

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
U.S.T.H.B.

FACULTE DE CHIMIE



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du Diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : **Chimie Physique et Théorique**

Par : M^{elle} **HELAILI Nassima**

Sujet

Etude de l'activité photocatalytique d'hétérojonctions à base de Cu₂O

Soutenu publiquement le 24/11/2008, devant le jury composé de :

M ^r M.H. GUERMOUCHE	Professeur, USTHB.	Président
M ^r Y. BESSEKHOUAD	Maître de Conférences, USTHB-ENV	Directeur de Thèse
M ^{me} C. RABIA	Professeur, USTHB	Examinatrice
M ^r A. BOUDINA	Maître de Conférences, USTHB	Examineur
M ^r H. KERDJOUJ	Professeur, USTHB	Examineur

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de stockage et de valorisation des énergies renouvelables de la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B dirigé par Monsieur A. Bouguelia. Que je tiens à remercier de tout mon cœur pour l'accueil qu'il ma réservé dans son laboratoire.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Y. Bessekhouad pour son encadrement et son sérieux ainsi que ses encouragements précieux qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je remercie très vivement Monsieur M.H. Guermouche Professeur à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur H. Kerdjoudj Professeur à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à Madame C. Rabia Professeur à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur A. Boudina Maître de conférence à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B pour avoir bien voulu participer au jury de cette thèse.

Je remercie profondément Mr M. TRARI, Professeur à l'U.S.T.H.B pour l'aide qui m'a apporté, son assistance, son soutien et ses conseils tout au long de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Wahiba, Razika, Souad, Nesrine, Fatiha, Nadia et Saïd qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail.

Enfin, j'exprime ma gratitude à mes très chers parents, mon fiancé, ma meilleure amie Nawel et sa maman, mes amies Chahira, Lila, Akila, à toutes mes cousines, tout particulièrement Souhila et mes tantes Kenza, Naima, et tout ma famille pour leur patience et le soutien qu'ils m'ont apporté au cours de ce travail.

N. Helaili

SOMMAIRE

Introduction générale.	1
Chapitre I : Rappel théorique	
I-1 Introduction.	8
II Rappel sur la physique des semi-conducteurs et de leurs interfaces.	8
II-1 Propriétés optiques.	
<i>II-1 -1 Absorption optique de particules semi-conductrices.</i>	8
<i>II-2 Absorption optique des particules à taille réduite ‘‘quantum size effect’’</i>	12
<i>II-3 Impact de l’effet de confinement sur la photoluminescence des particules semi-conductrices.</i>	14
III- Propriétés électroniques d’un semi-conducteur.	15
<i>III-1 Positionnements des bandes interdites.</i>	15
<i>III-2 Région de charge spatiale (RCS) et pliage des bandes.</i>	16
<i>III.3 Processus de Séparation de charges induits par la lumière.</i>	20
<i>III-4 Réactivité des porteurs de charges générés dans des particules semi-conductrices.</i>	21
<i>III-4-1 Dynamique du processus de transfert de charges à l’interface.</i>	22
<i>III-4-2 Injection d’électrons dans les particules fines semi-conductrices photosensibilisées par un colorant organique.</i>	23
<i>III-4-3 Rappel sur le processus de transfert d’électrons entre deux semi-conducteurs</i>	26
IV- Principe de la photocatalyse hétérogène appliqué à la dégradation de composés organiques en solution aqueuse.	28

V- Photosensibilisation de TiO_2 par des nanoparticules de type M_xS_y.	31
<i>Introduction.</i>	31
<i>V-1 Le système CdS/TiO_2</i>	31
<i>V-2 Le système CdSe/TiO_2</i>	38
<i>V-3 Les systèmes $\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$</i>	38
<i>V-3-1 Le système WO_3/TiO_2</i>	38
<i>V-3-2 Le système $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$</i>	39
<i>V-3-3 Autres systèmes MO_x/TiO_2.</i>	40
<i>Conclusion.</i>	41
Références.	42
Chapitre II : Partie expérimentale	45
II-1 Préparation des catalyseurs	45
<i>II-1.1. Produits de départ</i>	45
<i>II-1-2 Préparation du systèmes $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$.</i>	45
<i>II.1.3 Préparation des systèmes $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$.</i>	46
<i>II-1-4 Préparation de l'oxyde pur CuO.</i>	47
<i>II-1-5 Préparation des électrodes.</i>	47
II-2 Techniques de caractérisation.	48
<i>II-2-1 Analyse radiocristallographique (XRD).</i>	48
<i>II-2-2 Analyse thermogravimétrique (ATG).</i>	48
<i>II-2-3 Propriétés optiques.</i>	48
<i>II-2-4 Propriétés de transport.</i>	49

<i>II-2-5 Caractérisations électrochimiques et photoélectrochimiques.</i>	49
<i>II.2.6. Evaluation de la Photoactivité.</i>	50
Chapitre III : Résultats et Discussion.	51
III-1 Caractérisation des catalyseurs.	51
<i>III-1-1 Diffraction des rayons X.</i>	51
<i>III-1-2 Analyse thermogravimétrique (ATG).</i>	54
a) Caractéristiques spectrales.	56
b) Détermination de la bande interdite Eg.	57
<i>III-1-4 Propriétés de transport.</i>	58
a) Conductivité électrique σ .	58
b) Pouvoir thermoélectrique S.	61
<i>III-1-5 Caractérisations électrochimiques et photoélectrochimiques.</i>	63
a) Courbes intensités-potentiels (J-E).	63
b) Mesures de capacitance.	65
c) Stabilité de Cu ₂ O et CuO.	67
e) Diagramme énergétique du système Cu ₂ O/CuO/TiO ₂ /Orange II.	68
III-2 Activité Photocatalytique des synthèses préparées.	69
<i>III-2-1 Propriétés de Orange II et mécanisme de dégradation.</i>	69
<i>III-2-2 Effet de la concentration en photosensibilisateur.</i>	75
a) Dégradation de OII sous irradiation Visible.	75
b) Dégradation de OII sous irradiation UV-Visible.	76
<i>III-2-3 Effet de la composition en photosensibilisateur.</i>	77
<i>III-2-4 Discussion sur les mécanismes de transfert de charges.</i>	79
<i>III-2-5 Détermination de l'énergie électrique.</i>	84
Coclusion.	86
Références.	88

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure. I-1: Diagramme de bande illustrant une transition optique directe (a) et Indirecte (b)

Figure. I-2 : Diagramme de corrélation de la distribution spatial des états électroniques entre un semi-conducteur massif et un cluster

Figure.I-3 : Positionnement des bandes d'énergie de quelques semi-conducteurs en présence d'un électrolyte aqueux à pH =7

Figure. I-4 : Formation de la région de charge spatiale à l'interface d'un semi-conducteur de type n/solution : (a) positionnement de la bande plate, (b) accumulation de couche, (c) couche de pliage et (d) couche d'inversion

Figure. I-5 : Formation de la région spatiale dans un semi-conducteur à particule large et dans le cas de particule réduite en présence de system redox

Figure. I-6 : Phénomène d'injection d'électrons par photosensibilisation de TiO_2 .

Figure. I-7 : Cinétique de transfert de charges dans une cellule solaire à colorant formée de nanoparticules de TiO_2 [23]

Figure. I-8 : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre un SC à bande interdite réduite et TiO_2 en jonction : (a) sous lumière Visible, (b) sous lumière UV-Visible [36]

Figure. I-9 : Diagramme simplifié d'un processus photocatalytique hétérogène d'une particule semi-conductrice sous illumination [36]

Figure I-10 : Spectre d'Absorbance UV-visible des systèmes : (a) TiO_2 , (b) CdS (10%)/ TiO_2 , (c) CdS (30%)/ TiO_2 , (d) CdS (50%)/ TiO_2 et (e) CdS [43]

Figure. I-11 a) Mécanisme de transfert de charges du system SC/ TiO_2 pour un sous lumière visible.
b) Mécanisme de transfert de charges du system SC/ TiO_2 pour un sous UV-Visible

Figure. I-12 : Processus de transfert de charge dans la jonction WO_3/TiO_2 .

Chapitre II

Figure II-1 : Dispositif expérimental utilisé pour l'évaluation de la photoactivité.

CHAPITRE III

Figure III-1 : Spectre de Diffraction des rayons X.

Figure III-2 : Analyse thermique des catalyseurs MA1 et MA2

Figure III-3 : Spectre d'absorbance des différentes jonctions a base de Cu_2O

Figure III-4 : (a) Nature de la transition optique de Cu_2O

(b) Nature de la transition optique de CuO

Figure III-5 : (a) Variation logarithmique de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$ pour Cu_2O

(b) Variation logarithmique de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de Cu_2O et CuO

Figure III-6 : Variation logarithmique de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de CuO

Figure III-7 : Variation de S en fonction de la Température pour (a) Cu_2O , (b) CuO

Figure III-8 : *Courbes J-E dans le noir et sous illumination des oxydes* (a) Cu_2O , (b) CuO , électrolyte KCl 0.1M.

Figure III-9 : Variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel à fréquence fixe (20Khz), composé : Cu_2O , électrolyte : KCl 0.1M.

Figure III-10: Variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel à fréquence fixe (20Khz), composé : CuO , électrolyte : KCl 0.1M.

Figure III-11 : Diagramme énergétique de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ dans une solution de Orange II.

Figure III-12 : Spectre d'absorbance de Orange II en fonction de la longueur d'onde, en insert les deux formes hydrazone et azoïque [11].

Figure III-13 : Mécanisme de dégradation de Orange II par photocatalyse hétérogène.

Figure III-14 : Variation de l'absorbance normalisée des bandes les plus importantes de Orange II en fonction du temps d'irradiation, catalyseur $\text{MA1}/\text{TiO}_2$.

Figure III-15 : Temps de demi vie de orange II en fonction de différentes concentrations en photosensibilisateur sous irradiation visible : (a) MA1(x%)/TiO₂, (b) MA2(x%)/TiO₂, (c) MB1(x%)/TiO₂ et (d) MB2(x%)/TiO₂.

Figure III-16 : Temps de demi vie de orange II en fonction des meilleures hétérojonctions sous irradiation UV-visible.

Figure III-17: Processus de transfert de charges dans le système Cu/Cu₂O.

Figure. III-18: Mécanisme de transfert de charges dans l'hétérojonction Cu/Cu₂O/CuO.

Figure. III-19 : Mécanisme de transfert de charges dans le cas d'hétérojonction (a) sous lumière Visible, (b) sous lumière UV-Visible.

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I-1 : Vitesse de dégradation de CdS/TiO₂ (a) sous lumière Visible, (b) sous lumière UV-Visible.

CHAPITRE II

Tableau II-1 : Propriété et origine des produits chimiques utilisés.

CHAPITRE III

Tableau III-1 : Récapitulatif de la composition qualitative de chaque catalyseur et taille des cristallites de chaque phase.

Tableau III-2 : Principaux résultats électrochimiques obtenus pour Cu₂O et CuO.

Tableau III-3 : Quelques propriétés physiques de Cu₂O et CuO.

Tableau III-4 : Photoactivité de différentes configurations d'hétérosystème sous irradiation Visible.

Tableau III-5 : Constantes de vitesse et EE/O de quelques systèmes catalytiques.

Tableau des symboles :

σ : Conductivité électrique.

l : l'épaisseur de la pastille.
 l : profondeur de pénétration de la lumière

s : surface de pastille.
 α : coefficient d'absorption optique.

R : constante des gaz parfaits ($8,32 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
 A : une constante, ν la fréquence et, h la constante de Planck

σ_0 : facteur pré-exponentiel.
 ϵ : constante diélectrique complexe de la particule

S : pouvoir thermoélectrique.
 c_p : concentration des particules exprimée en nombre de particule par unité de volume.

ΔE_a : l'énergie d'activation calculée à partir de la conductivité.
 v_p : volume d'une particule.

E_s : l'énergie d'activation calculée à partir du pouvoir thermoélectrique.
 n_s : l'indice de réfraction du solvant.

V_{ON} : potentiel où J_{ph} apparaît et correspond au positionnement du niveau de Fermi.
 λ : longueur d'onde de la lumière incidente.

N : densité des porteurs (N_d pour les donneurs et N_a pour les accepteurs).
 n_p : partie réelle de l'indice de réfraction de la particule.

ϵ_0 : permittivité du vide.
 k_p : l'indice d'absorption qui est proportionnel au coefficient d'absorption optique de la particule.
 k : constante de Boltzmann.
 m_{eff} : masse effective des porteurs de charge.

V_{bp} : potentiel de la bande plate.
 V_{bp} : potentiel de la bande plate.

$E_i(0)$: potentiel quant le courant s'annule.
 L_D : longueur de Debye ou la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

I_{corr} : courant de corrosion.
 W : la largeur de la région de charge spatiale.

P : l'intensité de la lumière (kW) atteignant le système.
 E_F : potentiel de Nernst.

k_{obs} : constante de vitesse apparente du premier ordre (min^{-1})
 $\Delta\Phi_{sc}$: chute de potentiel du semi-conducteur.

EE/O : l'énergie électrique par ordre.
 R : somme des rayons des particules du semi-conducteur et de l'accepteur d'électron (ou trou).
 D : somme des coefficients de diffusion.

τ_{ct} : le temps moyen requis pour que les porteurs de charges traversent l'interface.

δ : l'épaisseur de la couche de réaction.

E_g : l'énergie de la bande interdite.

Introduction Générale

Introduction Générale

Ces dernières années, le développement des matériaux a été orienté vers une nouvelle stratégie : la préparation de matériaux à la carte. En d'autres termes, préparer des matériaux pour des applications spécifiques [1-3]. Les semi-conducteurs sont parmi les matériaux qui ont fait l'objet du plus grand effort de recherche. Ceci est dû aux nombreuses applications technologiques de ces derniers caractérisant notre époque. Parmi les applications les plus attractives, on compte celles qui concernent le domaine de la sauvegarde et du traitement de l'environnement [4-6]. La photocatalyse en général s'intègre tout particulièrement dans ce contexte.

Le dioxyde de titane " TiO_2 " est un semi-conducteur très utilisé en photocatalyse hétérogène [1-6]. Il possède une remarquable stabilité chimique et photoélectrochimique. Il est capable de produire de l'hydrogène pur à partir de l'eau lorsqu'il est irradié par une lumière de longueur d'onde adéquate [7]. TiO_2 est très polyvalent puisque il permet aussi d'induire des processus d'oxydation avancés [8]. Le principe est basé sur la capacité de produire des radicaux libres O_2° et/ou OH° sous irradiation [9]. Ces derniers sont capables de minéraliser totalement les polluants organiques les plus persistants aux traitements biologiques.

TiO_2 est aussi attractif qu'incontournable en photocatalyse. Cependant, il présente un inconvénient majeur, imposé par sa structure cristalline ; sa bande interdite est relativement large (~ 3.2 eV), par conséquent, inadéquate par rapport au gap idéal qui se situe à 1.5 eV. Cette valeur est optimale pour une exploitation maximale du spectre solaire. La structure des bandes d'énergies dérive de la nature des orbitales moléculaires. Dans le cas de TiO_2 , la bande de valence dérive de l'orbitale 2p de l'oxygène (relativement basse) et la bande de conduction est à caractère cationique constituée de l'orbital 3d du Titane (haute en énergie) [1]. Cet écart d'énergie impose la largeur de la bande interdite. Dans cette configuration, le rendement quantique de conversion n'excède pas les 1% [10].

Pour résoudre cet inconvénient majeur, différentes stratégies de modification des propriétés sont généralement adoptées, les plus usuelles sont les suivantes :

- 1-préparation de TiO_2 sous forme de nanoparticules [2,7]
- 2- doper TiO_2 par des métaux de transition [2,7].
- 3- utiliser un colorant organique comme photosensibilisateur adsorbé à la surface de TiO_2 [2,7].

Les objectifs recherchés de ces modifications sont principalement l'augmentation de la photoactivité à travers respectivement : la réduction du parcours moyen de migration des charges, l'augmentation de la concentration des porteurs de charges et l'extension de la réponse spectrale vers la région du visible. Cependant, les résultats obtenus de ces tentatives indiquent bien que la formation de nanoparticules peut induire l'apparition d'effets de confinement des charges [11], le dopage excessif conduit à la formation de pièges électroniques [12] et les colorants utilisés pour la photosensibilisation concurrencent l'oxydation des espèces en solution et sont par conséquent instables. Les effets que nous décrivons à ce niveau induisent dans la plupart des cas une diminution de la photoactivité.

Récemment, une nouvelle approche consiste à effectuer un dopage anionique dans lequel des atomes de plus faible électronégativité que l'oxygène sont utilisés. L'azote 'N', le carbone 'C' et le soufre 'S' sont les éléments les plus étudiés. Ce dopage permet d'obtenir un déplacement cathodique de la bande de valence tout en maintenant la bande de conduction inchangée [13-15]. Cet effet permet de réduire sensiblement la largeur de la bande interdite et par conséquent d'améliorer les propriétés optiques. TiO_2 ainsi modifié devient actif sous lumière visible.

Le dopage anionique, bien que prometteur, a l'inconvénient d'induire une diminution du pliage des bandes conduisant à l'affaiblissement de la force électromotrice (*f.e.m.*). Rappelons que cette force se traduit, dans le cas de TiO_2 non modifié, par la différence de potentiel entre la bande de valence (+2.53 V/ENH à pH 7) et le potentiel du couple redox $\text{OH}^\circ/\text{H}_2\text{O}$ (+2.27 V/ENH à pH 7) [9]. L'efficacité de production de OH° est alors affaiblie. Il est important de signaler à ce niveau que l'efficacité d'oxydation de TiO_2 est gouvernée par sa capacité à produire directement OH° . En comparaison, la cinétique de production de $\text{O}_2^{\cdot-}$ à partir de l'oxygène est lente [16]. De ce fait, la

modification de la bande de valence de TiO_2 par un dopage anionique est très peu adaptée à une application faisant appel à un processus d'oxydation avancé.

Une autre alternative consiste à utiliser TiO_2 (sans modification) en présence d'un autre semi-conducteur à bande interdite réduite capable d'agir comme photosensibilisateur sous lumière visible. L'utilisation de deux semi-conducteurs, dont l'un au moins est photoactif, implique la formation d'une hétérojonction. Les semi-conducteurs à bandes interdites réduites ont l'avantage d'être plus stables que les colorants organiques. De plus, cette configuration permet de développer une *f.e.m.* supplémentaire qui favorise la cinétique de transfert d'électrons et diminue la probabilité de recombinaison des charges. Les mécanismes prenant place dans ce cas sont complexes et très peu étudiés. Bessekhoud et al. [17-19] ont étudié différentes configurations d'hétérojonction, les plus représentatives sont : CdS (2.4 eV)/ TiO_2 , Bi_2S_3 (1.28 eV)/ TiO_2 , Bi_2O_3 (2.7 eV)/ TiO_2 , Cu_2O (2.1 eV)/ TiO_2 et ZnMn_2O_4 (1.23 eV)/ TiO_2 . Le but de ces travaux était de mettre au point de nouvelles configurations d'hétérojonction, de démontrer l'injection d'électrons entre particules, de comprendre les mécanismes de transfert de charges et leur impact sur la photoactivité. L'application concernait la dégradation de composés organiques. Ces travaux ont permis de prouver l'injection d'électrons entre particules dans chaque cas étudié, de relier la photoactivité aux positionnements des bandes d'énergie, d'étudier l'effet du substrat sur l'efficacité des hétérojonctions et l'impact sur la photocorrosion. A l'issue de ces travaux, des questions sur la dynamique de transfert de charges sont restées sans réponses. Brahimi et al. [20] ont mis au point une nouvelle jonction basée sur PbS/TiO_2 et ont effectué une comparaison systématique avec les hétérosystèmes reportés précédemment en utilisant le même substrat model 'l'Eosine'. Le résultat le plus important obtenu est le compromis qui existe entre les propriétés optiques du photosensibilisateur et la valeur de la *f.e.m.* développée. Une valeur critique de 0.5 eV a été identifiée comme étant le seuil pour lequel une jonction pourrait être efficace sous lumière Visible et UV-Visible.

En absence pour l'instant d'un hétérosystème binaire permettant une configuration idéale, il nous a paru intéressant de chercher des synergies en utilisant un système

photosensibilisateur composé de plusieurs semi-conducteurs, dans certain cas en présence d'un métal. Le but étant de concevoir une pompe photonique à électrons permettant une production et un transfert de charges efficace vers TiO_2 afin d'améliorer les performances en toutes conditions d'exploitation.

Afin de matérialiser cette idée, nous avons choisi d'étudier des systèmes basés sur les oxydes Cu_2O et CuO , ainsi que sur le cuivre métallique. TiO_2 utilisé principalement comme pont électronique ne fait pas l'objet de modification dû à l'avantage du positionnement de ses bandes d'énergie. L'ensemble photosensibilisateur/ TiO_2 sera utilisé pour dégrader la molécule modèle Orange II.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres pour lesquels les objectifs suivants sont recherchés :

Chapitre I : Physique de l'interface semi-conducteur/électrolyte et état de la recherche sur les hétérosystèmes appliqués à la photocatalyse.

Dans ce chapitre nous avons rappelé les principes physico-chimiques régissant l'interface semi-conducteur/électrolyte tout en tenant compte des différences de comportement entre un semi-conducteur sous forme d'électrode et sous forme de poudre dispersée. Nous avons aussi situé l'état actuel de la recherche sur les hétérosystèmes pour mieux situer notre travail par rapport aux travaux antérieurs.

Chapitre II : Partie expérimentale.

Dans cette partie nous avons décrit la méthodologie et la technicité des caractérisations utilisées dans ce travail. Le but étant de présenter les outils nécessaires à la démarche scientifique.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Les résultats des caractérisations et de la photoactivité présentés dans ce chapitre, nous ont permis d'obtenir les informations requises à la compréhension des phénomènes mis en jeux. L'effet de la méthode de préparation des photosensibilisateurs, leurs compositions, les caractéristiques physico-chimiques, la photoactivité, l'effet de la composition et enfin une discussion sur les mécanismes de transfert de charges tenant

compte de l'ensemble des paramètres étudiés sont rapportés. Enfin, une figure de mérite de quelques systèmes représentatifs est appliquée.

Références

- [1] U. Diebold, 2003. Surface Science Reports, 48, 53.
- [2] A. J. Nozik, R. Memming, 1996. J. Physical Chemical, 100, 13061.
- [3] M. Grätzel, 1999. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 4, 314.
- [4] (a) J. Nowotny, T. Bak, M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, 2007. International J. Hydrogen Energy 32,14, 2609. (b) J. Nowotny, T. Bak, M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, 2007. International. J. Hydrogen Energy, 32,14, 2630. (c) J. Nowotny, T. Bak, M.K. Nowotny L.R. Sheppard, 2007. International J. Hydrogen Energy 32,14, 2644. (d) J. Nowotny, T. Bak, M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, 2007. International J. Hydrogen Energy, 32,14, 2651.
- [5] S. Günes, N. S. Sariciftci, 2008. Inorganic Chimica Acta, 361, 3, 581.
- [6] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, 2004. Applied Catalysis B: Environmental, 49 1, 1.
- [7] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, 2007. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11 3, 401.
- [8] M. Lewandowxki, D. F. Ollis, 2004. Semiconductor photochemistry and photophysics, in: V. Ramamurthy, K. S. Schanke (Eds.), Basel, New York,.
- [9] M. Kaneko, I. Okura, 2003. Photocatalysis : Science and Technology, Springer
- [10] J. Nowotny, C. C. Sorrell, T. Bak, L. R. Sheppard, 2005. Solar Energy, 78, 593.
- [11] X. Li, X. Quan, C. Kotal, 2004. Scripta Materialia, 50, 499.
- [12] Y. Bessekhoud, D. Robert, J-V Weber, N. Chaoui, 2004. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 167,1, 49.
- [13] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen, 2004. J. Physical. Chemical B, 108, 1230.
- [14] T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura, 2003. Chemical Letters, 32, 364.
- [15] J. Zhao, C. Chen, W. Ma, Top. 2005. Catalysis, 35, 267.
- [16] A.B. Murphy, 2007. Solar. Energy Materials and Solar Cells 91,14, 1326.
- [17] Y. Bessekhoud, N. Chaoui, M. Trzpit, N. Ghazzal, D. Robert, J.V. Weber, 2006. J. Photochemisry Photobiol. A: Chemistry, 183,1-2, 218.
- [18] Y. Bessekhoud, D. Robert, J-V. Weber, 2005. Catalysis Today 101, 3-4, 315.

