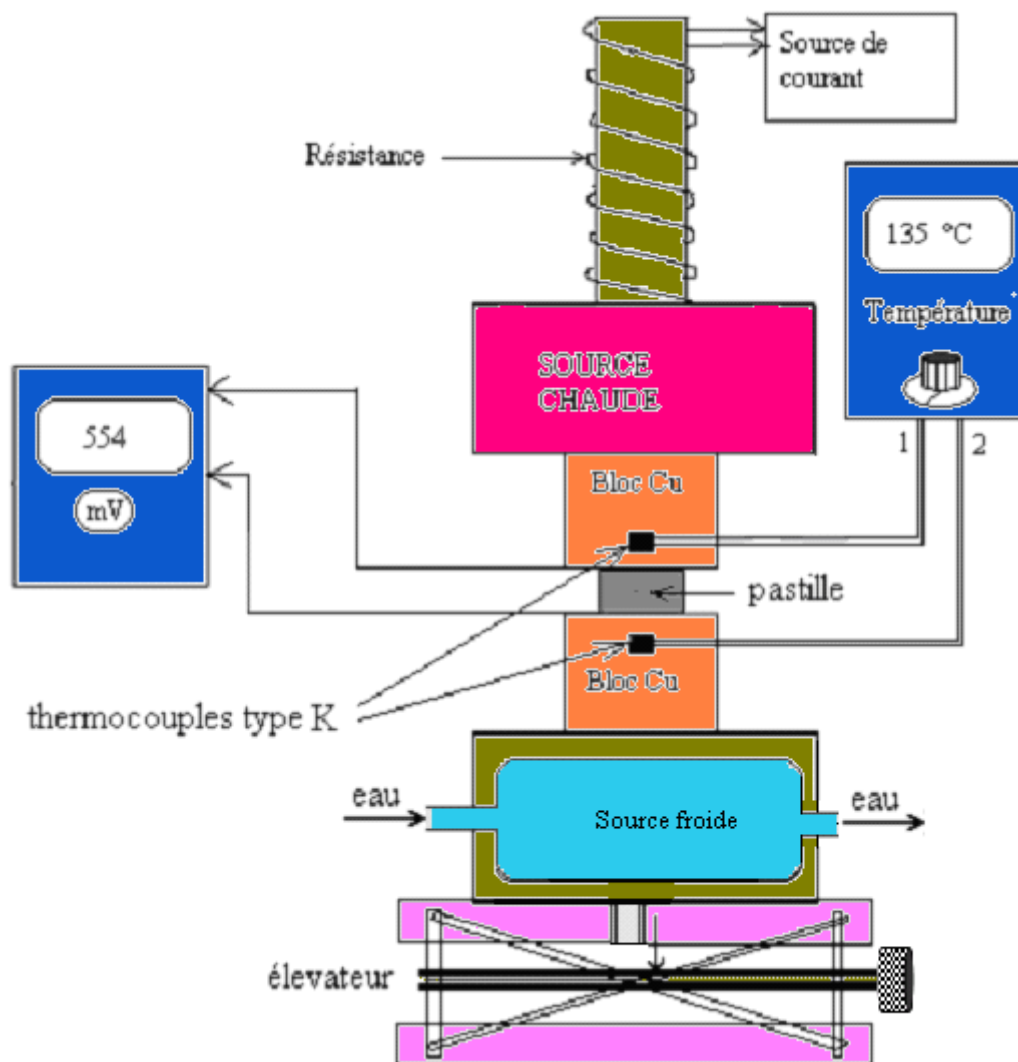


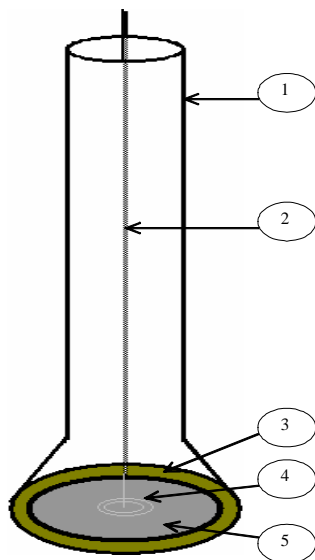
Fig. III.4 : dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique.

III.3.9 : Caractérisations photoélectrochimiques

L'étude photoélectrochimique est effectuée dans une cellule standard en Pyrex munie d'un couvercle à trois orifices rodés permettant d'introduire les trois électrodes:

- Electrode auxiliaire (CE) : la contre électrode est constitué d'une.... de platine.
- Electrode de travail (ET): l'électrode de travail est une pastille frittée de l'échantillon. Le contact ohmique avec un fil en cuivre est assuré par une soudure à l'étain sur de la laque d'argent déposée préalablement sur la face une des faces de la pastille. L'ensemble (pastille + fil conducteur) est isolé dans un tube en verre en utilisant de la résine époxy (Fig. III.5).

- Electrode de référence: est une électrode au calomel saturé (ECS) stable dans une large gamme de pH et dont le potentiel est de 0.24 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).



- 1 : Tube isolant en verre
- 2 : Fil conducteur en cuivre
- 3 : Résine
- 4 : Contact (laque Ag + étain)
- 5 : Pastille frittée

Fig. III.5 : Représentation schématique d'électrode de travail.

Les courbes intensité- potentiel ($I-V$) sont tracées à l'aide d'un potentiostat type Voltalab 301 ; il permet de tracer le courant en fonction du potentiel de l'électrode de travail à une vitesse de balayage de 10 mV min^{-1} dans la solution de travail (Fig.III.6).

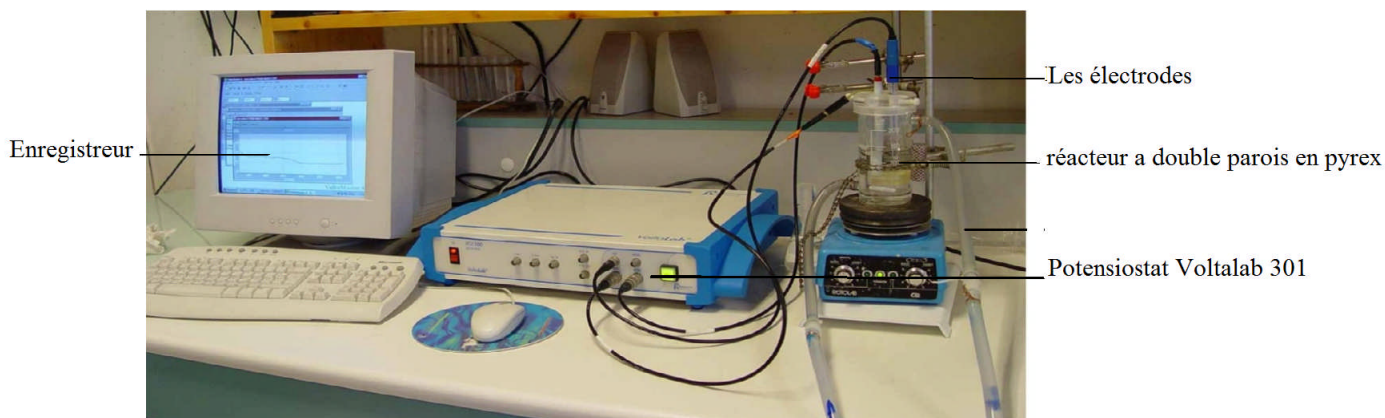


Fig. III.6 : Dispositif de mesures électrochimiques.

III.4 : Etude de la photoactivité

Les tests photocatalytiques sont effectués avec différentes concentrations de KI (0-0.35 M) dans un réacteur en Pyrex à double parois, le même que celui utilisé pour la production d'hydrogène (voir plus bas) et dont la température est réglée à 25 °C à l'aide d'un bain thermostaté (Fisher Bioblock).

Les solutions d'iodure pour les faibles concentrations sont préparées par dilution à partir d'une solution mère (0.5 M) et d'une eau distillée (0.8 MΩ cm). Les prises d'essais sont prélevées à des temps réguliers. L'iodure est dosé par spectrophotométrie UV-visible sur un appareil de type Jasco V-630 en utilisant une cellule de quartz (1 cm) par balayage dans la gamme 200-500 nm ($\lambda_{\max} = 350$ nm). Les mêmes solutions ont été également dosées par potentiométrie en utilisant le sel de Mohr, une électrode indicatrice en argent et une électrode de référence (ECS).

Pour certaines manipulations, le dosage a été confirmé par argentométrie (Ks (AgI) = 1.5×10^{-16}) [39].

L'oxydation de l'iodure se fait de manière concomitante avec la réduction de l'eau. La production de l'hydrogène est suivie au moyen d'un montage représenté par la figure III.7. Ce montage comprend essentiellement le même réacteur (A) fermé hermétiquement. Un tube muni d'un robinet à trois voies (E) permet au réacteur de communiquer avec une bouteille d'azote pour éliminer l'oxygène dissout et pour la mesure des volumes gazeux. Avant chaque manipulation un barbotage à l'azote est effectué pendant 35 mn. Compte tenu de la solubilité de l'hydrogène dans l'eau (15 mL L^{-1} à 25 °C) [35]. Deux burettes concentriques (C) permettent de lire la dénivellation produite par le dégagement d'hydrogène. Un deuxième robinet (F) permet de relier le réacteur à la bouteille d'azote (G). Le catalyseur est maintenu en suspension dans la solution par agitation magnétique (D). L'éclairage du réacteur est assuré par trois lampes en tungstène (x200 W)

La température du milieu réactionnel est maintenue constante à 25 °C grâce à une circulation d'eau (H) à travers la double paroi du réacteur et ceci pour être dans les mêmes conditions que lors de l'oxydation des iodures.