- [19] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber, 2004. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 163,3, 569.
- [20] R. Brahimi, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, 2008. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 194,2-3, 173.

Chapitre I :

Physique de l'interface semi-conducteur/électrolyte et état de la recherche sur les hétérosystèmes appliqués à la photocatalyse.

I. Introduction.

La photocatalyse hétérogène est une science pluri disciplinaire. Elle fait appel à des connaissances complexes dans le domaine de la physique des semi-conducteurs et des interfaces. Ces derniers dépendent du type d'application souhaitée. L'interprétation des résultats d'une photoactivité ne peut être faite que si on relie les propriétés physico-chimiques du semi-conducteur aux phénomènes mis en jeu. Cette compréhension permet alors de développer et de prédire les paramètres à modifier pour améliorer les propriétés des matériaux et par conséquent la photoactivité.

Dans ce chapitre nous aborderons la photocatalyse à travers trois aspects :

- 1) la physique des semi-conducteurs (électrodes et particules) appliquée à la photocatalyse.
- 2) le principe de la photocatalyse hétérogène appliqué à la dégradation de composé organique en solution aqueuse.
- 3) une mise au point sur l'état de la recherche sur les hétérojonctions en photocatalyse.

II. Rappel sur la physique des semi-conducteurs et de leurs interfaces.

II.1. Propriétés optiques

II.1 .1 Absorption optique de particules semi-conductrices:

Les semi-conducteurs absorbent la lumière au dessous d'un seuil de longueur d'onde caractéristique λ_g . Cette dernière lui est associée une énergie correspondante à la bande interdite du semi-conducteur (E_g) qui suit la relation suivante [1] :

$$E_g (eV) = \frac{1240}{\lambda_g (nm)} \quad (\text{Eq. I-1})$$

Dans un semi-conducteur l'extinction de la lumière suit une loi exponentielle:

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (\text{Eq. I-2})$$

où l est la profondeur de pénétration de la lumière et α le coefficient d'absorption optique.

A titre d'exemple, le dioxyde de titane TiO_2 a un coefficient d'absorption optique de $2.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour une longueur d'onde de 320 nm. Ainsi, une atténuation de 90% de la lumière est atteinte après avoir parcourue une distance de 390 nm.

Près du seuil d'activation, α augmente avec l'énergie du photon suivant une équation de type :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Eq. I-3})$$

Où A est une constante, ν la fréquence et, h la constante de Planck.

Cette relation décrit le phénomène d'absorption dans un domaine particulier. L'exposant (n) peut avoir la valeur 2 ou 1/2, respectivement pour une transition optique directe ou indirecte [1].

Une transition optique est dite directe si dans un diagramme représentant l'énergie électronique en fonction du vecteur d'onde, le minimum de la bande de conduction est positionné verticalement au dessus du maximum de la bande de valence (Fig. I-1). Dans le cas contraire *c.a.d* des extrema décalés la transition optique est dite indirecte. Dans ce cas, le seuil d'excitation nécessite la contribution de photons pour compenser le changement du vecteur d'onde durant la transition. Ceci réduit la section efficace d'absorption et donc la valeur de α .

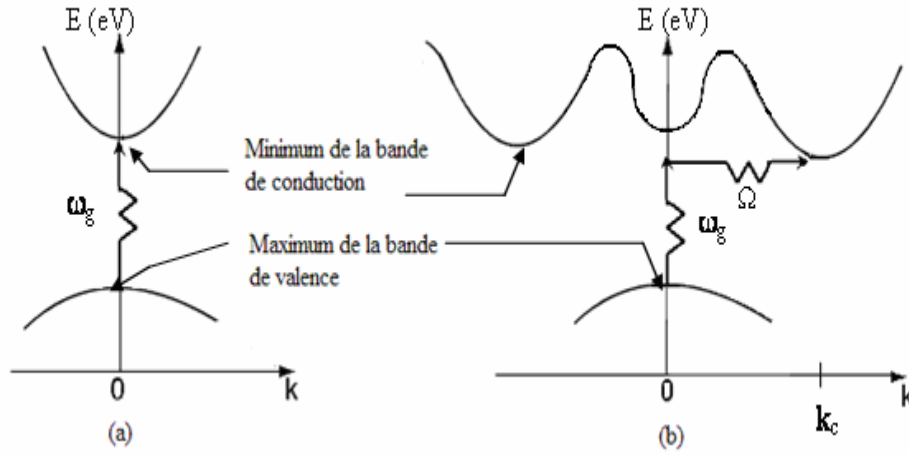


Figure. I-1. Diagramme de bande illustrant une transition optique directe (a) et Indirecte (b)

Dans certain cas, une déviation de l'équation I-3 est observée. Dutton et al. [2]. ont montré que pour le sulfure de cadmium CdS, le coefficient d'absorption optique suivait une loi exponentielle en fonction de l'énergie photonique, près de la limite du gap :

$$\ln \alpha = \frac{\beta h \nu}{kT} \quad (\text{Eq.I-4})$$

Le coefficient β est évalué à 2.1 pour un monocristal de structure hexagonale[3].

Dans une solution les particules semi-conductrices répandent la lumière du rayonnement incident par diffusion et absorption. En absence d'effets quantiques induits par la taille des particules, le spectre d'extinction est décrit par la théorie de Mie [4]. Ce dernier propose une description rigoureuse de l'absorption et de la diffusion dans le cas d'une sphère seule. Ce model peut être généralisé dans le cas de plusieurs sphères si certaines conditions sont réunies [5]. Ainsi la distance entre les sphères doit être plus grande que la longueur d'onde. Dans cette configuration les sphères diffusent indépendamment l'une de l'autre.

Si en plus les particules sont plus petites que la longueur d'onde ($R \ll \lambda$), on obtient un coefficient d'absorption optique pour une solution contenant des particules semi-conductrices donné par la relation :

$$\alpha = \frac{18\pi c_p V_p n_s^3 \varepsilon_2}{\lambda (\varepsilon_1 + n_s^2)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (\text{Eq.I-5})$$

Où $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ est la constante diélectrique complexe de la particule, c_p est la concentration des particules exprimée en nombre de particule par unité de volume, v_p est le volume d'une particule, n_s est l'indice de réfraction du solvant, λ la longueur d'onde de la lumière incidente.

La signification de la constante diélectrique ε_1 et ε_2 devient plus simple par l'expression de ε par les termes de l'indice de réfraction complexe de la particule :

$$\varepsilon = (n_p + ik_p)^2 = n_p^2 - k_p^2 + i(2k_p n_p) \quad (\text{Eq.I-6})$$

Où n_p est la partie réelle de l'indice de réfraction de la particule et k_p l'indice d'absorption qui est proportionnel au coefficient d'absorption optique de la particule α_p pour une longueur d'onde donnée λ . k_p est donné par la relation :

$$k_p = \alpha_p \lambda / 4\pi \quad (\text{Eq.I-7})$$

Ainsi, ε_1 est identifiée comme étant $n_p^2 - k_p^2$ et ε_2 $2n_p k_p$, par conséquent, la partie imaginaire de la constante diélectrique est une mesure directe de l'absorption de la lumière par les particules. Elle augmente près de l'absorption fondamentale.

La théorie de Mie a été largement appliquée à l'interprétation des spectres d'extinction des semi-conducteurs dispersés en solution [5].

II.2. Absorption optique des particules à taille réduite "quantum size effect"

Pour des particules de rayon très petit, une déviation de l'équation de Mie se produit. Ceci est dû à l'effet qui prend naissance du confinement spatial des porteurs de charges dans le semi-conducteur et qui est intimement lié à la taille des particules [6-7]. Il y a un effort croissant pour fabriquer des matériaux où les excitons sont confinés à deux ou trois dimensions, souvent assimilés à des fusibles et point quantique respectivement [8-9]. Les petites particules semi-conductrices appartiennent à cette dernière catégorie. Des travaux de recherche d'actualité qui concernent des matériaux tels que CdS, TiO₂ ou PbS [10-11] ont montré un décalage dans les spectres d'absorption et d'émission pour des particules de taille très réduite de l'ordre de quelques (nm).

Les premiers travaux systématiques sur l'effet de confinement ont été réalisés par Berry et al. [12]. Ils concernaient l'étude de microcristaux d'halogénure d'argent. Ces travaux ont permis d'établir que l'effet de confinement ne peut se produire que pour des tailles de particules inférieures au rayon de Bohr du premier exciton de la particule. Ce dernier dépend de la constante diélectrique et de la masse effective des porteurs de charge (m_{eff}).

$$r_B = \frac{h^2 \varepsilon_0}{e^2 \pi m^{eff}} \quad \text{(Eq.I-8)}$$

A titre d'exemple pour CdS ; $\epsilon = 8.9$ et $m_e^{\text{eff}} = 0.2 m_e$. Pour ce semi-conducteur le rayon de Bohr de l'électron est de 2.4 nm.

La préparation de semi-conducteurs sous forme de nanoparticules de très petite taille est relativement simple. Différents avantages peuvent découler de l'effet de confinement des électrons. Les plus importants sont [13–14] :

- La modification du spectre d'absorption et d'émission du semi-conducteur induisant l'apparition de convergence énergétique vers des valeurs de longueurs d'ondes plus grande. Donc, une diminution du seuil d'absorbance. Des semi-conducteurs tels que CdS, CdSe et TiO_2 sont très étudiés pour ce phénomène.
- Augmentation de l'effet des porteurs de charges qui doivent produire des états électroniques discrets dans les bandes de valence et de conduction.
- La différence d'énergie entre les états quantifiés est inversement proportionnelle à la masse effective et au diamètre de la particule.
- Le parcours des porteurs de charges est considérablement réduit induisant une diminution de la probabilité de recombinaison de charges.

Une illustration de ces effets est donnée à la figure I-2. [15].

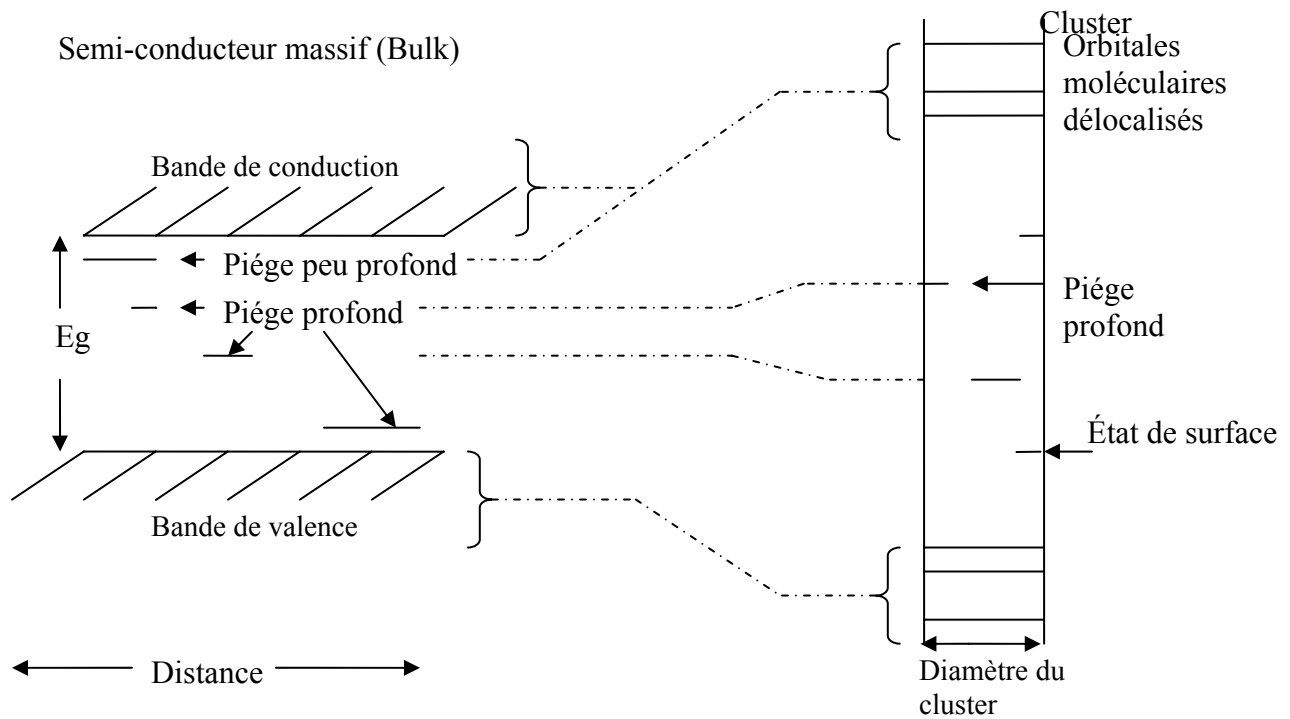


Figure I-2. Diagramme de corrélation de la distribution spatiale des états électroniques entre un semi-conducteur massif et un cluster.

II.3 Impacte de l'effet de confinement sur la photoluminescence des particules semi-conductrices.

En raison des effets quantiques discutés plus haut, la luminescence des particules semi-conductrices est semblable à l'absorption qui est fortement influencé par la taille des particules. En général, on observe un élargissement de l'émission lors de la diminution du rayon des agrégats. Des effets de ce type ont été étudiés par Papavassiliou sur de petites particules de CdS [16], et ont été confirmés par Brus [17], Henglein et al [18, 19,20], Nozik et al, [13] et Herron et al [21]. L'analyse de la luminescence fournit un outil important pour étudier la dynamique de recombinaison de porteurs de charges dans de telles particules semi-conductrices.

III. Propriétés électroniques d'un semi-conducteur.

III.1 Positionnements des bandes interdites

Sur la figure I-3 nous pouvons voir le positionnement des bandes d'énergie pour un certain nombre de semi-conducteur rapporté à une échelle électrochimique ainsi que la largeur de la bande interdite qui leur est associée. Les mesures ont été effectuées en présence d'électrolyte aqueux à pH 7. La connaissance du positionnement des bandes d'énergie est impérative pour vérifier les conditions thermodynamiques permettant une réaction photoélectrochimique de se produire à travers la génération des porteurs de charges dans le semi-conducteur. Comme exemple nous pouvons voir que TiO_2 peut réduire l'eau pour produire H_2 , contrairement à WO_3 . Ceci est vérifié expérimentalement et ne peut s'expliquer que par le positionnement du couple H^+/H_2 par rapport à la bande de conduction des ces deux matériaux. En effet, ce potentiel est plus bas que la bande de conduction de TiO_2 mais plus élevé que celui de la bande de conduction de WO_3 rendant le dégagement de H_2 impossible sous irradiation pour ce dernier [22].

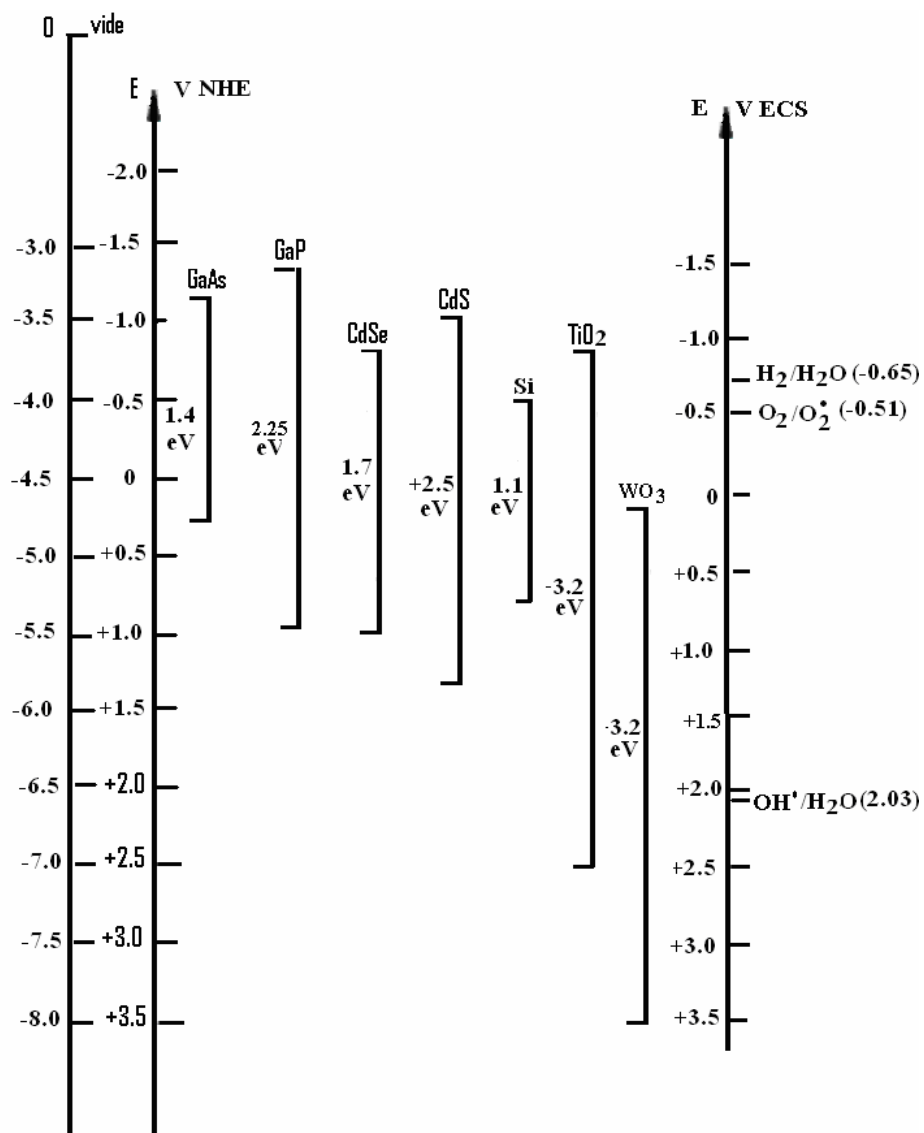


Figure I-3. Positionnement des bandes d'énergie de quelques semi-conducteurs en présence d'un électrolyte aqueux à pH =7

III.2 Région de charge spatiale (RCS) et pliage des bandes.

L'apparition d'une région de charge spatiale est induite par le transfert de porteurs de charges au sein du semi-conducteur (Sc) vers l'interface Sc/électrolyte. Pour les semi-conducteurs massifs en contact avec un milieu liquide, le transfert de charges ne peut

prendre place qu'en présence d'espèces électro-actives agissant comme donneurs ou accepteurs d'électrons [23].

A l'interface Sc/électrolyte, une réaction photoélectrochimique ne peut se produire que si un champ électrique suffisamment fort est présent dans la région de charge spatiale pour séparer efficacement les porteurs de charge. Le champ électrique présent dans la région de charge spatiale induit le pliage des deux bandes (valence et conduction). Ainsi quatre différentes situations peuvent être envisagées, elles sont illustrées sur la figure I-4 pour un semi-conducteur de type-*n* en contact avec un électrolyte.

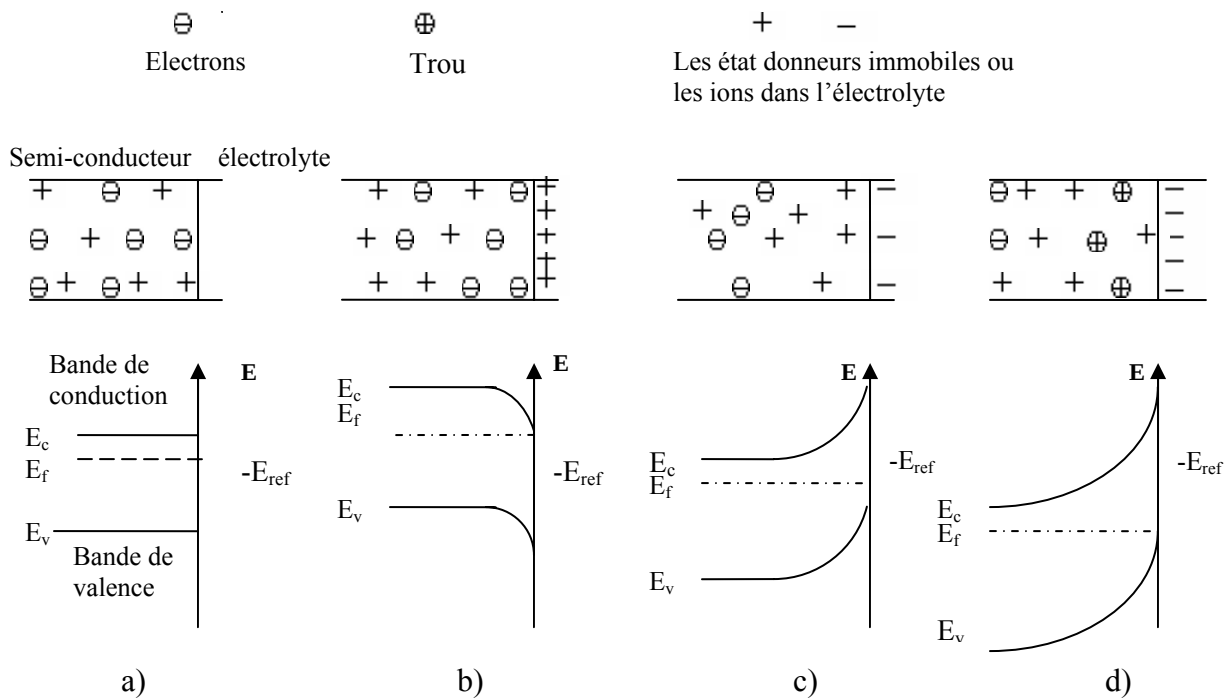


Figure I-4. Formation de la région de charge spatiale à l'interface d'un semi-conducteur de type *n*/solution : (a) positionnement de la bande plate, (b) accumulation de couche, (c) couche de pliage et (d) couche d'inversion.

En absence de région de charge spatiale l'électrode est au potentiel de la bande plate (V_{bp})¹. Si des charges de même signe que les porteurs de charge majoritaires sont accumulés et à la surface du SC alors une couche d'accumulation est créée. Si d'autre part les porteurs de charge majoritaire migrent vers la solution, une région de pliage se forme.

L'excès de charges dans la région de charge spatiale induit l'apparition d'états ionisés donneurs immobiles. Si l'équilibre électronique est maintenu, la concentration des trous dans la région de charge spatiale dépasse alors celles des électrons.

En conséquence, le niveau de fermi est plus proche de la bande de valence que de la bande de conduction et le semi-conducteur se comporte comme un Sc de type-*p* en surface et *n* au sein du Sc. Ce phénomène est appelé 'zone d'inversion'[23].

La situation est différente dans un semi-conducteur en particule ou dans un réseau nanocristallin où la distribution du potentiel dans une particule semi-conductrice sphérique a été définie par Albery et Bartlett [24] utilisant une équation de Boltzmann Poisson linéarisé. Ils obtiennent une différence de potentiel entre le centre de la particule ($r = 0$) et une position donnée (r) décrite par :

$$\Delta\Phi_{sc} = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r - (r_0 - W)}{L_D} \right)^2 \left(1 + \frac{2(r_0 - W)}{r} \right) \quad (\text{Eq.I-9})$$

Ou $L_D = (\epsilon_0 \epsilon kT / 2e^2 N_D)^{1/2}$ est la longueur de Debye ou la longueur de diffusion des porteurs minoritaires qui dépend du nombre de molécules de dopants ionisées par cm^3 (N_D), $\Delta\Phi_{sc}$ est la chute de potentiel dans cette région, et W est la largeur de la région de charge spatiale.