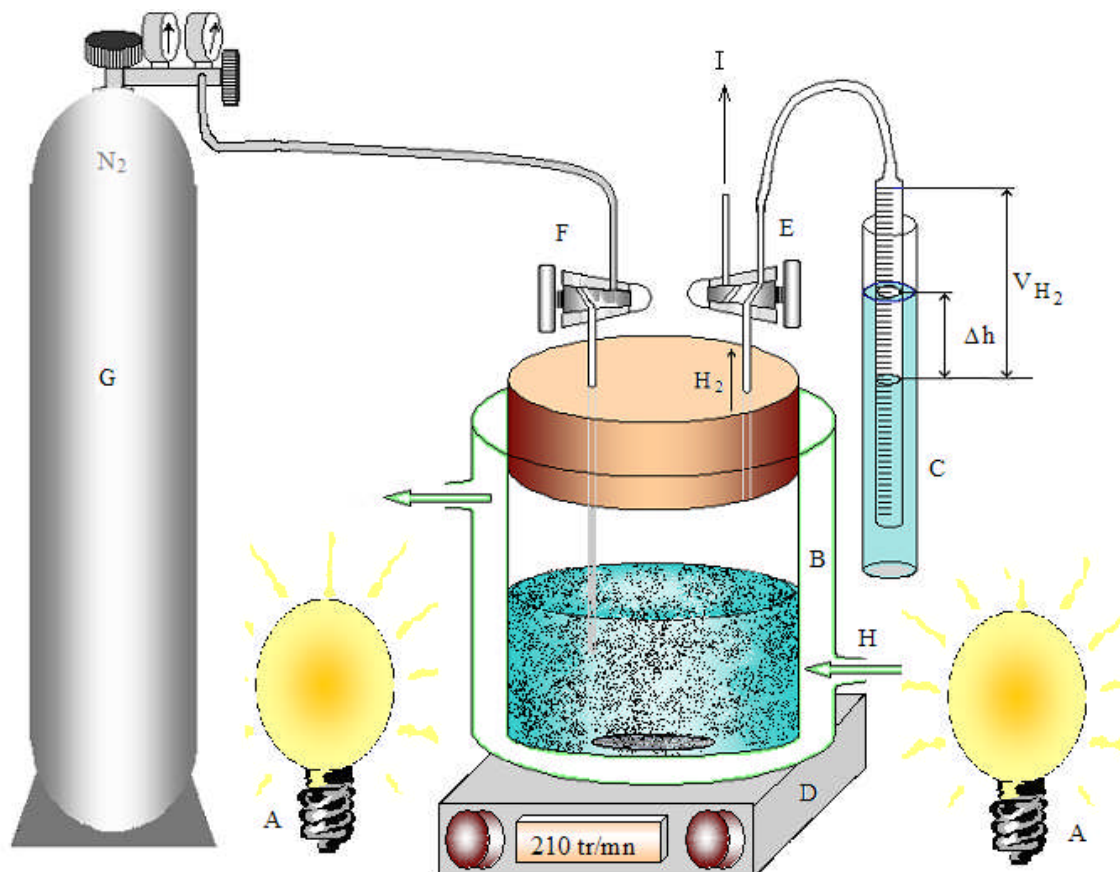


Fig. III.7 : *dispositif de mesure du volume d'hydrogène produit.*

L'hydrogène est produit par illumination de 200 mg de catalyseur (la même quantité que celle utilise pour l'oxydation de l'iodure) en suspension dans 200 mL d'une solution KI 0.35 M.

Dans les mêmes conditions expérimentales des tests à blanc sans catalyseur et dans le noir sont réalisés. Le volume d'hydrogène produit est obtenu en retranchant le volume indiqué de celui du test à blanc.

CHAPITRE IV : DISCUSSION DES RESULTATS

IV.1 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

IV.1.1 thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique de la poudre initiale (avant calcination) est donnée à la figure IV.1. Une décroissance progressive de la masse aux environs de ~ 180 °C, due à la déshydratation. Un changement de pente à 400 °C est dû à la dénitration des composés $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$. Notons que les températures de décomposition de ces nitrates de baryum et de l'étain ne sont pas disponibles dans la littérature. Au-delà de ~ 700 °C, une région plateau est observée, attribuée à la formation de la phase pérovskite. Le produit formé possède une couleur marron foncé. Ceci nous a permis de calciner notre poudre à 900 °C. Il est utile de rappeler à ce niveau que la synthèse de BaSnO_3 par voie nitrates en phase solide se fait à 1200 °C.

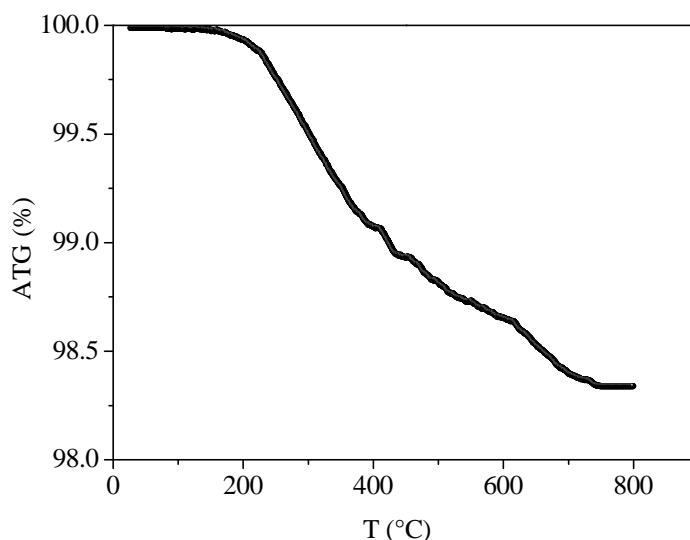


Fig. IV.1 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de la poudre avant calcination.

IV.1.2 diffraction X

Le spectre DRX de $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (Fig. IV.2), est caractéristique d'une phase pure isotype de l'oxyde parent BaSnO_3 et en accord avec la fiche ASTM (N° 15-0780). Il cristallise dans la maille cubique (groupe spatial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) avec un paramètre de maille affiné égale : $a = 4.1160$ Å, légèrement inférieur à celui du composé pur BaSnO_3 ($= 4.1165$ Å). Ceci est dû au rayon ionique de Co^{3+} (0.53 Å, LS) plus faible que celui de Sn^{4+} (0.69 Å)

entraînant une contraction de la maille unitaire ($\Delta V = 0,02603 \text{ \AA}^3$) soit une diminution de 0.04%.

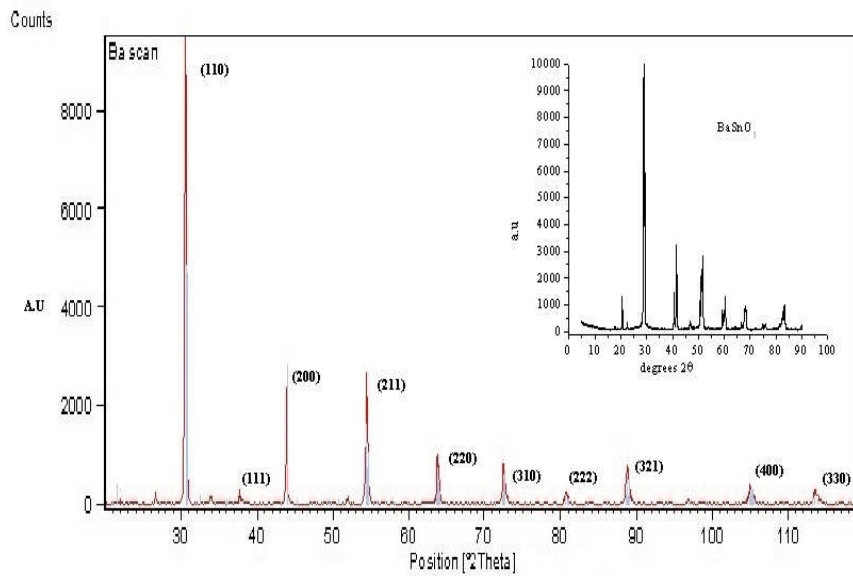


Fig. IV.2 : Spectre de diffraction X de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ synthétisé par voie nitrate. Insertion : le spectre de $BaSnO_3$ pur.

Comme mentionné en introduction, la taille de la cristallite (L) est un paramètre critique en photocatalyse. Celle-ci est évaluée à partir de la largeur à mi hauteur (β , rd) du pic le plus intense (110) du spectre DRX, en utilisant la relation empirique :

$$L = 0,94 \lambda / (\beta \cos\theta) \quad (\text{eq. IV-1})$$

θ : Angle de diffraction du spectre le plus intense.