¹ V_{bp} est le seuil de potentiel pour lequel le photocourant commence à apparaître, généralement déterminé par des mesures photoélectrochimiques (courbe *I-V*, mesure de capacitance).

Une illustration graphique de la variation du potentiel pour une particule semi-conductrice de type *n* en équilibre avec une solution contenant un système redox pour lequel le potentiel de Nernst est (E_F) est présentée à la Figure. I-5

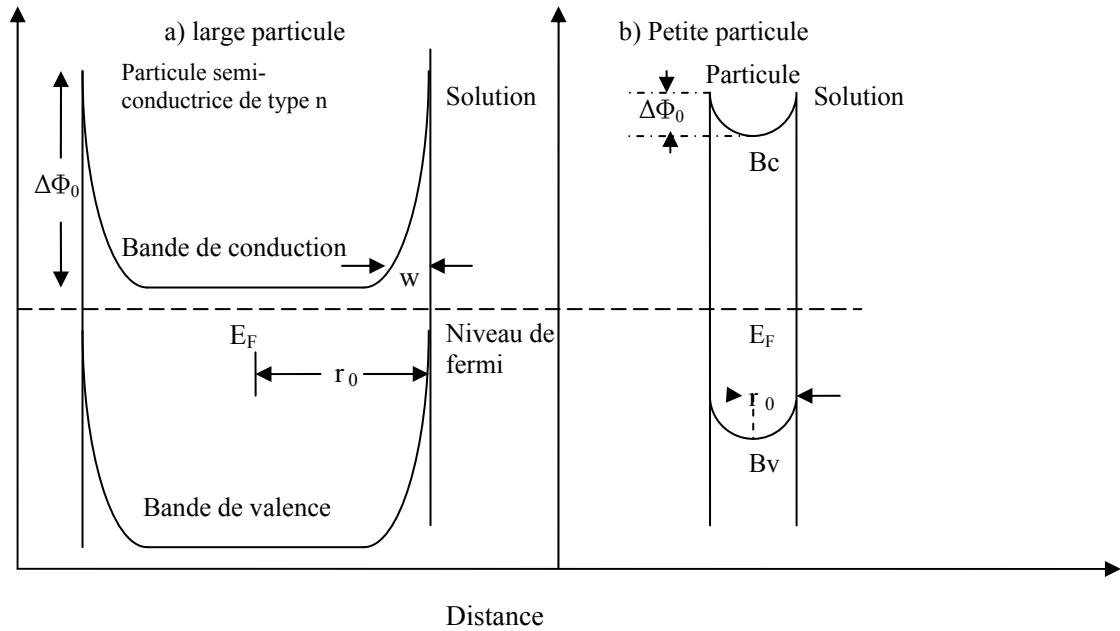


Figure I-5. Formation de la région spatiale dans un semi-conducteur à particule large et dans le cas de particule réduite en présence de system redox.

Dans le cas de particules semi-conductrices dispersées en solution, deux cas limites de l'Equation (I-10) sont particulièrement importantes pour la description du transfère électronique sous irradiation.

Pour de larges particules la chute de potentiel dans un semi-conducteur est donnée par l'équation [23]:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{kT}{2e} \left(\frac{W}{L_d} \right)^2 \quad (\text{Eq.I-10})$$

Dans cette configuration les particules larges se comportent comme dans le cas d'électrodes planes.

Pour des particules très fines, la chute de potentiel dans le semi-conducteur devient [23] :

$$\Delta\Phi_0 = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r_0}{L_D} \right)^2 \quad (\text{Eq.I-11})$$

De cette relation et comme représenté à la figure I-5, le champ électrique dans les particules fines semi-conductrices est généralement faible. Une concentration élevée en dopants doit alors être présente pour induire une différence de potentiel importante entre la surface et le centre de la particule [25].

A titre d'exemple, pour obtenir une chute de potentiel de 50 mV dans une particule de TiO_2 de rayon $r_0 = 6 \text{ nm}$, une concentration de $5.10^{19} \text{ cm}^{-3}$ d'impuretés donneurs ionisés est nécessaire. Les particules non dopées de TiO_2 ont généralement une concentration de porteurs de charges plus petite et le pliage des bandes dans les particules est alors très faible [23].

La migration des porteurs de charges majoritaires est très limitée dans le cas de particules de très petites tailles car la différence de potentiel entre la surface et le sein de la particule est très faible. Dans ce cas l'étape de diffusion des porteurs de charges n'est plus limitante est seuls les porteurs de charge de surface interagissent avec l'électrolyte [23].

Il est important de noter que sous irradiation, des porteurs de charges minoritaires sont générés. Si pour un semi-conducteur de type-n les trous générés réagissent rapidement avec un donneur d'électrons alors que les électrons sont transférés au sein du

Sc, une accentuation du pliage est induite à la limite des bandes augmentant le champ électrique dans la région de charge spatiale.

III.3 Processus de Séparation de charges induits par la lumière.

La région de charge spatiale ou zone de pliage joue un rôle prépondérant dans le processus de séparation de charges sous irradiation. Le champ électrostatique présent dans cette région sert à séparer les paires électrons -trous lors de l'irradiation. Pour les électrodes Scs de type- n , la direction du champ est telle que les trous migrent vers la surface pour induire une réaction d'oxydation alors que les électrons se dirigent vers le sein du Sc, traversent le circuit extérieure pour induire une réaction de réduction à la contre électrode.

Les porteurs de charges qui sont photogénérés dans l'espace de champ libre du semi-conducteur peuvent aussi contribuer au photocourant. Dans les solides de faible concentration en défaut, la durée de vie des paires électrons-trous est suffisamment longue pour permettre à quelques porteurs de charges minoritaires de diffuser vers la région de pliage avant de se recombiner.

Dans le cas des particules fines semi-conductrices, le pliage des bandes est faible et la séparation de charges se produit à travers la diffusion des porteurs de charges en surface. L'absorption de la lumière conduit à la génération des paires électrons-trous qui s'orientent de façon aléatoire le long du chemin optique. Ces porteurs de charges peuvent se recombiner ou diffuser à la surface où ils induisent des réactions d'oxydoréduction avec l'électrolyte ou réagissent à la surface d'un autre catalyseur déposé. En appliquant un modèle de déplacement aléatoire pour décrire le mouvement des porteurs de charges, on obtient pour la durée de transit moyen, de l'intérieur de la particule vers la surface l'équation suivante [26] :

$$\tau_d = \frac{r_0^2}{\pi^2 D} \quad (\text{Eq.I-12})$$

Pour les particules fines semi-conductrices, τ_d est de l'ordre de quelques picosecondes. Dans le cas de TiO_2 , $D_e = 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ et pour un rayon de 6 nm la durée de transition des électrons est de 3ps.

III.4 Réactivité des porteurs de charges générés dans des particules semi-conductrices.

III.4.1. Dynamique du processus de transfert de charges à l'interface.

Considérons par exemple la réactivité des électrons de la bande de conduction qui seraient produit par l'excitation d'un semi-conducteur en présence d'accepteurs d'électrons. Dans ce cas, le processus induit est composé de 2 étapes :

- (i) premièrement, une brève rencontre entre les accepteurs d'électrons et les particules du semi-conducteur se produit. La vitesse de ce processus est alors limitée par la diffusion. Cette dernière dépend de la viscosité du milieu et de la taille des particules.
- (ii) Par la suite, un transfert de charges à l'interface se produit. Le transfert de charges induit la création d'un courant à travers l'interface semi-conducteur/électrolyte. Ce dernier est caractérisé par le paramètre de vitesse k_{ct} (cm s^{-1}). En négligeant l'effet de la charge de surface à l'approche du réactant, k_{ct} est rattaché à la constante de vitesse bimoléculaire observée et donnée par la relation suivante [1]:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{4\pi R^2} \left(\frac{1}{k_{ct}} + \frac{R}{D} \right) \quad (\text{Eq.I-13})$$

où R est la somme des rayons des particules du semi-conducteur et de l'accepteur d'électron (ou trou) et D est la somme de leur coefficient de diffusion respective.

La structure de cette équation suggère deux cas limites :

- i) la vitesse du transfert hétérogène des charges est déterminante ($k_{ct} \gg D/R$) alors l'Eq.I-14 se réduit à [1]:

$$k_{obs} = 4\pi R^2 k_{ct} \quad (\text{Eq.I-14})$$

- ii) la diffusion est dominante par rapport à la vitesse de transfert des charges ($k_{ct} \ll D/R$). Dans ce cas la relation I-14 se transforme pour donner l'équation dite de 'Smoluchwski' [1]:

$$k_{obs} = 4\pi DR \quad (\text{Eq.I-15})$$

Il est important de noter que l'effet de diffusion peut être négligé lors d'adsorption de l'accepteur à la surface de la particule du semi-conducteur. Dans ce cas la relation est simplifiée [1]:

$$k_{obs} = \frac{\delta}{\tau_{ct}} \quad (\text{Eq.I-16})$$

où τ_{ct} est le temps moyen requis pour que les porteurs de charges traversent l'interface et δ l'épaisseur de la couche de réaction.

III.4.2 Injection d'électrons dans les particules fines semi-conductrices photosensibilisées par un colorant organique.

La photosensibilisation de semi-conducteurs par des colorants est un procédé très utilisé de nos jours [27]. Il concerne tout particulièrement les semi-conducteurs à bandes interdites larges tels que ZnO [29], TiO₂ [29] ou SnO₂ [30]. D'un point de vue pratique, il s'agit de faire adsorber un colorant à la surface d'un semi-conducteur. Le colorant qui absorbe sous irradiation visible va jouer le rôle de capteur photonique et absorber les longueurs d'onde là où le semi-conducteur ne peut pas le faire. Le colorant excité est capable de générer des électrons et de les transférer vers la bande de conduction du semi-conducteur. Les électrons ainsi présents dans cette dernière peuvent migrer à la surface pour induire des réactions de réduction. L'état initial du colorant est généralement restauré par l'utilisation d'un donneur d'électrons présent en solution (Figure.I-6).

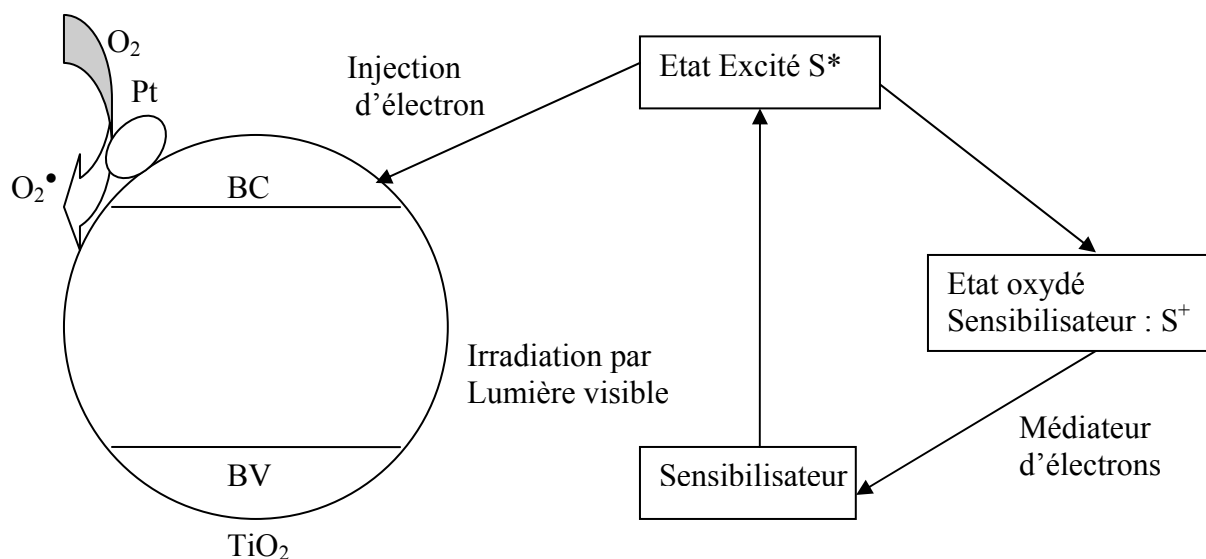


Figure I-6. Phénomène d'injection d'électrons par photosensibilisation de TiO₂

Pour une conversion efficace de la lumière, la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) du colorant doit être suffisamment proche de la bande de conduction

du Sc (situé plus basse) pour permettre un transfert rapide des charges. De plus, la HOMO (Higher Occupied Molecular Orbital) doit être suffisamment haute pour permettre à un donneur d'électrons de régénérer l'état initial du colorant [31,32]. I_3^-/I^- et l'EDTA sont généralement utilisés à cet effet. Les vitesses de transfert de charges régissant chaque étape du processus sont données à la FigI-7.

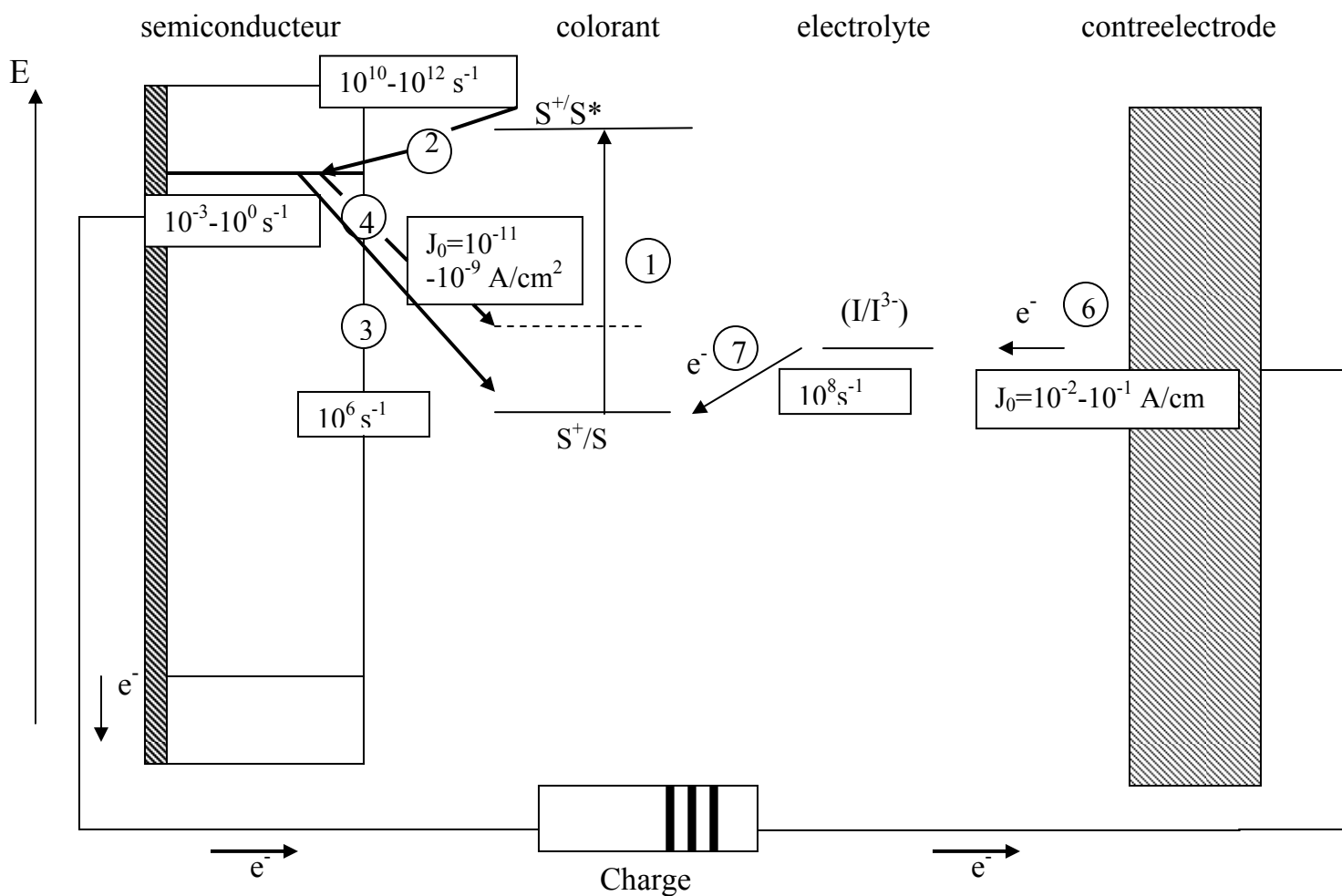


Figure I-7. Cinétique de transfert de charges dans une cellule solaire à colorant formée de nanoparticules de TiO_2 . [23]

Le colorant idéal doit absorber la lumière à des longueurs d'onde supérieures à 920 nm. De plus, il est important que le colorant reste fortement fixé à la surface du SC pendant toute sa durée de vie. Pour un composé tel que TiO_2 , des colorants comportant des fonctions carboxylate ou phosphonate sont préconisées [33]. Les semi-conducteurs de type- n sont plus efficaces pour ce type de modification que les semi-conducteurs de type- p car ils permettent une meilleure séparation des charges et une meilleure prévention des processus de recombinaison. Les semi-conducteurs mésoporeux permettent d'accroître la quantité de colorant adsorbé. Cependant, le faible pliage des bandes qui leur est associé et la non maîtrise du chemin optique limite l'efficacité du rendement de conversion. Des avancées notables ont été rapportées, elles concernent tout particulièrement la fabrication et l'assemblage d'électrode semi-conductrice sous forme de nanotubes orientés.

III.4.3. Rappel sur le processus de transfert d'électrons entre deux semi-conducteurs.

L'utilisation de deux semi-conducteurs en jonction avec des bandes de conduction et de valence à des niveaux d'énergies différents est considérée actuellement comme une bonne conception d'électrode pour permettre d'une part d'améliorer la séparation des charges, et d'autre part d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges pour accroître l'efficacité du transfert de charges interfaciales vers le substrat adsorbé. Pour un transfert d'électrons efficace entre un semi-conducteur (considéré comme photosensibilisateur) [34,35] et TiO_2 , la bande de conduction de TiO_2 doit être plus anodique que la bande correspondante du sensibilisateur.

Sous une irradiation de lumière visible, seul le sensibilisateur est excité. Les électrons générés dans sa bande de conduction sont injectés dans la bande de conduction du TiO_2 (non activé). Si la bande de valence du sensibilisateur est plus cathodique que la bande de valence de TiO_2 , alors les trous générés restent dans le sensibilisateur et ne peuvent migrer vers TiO_2 . Ces conditions thermodynamiques favorisent le phénomène d'injection

d'électrons. Une illustration de transfert d'électrons entre deux particules est représentée à la figure. I-8 [36]

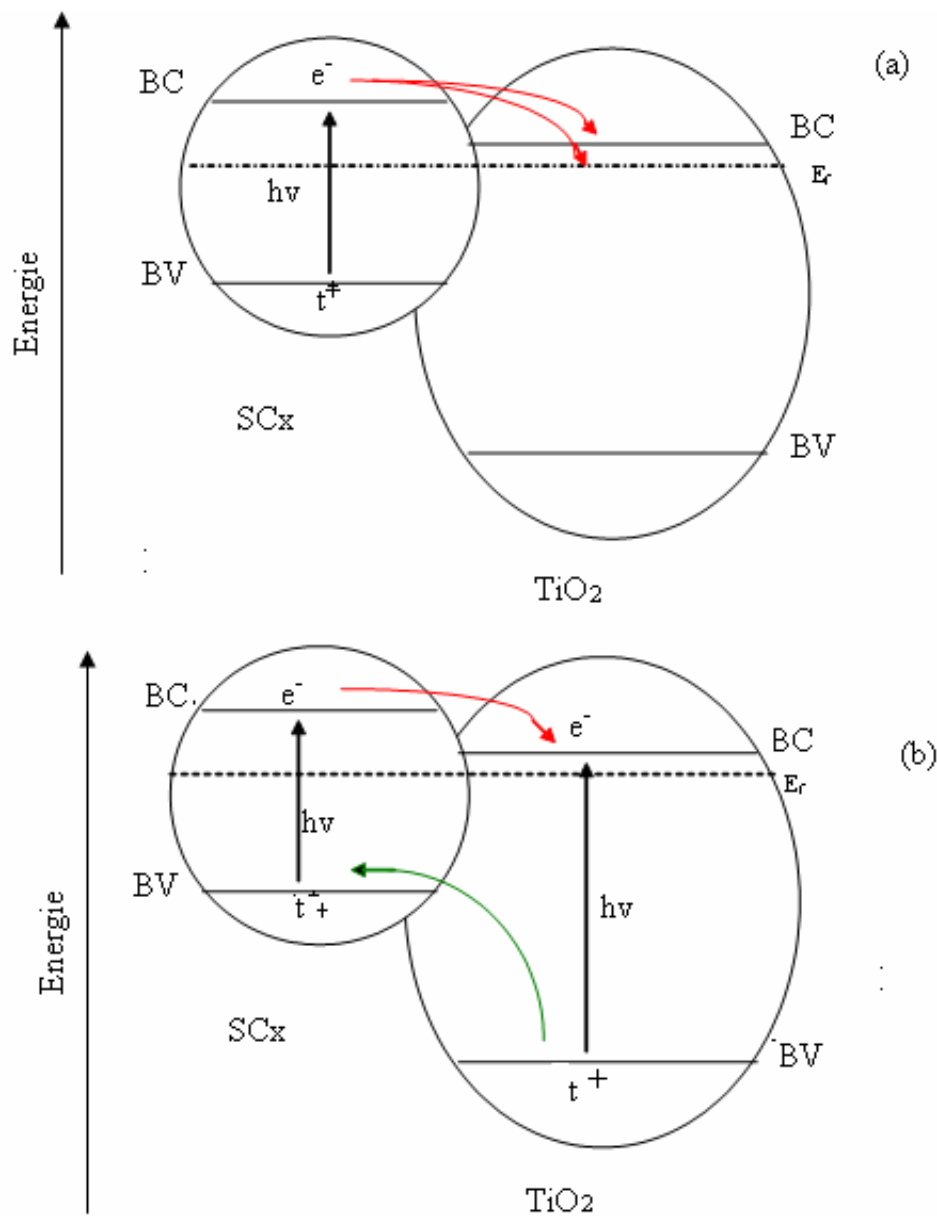


Figure I-8. Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre un SC à bande interdite réduite et TiO₂ en jonction : (a) sous lumière Visible, (b) sous lumière UV-Visible [36].

Quand le système est sous irradiation *UV-Visible*, les deux semi-conducteurs sont excités. Les électrons sont injectés du sensibilisateur vers TiO_2 comme dans le cas d'une excitation par la lumière Visible. Il en résulte alors une forte concentration d'électrons dans la bande de conduction de TiO_2 , car à l'injection d'électrons par le sensibilisateur s'ajoute les électrons générés naturellement par TiO_2 .

L'interface TiO_2 /électrolyte est par conséquent très riche en électrons. Les trous générés dans la bande de valence de TiO_2 sont transférés vers la bande de valence du sensibilisateur. A ces derniers s'ajoute les trous générés naturellement par le sensibilisateur. Il en résulte également une grande concentration en trous à l'interface photosensibilisateur/électrolyte.

Précisions :

Les processus que nous décrivons se produisent dans le cas où les bandes d'énergies des deux semi-conducteurs sont idéalement positionnées les une par rapport aux autres et que les processus de recombinaisons sont négligeables. Dans la réalité, différentes configurations de positionnement de bandes d'énergies peuvent être envisagées et les pertes de charges par recombinaison peuvent être relativement importantes.

IV. Principe de la photocatalyse hétérogène appliqué à la dégradation de composés organiques en solution aqueuse.

Lorsqu'un semi-conducteur illuminé absorbe une lumière de longueur d'onde supérieur ou égale à l'énergie e sa bande interdite, un électron (e^-) est éjecté de la bande de valence B_v vers la bande de conduction B_c en générant simultanément un trou (t^+) dans la B_v (fig.I-9).

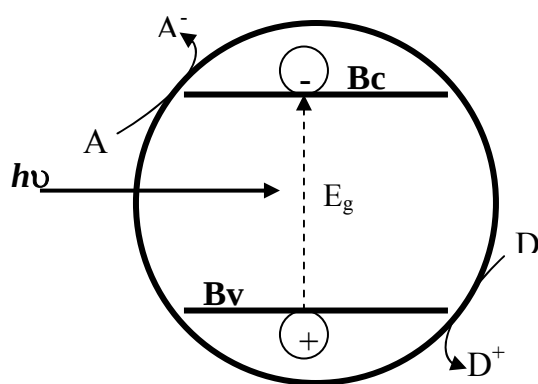
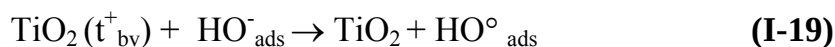
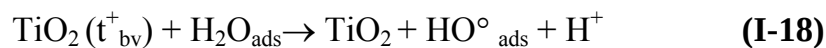
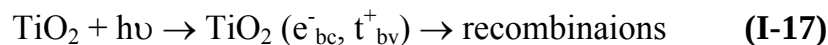


Figure I-9. Diagramme simplifié d'un processus photocatalytique hétérogène d'une particule semi-conductrice sous illumination [36].

Les e^-_{BC} et les t^+_{BV} peuvent se recombiner soit à la surface, soit au sein du SC en quelques nanosecondes. L'énergie ainsi perdue est dissipée sous forme de chaleur (effet radiatif). Dans le cas contraire, les e^-_{BC} et les t^+_{BV} migrent vers la surface pour réagir avec un accepteur (A) ou un donneur (D) d'électron adsorbé ou proche de la surface. Les réactions redox anodiques et cathodiques se produisent simultanément sur la même particule. Le niveau d'énergie le plus bas de la B_C est le potentiel de réduction des photoélectrons et le niveau le plus haut de la B_V représente la capacité oxydative des phototrons. Chaque valeur de potentiel reflète la capacité du système à induire des réactions de réductions et d'oxydations. D'un point de vue thermodynamique, les couples redox adsorbés peuvent être photoréduits par les électrons de la B_C , s'il possède un

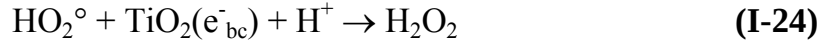
potentiel redox plus positif que le potentiel de la Bv (éventuellement plus positif que V_{fb} pour un SC de type n) et photooxydés par les trous de la Bv si leur potentiel redox est plus négatif que celui de la Bv (éventuellement plus négatif que V_{fb} pour un SC de type p). L'efficacité de la photocatalyse dépend étroitement de la compétition entre différents processus de transport de charges et de recombinaisons. Pour certains types de semi-conducteurs comme par exemple TiO_2 où la bande de valence est formée d'orbitales 2p de l'oxygène, le positionnement des bandes d'énergies est fonction du pH de la solution et varie de 59 mV par unité de pH. Cette propriété peut être mise à profit pour ajuster les bandes d'énergies de façon à améliorer la réactivité [36].

Le processus photocatalytique hétérogène est une succession complexe de réactions qui peuvent être représentées dans le cas d'un SC (comme TiO_2) dans une solution contenant deux couples redox comme suit [36]:



De nos jours, un débat est ouvert concernant le phénomène d'oxydation. Est-ce que les molécules sont directement oxydées à la surface du SC ou alors par l'intermédiaire des radicaux HO° sous leur formes libre ou adsorbée ? Dans tous les cas, le produit final de l'oxydation d'un substrat organique conduit à la formation de CO_2 et H_2O . Généralement, le produit A est O_2 . Ce dernier est transformé en radical super oxyde anionique ($O_2^{\circ-}$) puis en HO° , ce qui représente une forme additionnelle de radicaux, contribuant à la dégradation de produits organiques. Les réactions mises en jeu sont les suivantes [36]:





V. Photosensibilisation de TiO_2 par des nanoparticules de type MxSy .

Introduction :

Dans cette partie, nous aborderons les travaux les plus importants relatifs à l'utilisation d'hétérojonctions en photocatalyse. Nous avons pris en considération les applications qui concernent non seulement les processus d'oxydation, mais aussi ceux des processus de réduction. Au regard des différentes configurations possibles, une synthèse des travaux est faite sur la base du type de photosensibilisateur utilisé en présence de TiO_2 .

V.1. Le système CdS/TiO_2 :

Le sulfure de cadmium CdS est l'un des semi-conducteurs les plus étudiés. Il possède une bande interdite réduite de 2.4 eV. CdS présente un grand intérêt dû à ses nombreuses applications telles que les cellules solaires, les détecteurs et la photocatalyse. Il peut aussi être supporté sur de nombreux matériaux semi-conducteurs [37,38]. Généralement, les nanoparticules de CdS sont supportées sur du SiO_2 par adsorption ou imprégnation du métal précurseur. Ces étapes sont suivies par une sulfuration par du gaz H_2S [39,40]. CdS est aussi connu pour ses propriétés d'émissions de lumière verte en raison de sa bande interdite réduite de 2.4 eV [41].

CdS est capable de photodégrader les phénols et les chlorophénols de manière très efficace en milieu aqueux. Ces polluants sont soumis à un rayonnement de longueur

d'onde $\lambda > 320$ nm à pH~12 dans un réacteur en pyrex. La dégradation est effectuée en présence de CdS seul, TiO₂ seul et avec la jonction CdS/TiO₂ [42]. Il est à noter que la dégradation des produits rapportés n'est pas observée sous irradiation visible ($\lambda > 406$ nm) lorsque TiO₂ (bande gap 3.2eV, 380 nm) est dispersé seul. Il a été observé que le système CdS est deux fois plus rapide que la jonction CdS/TiO₂. CdS/TiO₂ est activé sous lumière visible contrairement à TiO₂. Les spectres d'absorption de CdS/TiO₂ à différentes pourcentage en CdS obtenus en mode de réflectance diffuse [43] sont présentés sur la Figure .I-10 L'absorption dans le visible augmente avec l'accroissement du pourcentage en CdS [44, 43, 45].

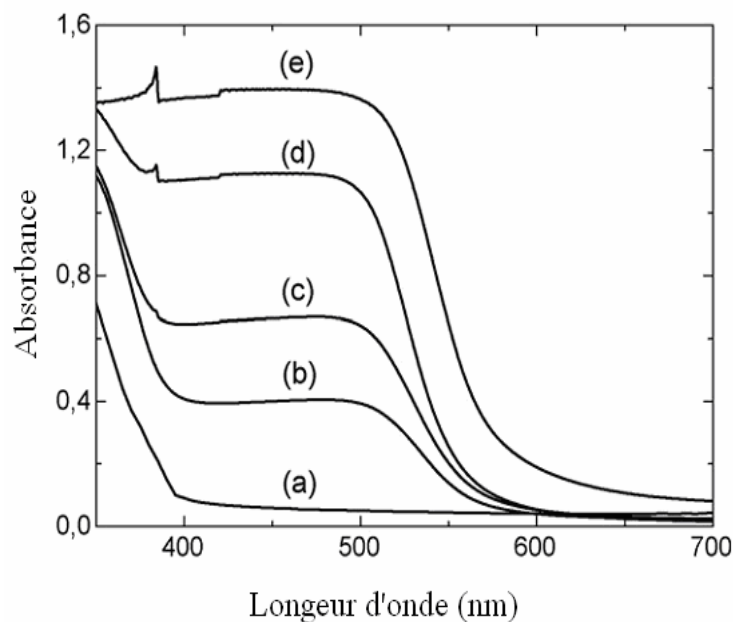


Figure I-10. Spectres d'Absorbance UV-visible des systèmes : (a)TiO₂, (b) CdS (10%)/TiO₂, (c) CdS (30%)/TiO₂, (d) CdS (50%)/TiO₂ et (e) CdS [43].

Cette hétérojonction a aussi été appliquée à la dégradation de colorants organiques, et à d'autres composés comme la Benzamide et l'acide hydroxybenzoïque [44,46].

Il a été démontré que l'activité photocatalytique dépendait fortement du pourcentage en CdS. Par exemple, dans le cas de la dégradation de Orange II sous lumière UV-Vis, CdS(5% et 10%)/TiO₂ ont montré la meilleure photoactivité (tableau 2). Sous lumière visible, la jonction obtenue par précipitation est plus efficace que celle obtenue par le mélange direct des deux constituants et ceux pour des concentrations similaires. Ce résultat indique que le transfert de charges entre particules s'effectue préférentiellement lorsque les particules antagonistes sont en contact intime [46]. La contribution du colorant (Orange II) au phénomène de photosensibilisation est attribuée à son adsorption sur CdS et au positionnement du niveau d'énergie de l'état singulé au dessus de la bande de conduction de CdS [46]. L'activité photocatalytique de CdS/TiO₂ pour différentes pourcentages en CdS est donnée au tableau suivant [43]:

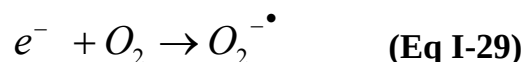
Tableau I-1 : Vitesse de dégradation de Orange II pour le système CdS/TiO₂ à différentes pourcentages en CdS.

	Vitesse de dégradation (10 ⁻³ min ⁻¹)	
	UV-visible	Visible
TiO ₂	25	3
CdS (5%)/TiO ₂	25	16
CdS(10%)/TiO ₂	25	16
CdS(30%)/TiO ₂	17	07
CdS(50%)/TiO ₂	14	08
CdS	10	10

Kang et al. [46] ont comparé la photodégradation du 4-chlorophénol en utilisant les mêmes catalyseurs. Ils ont observé que les constantes d'adsorption de CdS/TiO₂ étaient 1.5-2 plus grandes que celle de TiO₂ seul. Le même constat est fait par Doog et al. [47] en utilisant le 2-chlorophénol.

Plus récemment, Tristao et al. [48] ont étudié la décoloration du colorant Drimaren red en solution aqueuse en présence de TiO_2 et la jonction CdS/TiO_2 sous irradiation UV-Vis. Les paramètres cinétiques obtenus indiquent que la jonction CdS/TiO_2 contenant 5% de CdS est la plus efficace.

Serpone et al. [42] ont rapporté que les composés tels que les phénols (en milieu aqueux) peuvent être adsorbés par CdS . L'excitation de ce dernier par une lumière de longueur d'onde $\lambda > 520$ nm conduit à la génération de paires électrons-trous. En absence d'agents sacrificiels, les charges produites induisent la photocorrosion du semi-conducteur. D'une part, S^{2-} est oxydé en S à la surface de CdS et /ou en solution. D'autre part, un largage de Cd^{2+} vers la solution se produit. Cd^{2+} peut être réduit à la surface de CdS par les électrons de la bande de conduction [49]. Cette corrosion est source d'instabilité du semi-conducteur et concurrence sa réactivité. Lorsque les électrons n'induisent pas de corrosion, ils réagissent avec l'oxygène dissous en solution pour produire en premier lieu des radicaux superoxydes qui se transformeront en ion peroxyde (Eq. (I-29)).



Sous irradiation Vis, TiO_2 n'est pas actif dans la jonction CdS/TiO_2 . Les électrons qui réagissent à la surface de TiO_2 sont attribués à la photosensibilisation par CdS . Cette activité met en évidence le transfert de charges entre particules (Fig.I-11) [44].

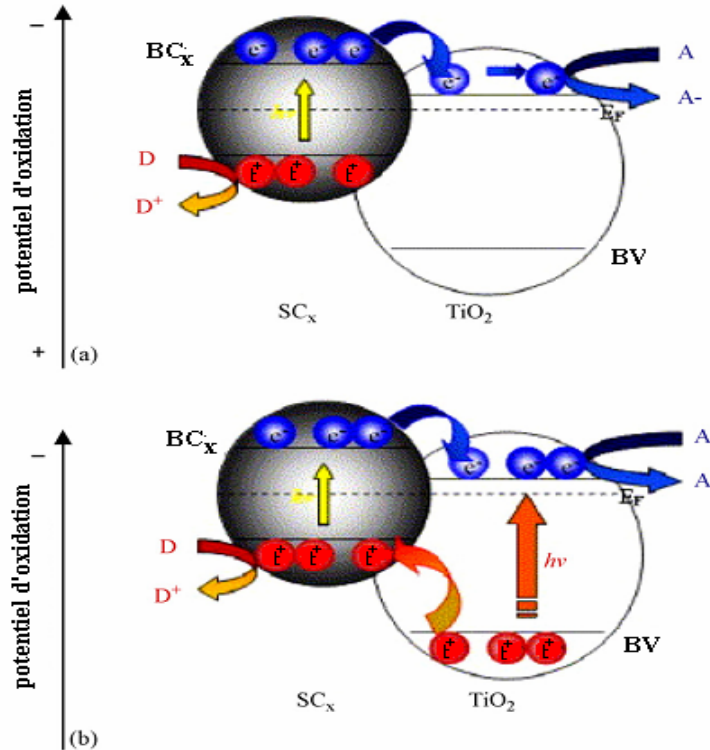
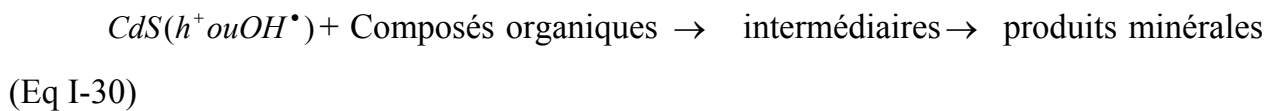


Figure I-11. (a) Mécanisme de transfert de charges du system SC/TiO₂ pour un sous lumière visible.

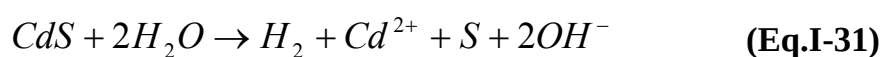
(b) Mécanisme de transfert de charges du system SC/TiO₂ pour un sous UV-Visible.

Ce transfert de charges n'est possible que si la position des bandes de conduction des matériaux antagonistes le permet. Les trous résident dans CdS et réagissent à sa surface pour oxyder les composés organiques adsorbés accentuant le processus d'oxydation (Eq.I-30).



Lorsque les deux semi-conducteurs sont activés sous lumière UV-Vis, une accumulation d'électrons se produit à la surface de TiO₂, résultat de l'injection d'électrons et de l'activation de TiO₂. Les trous quant à eux s'accumulent à la surface de CdS et

résultent de leur transfert de TiO_2 à travers la bande de valence de CdS et s'ajoutent aux propres trous de CdS. L'excès de trous peut induire l'oxydation de composés organiques ou induire la corrosion de CdS [50]. Les électrons réagissent avec les molécules d'oxygène pour produire des anions superoxydes [42]. Il est important de signaler à ce niveau que la photocorrosion de CdS concurrence constamment le transfert de charges. Ce fait affecte les réactions photocatalytiques de manière significative. La réaction de corrosion se produisant est la suivante :



Bessekhouad et al. [43] ont observé que l'apparition de Cd^{2+} en solution après illumination de CdS/ TiO_2 préparée par sol-gel était semblable à celle de la jonction obtenue par mélange dans des proportions identiques. De plus, ils ont observé que la photocorrosion était indépendante de la nature de la lumière utilisée *c.a.d* Vis ou UV-Vis. Spanhhel et al. [51] ont observé qu'aucune diminution de la concentration de CdS n'est obtenue lors de l'irradiation de ce dernier seul. Cependant, lors de son utilisation en jonction avec TiO_2 , une rapide décroissance de la stabilité est observée. Les auteurs ont attribué ce résultat au transfert rapide des électrons vers la surface de TiO_2 et à la réactivité avec l'oxygène, car ce dernier agit dans ce cas comme un capteur d'électrons. A l'inverse, les trous qui ne sont pas transférés résident plus longtemps dans CdS et ont un temps de vie suffisamment long pour induire une corrosion photoanodique. Ceci explique l'apparition de la photocorrosion lors de l'utilisation de CdS en jonction.

Dues aux raisons discutées précédemment, l'utilisation de CdS comme photocatalyseur reste très limitée vu le risque de contamination par le cadmium [42,52]. Toutefois, l'attractivité de CdS reste constante d'un point de vu fondamental lorsqu'il est en jonction avec d'autres semi-conducteurs.

Fujit et al. [52] ont proposé de résoudre le problème d'instabilité par l'enrobage de fines particules de CdS par un gel transparent de TiO_2 . Dans ce cas, une attention toute particulière doit être portée au traitement thermique et la température ne doit pas dépasser

les 500°C, faute de quoi, l'oxydation de CdS en CdSO₄ ou en CdO se produit. Le résultat de ce travail a confirmé que CdS peut être stabilisé par l'utilisation de TiO₂ comme matrice enrobant les fines particules de CdS sans avoir à altérer les propriétés photocatalytiques. La cristallisation de TiO₂ joue un rôle prépondérant dans l'efficacité de la jonction formée. Plus la cristallisation de TiO₂ est améliorée, plus l'efficacité du transfert de charge est constatée. Cette jonction a été utilisée pour réduire l'eau en H₂. Un rendement de conversion photon-H₂ de 13% a été obtenu [52].

D'autres composés sulfurés peuvent aussi être utilisés pour photosensibiliser TiO₂. Bi₂S₃ semble être un matériau assez bien adapté pour ce type d'application. Il possède une bande interdite de 1.3 eV qui résulte d'une transition optique directe. Sa bande de conduction est moins anodique que celle de TiO₂ et sa bande de valence est plus cathodique que celle de TiO₂ [53]. Bessekhoud et al. [53] ont étudié la jonction Bi₂S₃/TiO₂ préparée par la précipitation de Bi₂S₃ sur TiO₂ à différentes concentrations en Bi₂S₃. L'analyse UV-Vis réalisée en mode de réflectance diffuse a montré que la jonction absorbe la lumière dans le spectre visible. Par exemple, pour la jonction Bi₂S₃(10%)/TiO₂, une absorption est observée dès 800 nm. Dans ce travail, l'injection d'électrons entre particules a été démontrée par l'activité photocatalytique observée lors de la dégradation des polluants : Benzamide, Acide 4-Hydroxy Benzoïque et Orange II sous lumière Vis.

Dans un autre travail, Vogel et al. [54] ont utilisé des particules fines de PbS, Ag₂S et Bi₂S₃ pour photosensibiliser TiO₂. Ces composés présentent des effets de confinement dépendant de la taille des particules "quantum-size". Cependant, le but de ces auteurs n'est pas la dépollution de l'eau par voie photocatalytique, mais l'étude optoélectronique de ces électrodes et la possibilité de les utiliser comme cellule solaire. Vogel et al. [54] ainsi que d'autres auteurs [55,56] sont parmi les premiers à avoir préparés des films de TiO₂ mésoporeux sur lesquels une couche de matériau agissant comme capteur photonique est utilisée. La lumière visible est absorbée par le matériau à effet de confinement donnant lieu à la génération de paires électrons-trous qui sont transférées vers TiO₂. Ces auteurs assurent qu'ils ont obtenu un rendement de conversion photon-

photocourant de l'ordre de 70% en utilisant Q-CdS ou Q-PbS comme photosensibilisateur de TiO_2 .

Plus récemment (2004), une nouvelle approche a été développée par Ho et al [57]. pour produire des catalyseurs capables d'absorber la lumière visible. Elle consiste en l'utilisation de molybdène ou de tungstène dichalcogénide. L'intérêt pour ces semi-conducteurs est suscité par une bande interdite idéalement positionnée par rapport au spectre d'émission solaire puisqu'elle varie de 1.1 à 1.7 eV. Cependant, le positionnement de la bande de conduction de MoS_2 et WS_2 (massif) est totalement inadéquat au regard de la bande de conduction de TiO_2 . Dans cette configuration le transfert de charges devient impossible. Ces auteurs ont remédié à ce problème en préparant des électrodes $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ et WS_2/TiO_2 où les photosensibilisateurs sont sous forme de nanoclusters sujets à des effets de confinements de charges. MoS_2 et WS_2 sont déposés in situ par photoréduction des métaux correspondant suivie d'une sulfuration. La photoactivité de ces jonctions a été évaluée par des tests de dégradation du Bleu de Méthylène et du 4-Chlorophénol à des longueurs d'onde $\lambda > 400$ nm. Contrairement à TiO_2 pure, toutes les jonctions ont montré une forte photoactivité.

V.2. Le système CdSe/ TiO_2 :

Par comparaison avec les travaux réalisés sur CdS/TiO_2 , très peu de recherche ont concerné CdSe/TiO_2 . CdSe possède une bande interdite de 1.7 eV rendant ce matériau potentiellement candidat pour former un hétérosystème avec TiO_2 . A notre connaissance, seuls Lo et al. [58] ont étudié les propriétés photocatalytiques de CdSe/TiO_2 . La jonction a été préparée en trois étapes par précipitation de CdSe sur TiO_2 utilisé comme plateforme de déposition.

La jonction CdSe/TiO_2 est dispersée en présence de 4-chlorophénol et soumise à une lumière monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 420$ nm. Le résultat obtenu a

montré une faible photoactivité puisque seulement 10% de la concentration initiale en polluant a été dégradée (TiO_2 est inactif dans ces conditions). Pour les auteurs, cela indique bien qu'un transfert de charges de CdSe vers TiO_2 existe. Il est à remarquer que l'efficacité obtenue est très faible en comparaison avec celle de la jonction CdS/ TiO_2 . Les auteurs attribuent ce résultat à la faible concentration en CdSe bien qu'ils reportent une analyse par XPS de l'échantillon indiquant des pourcentages de Cd et de Ti respectivement de 27.6% et 72.4%.

V.3. Les systèmes $\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$

V.3.1. Le système WO_3/TiO_2

De nombreux travaux de recherche ont fait état de l'utilisation de WO_3 pour améliorer l'activité photocatalytique de TiO_2 [59,60,61]. WO_3 possède une bande interdite de 2.8 eV, et ses bandes respectives sont plus basses que celles de TiO_2 . Ceci indique que le mécanisme de transfert de charges est différent de ceux précédemment décrit. Lorsque WO_3 est excité sous lumière visible un transfert de trou s'effectue de WO_3 vers TiO_2 . Dans le cas d'une activation sous irradiation UV-Vis, les électrons sont transférés de la bande de conduction de TiO_2 vers celle de WO_3 [62] (Fig.I-12).

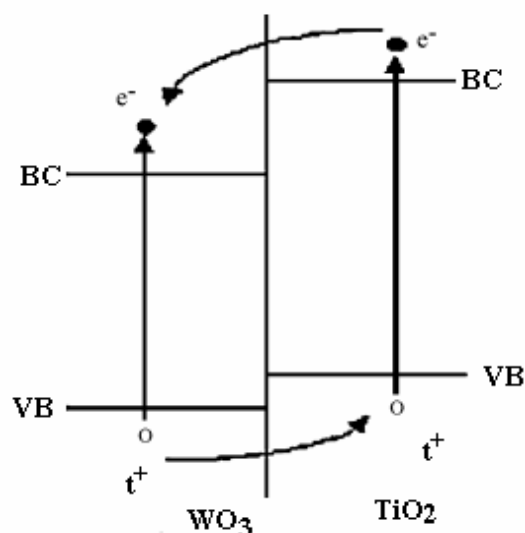


Figure I-12. Processus de transfert de charge dans la jonction WO_3/TiO_2

Li et al. [62] ont préparé WO_x/TiO_2 par une méthode Sol-gel. Ils ont conclu que l'oxyde de tungstène peut faire converger le spectre d'absorption de TiO_2 du proche UV vers le visible et peut réduire considérablement la probabilité de recombinaison des paires électrons-trous. De plus, sous lumière visible, l'oxydation photocatalytique du Bleu de Méthylène est plus rapide dans le cas de la jonction WO_3/TiO_2 que lors de l'utilisation de TiO_2 seul. Les auteurs supposent la formation de la solution solide $\text{W}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ qui induirait une diminution de la bande interdite. Cependant, cette supposition doit être supportée par une étude qui permettrait d'obtenir non seulement le site d'incursion de W, mais aussi de cartographier les états de sub bande gap générés.