λ : Longueur d'onde de la radiation de l'anticathode en cuivre ($= 1,54178 \text{ \AA}$)

La taille L avoisine 63 nm, en admettant des cristallites sphériques et non poreuses. Ceci conduit à une surface spécifique S_{sp} de $\sim 14 \text{ m}^2/\text{g}$:

$$6 / (\rho_{exp} L)$$

$\rho_{exp} = 6,95 \text{ gcm}^{-3}$ est la masse volumique expérimentale, déterminée par pycnométrie. Elle est proche de la valeur obtenue à partir des DRX ($7,13 \text{ gcm}^{-3}$):

$$\rho_{exp} = \frac{ZM}{NV} \quad (\text{eq. IV-2})$$

IV.1.3 Analyse infrarouge IR

Cette mesure nécessite l'utilisation d'une pastille de KBr séché de pureté spectroscopique auquel on ajoute une petite quantité de l'oxyde à traiter (~2%). Le spectre IR de $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (Fig. IV.3) permet de confirmer la formation de la phase pérovskite. La bande centrée à 641 cm^{-1} est attribuée à la liaison Sn-O dans l'octaèdre SnO_6 , cette valeur est plus faible que celle du composé isotype SrSnO_3 (660 cm^{-1}) [29]. Ceci est dû à la forte ionicité de la liaison Ba-O par rapport à Sr-O à cause de l'électronégativité élevée du baryum (0.9 dans l'échelle de Mulliken). En revanche, la bande à 1441 cm^{-1} est attribuée à la liaison BaO. Le spectre de KBr est reporté à titre comparatif où la bande centrée à 3435 cm^{-1} est attribuée à l'eau adsorbée.

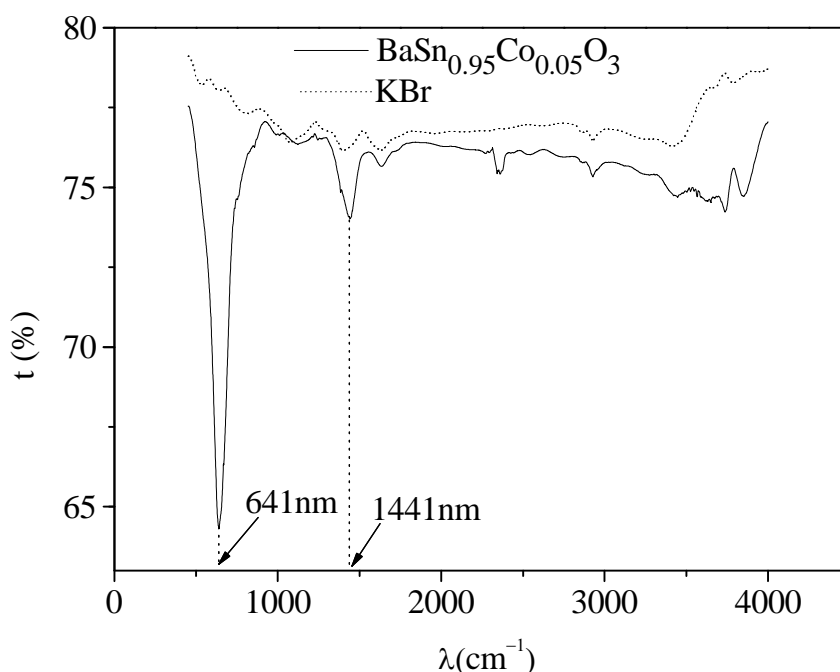


Fig. IV.3 : Spectre infrarouge de $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$.

IV.1.4 Mesures magnétiques

La susceptibilité magnétique de $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$. (Fig. IV.4) provient essentiellement de l'élément de transition qui contient les électrons célibataires c.a.d. Co^{3+} ($3d^6$). La faible valeur laisse prédire une configuration à spin faible pour Co^{3+} en site octaédrique conduisant à une configuration: $t_{2g}^6 e_g^0$, bien connue pour les composés du cobalt trivalent. De plus, cette susceptibilité est en accord avec un paramagnétisme de Pauli dû aux électrons itinérants (voir conductivité électrique). Généralement les transitions de spin pour le cobalt s'effectuent à haute température, dû au fort champ cristallin par rapport à l'énergie d'appariement des

électrons. En revanche, l'étain Sn^{4+} ($4d^{10}$) ne contient pas d'électrons célibataires et ne peut par conséquent contribuer à la susceptibilité magnétique.

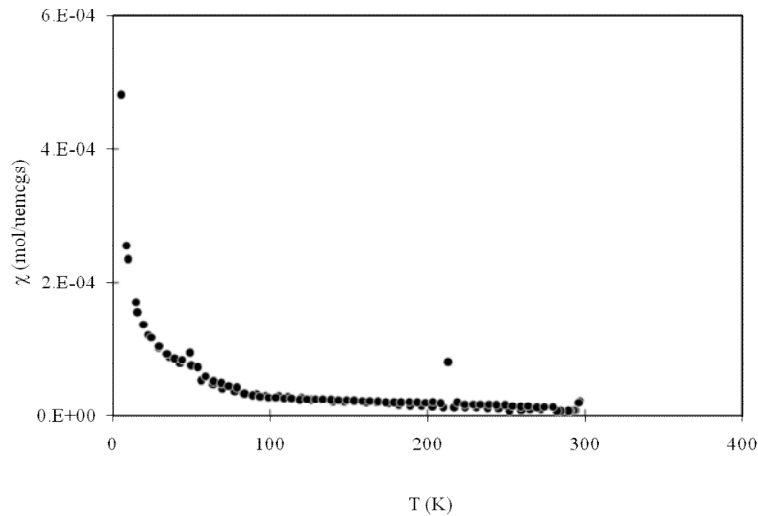


Fig. IV.4 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$.

IV.1.5 Réflectance diffuse

Le gap optique E_g est un paramètre important en photocatalyse car il permet d'évaluer la proportion absorbée du rayonnement solaire. Le spectre de réflectance diffuse de $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ a été réalisé sur poudre dans la gamme (200-1500 nm). La valeur de E_g est déterminée à partir du point d'inflexion de la courbe de réflectance ($R\%$)= $f(\lambda)$ (Fig. IV.5).

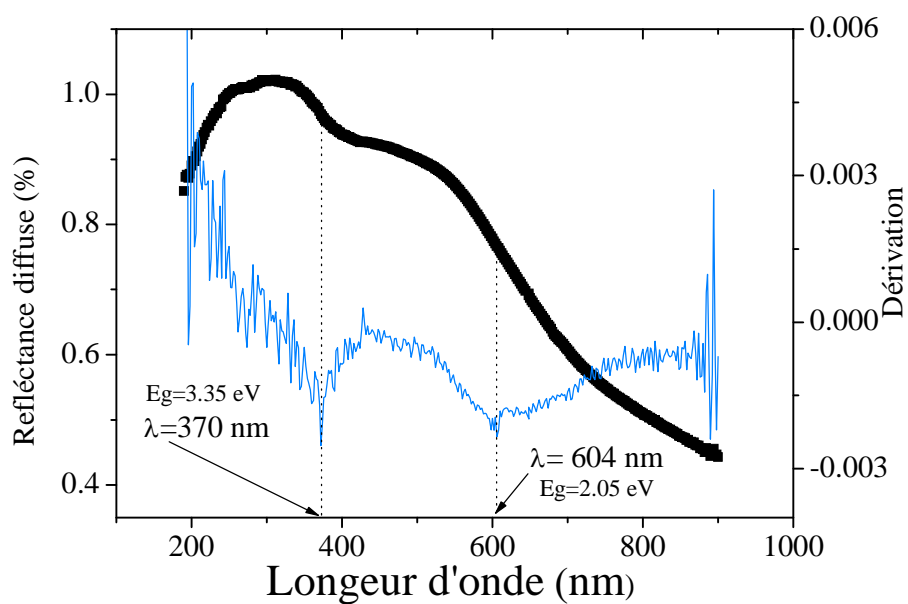


Fig. IV.5 : Réflectance diffuse de $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$.

A partir des points d'inflexion, on obtient la longueur d'onde seuil d'excitation λ (= 604 nm), le gap est donné par la relation:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda(nm)} = 2.05 \text{ eV} \quad (\text{eq. IV-2})$$

Cette valeur est dû au déplacement des e^- d-d (spin faible) $t_{eg}^6 e_g^0$.

Une deuxième transition plus énergétique (3.35 eV) est attribuée au transfert de charge $O^{2-} : 2p \rightarrow Sn^{4+} : 5s^2$ et qui correspond au produit pur $BaSnO_3$ [29].

IV.1.6 Conductivité électrique

La conductivité électrique (σ) a été mesurée à l'aide d'un montage décrit précédemment à basses températures (280-4 K). L'augmentation de σ avec la température révèle un comportement semi-conducteur non dégénéré; propriété exigée en photocatalyse. A température ambiante, σ avoisine $10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ et sa variation obéit à une loi exponentielle :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(E_\sigma/kT) \quad (\text{eq. IV-4})$$

σ_0 étant le terme pré exponentiel. La linéarisation de l'équation (eq. IV-4) donne :

$$\text{Ln } \sigma = \text{Ln } \sigma_0 + 1000/T \{E_a/R\} \quad (\text{eq. IV-5})$$

R est la constante des gaz parfaits ($8,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

La loi d'Arrhenius est respectée dans le domaine de température (300-550 K).

Le tracé de $\text{Ln } \sigma = f(1000/T)$ à basses températures (18-70 K) donne une droite dont la pente conduit à une énergie d'activation E_a de 7 meV.