V.3.2 Le système $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$

De manière réciproque, TiO_2 peut être considéré comme photosensibilisateur lors de son utilisation en jonction avec des semi-conducteurs de bande interdite plus large. Shi et al. [63] ont préparé des particules couplées " $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ " par précipitation homogène. Cette méthode permet d'enrober de fines particules de TiO_2 par SnO_2 . La démarche consiste à disperser de fines particules de TiO_2 dans une solution alcaline de SnCl_4 . Le précipité obtenu fait par la suite l'objet d'un traitement thermique approprié. Les auteurs ont observé que SnO_2 seul présente une faible activité en comparaison aux catalyseurs basés sur TiO_2 . Ce résultat est attribué principalement au gap de SnO_2 qui est de l'ordre de 3.8 eV. Dans le système $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, TiO_2 joue le rôle de photosensibilisateur car il possède une bande interdite plus faible (3.2 eV). De plus, SnO_2 a une bande de conduction de 0.5 V plus positive que celle de TiO_2 . Il est à noter que l'hétérojonction $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ est aussi plus performante que les particules fines de TiO_2 qui la constitue lorsqu'elles sont seules. Des solutions aqueuses d'active Red X3-B, d'Acide Orange 7 et de Naphtol Blue Black ont été utilisées pour l'évaluation de la photoactivité [64]. Pour Gopidas et al. [65], Cette activation est due à l'amélioration de l'efficacité de séparation des charges. Plus récemment, une nouvelle approche consiste à substituer Ti par Sn dans

le réseau de TiO_2 . L'incorporation de Sn induit une meilleure séparation des charges [66-67]. Il a aussi été constaté que cela avait pour effet d'induire une convergence du spectre d'absorbance de TiO_2 de l'UV vers le Vis, conséquence de la formation de la solution solide $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ [68].

Akurati et al. [69] ont reporté la préparation du composite $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ sous forme de nanoparticules par flamme pyrolyse. Ces auteurs ont estimé la photoactivité du matériau préparé par la dégradation du Bleu de Méthylène sous UVA ($\lambda=355\text{-}360$). L'efficacité du composite $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ est beaucoup plus grande que celle de TiO_2 préparé dans les mêmes conditions. Akurati et al. ont attribué ces performances à la faible vitesse de recombinaison des charges facilitée par le couplage entre SnO_2 et TiO_2 .

V.3.3 D'autres systèmes MO_x/TiO_2 .

D'autres semi-conducteurs sont aussi utilisés pour améliorer les performances de TiO_2 . Néanmoins, leur utilisation dans le domaine de traitement de l'eau et de l'air reste très limitée. Cu_2O a été récemment utilisé comme photocatalyseur capable de dissocier l'eau en O_2 et H_2 sous irradiation Vis ($\lambda < 600\text{ nm}$) [70,71]. Cependant, le mécanisme mise en jeu est non seulement ambigu, mais aussi très controversé. Siripala et al. [72] ont étudié la jonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ sous forme d'une photocathode en couche mince. Lorsque le potentiel est fixé à -1 V , une forte photoactivité est observée qui s'accompagne d'une remarquable stabilité vis-à-vis de la corrosion de Cu_2O . Rappelons que cette étude concerne la production d'hydrogène par voie photocatalytique. Li et al. [73] ont préparé des nanoparticules du composite $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ par une méthode photoélectrochimique. Il a été remarqué que Cu est capable de pénétrer la structure de TiO_2 et que cela était bénéfique vis-à-vis de la photoactivité. Ces auteurs ont attribué cette activation à l'accélération du transfert d'électrons induit par la présence de Cu_2O . Bessekhoud et al. [44] ont obtenu l'hétérojonction $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ par le mélange direct de fines particules des deux constituants dans le réacteur. L'activité photocatalytique observée dépend fortement

de la quantité de Cu_2O utilisée, de la nature de l'irradiation (UV voir UV-Vis) et du type de molécule à dégrader.

D'autres oxydes ont aussi été utilisés pour activer TiO_2 sous lumière visible, parmi eux Bi_2O_3 [44], ZnMn_2O_4 [44], ZrO_2 [74,75], ZnO [76,77]. Cependant, les effets de ces systèmes sur la dégradation de composés organiques dans l'eau ou dans l'air sont très peu connus.

Conclusion

A partir des rappels effectués sur la physique de l'interface semi-conducteur/électrolyte et au regard de la complexité des phénomènes rencontrés, il semble évident que l'évolution des systèmes photocatalytiques passe par la maîtrise des propriétés physiques des matériaux. L'état de la recherche sur les hétérojonctions laisse apparaître qu'il est difficile de trouver un compromis entre les propriétés des photosensibilisateurs (propriétés optiques, positionnement des bandes d'énergie et stabilité) et TiO_2 . De ce fait, il nous paraît intéressant de chercher des synergies entre des photosensibilisateurs différents. Dans ce cas, l'élaboration de système d'hétérojonction ternaire voir quaternaire semble une alternative à suivre. Cette démarche est à notre avis originale et dicte notre démarche de recherche

REFERENCES :

- [1] M. Gratzel, 1988. Heterogeneous Photochemical Electron Transfer, CRC Press: Baton Rouge, FL.
- [2] D. Dutton, 1985. Physical. Reviews. 112, 785.
- [3] (a) J. Ramsden, J. Gratzel, M. 1984. J. Chemistry. Soc., Faraday Trans. 1. 80, 919. (b) Ramsden, J.J.; Webber, S. E.; Gratzel, M. 1985. J. Physical. Chemistry. 89, 2740.
- [4] Kreibich, U.; Fragstein, C. Z. 1969. Physical, 224, 307.
- [5] G. Papavassiliou, Prog. 1979. Solid State Chemistry, 12, 185.
- [6] H. Frohlich, 1937. Physical, 6, 406
- [7] R. Kubo, A. Kabayashi, S. Annu. 1984. Reviews. Material. Science, 14, 49.

- [8] (a) L. Chang, L. Esaki, W. Howard, E. Ludeke, R. J. Vac. Sci. Technol. 10 (1973) 11. (b) A. Cho, Y. Arthur, J.R. Prog. 1975. Solid State Chemistry, 10, 157; R. Dingle, A.C. Gossard, W. Wiegmann, 1975. Physical. Reviews. Letter, 34, 1327.
- [9] D.S. Chmla, D.A.B.J. Opt. 1985. Soc. Am. B. Opt. Physical, 2, 1155.
- [10] G.v. Z. Taeckel, 1926. Tech. Physical. 7, 301.
- [11] Inmau, J. K.; Mraz, A. M.; Wely, W. A. 1984. Solid Luminescent Material; Wiley: New York, pp 182
- [12] C. R. Berry, 1967. Physical. Reviews, 161, 848.
- [13] Stasenko, A. G. Sov. 1968. Physical. Solid State, 10, 186.
- [14] Skomyakov, L. G. Kitaev, G. A.; Shcherbakova, Ya. ; Belyaeva, N. N. 1978. Optics. Spectrosc. 44, 82.
- [15] A. HAagfeld, M. Gratzel. 1995. Chemical. Reviews, 95, 49-68.
- [16] Papavassiliou, G. C. Prog. 1979. Solid state chemistry, 12, 185.
- [17] L. E. Brus. 1984. J. Chemical. Physical. 80, 4403 ; 79 (1983) 5566.
- [18] Koch, U.; Foitk, A.; Weller, H.; Henglein, A. 1985. Chemical. Physical. Letter, 122 507.
- [19] Foitk, A.; Weller, A. Henglein, 1985. Chemical. Physical. Letter, 120, 552.
- [20] J. Nedeljkovic, M.; Neadovic, M. T ; Micic, O. I; Nozik, A. J. 1986. J. Physical. Chemical. 90, 12.
- [21] Herron, N. Wang, Y. Stucky, G. Cox, D. E. Bein, T. J. AM. 1989. Chemical. Soc. 111, 530.
- [22] M. Kaneko, I. Okura (eds) 2002. Photocatalysis Science and Technologie Kadansha. Springer.
- [23] A. Hagfeld, M. Gratzel. 1995. Chemical. Reviews, 95, 49-68.
- [24] Albery, W. J ; P. N. 1984. J. Electrochemistry. Soc. 131, 315.
- [25] N. Lewis. Annu. 1991. Reviews. Physical. Chemical, 42, 543
- [26] J. Curran, S. Lamouch, D. 1983. J. Physical. Chemical, 87, 5405.
- [27] J. Bourdon. 1965. J. Physical. Chemical, 69, 705.
- [28] M. Matsumura, K. Mitsuda. K. Yoshizawa, N. Tsubomura, H. Bull. 1981. Chemical. Soc. Jpn 54, 692.
- [29] (a) W. Clark, D.K. Sutin, D.J. Am. 1977. Chemical, Soc. 99, 46756. (b) A. Tinnemans, A. H. A. Mackor, A. Reckor, Recl. Trav. 1981. Chemical, 100, 295. (c) A. Hammett, M.P. Wright, R.D. Seddon, K.R. Goodenough, J.B. 1979. J. Physical. Chemical, 83, 3280.
- [30] M. Gleria, R. Z. Memming, Chemming. 1975. Physical. Chemical, NF. 98, 303.
- [31] I. Poullos, M. Kositzi, A. Kouras, 1998. J. Photochemical, Photobiol. A: Chemical, 115, 175.
- [32] T. Konovalova, L. Kispert, V. Konovalov. 1999. J. Physical. Chemical, 103, 4672.
- [33] G. Hodes, I. D. J. Howel, L. M. Peter. 1992. J. Electrochemistry. Soc, 139, 3136.
- [34] A. Derbal, S. Omeiri, A. Bouglia, M. Trari. Int. J Hydrogen Energy (sous presse)
- [35] D. Robert. 2007. Catalysis Today, 122, 20-26
- [36] Y. Bessekhoud, 2003. These de doctorat, Université de Metz

- [37] K. Hu, M. Brust, A. Bard, 1998. *Chemical. Material*, 10, 1160
- [38] H. Weller, *Angew. 1993. Chemical-International. Ed. Engl*, 32, 41. (c) S. Sakthivel, H. Kisch, *Angew. 2003. Chemical-International, Ed. 42*, 4908.
- [39] H. Wellmann, J. Rathousky, M. Wark, A. Zukal, G. Schulz-Ekloff, *Micropor. Mesopor. 2001. Material*, 44–45, 419
- [40] W. Xu, Y. Liao, D.L. Akins. 2002. *J. Physical. Chemistry, B* 106, 11127.
- [41] H. Murai, T. Abe, J. Matsuda, H. Sato, S. Chiba, Y. Kashiwaba, 2005. *Applied. Surface. Science*, 244, 351.
- [42] N. Serpone, P. Marathamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, 1995. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemical*, 85, 247.
- [43] Y. Bessekhoud, N. Chaoui, M. Trzpit, N. Ghazzal, D. Robert, J.-V. Weber, 2006. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemical*, 180, 218.
- [44] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.-V. Weber, 2005. *Catalysis. Today*, 101, 315.
- [45] L. Wu, J. Yu, X. Fu, *J. mol. 2005. catalysis. A : chemical*, 244, 25.
- [46] M.G. Kang, H.E. Han, K.J. Kim, 1999. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemical* 125, 119.
- [47] R.A. Doong, C.H. Chen, R.A. Maithreepala, S.M. Chang, 2001. *Water Res.* 35, 2873.
- [48] J.C. Tristao, F. Magalhaes, P. Corio, M.T.C. Sansiviero, *J. Photochem.*
- [49] T. Rajh, O.I. Micic, D. Lawless, N. Serpone, 1992. *J. Physical. Chemistry*, 96 4633.
- [50] A.P. Davis, C.P. Huang, 1990. *Water Research*, 24, 543.
- [51] L. Spanhel, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. 1987. Chemical. Soc*, 109, 6632.
- [52] H. Fuji, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai, *J. Mol. 1998. Catalysis. A: Chemical*. 129 () 61–68. 2004. *Chemical*, 163, 569.
- [53] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.- V. Weber, 2004. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemical*, 163, 569.
- [54] R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, 1994. *J. Physical. Chemical*, 98, 3183.
- [55] S. Hotchandani, P.V. Kamat, 1992. *J. Physical. Chemistry*, 96, 6834
- [56] L.M. Peter, K.G.U. Wijayantha, D.J. Riley, J.P. Waggett, 2003. *J. Physical. Chemical, B* 107, 6378.
- [57] W. Ho, J. C. Yu, J. lin, J. Yu, P. Li, 2004. *Langmuir*, 20, 5865.
- [58] (a) S. C. Lo, C.F. Lin, C. H. Wu, P.H. Hsieh, 2004. *J. Hazardous. Material. B* 114, 183; (b) M. E. Zorn, D. T. Tompkins, W. A. Zelthner, M. A. Anderson, *Applied. 1999. Catalysis. B: Environmental*, 23, 1; (c) D. Shchukin, S. P. oznyal, A. Kulak, P. Pichat. 2004. *J. Photochemical. Photobiol. A : Chemical*, A162, 423.
- [59] X.Z. Li, F.B. Li, C.L. Yang, W.K. Ge, 2001. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemical*, 141, 209.
- [60] A. Fuerte, M. D. Hernandez-Alonso, A. J. Maira, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, J.C. Conesa, J. Soria, G. Munuera, 2002. *J. Catalysis*, 212.
- [61] T. Tatsuma, S. Takeda, S. Saitoh, Y. Ohko, A. Fujishima, 2003. *Electrochemistry Communications*, 5, 793
- [62] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, 2002. *Chemical Material*, 14, 4714

- [63] L. Shi, C. Li, H. Gu, D. Fang, 2000. *Materials. Chemical Physical*, 62, 62.
- [64] K. Vinodgopal, P.V. Kamat, 1995. *Environmental. Science. Technolgy*, 29, 841.
- [65] K. R. Gopidas, M. Bohorquez, P.V. Kamat, 1994. *J. Physical Chemical*, 98, 3822.
- [66] Y. Cao, X. Zhang, W. Yang, H. Du, Y. Bai, T. Li, J. Yao, 2000. *Chemical. Materials*, 12, 3445.
- [67] S. Pilkenton, D. Raftery, 2003. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 24, 236.
- [68] H. Tian, J. Ma, X. Huang, L. Xie, Z. Zhao, J. Zhou, P.Wu, J. Dai, Y. Hu, Z.
- [69] K.K. Akurati, A. Vital, R. Hang, B. Bommer, T. Graule, M. Winterer, 2005. *International J. Photoenergy* 7, 153.
- [70] M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, J.N. Kondo, K. Domen, 1998. *Chemical Communication*, 3, 357.
- [71] P.E. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, 1999. *Chemical Communication*. 12, 1069.
- [72] W. Siripala, A. Ivanovskaya, T.F. Jaramillo, S. Baeck, E.W. Mcferland, 2003. *Solar Energy Materials and Solar Cellualars*, 77, 229.
- [73] J. Li, L. Liu, Y. Yu, Y. Tang, H. Li, F. Du, 2004. *Electrochemistry. Communication*, 6, 940.
- [74] N. Smirnova, Y. Gnatyuk, A. Eremenko, G. Kolbasov, V. Vorobetz, I. Kolbasova, O. Linyucheva, 2006. *International J of Photoenergy* in press
- [75] X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, 1996. *Environmental Science and Technology*, 30, 647.
- [76] G. Marci, V. Augugliaro, M. J. L. Munos, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, M. Schiavello, R.J.D. Tilley, A.M. Venezia, 2001. *J. Physical Chemical B* 105, 1033.
- [77] J. Yang, J.H. Swisher, 1996. *Materials Characterization*, 37, 153–159. 26.

Chapitre II :

Partie expérimentale.

II- Partie expérimentale :

II-1 Préparation des catalyseurs

II-1.1. Produits de départ :

Tous les produits utilisés dans la synthèse des hétérojonctions sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de traitement préalable à leur utilisation (Tableau II-1).

Tableau II-1 : Produits utilisés pour la préparation des catalyseurs et la réalisation expérimentale.

Produit	Formule chimique	origine
Poudre de cuivre	Cu (1 μ m)	Aldrich

Poudre d'oxyde cuivreux	Cu_2O ($< 5\mu\text{m}$)	Aldrich
Sulphate de cuivre	$(\text{CuSO}_4)_5\text{H}_2\text{O}$	Riedel-De-Haen AG
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Panreac
D (+)-Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$	Riedel-De-Haen AG
Hydrazine hydrate	N_2H_4	Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	Prolabo
Acide nitrique	HNO_3	Merck
Polyethyleneglykol 300	PEG	Pract
Chlorure de Potassium	KCl	Merck
Hydroxyde de Potassium	KOH	Merck

II-1.2 Préparation du système Cu/Cu₂O.

Afin de préparer le système Cu/Cu₂O et dans le but d'éliminer toutes les impuretés existantes à la surface de Cu, 6g de cuivre en poudre sont préalablement dispersés dans une solution de HNO₃ (1M) pendant 30s. Le Cu séparé de la solution est ensuite rapidement rincé à l'eau distillée. La poudre obtenue est dispersée dans une solution de CuSO₄ (10⁻³M, 500ml) et portée à ébullition pendant 1 heure[1]. Ce temps est optimal et permet de former des couches de Cu₂O à la surface des particules de Cu. Au delà de ce temps (1h), Cu₂O devient instable et un processus de dissolution des couches formées s'engage dû à l'accroissement de l'acidité du milieu. Cette méthode nous permet d'obtenir rapidement l'hétérosystème Cu/Cu₂O. Le catalyseur obtenu à partir de cette méthode est noté MA2.

II.1.3 Préparation des systèmes Cu/Cu₂O/CuO.

Dans le but d'obtenir des catalyseurs à composition ternaire, deux méthodes de synthèse ont été adoptées :

Méthode B1

50 ml de CuSO₄ (0.3 M) sont ajoutés goutte à goutte à 150 ml d'une solution de NaOH (1 M) contenant 2.5 ml de N₂H₄ sous agitation vigoureuse. Le mélange obtenu est maintenu à 60°C pendant 2h. L'oxyde est récupéré par filtration et successivement rincé à l'éthanol et à l'eau distillée.

Méthode B2

Cette méthode est une variante de la méthode précédente. Pour ce faire, la même procédure est répétée, sauf que dans ce cas, 0.075 mol (29.9 g) de glucose sont ajoutés à la solution préalablement à l'addition de CuSO₄.

Les méthodes B1 et B2 devraient nous permettre d'obtenir des poudres composées d'un mélange de constituants : Cu, Cu₂O et CuO, *c-à-d* des catalyseurs à hétérojonction multiple. Les catalyseurs obtenus à partir de ces méthodes sont respectivement notés MB1 et MB2.

Tous les catalyseurs cités ci-dessus sont placés dans un autoclave rempli à 80 % d'éthanol absolu. L'autoclave est chauffé pendant 12h à 100°C puis refroidi lentement jusqu'à température ambiante. Le catalyseur commercial Cu₂O est soumis au même traitement et sera noté MA1.

II-1.4. Préparation de l'oxyde pur CuO.

L'oxyde de cuivre CuO est préparé à partir d'une solution de 50 ml de CuSO₄(0.3 M). Cette dernière est ajoutée goutte à goutte à un mélange de 150 ml de NaOH (1M) et de PEG (300) 170 ml. L'ensemble est chauffé sous agitation à 60°C pendant 2 heures. Le précipité obtenu est séché à 110°C pendant une nuit. La poudre obtenue est broyée dans

un mortier puis chauffée à 650°C pendant 2h. Après refroidissement, le produit est une nouvelle fois homogénéisé par broyage puis porté à 800°C pendant 2h.

II-1.5. Préparation des électrodes.

Les électrodes constituées de nos semi-conducteurs sont à base de pastille. En effet, une pastille de Cu₂O (superficie de 0.47cm²) est encapsulée sous vide dynamique dans un tube en verre sous une pression de 1 mbar. L'ensemble est porté à 550°C pendant 1 h, puis refroidi à température ambiante. La pastille est récupérée après destruction de la capsule en verre.

Dans le cas de CuO, la pastille est chauffée à 800°C pendant 1 h. Les contacts sur les pastilles ont été réalisés en utilisant du fil de cuivre et de la laque d'argent. L'ensemble est relié à un tube de verre pour être raccordé avec une colle forte. Dans la chaîne électrochimique, les électrodes préparées sont considérées comme étant des électrodes de travail.

II-2. Techniques de caractérisation.

II.2.1. Analyse radiocristallographique (XRD).

L'identification des phases a été obtenue par analyse aux rayons-X des catalyseurs préparés. La source d'irradiation est une anticathode de cuivre générant une longueur d'onde Cu K α de 0.15418 nm. L'angle de diffraction (2 θ) est de 10 à 80°. L'équipement utilisé est de marque (PANalytical, type X'Pert PRO). La taille des cristallites (L) est déterminée à partir de l'équation de Scherrer (Eq.II-1) en utilisant la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense caractéristique de la phase concernée :

$$L = \frac{K * \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq II-1})$$

Où λ est la longueur d'onde de l'anticathode, ici $\text{Cu K}\alpha = 0.15418 \text{ nm}$, K est une constante généralement égale à 0.94, β est la largeur à mi-hauteur du pic considéré après correction de la ligne de base.

II.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur un équipement de type Mettler-Toléro TGA/SDTA 851e. Les échantillons d'un poids de 10 mg sont placés dans un creuset en platine, puis chauffés sous air à 800°C avec une rampe de température de 10°C/min.

II.2.3 Propriétés optiques.

Les propriétés optiques ont été étudiées en utilisant la spectroscopie UV-Visible en mode de réflectance diffuse sur les composés purs : CuO , Cu_2O et $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Un spectrophotomètre de type Cary 500 équipé d'une sphère d'intégration a été utilisé. Le domaine de longueurs d'onde considéré est compris entre 200 et 1100 nm. BaSO_4 a été utilisé comme référence de mesure pour tous les échantillons. L'enregistrement des spectres a été effectué sous air et à température ambiante.

II.2.4. Propriétés de transport.

Les propriétés de transport ont été étudiées par la mesure de la variation thermique de la conductivité (σ) et du pouvoir thermoélectrique (S). L'étude a porté sur les composés Cu_2O et CuO . Les produits sont utilisés sous forme de pastilles préalablement comprimés sous une pression de 10 Bar pendant 5 min. Les pastilles à base de CuO sont frittées dans les mêmes conditions que la synthèse. Les contacts sont réalisés avec de la laque d'argent appliquée directement sur les pastilles. Le domaine de température considéré varie de 25 à 420°C. Le dispositif expérimental est détaillé dans la partie annexe 1.

II.2.5. Caractérisations électrochimiques et photoelectrochimiques

Les mesures électrochimiques et photoélectrochimiques ont été effectuées en utilisant une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes : électrode de travail (constituée de notre semi-conducteur), une contre électrode en Pt et une électrode de référence en calomel saturé (E.C.S). Tous les potentiels donnés dans ce travail sont relatifs à cette référence. Les électrodes sont reliées à un potentiostat de type Voltalab PGP201. Les courbes intensités-potentiels (J-V) sont réalisées dans le noir et sous irradiation par une lampe de type tungstène-halogène (PHILIPS) de 150 W. Pour étudier l'effet du pH sur nos matériaux, des tests sont réalisés en milieu basique (pH~13) et neutre pH~7.1. Afin d'ajuster le pH, les composés suivants sont utilisés: HNO_3 , KOH et KCl.

Les mesures de capacitances (Mott-Scottky) été effectuée en utilisant trois électrodes (Electrode de platine, électrode au calomel saturé et une électrode de travail) immergées dans une solution de KOH 0.5 M. Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par un potentiostat Voltalab PGP 301.

Une fréquence de 10 kHz ou 20 kHz est habituellement appliquée. Un incrément de potentiel de 10 mV est utilisé.

II.2.6. Evaluation de la Photoactivité

Les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans un réacteur à doubles parois en borosilicate irradié verticalement par une lampe de type tungstène-halogène (PHILIPS) (Fig. II-1).



Figure II-1. : Dispositif expérimental utilisé pour l'évaluation de la photoactivité

Le réacteur est thermostaté à 25°C et la puissance de la lampe est ajustée par un diviseur de tension. L'irradiance est contrôlée par un lux-mètre (testo 545) et sa valeur est de 10 000 Lux (Soit : 10 000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$). Typiquement, 250 ml d'une solution aqueuse contenant de l'Orange II (10 ppm) comme polluant model est utilisée. 5 ml de solution sont prélevés à intervalle de temps régulier pour être analysés avec un spectrophotomètre (JENWAY 6305). L'échantillon est centrifugé avant analyse et la longueur d'onde d'absorption λ_{max} est fixée à 485 nm. Lorsque nécessaire, les émissions UV sont supprimées à l'aide d'un filter optique en poly methacrylate de méthyle (PMMA) de 10 mm d'épaisseur.

Chapitre III

Résultats et Discussions

III- Résultats et discussions

III-1 Caractérisation des catalyseurs

III-1.1. Diffraction des rayons X :

Les spectres de DRX des catalyseurs préparés sont donnés à la Fig. III-1.

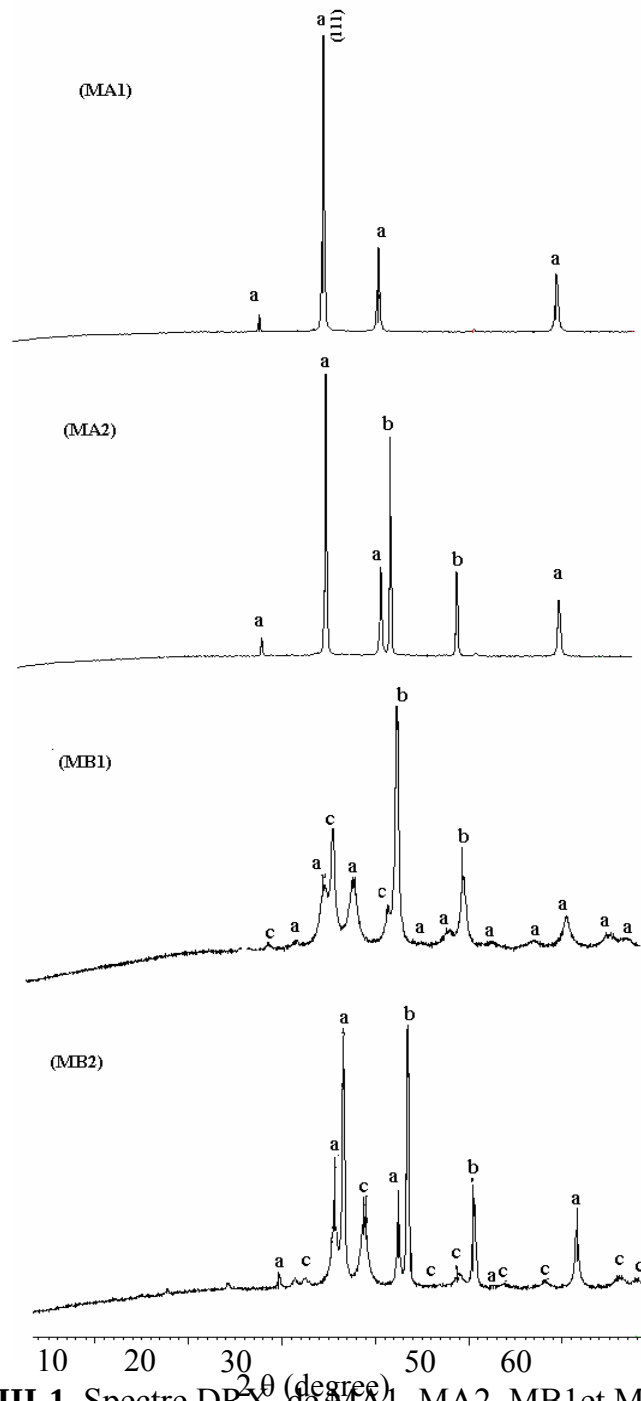


Figure III-1. Spectre DRX de MA1, MA2, MB1 et MB2.

(a) Cu_2O , (b) Cu et (d) CuO

Le catalyseur MA1 est constitué d'une phase unique et cristallise dans le système cubique en accord avec les fiches JCPDS N°01-078-2076. De plus, il présente une bonne cristallisation comme l'atteste les pics fins observés qui ont tous été indexés. Le catalyseur MA2 est formé d'un mélange de deux phases bien cristallisées, une phase de

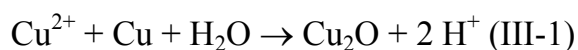
Cu métallique (JCPDS-01-070-3039) et une autre phase de Cu₂O. L'ensemble constitue ainsi l'hétérosystème Cu/Cu₂O. Les spectres respectifs des catalyseurs MB1 et MB2 montrent la coexistence de plusieurs constituants : Cu, Cu₂O et CuO. Bien que le traitement thermique des deux derniers catalyseurs soit identique, le taux de cristallisation est différent. En effet, le catalyseur MB2 est constitué de plus grandes particules que le catalyseur MB1 indiquant par conséquent une meilleure cristallisation. Il est important de signaler à ce niveau que le traitement hydrothermal des catalyseurs permet d'améliorer considérablement la cristallisation des catalyseurs et ceux à base température. La taille des cristallites de chaque constituant de catalyseur est reportée dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Composition qualitative de chaque catalyseur et taille des cristallites de chaque phase.

Catalyseur	Constituant	L (nm) [*]
MA1	Cu ₂ O	44
MA2	Cu	47
	Cu ₂ O	35
MB1	Cu	29
	Cu ₂ O	24
	CuO	11
MB2	Cu	31
	Cu ₂ O	39
	CuO	34

^{*}L: diamètre des cristallites.

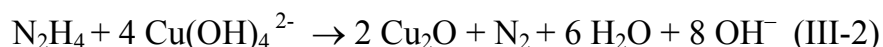
Dans le cas du catalyseur MA2, le mécanisme de formation de la jonction Cu/Cu₂O peut être expliqué par la réaction suivante :



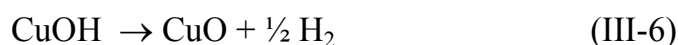
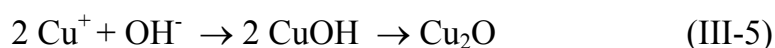
Selon cette réaction, la formation de couches de Cu₂O peut être limitée par la croissance de particules de Cu₂O qui augmente l'acidité du milieu induisant par

conséquent la dissolution de Cu_2O [1]. Cependant, il nous paraît plus raisonnable d'attribuer la limitation de la formation de Cu_2O à la formation des couches de Cu_2O elle-même, car ces dernières peuvent agir comme barrière physique empêchant le Cu^{2+} d'atteindre le Cu métallique. Cela expliquerait que la formation de Cu_2O sur Cu soit limitée dans le temps.

Le mécanisme général de la formation du catalyseur MB1 peut être exprimé par la réaction suivante :



Néanmoins, le fait d'obtenir un mélange de composés, comme observé par l'analyse DRX, nous conduit à supposer que Cu_2O n'est pas obtenu à partir d'une réaction directe à une seule étape. Wang et al [2]. propose un ensemble de réactions susceptibles de se produire. Comme suggéré, le processus commence d'abord par la réduction de Cu^{2+} en Cu^+ par l'action de N_2H_4 . Cette réaction est suivie par d'autres réactions pouvant expliquer la formation de Cu^0 , Cu_2O et de CuO :



Telle que décrite, seule la réaction (III-5) conduit à la formation du composé Cu_2O . Dans les autres cas, les réactions induisent la formation du cuivre métallique par l'action du fort pouvoir réducteur de N_2H_4 ou à la formation de CuO . En considérant les résultats de l'analyse structurale, on peut suggérer que ces réactions soient plutôt concurrentes. Quand le glucose est employé en plus de l'hydrazine, le pouvoir réducteur est supposé augmenter. Cependant, les pics de CuO sont détectés sur le spectre d'analyse du catalyseur MB2. Ceci indique alors que le mécanisme de formation des espèces est semblable à celui exprimé lors de l'utilisation de l'hydrazine pure. Dans notre cas, ceci est d'une grande importance car il permet d'obtenir un mélange de particules de nature

différente par deux méthodes et dans chaque cas un mélange de type : métal/SC1/SC2, en occurrence Cu/Cu₂O/CuO.

III-1.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique des catalyseurs MA1 et MA2 a été étudiée en utilisant l'analyse ATG (Fig. III-2). Cu₂O pur a montré une perte de masse progressive de la température ambiante jusqu'à 90° C. Cette perte peut être attribuée à l'eau et à l'éthanol résiduel adsorbé pendant le processus de synthèse et le traitement hydrothermal. Cu₂O est très stable entre 90°C et 245°C comme l'atteste la stabilité de la masse dans ce domaine. Au-delà, un gain de masse important a été observé jusqu'à 345°C. Ceci est dû à l'oxydation totale de Cu₂O en CuO. Pour des températures supérieures à 350°C, CuO est définitivement formé et la masse ne varie plus jusqu'à 880°C. Lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante, aucune variation de masse n'est observée. Ce qui indique non seulement que CuO est une phase stable, mais aussi que le processus de transformation est irréversible. La différentielle thermogravimétrique (DTG) indique que la transformation de Cu₂O en CuO se fait en une seule étape (voir zone de gain de masse). Elle montre aussi qu'aucune autre transformation n'est observée dans tout le domaine de température étudié.

L'analyse thermique du catalyseur MA2 (Cu/Cu₂O) a montré une relative stabilité jusqu'à 300°C. Au-delà de cette température et jusqu'à 630°C on observe un important gain de masse. Ce changement est dû à l'oxydation de Cu et Cu₂O en CuO. Ceci est confirmé par la DTG où on observe deux pics formant un épaulement et relative soit à une cinétique de transformation à deux étapes, soit à la transformation de deux produits. Cette dernière hypothèse semble la plus probable dans notre cas, et les deux transformations se chevauchent d'un point de vue thermique avec un début de transformation dû à Cu₂O.

Nous pouvons conclure à ce niveau que Cu₂O est stable jusqu'à 245° C et que son oxydation est irréversible. De plus, CuO pur peut être obtenu par traitement thermique de Cu et/ou Cu₂O à des températures supérieures à 630°C.

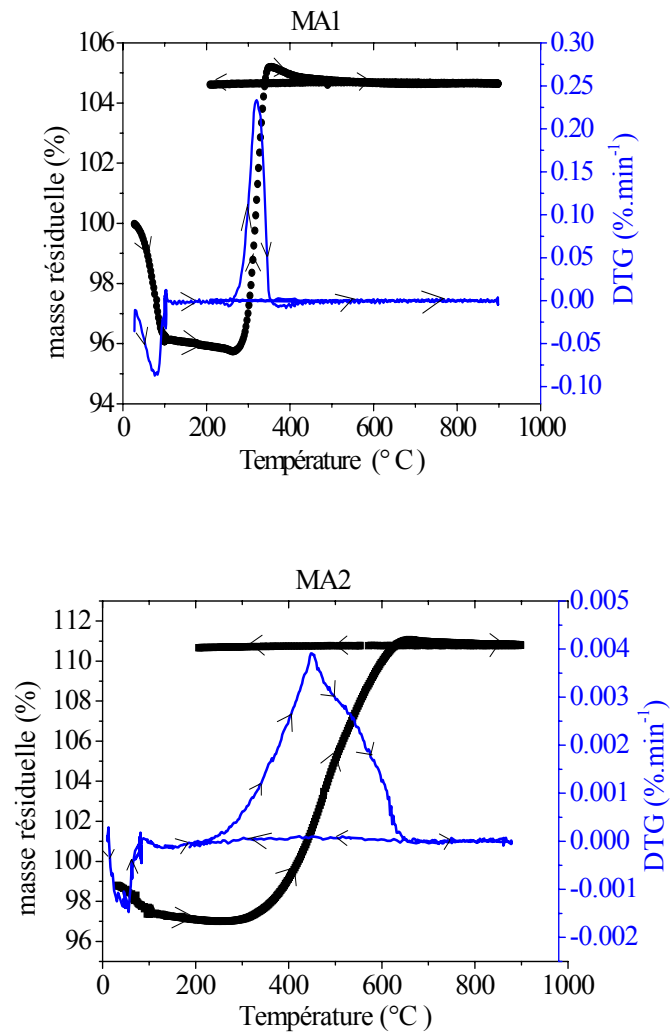


Figure III-2. Analyse thermique des catalyseurs MA1 et MA2.

III-1.3 Propriétés optiques.

(a) Caractéristiques spectrales.

Les spectres d'absorbance des jonctions à base d'oxydes MA1(Cu₂O)/TiO₂ préparées par le mélange directe de leurs constituants sont représentés à la Fig. III-3.

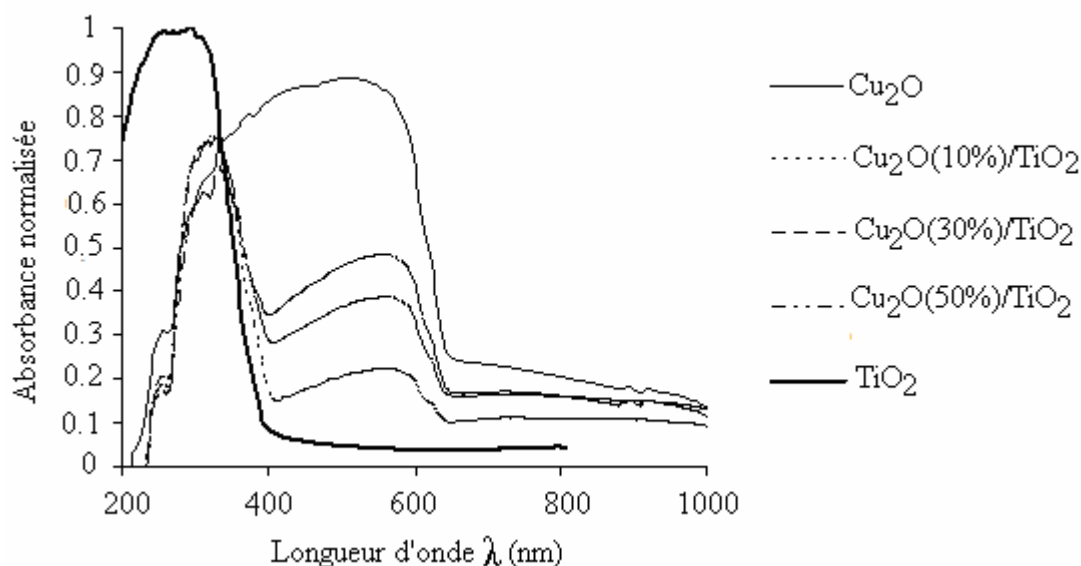


Figure III-3. Variation de l'absorbance normalisée en fonction de la longueur d'onde de l'hétérosystème $\text{Cu}_2\text{O}(x\%)/\text{TiO}_2$.

Il est à noter que l'absorption présentée est normalisée. A première vue, on peut voir que, quelle que soit la concentration en Cu_2O les jonctions absorbent pour des longueurs d'onde $\lambda \leq 650 \text{ nm}$. De plus, l'absorbance augmente en fonction de l'augmentation de la concentration en Cu_2O . Cet aspect spectral nous permet alors de prévoir une photosensibilisation des hétérojonctions sous irradiation visible contrairement à TiO_2 -P25 pur qui n'absorbe que sous irradiation UV (voir Fig. III-3). La propriété spectrale d'absorption est une condition nécessaire, mais non suffisante pour observer une photoactivité sous irradiation Visible [3]. (voir plus loin).

(b) Détermination de la bande interdite E_g .

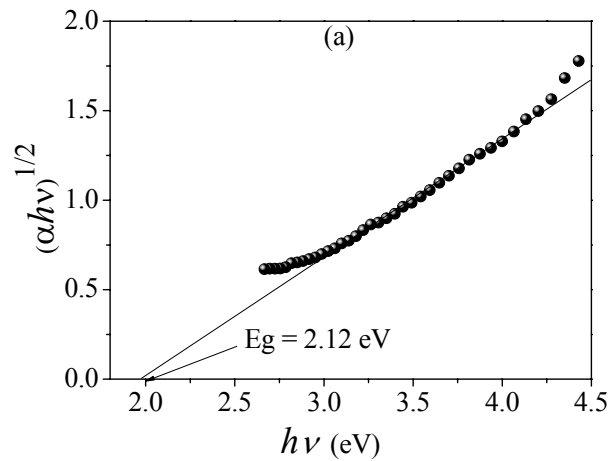
Pour déterminer l'énergie de la bande interdite E_g et la nature des transitions optiques des semi-conducteurs Cu_2O et CuO , des mesures optiques ont été réalisées en mode de réflectance diffuse.

La première excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction correspond à l'absorption fondamentale et donc à l'énergie de la bande interdite. La relation entre le coefficient d'absorption optique (α) et l'énergie du photon incident ($h\nu$) peut être décrite par la relation suivante [4] :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq. III-7})$$

Où C est une constante et E_g l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. L'exposant n dépend du type de la transition optique ; pour $n=1/2$ la transition optique est indirecte, et pour $n=2$ la transition est directe.

Le tracé de $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$ est donné à la Fig. III-4 dans le cas de Cu_2O et CuO . Dans le cas de Cu_2O , pour $n=1/2$ une partie linéaire de la courbe est observée, son extrapolation coupe l'axe des énergies à une valeur égale à 2.12 eV. Ainsi, le gap de Cu_2O est de 2.12 eV et il est dû à une transition optique indirecte. Le présent résultat est en bon accord avec celui obtenu par K.A. Khan et al [5]. Cependant, A. E. Rakhshani [6], quant à lui a identifié une transition optique directe. En définitive, la nature de la transition optique de Cu_2O reste largement controversée ; pour cette raison nous nous en tiendrons dans ce travail à nos propres résultats. En ce qui concerne CuO , une transition optique directe de 1.35 eV est observée. Cette valeur est proche de celle donnée dans la littérature (Fig. III-4.b) [5].



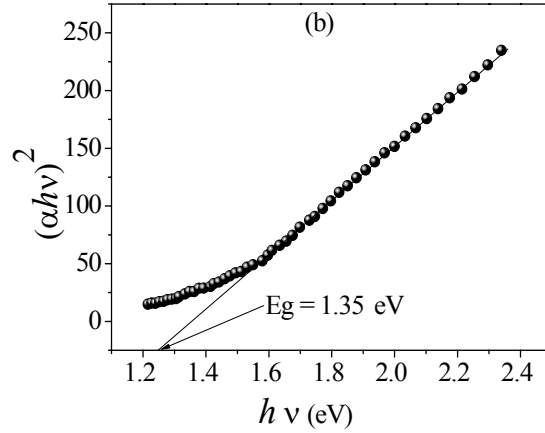


Figure III-4. Bandes interdites et transitions optiques de Cu_2O (a) et CuO (b).

III-1.4 Propriétés de transport.

a) Conductivité électrique σ .

L'étude de la variation thermique de la conductivité électrique des oxydes Cu_2O et CuO a été réalisée par la mesure préalable de la résistivité R en fonction de la température. La résistivité est ensuite convertie en conductivité en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \left(\frac{l}{s} \right) \quad (\text{Eq. III-8})$$

Où l représente l'épaisseur de la pastille et s sa surface.

La Fig. III-5 montre la dépendance de la conductivité électrique de l'oxyde Cu_2O vis-à-vis de la température dans le domaine 298-670 K. Cu_2O présente un comportement semi-conducteur car la conductivité augmente avec la température. Le tracé de la variation du logarithme de la conductivité électrique (σ) en fonction de l'inverse de la température exhibe une allure linéaire avec changement de pente vers 500 K. Ceci, indique que le mécanisme de conduction se produit par activation thermique des porteurs de charge et que le modèle d'Arrhenius (Eq. III-9) peut être appliqué pour la détermination de l'énergie d'activation ΔE_σ .

$$\sigma = \sigma_0 \exp (\Delta E_\sigma / kT) \quad (\text{Eq. III-9})$$

La linéarisation de l'équation d'Arrhenius conduit à la forme suivante :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 + (10^3/T)(\Delta E \sigma / R 10^3) \quad (\text{Eq III-10})$$

Avec

R : constant des gaz parfaits ($8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et σ_0 : le facteur pré-exponentiel.

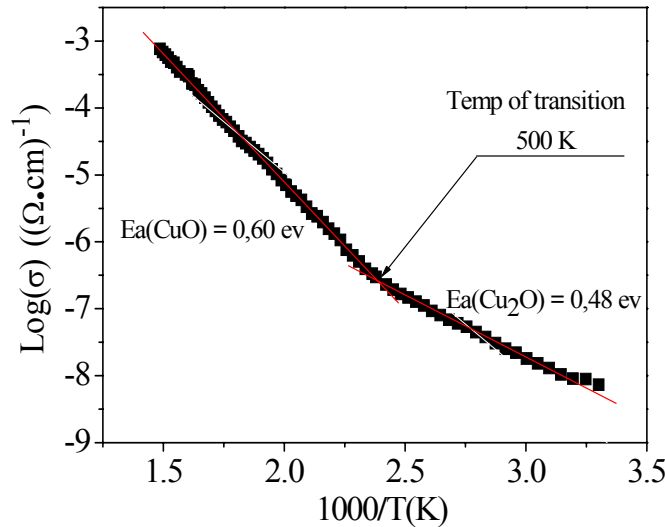


Figure III-5. Variation du logarithme de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$, composé de départ Cu_2O .

La variation de pente observée lors du tracé de $\ln \sigma = f(1000/T)$ vers 500 K indique une variation dans l'énergie d'activation. Ce phénomène ne peut s'expliquer que par une transition de phase. Rappelons que l'étude de la stabilité thermique nous a permis d'établir que Cu_2O s'oxydait en CuO vers 518 K. Ce résultat est corroboré par le changement de pente observé et qui nous permet de déduire les énergies d'activation respectives de Cu_2O et CuO qui sont de 0.48 eV et 0.60 eV. Nous avons aussi étudié la variation de la conductivité électrique en fonction de la température en utilisant comme produit de départ CuO (Fig. III-6) Le même comportement semi-conducteur est observé que dans les cas précédents. Ce qui nous amène à déduire une énergie d'activation $\Delta E \sigma_{\text{CuO}}$ de 0,68 eV. Cette valeur est légèrement différente de celle obtenue à partir de CuO issu de Cu_2O probablement induit par la différence des états de surfaces résultants de chacune des méthodes de préparation. Il est important de signaler à ce niveau que les

valeurs des énergies d'activation obtenues dans tous les cas sont de l'ordre de la moitié des bandes interdites respectives. Ceci, nous conduit à conclure à une conduction induite par les porteurs de charge majoritaires, d'où à des énergies d'activation intrinsèque.

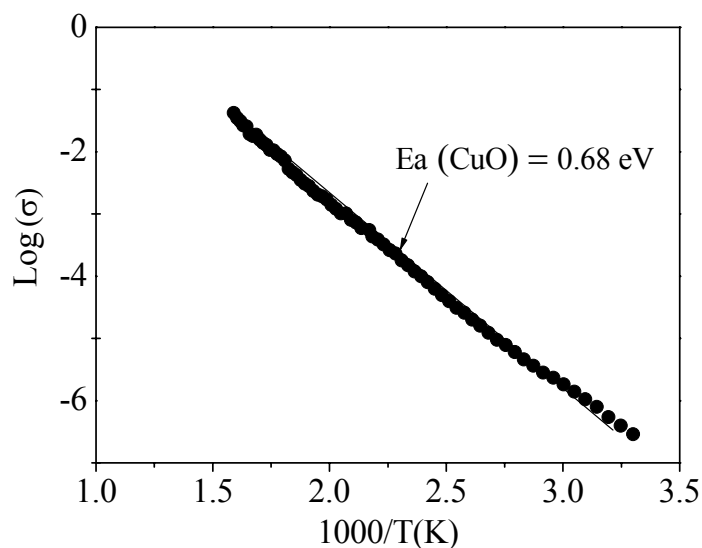


Figure III-6. *Variation du logarithme de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$, composé de départ CuO*

b) Pouvoir thermoélectrique S

La Fig. III-7. Représente la variation du pouvoir thermoélectrique (S) de Cu_2O et CuO en fonction de la température.