A hautes températures (70-300 K), la pente est plus élevée (plus grande énergie d'activation $E_a = 19 \text{ meV}$) impliquant une conduction moins facile, due à un changement de mécanisme de conduction.

A température ambiante l'énergie thermique $kT \sim 26 \text{ meV}$ et tous les états sont pratiquement ionisés ($E_a < 26 \text{ meV}$) La conductivité est donnée par :

$$\sigma = e \mu_t N_A \quad (\text{eq. IV-5})$$

où μ_t est la mobilité des trous et e la charge électronique. Etant donné que la densité des trous N_A est à sa valeur maximale ($4.2 \times 10^{21} \text{ trous.cm}^{-3}$, voir partie photoélectrochimie) et ne peut être activée, on aura par conséquent une mobilité μ_t thermiquement activée dont la valeur à

300 K est de $5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec celle annoncée dans la littérature [30].

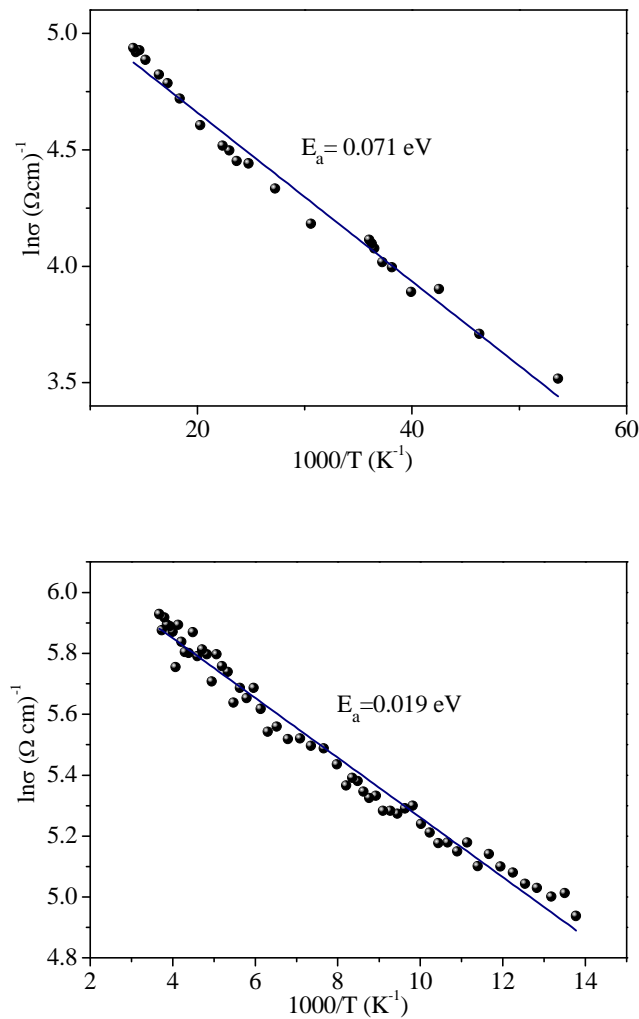


Fig. IV.6: La conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$.

Un autre mécanisme de conduction est envisagé à basses températures et qui se manifeste dans les milieux désordonnés. C'est le saut d'électrons à portée variable d'un état localisé en dessous du niveau de Fermi E_F et qui tient son origine des positions aléatoires des ions Co^{3+} et Sn^{4+} comme le prouve l'absence de raies de sur-structure dans le spectre DRX, ceci devrait conduire à la transition de semi-conducteur isolant type Anderson. Par conséquent, la conduction change d'un mécanisme par saut de petits polarons « small polaron

hopping » à un mécanisme par saut à portée variable « variable range hopping, VRH » selon le modèle de Mott [29].

$$\sigma = A \exp[-(T_0/T)^{-1/4}] \quad (\text{eq. IV-6})$$

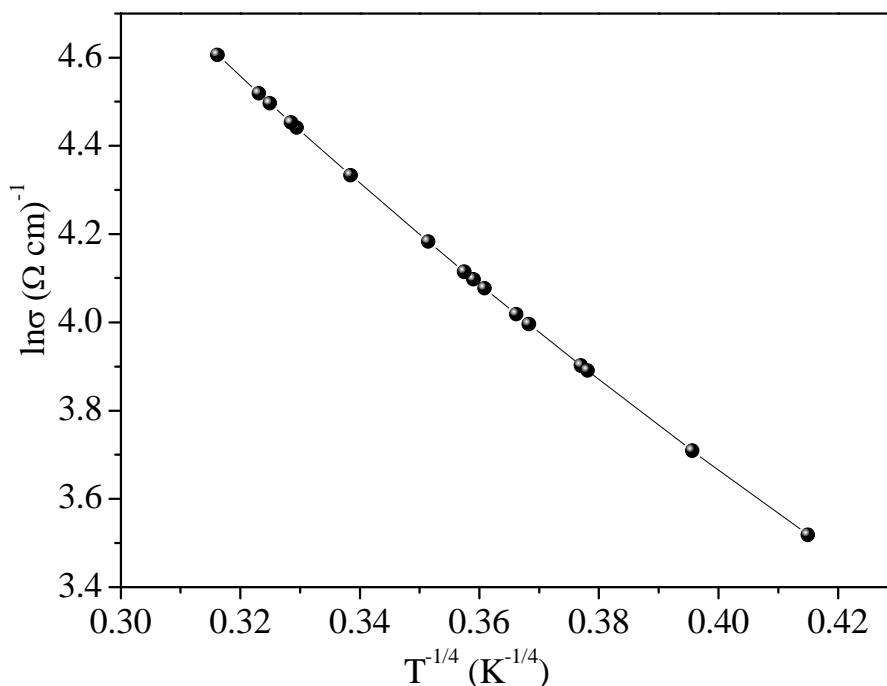


Fig. IV.7: Variation de la conductivité électrique à basses températures : variable range hopping (VRH) de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$.

IV.1.7 Pouvoir thermoélectrique

La figure IV.8 représente la variation thermique du pouvoir thermoélectrique (S) de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$. S ($= \Delta V/\Delta T$) est positif dans tout le domaine de température étudié, ce qui confirme la semi conductivité de type (p) où les trous sont des porteurs majoritaires. L'augmentation de S avec la température (T) indique une mobilité (μ) activée thermiquement et où l'augmentation de la conductivité électrique ($\sigma = e N_A \mu$) est attribuée à une croissance du nombre des porteurs de charges (trous) N_A . Au delà de 45 K, S tend vers une valeur constante indiquant que la majorité des accepteurs sont ionisés en accord avec la statistique de Fermi Dirac.

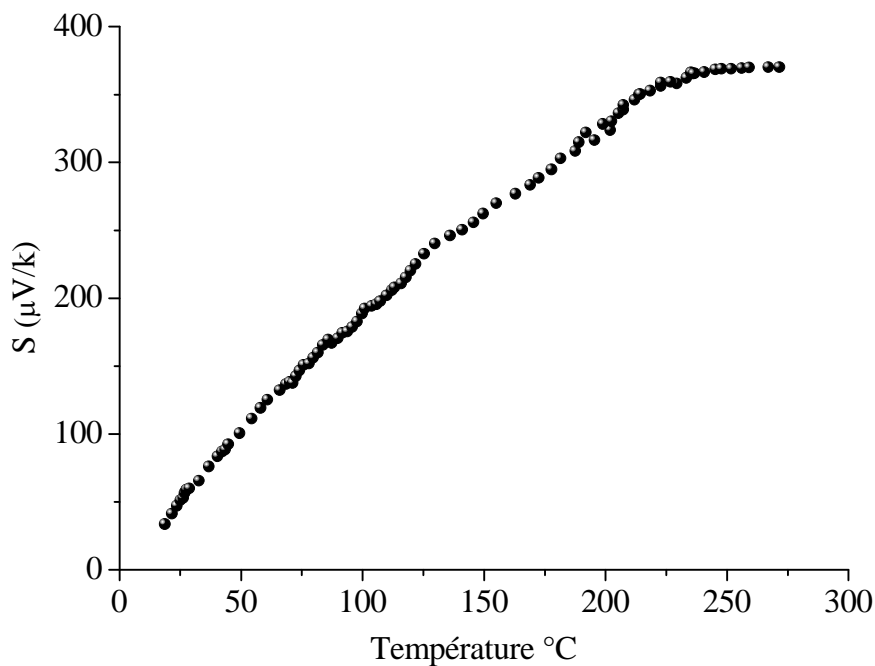


Fig. IV.8 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique S de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$.

Cependant la valeur relativement élevée de S laisse présager une faible concentration de trous (voir courbe Mott-Schottky) (Fig. IV. 9). Rappelons que pour un métal classique, le pouvoir thermoélectrique est de l'ordre de $5-10 \mu V K^{-1}$. La conduction électronique dans les pérovskites se fait par un mécanisme de small polaron hopping entre des sites cristallographiques équivalents (assimilés au nombre de sites N_0). Dans un tel cas, le pouvoir thermoélectrique est donné par :

$$S = k/e \{ \text{Ln} (N_0/ N_A) \} = k/e E_S/kT \text{ (eq. IV-7)}$$

où E_S est l'énergie d'activation. A température ambiante, l'énergie E_S (110 meV) est plus grande que celle calculée à partir de la conductivité (19 meV). Une telle différence des énergies d'activation E_a et E_S est une preuve inéluctable de conduction par « small polaron hopping ».

IV.1.8 Mesure des capacitances : caractéristique Mott-Schottky

La position des bandes électroniques est cruciale en photocatalyse. Elle permet non seulement d'évaluer la force électromotrice pour les réactions photocatalytiques mais aussi de

localiser le potentiel des bandes BV et BC par rapport aux niveaux rédox en solution (voir théorie de Gerisher en introduction), L'application de la pérovskite $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ pour le stockage chimique de l'énergie solaire nécessite l'établissement d'un diagramme énergétique. Sur la base des propriétés électriques et optiques, on peut construire ce diagramme qui est l'objectif du présent travail car il permet de prévoir thermodynamiquement les photoréactions à l'interface SC/electrolyte. Pour positionner ce diagramme par rapport au vide il est nécessaire de relier l'état solide (référence : vide) à l'état aqueux (référence : électrode calomel saturé : ECS). Cette correspondance a été donnée par Gerisher [34] :

$$E_{\text{red}} = - 4.75 - e U_{\text{red}} \quad (\text{eq. IV-8})$$

En d'autres termes, 4.75 eV représente l'énergie de ECS par rapport au vide absolu. Rappelons que le potentiel de l'électrode ECS est 0.24 V/ENH. L'équivalent du niveau de Fermi à l'état solide est connu en électrochimie comme étant le potentiel de la bande plate V_{bp} (flat band potential) qui n'est rien d'autre que le potentiel électrochimique. La valeur de V_{bp} est déterminée à partir des mesures de capacitances à travers la relation de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left[\frac{1}{2\epsilon\epsilon_0 e N_A} \right] \left(V_{bp} - V - \frac{KT}{e} \right) \quad (\text{eq. IV-9})$$

où tous les symboles ont leurs significations habituelles. L'énergie thermique kT (26 meV à $T= 300$ K) est négligeable devant la valeur $(V_{bp} - V)$. C'est l'équation d'une droite pour laquelle $V = V_{bp}$ lorsque $C^2 = 0$. La figure IV.9 donne C^2 en fonction de V pour une fréquence de 10 kHz dont la pente permet d'aboutir à la valeur du potentiel V_{bp} ($= -0,21 \text{ V}_{ECS}$). En deçà de -0.45 V, la région plateau (sens cathodique) est due à la déplétion des trous avec existence de la région RCS. En revanche, au-delà de ~ 0 V, le palier (sens anodique) est dû à une inversion de charges (pinning). Le pliage de bandes à l'interface, équivalent à un champ électrique qui permet de séparer les paires (e^-/t^+) , impliquées dans les réactions photoredox.

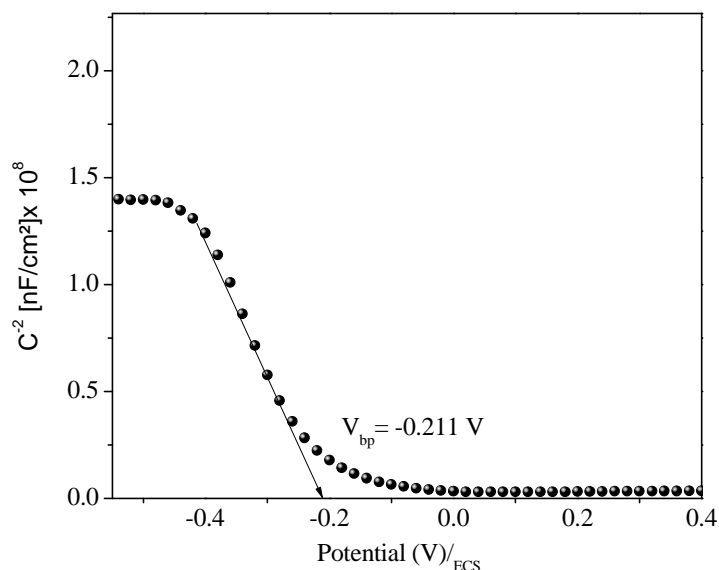


Fig. IV.9 : Variation de la capacitance (C^2) en fonction du potentiel de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ à 10 kHz dans une solution de KI (0,1 M).

IV.1.9 Electro Affinité (EA)

L'électro affinité (EA) est définie comme étant l'énergie de la bande de valence pour un semi-conducteur de type p par rapport au vide:

$$EA = E_o + V_{bp} + 0.059 (\text{pH} - \text{pzzp}) \quad (\text{eq. IV-10})$$

Où E_o (=4.75 eV) représente l'énergie libre de l'électrode ECS et pzzp le pH correspondant à une charge adsorbée nulle (c.a.d. où les ions H^+ et OH^- s'équilibrent).

Une valeur de EA de 5.11 ± 0.5 eV (au dessous du vide) implique une bande de valence de caractère cationique ($Co^{3+} :3d$) contrairement à la majorité des oxydes où la bande de valence dérive de l'orbitale profonde 2p de l'oxygène (-7.2 eV/vide).

IV.1.10 Diagramme énergétique

Les caractérisations précédentes ont été faites dans le but de tracer le diagramme énergétique de la jonction $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ /électrolyte. Par conséquent, la détermination des paramètres électriques, optiques et photo électrochimiques (V_{bp} , E_a et E_g), permettent de localiser les bandes électroniques (BV et BC) de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ par rapport au vide et à l'électrode de référence au calomel (ECS) à partir des formules suivantes:

$$E_{BV} = V_{bp} + E_a \quad \text{et} \quad E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (\text{eq. IV-4})$$

Les valeurs obtenues ($E_{BV} = -4.96 \text{ eV}/-0.22 \text{ V}_{ECS}$ et $E_{BC} = -2.93 \text{ eV}/-1.82 \text{ V}_{ECS}$) montrent que les bandes BV et BC sont à caractère cationique avec un fort pouvoir réducteur pour BC, capable de réduire des ions inorganiques. On a reporté également les potentiels des couples I_2/I^- , H_2O/H_2 et O_2/H_2O .

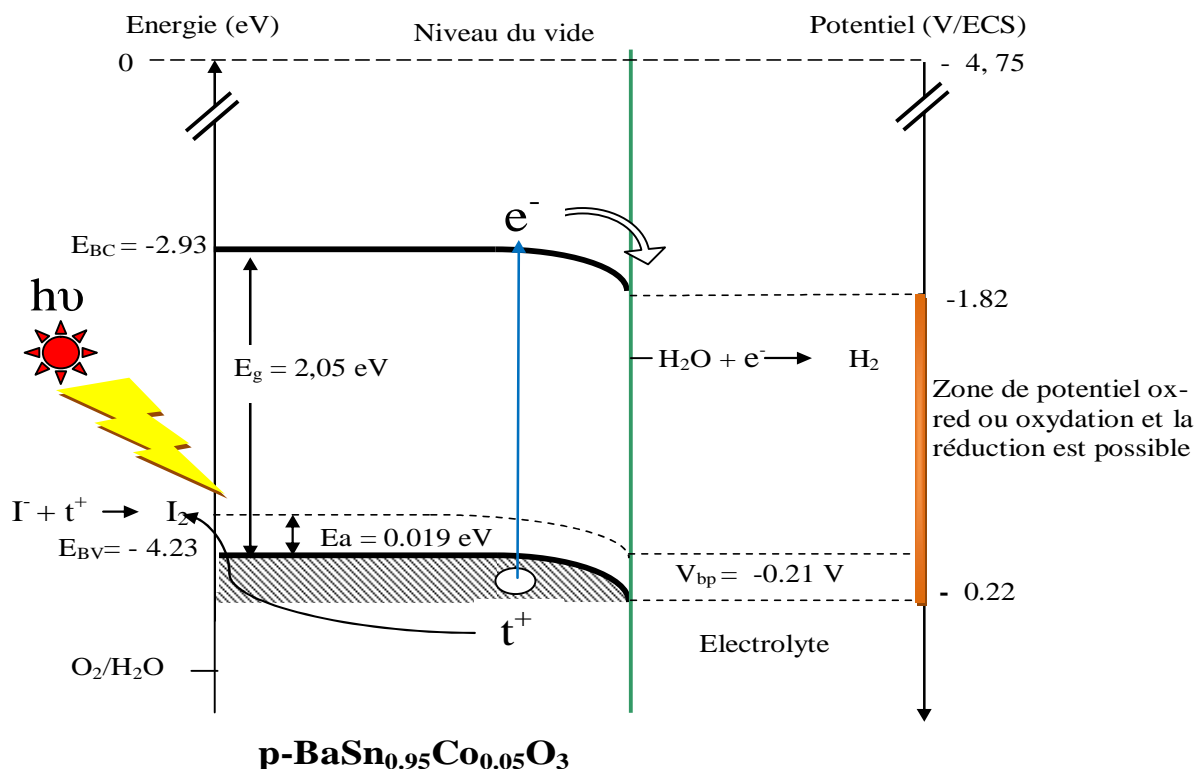


Fig. IV.10 : Diagramme énergétique de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$.