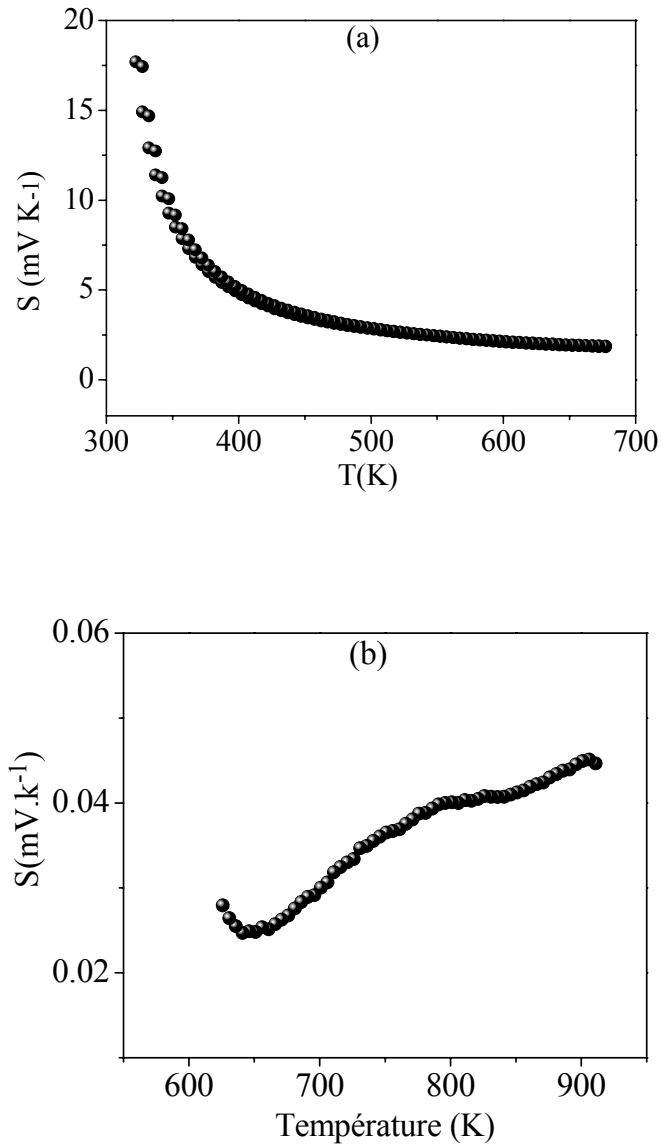


Figure III-7. Variation du pouvoir thermoélectrique (S) en fonction de la température (a) Cu_2O , (b) CuO .

Comme constaté, S a des valeurs positives dans tout le domaine de température étudié indiquant une conductivité de type- p *c.a.d* une conductivité assurée par les trous. Nous observons aussi que lors de l'élévation de la température, S tend à devenir constant. Ce fait peut être attribué au rétrécissement du niveau de Fermi pour les deux semi-conducteurs [7]. Dans le cas de Cu_2O , le mécanisme de conduction est gouverné par saut

d'électrons activé thermiquement entre les ions Cu^+ et Cu^{2+} dans la structure cristalline [2]. L'énergie d'activation extrinsèque $E_s(\text{Cu}_2\text{O})$ peut être calculée à partir de la relation :

$$S = \frac{k}{e} \left[\frac{E_s}{kT} \right] \quad (\text{Eq. III-11})$$

Pour $T=298 \text{ K}$, on obtient une énergie d'activation de 0.028 eV .

Le pouvoir thermoélectrique de CuO présente une allure différente de celle de Cu_2O . Proche de la température ambiante, les phonons semblent être piégés dans le réseau comme indiqué par Muhibbullah et al. [8]. Le transport de charges est ainsi limité par les pièges et S dans ce cas est donné par la relation :

$$S = \frac{k}{e} \left[\left(\frac{5}{2} - A \right) - \frac{E_s}{kT} \right] \quad (\text{Eq. III-12})$$

Où A est égal à $3/2$ pour ce matériau [8]. Pour $T=298 \text{ K}$, l'énergie d'activation obtenue est de **0.15** eV.

L'énergie d'activation obtenue à partir du pouvoir thermoélectrique est en générale très faible par rapport à celle obtenue par la mesure de la conductivité. Ceci est dû à sa nature même, puisqu'elle exprime l'énergie à fournir pour exciter les impuretés en générale et/ou les défauts induits par une sous stœchiométrie. Ces porteurs de charge participent néanmoins à la conduction électrique. Cette énergie nous permettra d'établir un diagramme énergétique.

III-1.5 Caractérisations électrochimiques et photoélectrochimiques

Les deux oxydes préparés ont été caractérisés d'un point de vu électrochimique et photoélectrochimique dans le but de déterminer le potentiel de la bande plate V_{bp} et/ou V_{on} , la stabilité vis-à-vis de la corrosion et de la photocorrosion, et d'établir un circuit électrique équivalent à nos matériaux.

a) Courbes intensités-potentiels (J-E)

Les courbes I-E des deux semi-conducteurs sont tracées dans le noir et sous irradiation en effectuant un balayage de potentiel en direction cathodique (Fig. III-8)

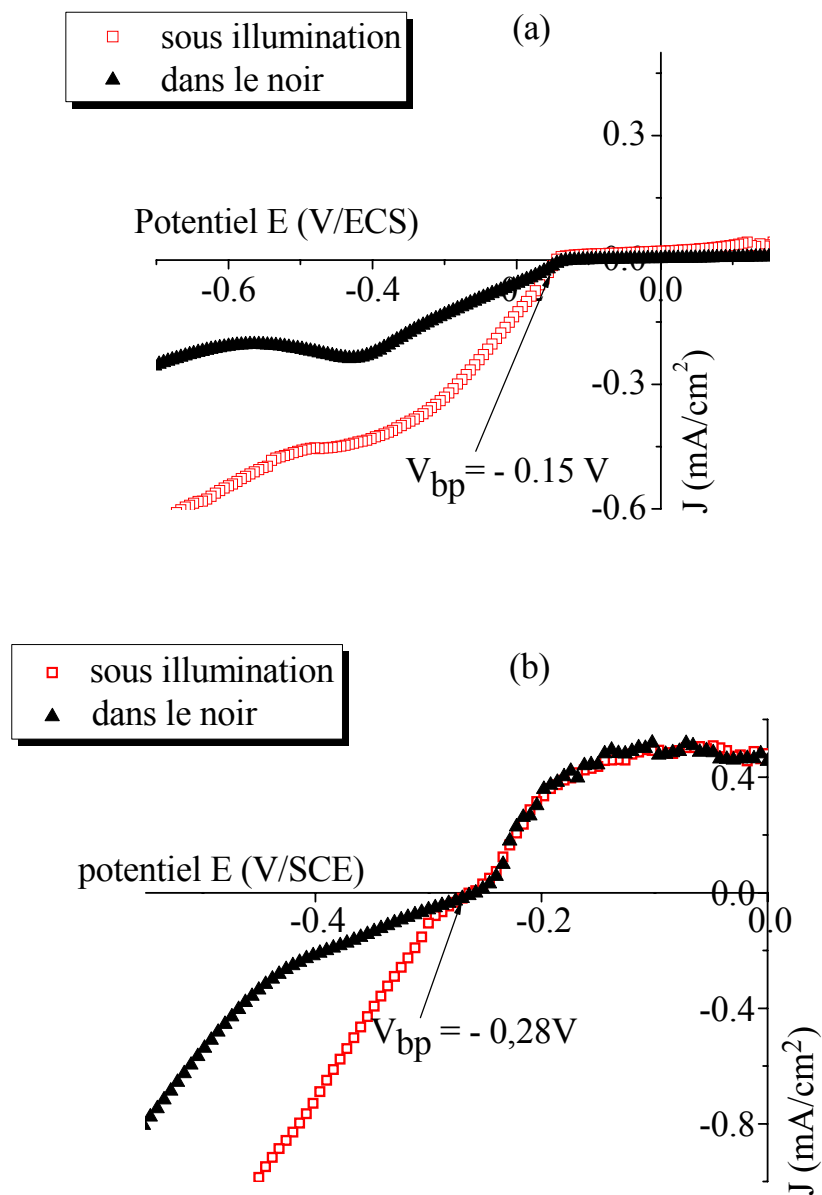


Figure III-8. Courbes J - E dans le noir et sous illumination des oxydes
 (a) Cu_2O , (b) CuO , électrolyte KCl 0.1M.

On observe dans les deux cas, *c.a.d* pour Cu_2O et CuO , l'apparition d'un photocourant J_{ph} qui augmente en direction cathodique indiquant un comportement semi-conducteur de type- p . Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu à partir du signe

positif du pouvoir thermoélectrique. Rappelons que le potentiel où J_{ph} apparait est appelé V_{ON} et correspond au positionnement du niveau de Fermi. Les valeurs de V_{ON} pour Cu_2O et CuO sont respectivement de -0.15 et -0.28 V/ECS. Les V_{ON} des deux composés sont indépendant du pH comme l'atteste le tracé des courbes dans KOH (1M) (non présentée ici). Ce qui indique que la bande de valence de Cu_2O et CuO est à caractère cationique contrairement à d'autres oxydes utilisés en photocatalyse, en occurrence TiO_2 ou $SrTiO_3$. Il est aussi important d'observer que J_{ph} augment sans atteindre de saturation. Ce fait est attribué à la nature résistive de nos pastilles pour lesquelles une forte probabilité de recombinaison des porteurs de charges prend place aux joints de grain.

b) Mesures de capacitance

Le comportement semi-conducteur de nos oxydes est intimement lié à la capacité de la zone de charges d'espace. Cette dernière peut être décrite par la relation de Mott-Schottky, laquelle est donnée par l'équation suivante [9] :

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N} \right) (V_{bp} - V) \quad (\text{Eq. III-13})$$

Où N est la densité des porteurs (N_d pour les donneurs et N_a pour les accepteurs), ϵ la constante diélectrique du matériau, ϵ_0 la permittivité du vide, k la constante de Boltzmann, T la température, V_{bp} le potentiel de la bande plate.

Les mesures ont été effectuées à une fréquence fixe de 10 kHz avec une amplitude de 10 mV (figure III-9,10).

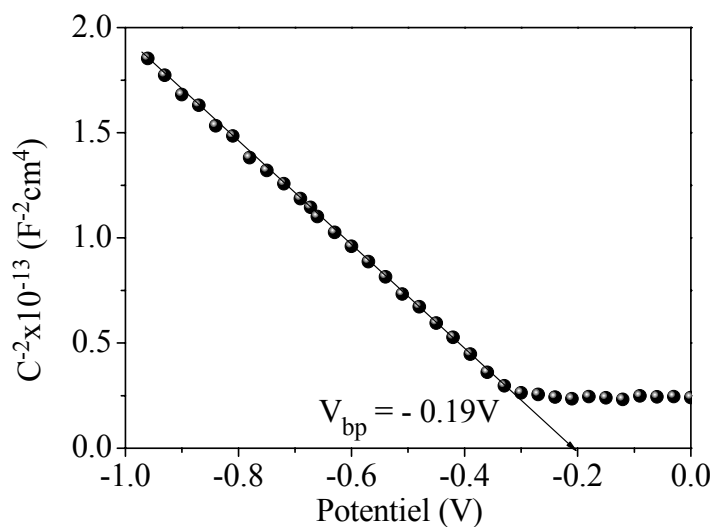


Figure III-9. Variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel à fréquence fixe (10Khz), composé : Cu_2O , électrolyte : $KCl\ 0.1M$.

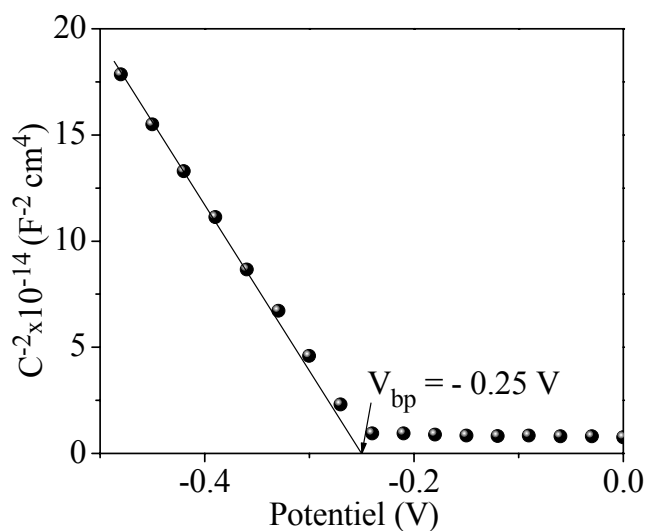


Figure III-10. Variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel à fréquence fixe (10Khz), composé : CuO , électrolyte : $KCl\ 0.1M$.

Cette dernière est suffisante pour induire une chute de potentiel dans la région de charge spéciale. L'extrapolation de la partie linéaire des courbes vers l'axe des potentiel

c.a.d pour $1/C^2=0$ nous permet de déduire V_{bp} . Les valeurs respectives de V_{bp} pour Cu_2O et CuO sont de -0.18 et -0.25 V. Comme observé, ces valeurs sont pratiquement confondues avec V_{ON} pour les deux matériaux. Ceci indique que la concentration des états énergétiques de sub bande gap est très faible [10]. Ainsi, nos matériaux ne comportent ni défauts majeurs, ni d'impuretés susceptibles d'induire des mécanismes de transfert de charges non apparents.

c) Stabilité de Cu_2O et CuO .

Nous avons étudié la stabilité de nos matériaux par le tracé du logarithme de J en fonction du potentiel E ce qui correspond à l'application de la loi de Tafel. Les résultats obtenus sont reportés au tableau III-2.

Tableau III-2 : Paramètres de corrosion et de photocorrosion pour les oxydes Cu_2O et CuO .

catalyseur	Ei (0) (mV)	Rp (ohm cm ²)	I cor (mA/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)	Cor/y (mm/y)
Cu_2O	-306.3	76.6	0.7668	684.2	-321.7	36.57
CuO	-261.8	554.36	0.0532	109.6	-241.1	4.94

On peut voir d'une manière générale que J_{corr} de Cu_2O est plus grand que celui de CuO induisant alors une plus grande vitesse de corrosion pour Cu_2O . Aussi, la vitesse de corrosion augmente lorsqu'on passe du noir vers la lumière ce qui est due à l'augmentation du courant induit par le photocourant. L'absence de capteur de trous peut expliquer aussi l'augmentation de la corrosion sous la lumière. Il est à préciser que l'ordre de grandeur des vitesses de corrosion reste très convenable pour une utilisation massive de ces oxydes non seulement en milieu aqueux, mais plus simplement en photocatalyse.

e) Diagramme énergétique des hétérojonctions $Cu_2O/CuO/TiO_2$:

Pour mieux visualiser le positionnement des bandes énergétiques de Cu_2O , CuO par rapport à celles de TiO_2 nous avons tracé un diagramme énergétique des hétérojonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$:

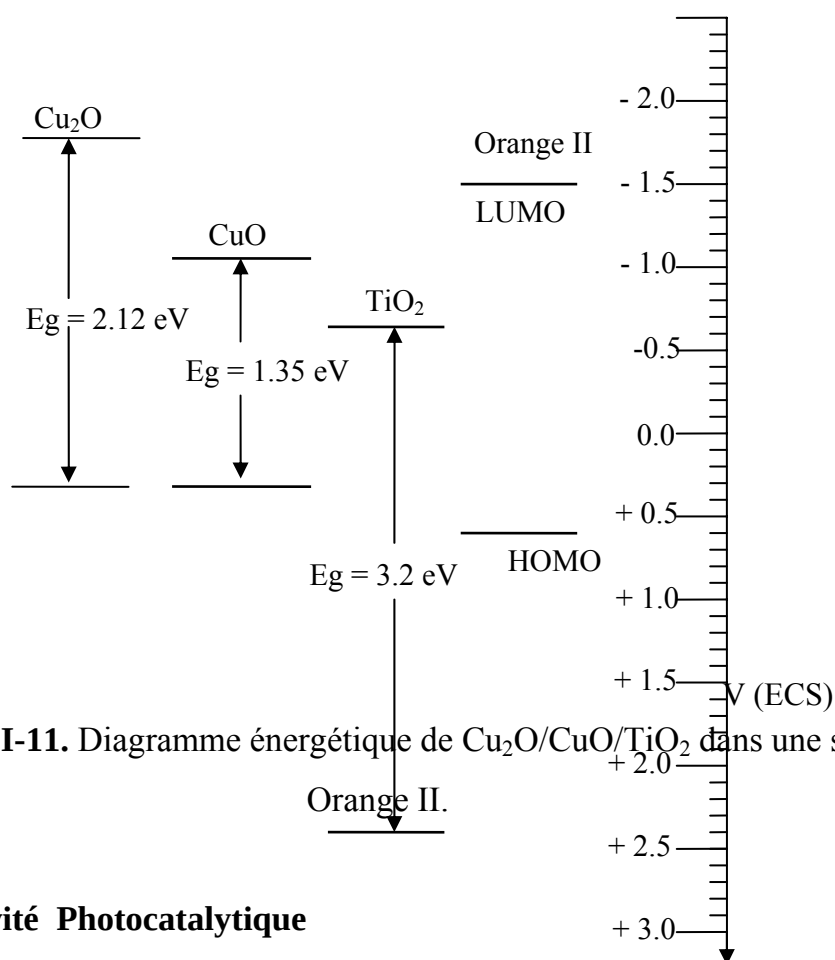


Figure III-11. Diagramme énergétique de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ dans une solution de Orange II.

III-2 Activité Photocatalytique

III-2.1 Propriétés de Orange II et mécanisme de dégradation.

Le colorant orange II (OII) a été choisi comme modèle de colorant azoïque, anionique et persistant aux traitements biologiques [11-rep]. Le spectre d'absorbance UV-Visible ainsi que la structure moléculaire sont donnés à la Fig. III-12.

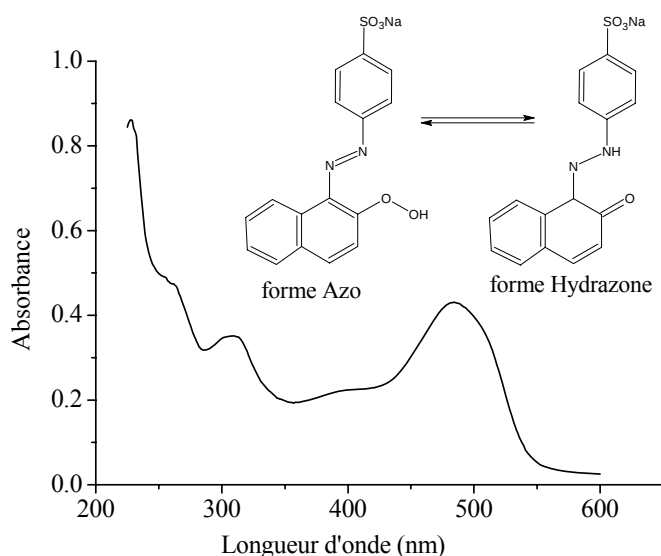


Figure III-12. Spectre d'absorbance de Orange II en fonction de la longueur d'onde, en insert les deux formes hydrazone et azoïque [11]

Dans le domaine de longueurs d'ondes visibles, on observe deux bandes d'absorption à 485 et 430 nm correspondant respectivement aux formes hydrazone et azoïque du colorant. Ces formes résultent de la liaison hydrogène intramoléculaire qui induit une interaction tautomérique entre l'oxygène du groupement naphtyle et l'hydrogène en β de la fonction azoïque [12,13]. Les bandes à 228 et 310 nm correspondent respectivement à la transition π - π^* du cycle benzoïque et naphtalène de OII [14-15].

Les études portant sur la dégradation de OII par voie photocatalytique ont permis d'identifier un certain nombre d'intermédiaires réactionnels. Ces derniers sont représentés à la Fig. III-13.

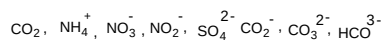
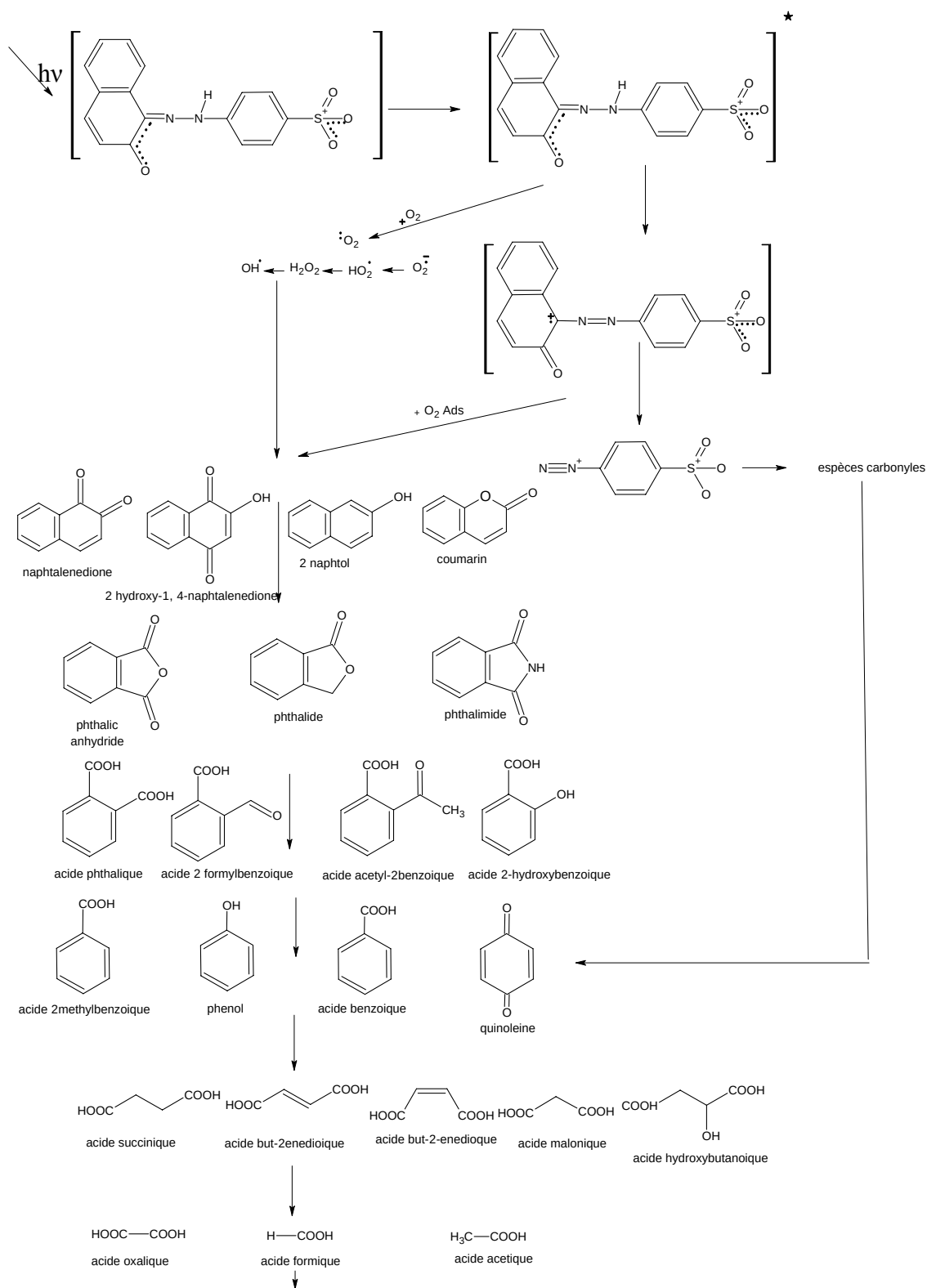


Figure III-13. Mécanisme de dégradation de Orange II par photocatalyse hétérogène.