IV.1.11 Voltamogram cyclique :(courbes intensité-potentiel)

Le voltamogram cyclique montre le comportement électrochimique de l'électrode de travail $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ dans la solution de KI à pH neutre sont données à la figure IV.11. Le faible courant ($\sim 60 \mu\text{A cm}^{-2}$) est caractéristique d'une diode chimique avec existence d'une région d'espace chargé (REC) et pliage de bandes. Ce pliage est équivalent à un champ électrique de jonction, responsable de la séparation des paires électron/trou. Notons que la faiblesse du courant (stabilité électrochimique) est nécessaire en pratique. Ceci indique l'absence des réactions électrochimiques parasites ou de corrosion. L'augmentation du

courant au delà de 0.5 V, est dû à l'évolution d'oxygène. En revanche, pour des potentiels plus cathodiques que -1 V, l'évolution d'hydrogène se manifeste. La tension de décomposition de l'eau en ses constituants nécessite une tension de 1.5 V. Il est utile de remarquer que ce composé peut être attractif pour la photoélectrolyse de l'eau où certaines recherches actuelles tentent de trouver des composés bon marché capables de remplacer les électrodes de faibles surtensions comme le platine et l'or.

Le pic d'oxydation de I⁻ est localisé à -0.08 V, plus cathodique que la bande de valence, ce qui devrait donner lieu à une oxydation spontanée en iode I₂. Cette valeur est assez éloignée du potentiel rédox du couple I₂/I⁻ (+0.30 V_{ECS}), due vraisemblablement au rapport non stœchiométrique [I₂]/[I⁻]. Lors du balayage retour le pic de réduction est positionné à -0.6 V. La différence des pics est plus grande que la valeur théorique 0.059/2 et ceci entraîne une cinétique lente c.a.d. un système irréversible ; le nombre 2 est le nombre d'électrons mis en jeu (2 I⁻ → I₂).

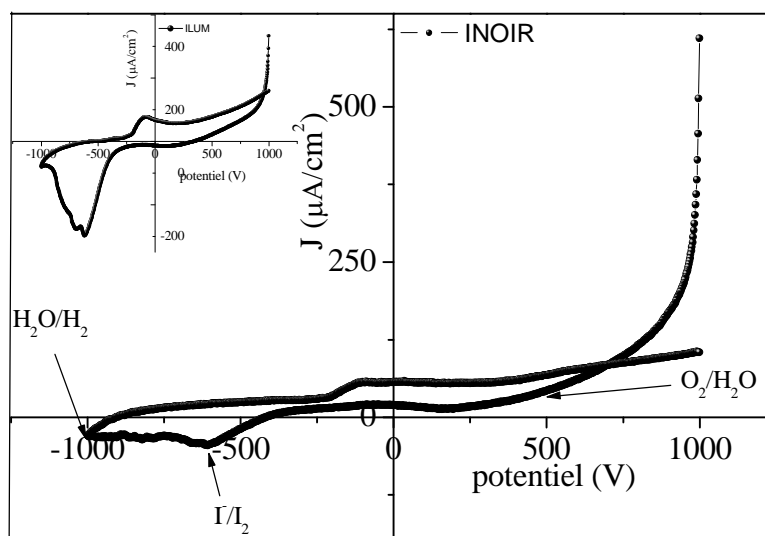


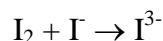
Fig. IV.11 : Voltamétrie cyclique pour l'électrode $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ dans une solution de KI (0,1 M) à la vitesse de balayage de 10 mV/min .

IV.2. ETUDE DE LA PHOTOACTIVITE

IV.2.1 Effet de l'adsorption

L'iode bien que bénéfique dans certains cas, ne doit pas dépasser un certain seuil imposé par l'OMS. Le composé synthétisé a été appliqué en photocatalyse. La réaction test

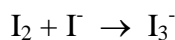
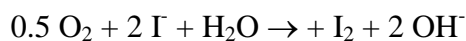
concerne la photo oxydation des ions Γ^- en milieu aqueux. La solubilité de l'iode dans l'eau est extrêmement faible (0.3 g L^{-1}) mais devient accrue en présence d'iodure :



Cette réaction est une amphotérisation dont la constante d'équilibre est donnée par :

$$K = [\text{I}_3^-] / [\text{I}_2][\Gamma^-] \text{ (eq. IV-12)}$$

Une valeur de 7 est obtenue dans notre cas. D'un autre côté, le potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ dépend du pH selon l'équation : $(1 - 0.06 \text{ pH})$ alors que le couple I_2/Γ^- est indépendant du pH. Sur la base du diagramme E-pH (Fig. IV.12), le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est plus oxydant pour des pHs < 10 :



a lieu spontanément. Pour connaître la quantité de Γ^- oxydée par photocatalyse et la différencier de celle oxydée par l'oxygène dissous, nous avons travaillé à un pH > 10 (Fig. IV.12) et à l'abri de l'air.

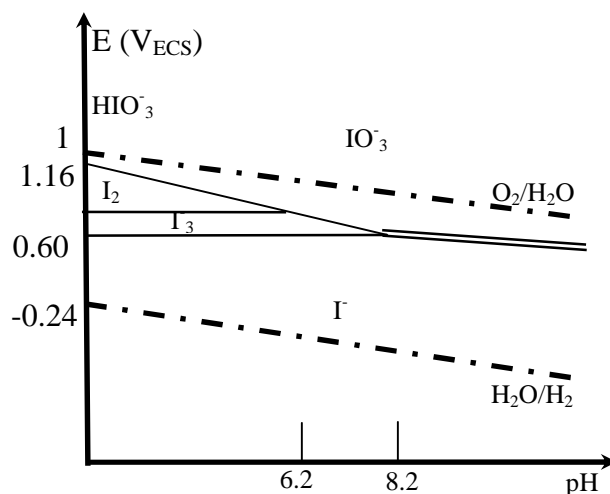


Fig. IV.12 : Diagramme E-pH des espèces iodées thermodynamiquement stables dans l'eau

Ceci a été entrepris dans le but de savoir si l'oxydation de Γ^- est due à l'oxygène dissous ou attribuée à un processus photoélectrochimique. Le diagramme montre clairement que les ions iodures en milieu aqueux ne peuvent être oxydés à des pHs > 10. Cette hypothèse a été confirmée en illuminant des solutions de Γ^- à différents pHs et sous différentes atmosphères (air et azote) et les résultats sont illustrés à la figure IV.13 des quatre tests (N_2 , air, KOH, et en présence du catalyseur illuminée).

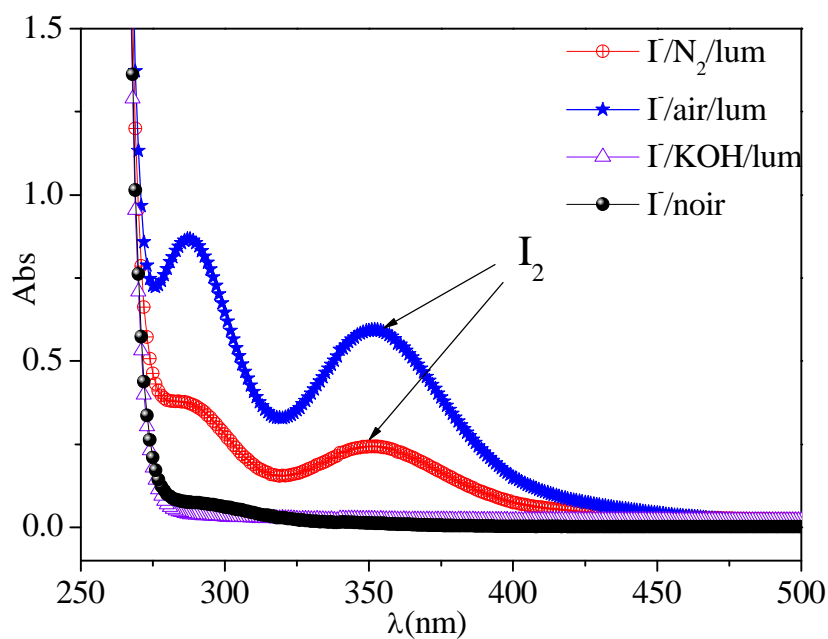


Fig. IV.13 : Absorbance en fonction de longueur d'onde.

Avant toute étude photocatalytique, le mélange réactionnel a également été testé sans catalyseur (photolyse) et dans le noir afin de montrer que la réaction ne peut avoir lieu et que le processus de photo réduction est bien la combinaison du catalyseur et de la lumière. Après 3 heures d'illumination dans les mêmes conditions expérimentales mais sans catalyseur, aucune réduction n'a pu être détectée aussi bien par spectrophotométrie que par titrage potentiométrique avec du nitrate d'argent.

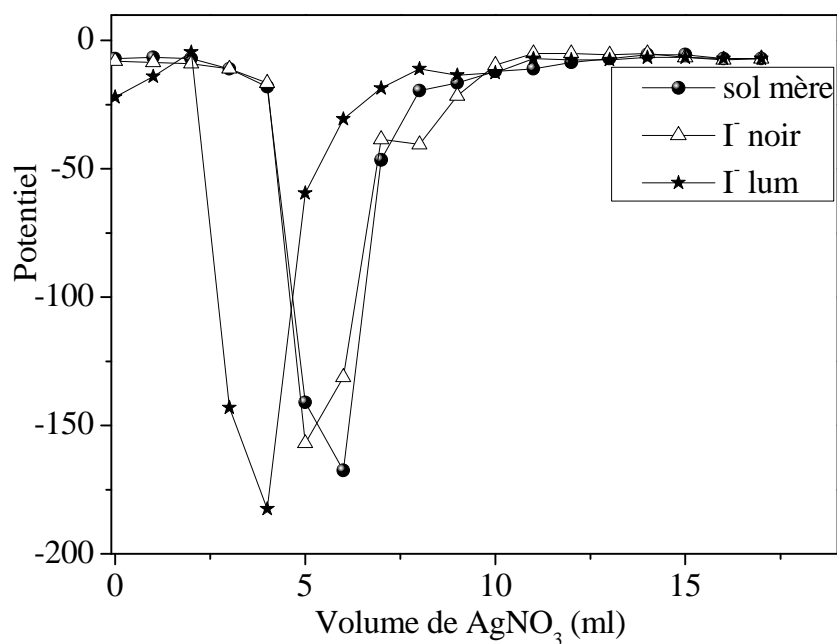


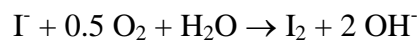
Fig. IV.14 : Dosage des différentes solutions (initiale, adsorbée et illuminée) par argentométrie

Après 3 heures d'illumination et à pH neutre, nous avons obtenu une absorbance à 350 nm due à l'apparition de I₂ résumée dans le tableau suivant :

	Air, pH =7 Noir	KOH Lumière	Air, pH= 7 lumière	Catalyseur lumière, N ₂
Absorbance à 350 nm	0.009	0.013	0.605	0.247
% I₂	1.4	2.1	59	41

Tableau comparatif des absorbances pour divers cas.

Nous voyons que le pourcentage de I⁻ oxydé par photocatalyse avoisine 40% dans une solution barbotée à l'azote (pour éliminer l'oxygène dissout) alors que celui dû à l'oxygène dissous est de 60% :



Cette réaction a été confirmée par augmentation du pH. En revanche dans une solution basique (pH~13) où l'ion I⁻ devient plus oxydant que l'eau, aucune réaction n'a été détectée (voir Fig.IV 13 et Fig. IV 12 : diagramme)

IV.2.2 Cinétique de L'adsorption

L'iode possède une affinité d'adsorption sur le catalyseur BaSn_{0.95}Co_{0.05}O₃ dans le noir. La cinétique d'adsorption est suivi par chrono-potentiométrie en milieu neutre (pH ~7), proche du milieu naturel où la pérovskite montre une excellente stabilité chimique. Le principe de mesure consiste à plonger une électrode de platine (indifférent) et une électrode de calomel (référence) pour suivre la cinétique d'adsorption et de déterminer le temps d'équilibre.

Le potentiel reste sensiblement inchangé dans le noir après une heure, preuve de l'absence d'adsorption. On éclaire ensuite la poudre en suspension par la lumière visible. On constate que le potentiel augmente -0.51 V jusqu'à -0.29 V avec une tendance vers la saturation au bout de ~ 120 min. Cette expérience montre que la diminution des iodures est un processus photocatalytique dû à la lumière absorbée par notre composé. De plus, nous avons fait en parallèle une photolyse (sans catalyseur) et la mesure de l'absorption après 5 heures ne change pratiquement pas.

Par ailleurs, on a mesuré le potentiel libre de l'électrode de travail plongée dans la solution (I⁻, 0.35 M) afin de positionner le potentiel rédox dans le diagramme énergétique et le comparer avec celui obtenu à partir des courbes intensité-potentiel J(V).

Notons à ce niveau que le critère de spontanéité pour la photocatalyse est d'avoir un potentiel libre (U_1) plus cathodique que le potentiel de la bande plate V_{bp} de notre composé de type *p* (pour un type *n*, U_1 doit être plus anodique).

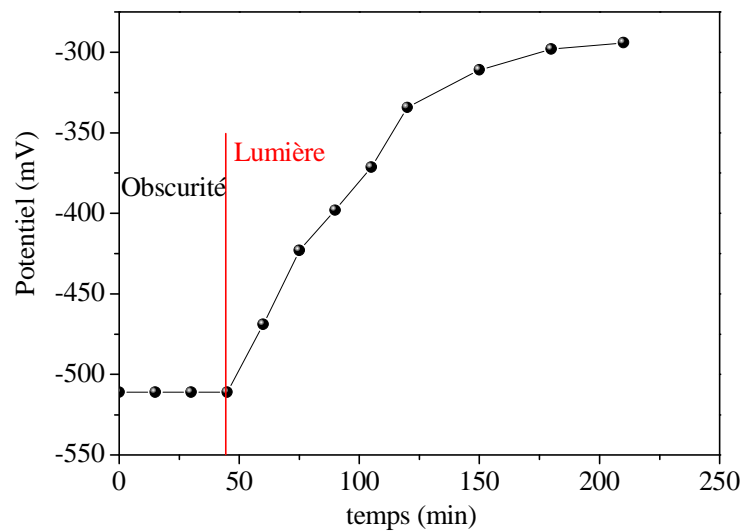


Fig. IV.15 : Évolution de l'adsorption de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$.

Nous avons étudié le paramètre concentration. La figure IV.16 montre les spectres d'absorption des solutions illuminées. L'iode est soluble dans l'eau et absorbe dans l'ultra violet à 350 nm. A titre de comparaison, nous avons reporté le spectre d'une solution de I_2 dissout. La photocatalyse est prononcée à haute concentration d'iodure. L'absorbance augmente et attend une valeur un optimal pour une concentration de 0.35 M puis re-diminue à nouveau. Ce résultat est dû à la saturation des sites photocatalytiques par les ions I^- . La variation de $\ln(C)$ en fonction du temps laisse apparaître une cinétique d'ordre 1 avec un temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) de 70 min.

Ce résultat est confirmé par les spectres d'absorption UV-Visible donnés à la figure IV.16.

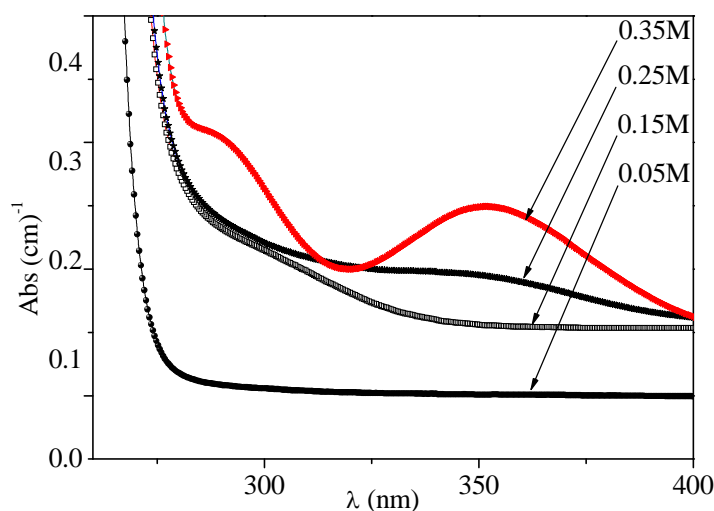


Fig. IV.16 : Absorbance d'I en fonction de la longueur d'onde de $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ en suspension.

IV.2.3 Photo production d'hydrogène

Parallèlement à l'oxydation des ions iodures par les trous, les électrons localisés dans $BaSn_{0.95}Co_{0.05}O_3$ -BC sont transférés aux molécules d'eau pour donner de l'hydrogène ($2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2 OH^-$)

Cette réaction a été confirmée par l'augmentation de pH. L'hydrogène est un vecteur énergétique propre ($\Delta H^\circ = 68,3 \text{ kcal mol}^{-1}$) et sa combustion ne donne que de l'eau. Rappelons que le problème environnemental actuel provient principalement de l'émission croissante et incontrôlée de CO_2 qui tient son origine de la combustion des hydrocarbures. De plus, les réserves des énergies fossiles sont en nette déplétion et seront dans le cas optimiste épuisées à la fin du siècle. Par conséquent, la production de l'hydrogène (photocatalytique, photochimique et thermique) est en pleine expansion. Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à la réduction de l'eau en hydrogène par photoréduction

La décomposition de l'acide iodhydrique entre également dans le cadre du stockage de l'énergie solaire :



Ce qui correspond à une différence de potentiel (d.d.p.) à appliquer de +0.53 V ($=\Delta G^\circ/nF$), n est le nombre d'électrons mis en jeu et F le faraday. En pratique, cette d.d.p. est la tension minimale à appliquer pour décomposer HI en ses constituants. Cependant, la valeur réelle est plus grande à cause des surtensions aux électrodes. La courbe intensité-potential

tracée sur notre composé, pris comme électrode de travail, donne une d.d.p. de 0.88 V. Il est très utile à ce niveau de faire remarquer que cette différence est incluse dans la région du gap (2.05 eV) avec :

$$E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) > E_{\text{BC}} \text{ et}$$

$$E(\text{I}_2/\text{I}^-) < E_{\text{VB}}.$$

Ces inégalités sont respectées dans ces cas autrement les trous réagissent avec le SC et provoquent sa corrosion. Cette remarque est bien illustrée pour le diagramme énergétique (Fig. IV.10) et constitue le principal objectif de notre travail.

Au cours du temps, une saturation est observée pour l'oxydation de l'iode. La figure IV.17 représente l'évolution du volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps en présence du catalyseur en suspension dans une solution de KI à pH~7.

Le faible volume d'hydrogène obtenu sous irradiation en présence du catalyseur supporte le fait que l'oxygène est responsable de la majeure partie de l'oxydation des ions iodures. Cependant, ce volume reste acceptable comparé à ceux obtenus dans la littérature sur d'autres composés semi-conducteurs.

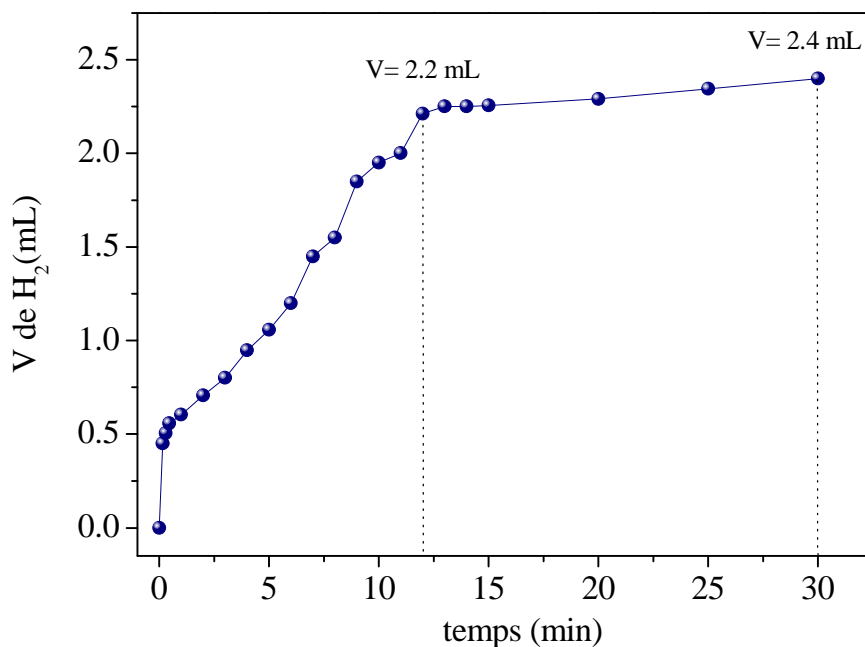


Fig. IV.17 : Volume d'hydrogène produit en fonction du temps.

Conclusion générale

L'objectif principal de notre travail est la synthèse et l'étude de quelques propriétés physiques et électrochimiques d'un nouveau composé $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ en vue de son application pour le stockage de l'énergie et la protection de l'environnement.

Dans le but d'augmenter leur surface active, le stannate a été synthétisé par voie nitrate.

L'analyse des spectres de diffraction X a révélé un système monophasé avec une structure cubique et une légère diminution du paramètre de maille. Cette diminution par rapport au composé pur est attribuée à la présence des ions Co^{3+} en spin faible de rayon plus petit dans les sites octaédriques. L'aspect visuel du matériau indique un changement dans les propriétés physiques. La couleur marron du composé indique un déplacement de la réponse spectrale vers la région du visible.

L'étude des propriétés optiques a montré que la substitution de l'étain par le cobalt conduit à la diminution de la largeur de la bande interdite. Les bandes de conduction et de valence dérivent toutes deux de l'éclatement de l'orbitale $\text{Co}^{3+} : 3d$ dans le champ cristallin octaédrique CoO_6 .

Les mesures des propriétés de transport ont montré que $\text{BaSn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ est un semi-conducteur extrinsèque avec une faible énergie d'activation. La conduction à basse température se fait par saut à portée variable (Mott Variable Range Hopping). Un tel mécanisme est attendu lorsque les porteurs de charges sont localisés au voisinage du niveau de Fermi suite à un désordre atomique. Dans ces composés, le désordre peut résulter d'une distribution aléatoire des ions cobalt et étain. Le signe positif du pouvoir thermoélectrique confirme que les porteurs de charges majoritaires sont les trous générés par compensation de charges ($\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$).

Comme application, nous testé notre oxyde pour la conversion solaire à travers la décomposition d'un hydracide en l'occurrence HI. Cette photoélectrolyse en hydrogène (stockage à long terme) s'effectue sous illumination car les niveaux correspondants.

Cependant et contrairement à ce qui a été attendu, nous avons trouvé que le pourcentage des ions iodure oxydé photocatalytiquement ne représente que 40% de la concentration totale. L'oxygène dissout en est responsable. Cette constatation a été corroborée par le faible volume d'hydrogène obtenu sous illumination

References

- [1]N. Pochai, R. Deepana, *Procedia Engineering*, 8 (2011) 85.
- [2]M.G.Poxton,S.B.Allouse ,*Aquacultural Engineering*,1(3) (1982)153.
- [3]S. Grandel, D. Rickert, M. Schlüter, K. Wallmann, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 47(14) (2000) 2707.
- [4]R. Ladji, N.Yassaa, A. Cecinato, B. Y. Meklati , *Atmospheric Research*, 86(3–4) (2007) 249.
- [5]K.E Percy, M Ferretti, *Environmental Pollution*, 130 (1) (2004)113.
- [6]W. Arous, H. Tounsi, S. Djemel, A. Ghorbel, G. Delahay, *Catalysis Communications*, 6(4) (2005) 281.
- [7]S. Amrate, D.E.Akretche, C. Innocent, P. Seta, *Science of The Total Environment*, 349(1–3) (2005)56.
- [8]A. Bottasso, *Maurizio Conti Regional Science and Urban Economics*, 39, (2), (2009), 138
- [9]A.Boudina, C. Emmelin, A. Baaliouamer, O. Païssé, J.M. Chovelon, *Chemosphere*, 68(7) (2007) 1280.
- [10]R.Naresh, S. Sundar, J.B. Shukla, *Applied Mathematics and Computation*, 182(1) (2006)151.
- [11]P.-P. Champagne, M.E. Nesheim, J.A. Ramsay, *Enzyme and Microbial Technology*, 46 (2) (2010) 147.
- [12]J-J. Yao, M. R. Hoffmann, N-Y. Gao, Z. Zhang, Lei Li, *Water Research*, 45(18) (2011)5886.
- [13]M. Corrales, A. Fernandez, M. G. Vizoso Pinto, P. Butz, C.M.A.P. Franz, E. Schuele, B. Tauscher, *Food and Chemical Toxicology*, 48 (12) (2010) 3471.
- [14]M.A. Henderson, *Surface Science Reports*, 66(6–7) (2011)185.
- [15]S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catalysis Today*, 147 (1) (2009)1.

- [16] D. Jing, L. Guo, L. Zhao, X. Zhang, H. Liu, M. Li, S. Shen, G. Liu, X. Hu, X. Zhang, K. Zhang, L. Ma, Pe. Guo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13) (2010) 7087.
- [17] W. Irawaty, D. Friedmann, J. Scott, P. Pichat, R. Amal, *Catalysis Today*, 178(1) (2011) 51.
- [18] M. Sanchez, M. J. Rivero, In. Ortiz, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3–4) (2011) 515.
- [19] A. Derbal, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(16) (2008) 4274.
- [20] N. Helaili, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, *Solar Energy*, 84(7) (2010) 1187.
- [21] N. Helaili, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, *Journal of Hazardous Materials*, 168(1) (2009) 484.
- [22] A. Kerfah, K. Taïbi, S. Omeiri, M. Trari, *Solar Energy*, 85(3) (2011) 443.
- [23] U. Diebold, *Surface Science Reports*, 48(5–8)(2003) 53.
- [24] Y Bessekhoud, D Robert, J.V Weber, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163(3) (2004) 569.
- [25] A. M. Asiri, M.S. Al-Amoudi, S. A. Bazaid, A. A. Adam, K. A. Alamry, S. Anandan *Journal of Saudi Chemical Society*, *In Press, Corrected Proof*, Available online (2011)
- [26] D. Li, N. Ohashi, Sh. Hishita, T. Kolodiazhnyi, H. Haneda, *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11) (2005) 3293.
- [27] Babu, A. Sreekumaran Nair, Zh. Peining, S. Ramakrishna, *Materials Letters*, 65(19–20) (2011) 3064.
- [28] R. Brahim, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186(2–3, 25) (2007) 242.
- [29] N. Zidi, S. Omeiri, B. Hadjarab, A. Bouguelia, A. Akroun, M. Trari, *Physica B: Condensed Matter*, 405(16) (2010) 3355.

- [30] B. Hadjarab, A. Bouguelia, A. Benchettara, M. Trari, *Journal of Alloys and Compounds*, 461 (1–2) (2008) 360.
- [31] Nozik, A.J., Memming, R., *J. Phys. Chem.* 100 (31) (1996), 13061–13078.
- [32] Y. Gil, O.M. Umurhan, Y. Tsur, I. Riess, *Solid State Ionics*, 179(21–26) (2008) 1187.
- [33] S. A. Cerneaux, Sh. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Yi-B.Cheng, L. Spiccia, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198(2–3) (2008) 186.
- [34] Gerisher H. *J Electroanal Chem* 1975;58:263.
- [35] hand book of chemistry and physics, david Rlide editor-in- chief 87 th edition 2006-2007.
- [36] X.Chen, L.Zhang, E.Liu, S. P.Jiang, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (1)(2011)805.
- [37] M.A. Ulla, E.A. Lombardo *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 29(2000)75
- [38] C. Petit, M. Teymouri, A.C. Roger, J.L. Rehspringer, L. Hilaire, A. Kiennemann, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 91(1995) 607.
- [39] *Analyse quantitative*, V.Alexéev, Edition Mir, Moscou, (1980).