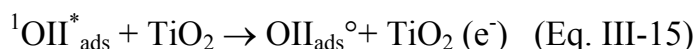
La dégradation commence par la formation de composés naphthaléniques incluant le 2-naphtol, la coumarine et le 2-hydroxy-1,4-naphthalenedione. Ces composés résultent de ruptures de liaisons au voisinage de la fonction azoïque induisant la destruction du chromophore donc de la décoloration de la solution. Il s'en suit la formation de dérivés phtalique tels que l'anhydride phtalique, phtalide et phtalamide, généralement en faible concentration. Ces derniers sont convertis en acides aromatiques par leurs oxydations partielles. A l'exception de l'acide phtalique qui apparaît dès le début de la dégradation, l'acide benzoïque, l'acide 2-formyl-benzoïque et le 2-hydroxy benzoïque n'apparaissent que très tardivement. En ce qui concerne les acides aliphatiques, comme l'acide succinique, malonique et hydroxy-butan-dioïque n'arrivent massivement qu'en bout de chaîne de dégradation, bien que présent au début du processus, mais en très faible concentration. Pour finir, la minéralisation totale génère des ions inorganiques, tout particulièrement les ions : SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , CO_x (CO_2^- , CO_3^{2-} , HCO_3^{2-}). En phase gazeuse, il n'est pas rare d'identifier des molécules telles que : N_2 , NH_3 et CO_2 .

Le mécanisme global fait intervenir la production de radicaux oxydants très réactifs en occurrence : O_2° , HO_2° et OH° responsables de la dégradation. A ces espèces, il faut ajouter l'oxygène singulé $^1\text{O}_2$ (à l'état excité), de 1 V plus oxydative que O_2 et aussi plus électrophile. $^1\text{O}_2$ est produit à partir de la déexcitation de $\text{OII}_{\text{ads}}^*$ (Eq. III-9) [16,17]. Nous résumons à ce niveau le mécanisme de génération des radicaux susceptible de ce produire à la surface de TiO_2 par les étapes et équations suivantes :

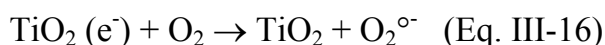
a) Excitation de OII



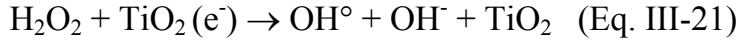
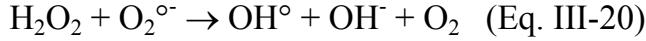
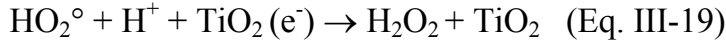
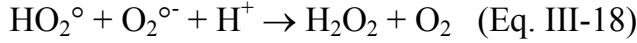
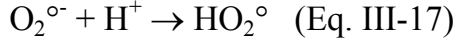
b) Injection d'électrons dans la bande de conduction de TiO_2 (démontrée par Vinodgopal et Kamat [18])



c) Formation de O_2° à partir de O_2 chimisorbé



d) Processus complexe de formation des différents types de radicaux [19,20] :



e) Formation de l'oxygène singulé **[16,17]** par déexcitation de $\text{OII}_{\text{ads}}^*$



Nous avons sélectionné le processus de production des radicaux à partir de quelques testes que nous avons réalisés. En premier lieu, nous avons soumis une solution de OII à une irradiation Visible dans les conditions décrites dans la partie expérimentale. Aucune dégradation n'est observée et ceux pendant une durée de 3 h. Ceci indique que OII ne peut faire l'objet d'une photolyse directe (c.a.d. pas de possibilité de produire directement des radicaux) et que ${}^1\text{O}_2$ ne peut être produit que lors de l'excitation de OII *adsorbé* à la surface de TiO_2 .

Nous avons aussi testé la dégradation de OII en présence de TiO_2 sous lumière visible. Moins de 5% de la coloration initiale disparaît après 180 min d'irradiation. Ce résultat est en accord avec ceux déjà observé [21,22], mais semble en contradiction avec d'autres travaux [23,24]. La faible adsorption de OII observée dans notre cas à la surface de TiO_2 (~3% de Ci), aussi observée par d'autres auteurs [23,24], laisse supposé une cinétique de dégradation très lente. Cette dernière est corroborée par un temps de demi-vie de OII de 30 hrs [23,24]. Une faible adsorption de OII indique ainsi une faible participation de l'injection d'électron dans la bande de conduction de TiO_2 . Au regard de cette discussion et des performances de nos catalyseurs (voir plus loin), la participation de la photosensibilisation de OII à la surface de TiO_2 peut être raisonnablement négligée. Enfin, nous ne considérerons que les processus des équations : III-16 à III-21 seuls susceptibles de ce produire à l'interface TiO_2 /Solution quelque soit le type d'irradiation utilisé (lumière Visible ou UV-Visible).

L'avantage de l'utilisation d'une jonction par rapport à la photosensibilisation par un colorant a été confirmé dans notre cas. En effet, nous avons étudié la cinétique de dégradation de OII en utilisant la jonction Cu_2O (50%)/ TiO_2 sous irradiation Visible (Fig. III-14).

L'analyse de la solution a été effectuée à trois longueurs d'onde différentes : 485, 310, 228 nm. L'allure générale des courbes obtenues indique une dégradation et une décoloration simultanée. De plus, la disparition du cycle naphthalène est préférentielle au cycle benzénique. Le résultat obtenu corrobore les avantages d'utilisation d'hétérojonctions, car la dégradation des intermédiaires est simultanée à la décoloration et continue même après la fin de cette dernière.

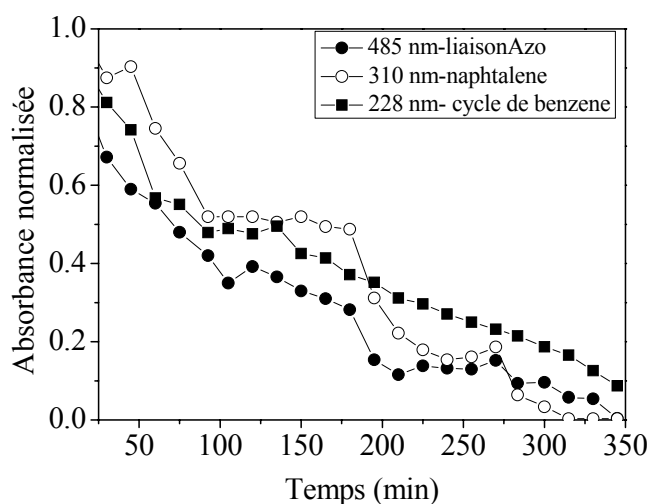


Figure III-14. Variation de l'absorbance normalisée des bandes les plus importantes de Orange II en fonction du temps d'irradiation, catalyseur MA1/TiO_2 .

III-2.2. Effet de la concentration en photosensibilisateur.

Le suivi cinétique de la décoloration des solutions contenant OII en présence de catalyseurs a montré des allures de courbes présentant des cinétiques apparentes d'ordre 1. Nous exprimerons les performances photocatalytiques principalement par le temps de demi-vie et par les constantes de vitesse correspondantes.

a) Dégradation de OII sous irradiation Visible

L'effet de la concentration en photosensibilisateur peut être observé dans le cas de tous les systèmes à la Fig. III-15

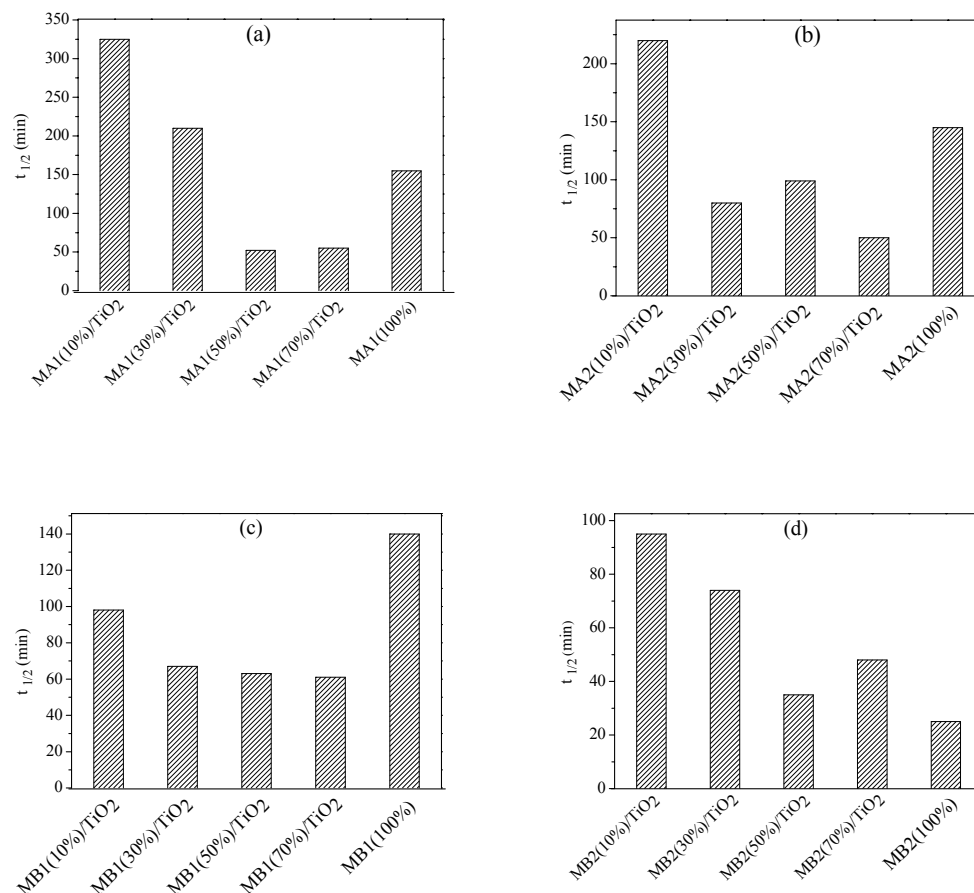


Figure III-15. Temps de demi vie de orange II en fonction de différentes concentrations en photosensibilisateur sous irradiation visible : (a) MA1(x%)/ TiO_2 , (b) MA2(x%)/ TiO_2 , (c) MB1(x%)/ TiO_2 et (d) MB2(x%)/ TiO_2 .

Contrairement à TiO_2 seul tous les hétérosystèmes ont montré une photoactivité sous irradiation Visible, même pour de faibles concentrations en sensibilisateur. De plus, de manière générale, l'efficacité des matériaux composites augmente avec l'accroissement de la quantité en photosensibilisateur. Ceci peut être attribué d'une part à l'augmentation de la concentration des particules absorbantes de lumière, et d'autre part, à l'augmentation de la probabilité de collision des particules. Ce dernier aspect favorise l'injection d'électrons entre particules. Il est à noter qu'au delà d'une concentration

critique, une stabilisation de l'efficacité et/ou une diminution de cette dernière est observée.

La concentration optimum en photosensibilisateur dépend fortement de la nature du photosensibilisateur. Ainsi, les configurations optimales sont : MA1(50%)/TiO₂, MA2(70%)/TiO₂, MB1(30%)/TiO₂ et MB2(50%)/TiO₂.

Une rapide comparaison entre les performances des photosensibilisateurs suggère que la composition de ces derniers joue un rôle majeur sur leur efficacité. Ce qui est illustré par le fait que les photosensibilisateurs à composant multiple (MB1, MB2) sont plus efficace que ceux à simple configuration *c.a.d.* MA1 et MA2. De plus, le catalyseur MB2 exhibe les meilleures performances que se soit seul, ou en jonction avec TiO₂. Plus spécifiquement, la photoactivité de MB2 seul ($t_{1/2}$ = 24 min, k = 159 min⁻¹) est plus grande que celle du système MB2(50%)/TiO₂ ($t_{1/2}$ = 36 min, k = 136 min⁻¹), bien que la quantité de MB2 soit identique. Ce fait laisse à penser que dans certain cas TiO₂ peut induire une dissipation des charges créées. Rappelons à ce niveau que MB2 est constitué de Cu, Cu₂O et CuO.

b) Dégradation de OII sous irradiation UV-Visible

L'efficacité des meilleures hétérojonctions a été étudiée sous irradiation UV-Visible (Fig. III-16).

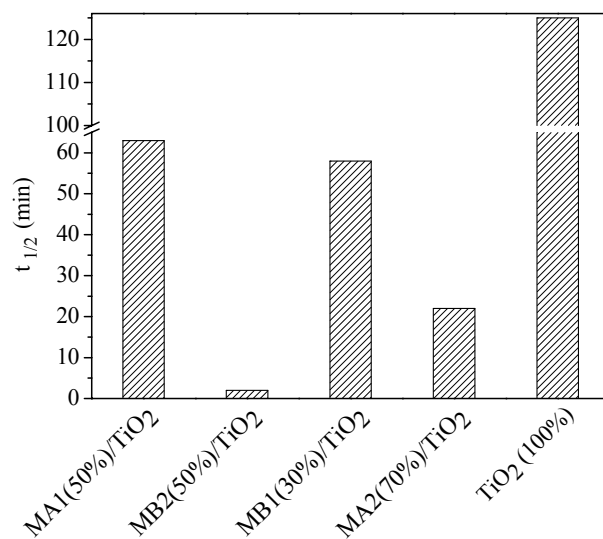


Figure III–16. Temps de demi vie de orange II en fonction des meilleures hétérojonctions sous irradiation UV-visible.

A l'exception de la jonction MA1(50%)/TiO₂, toutes les autres hétérojonctions ont vu leurs efficacités augmentées. L'hétérojonction MB2(50%)/TiO₂ qui était moins performant que MB2 seul devient sous UV-Visible plus efficace. En effet, seule 4 min sont nécessaires pour décolorer 50% de la concentration initiale de OII. Cette période est respectivement 9 et 6 fois inférieure à celle observée sous irradiation Visible et en utilisant MB2 seul. Ceci indique encore une fois tout le potentiel photocatalytique des hétérojonctions à composition multiple. TiO₂ a démontré une certaine activité sous irradiation UV-Visible. Cependant, cette dernière reste très faible au regard de celle observée dans le cas des hétérojonctions.

III-2.3. Effet de la composition en photosensibilisateur.

L'étude de l'effet de la composition du photosensibilisateur sur l'activité photocatalytique des hétérojonctions a été entreprise en utilisant différentes configurations pour lesquelles le type et la quantité des espèces ont été variés. L'expérimentation a été menée sous irradiation Visible dans le but de connaître les capacités de photosensibilisation. Les résultats obtenus sont résumés au tableau III-3.

Tableau III-3 : photoactivité de différentes configurations d'hétérosystème sous irradiation Visible.

N°	Cu (mg)	Cu ₂ O (mg)	CuO (mg)	TiO ₂ (mg)	t _{1/2} (min)	k(min ⁻¹)
1	13,88	0	0	125	545	0,011
2	125	0	0	125	138	0,037
3	0	125	125	125	136	0,044
4	0	125	13,88	125	43	0,116
5	0	125	13,88	0	71	0,056
6	0	125	125	0	1000	0,005
7	13,88	125	13,88	0	70	0,05
8	13,88	125	13,88	125	83	0,049
9	125	125	13,88	125	111	0,026

La 1^{ère} et la 2^{ème} configuration indiquent que le Cu métallique joue un rôle important dans le mécanisme de dégradation, du au fait que TiO₂ devient photoactif sous lumière Visible. Cependant, il est bien connu que Cu ne peut être considéré comme photosensibilisateur. Dans cette configuration, il est possible que le Cu agisse comme intermédiaire permettant l'injection d'électron de la LUMO de OII vers la bande conduction de TiO₂, ce qui induirait la possibilité de produire des radicaux. Cette idée est confortée par l'augmentation de la photoactivité engendrée par l'accroissement de la quantité de Cu.

La 3^{ème} et 4^{ème} configuration démontrent qu'une faible quantité de CuO permet d'améliorer sensiblement la photosensibilisation de TiO₂ en présence de Cu₂O. Ceci est confirmé par la 5^{ème} et 6^{ème} configuration pour lesquelles une faible quantité de CuO induit une amélioration importante de l'activité de Cu₂O. L'activité dans ce cas ne peut être attribuée qu'à la formation de l'hétérojonction « *p*-Cu₂O/*p*-CuO ». L'excès de CuO induit une décroissance de la photoactivité.

La 8^{ème} et 9^{ème} configuration indiquent que dans le cas d'hétérojonctions formées par une cascade de semi-conducteur *c.a.d.* Cu₂O/ CuO/TiO₂, le Cu n'a aucun impacte au regard de la photoactivité et ceux quelque soit sa concentration. Cette observation est aussi corroborée par la 7^{ème} et 5^{ème} configuration où aucun effet du cuivre n'est observé.

L'ensemble des résultats obtenus suggère les conclusions préliminaires suivantes :

- Le Cu métallique peut agir comme un intermédiaire permettant l'injection d'électrons de OII vers TiO_2 et ainsi rendre la photosensibilisation effective.
- $p\text{-Cu}_2\text{O}/p\text{-CuO}$ est la jonction motrice qui impose non seulement la photosensibilisation, mais aussi l'efficacité des hétérojonctions de type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{TiO}_2$. Pour une bonne efficacité une faible quantité en CuO et une quantité suffisante en Cu_2O sont requises.
- Le Cu métallique ne joue aucun rôle dans le processus de transfert de charges entre particules *c.a.d* entre deux semi-conducteurs. Cependant, il améliore la photoactivité dans le cas d'un système Semi-conducteur/Cu/électrolyte.

III-2.4 Discussion sur les mécanismes de transfert de charges

Dans cette partie du travail nous discuterons des processus de transfert de charges se produisant dans chacune des configurations étudiées en tenant compte des principes énergétiques, cinétiques et résultats photocatalytiques.

Lorsqu'une irradiation d'énergie supérieure à 2.12 eV atteint le système Cu/ Cu_2O , un transfert d'électrons s'effectue de la bande de valence vers la bande de conduction de Cu_2O . Ce transfert induit la création de paires électrons-trous (e^- , t^+). Les charges sont séparées par le champ électrique développé dans la zone de pliage des bandes (W) et migrent vers la surface pour réagir à l'interface avec les espèces électrolytiques. Le processus ainsi décrit se produit dans le système Cu/ Cu_2O car seul Cu_2O peut être activé sous lumière. Néanmoins, nous avons observé que Cu améliorerait la photoactivité dans les systèmes simples, ce qui indique que le Cu participe au mécanisme global de transfert de charges. Il est raisonnable d'attribuer l'accroissement de la photoactivité à la physique développée par l'hétérosystème dans son ensemble. En effet, la forte conductivité du Cu associée à la semi-conductivité de Cu_2O induit la formation d'une jonction ohmique apparente. De ce point de vu, le transfert de charges entre Cu_2O et Cu se produit sans *barrière de potentiel* à franchir et en résulte un transfert rapide des électrons vers l'interface pour produire les radicaux. Le Cu se comporte ainsi comme un capteur d'électrons favorisant le transfert de charges (Fig. III-17).

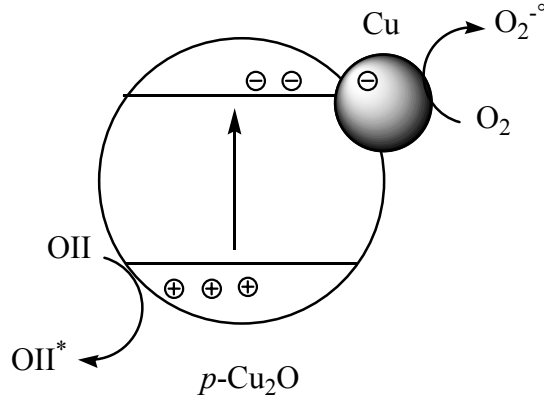


Figure III-17. Processus de transfert de charges dans le système Cu/Cu₂O.

Le mécanisme de transfert de charges entre particules dans le cas de l'hétérojonction Cu/Cu₂O/TiO₂ semble être identique à celui du système Cu₂O/TiO₂, car aucune amélioration significative ne peut être attribuée à la présence de Cu. Le détail du mécanisme de transfert de charges a déjà été reporté par Bessekhoud et al. [22] en tenant compte de la nature de l'irradiation (Visible et/ou UV-Visible). Brièvement, l'irradiation de Cu₂O/TiO₂ dans le visible induit l'activation de Cu₂O qui agit comme photosensibilisateur. Les électrons générés dans la BC-Cu₂O sont injectés à travers la BC-TiO₂ pour réagir à sa surface en produisant des radicaux O₂^{•-}. Des charges supplémentaires sont générées sous UV-Visible résultantes de l'activation de TiO₂. L'avantage principal de ce type de configuration est l'apparition d'une force électromotrice (*f.e.m*) résultante de la différence d'énergie entre les bandes de conductions respectives de chacun des semi-conducteurs ($\Delta E = |E_{BC-TiO_2} - E_{BC-Cu_2O}| = 1.04 \text{ eV}$). Cette *f.e.m* induit une augmentation de la cinétique de transfert de charges et améliore la séparation des charges par un transfert physique des électrons entre particules antagonistes. Le processus global induit une accélération du transfert de charges et une diminution de la probabilité de recombinaison des charges. Ces phénomènes agissent comme une jonction de type Schottky dans laquelle la barrière de potentiel est relativement faible (suffisamment forte pour la séparation des charges, mais assez faible pour ne pas dissiper l'énergie). L'existence de cette *f.e.m*. rend l'effet du Cu insignifiant.

La discussion présentée précédemment et aussi confortée par les résultats obtenus pour les jonctions $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ et $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$. Dans ce cas la f.e.m. résulte de la différence d'énergie entre les bandes de conduction de CuO et Cu_2O ($\Delta E_1 = |E_{\text{CB-CuO}} - E_{\text{CB-Cu}_2\text{O}}| = 0.76 \text{ V}$). La présence d'une f.e.m. suffisamment forte conduit aussi à rendre l'effet du Cu négligeable. Il est important de considérer que sous lumière visible les deux semi-conducteurs sont excités et qu'une accumulation d'électrons est obtenue du côté Cu/CuO permettant la production de radicaux (Figure III-18).

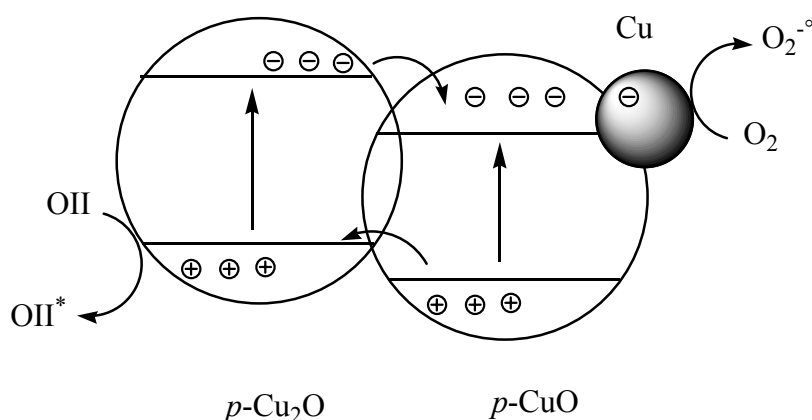


Figure III-18. Mécanisme de transfert de charges dans l'hétérojonction $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$.

Une cascade d'hétérojonctions est obtenue avec ou sans Cu , mais en présence de trois semi-conducteurs : Cu_2O , CuO et TiO_2 . Dans cette configuration, les électrons sont transférés de la $\text{BC-Cu}_2\text{O}$ vers la BC-TiO_2 à travers la BC-CuO (Figure. III-19).

La f.e.m développée résulte de la somme des différences d'énergies des bandes respectives des matériaux en accord avec les étapes de transfert de charges. Cette dernière est donnée dans ce cas par la relation suivante :

$$\Delta E = |E_{\text{CB-Cu}_2\text{O}} - E_{\text{CB-CuO}}| + |E_{\text{CB-CuO}} - E_{\text{CB-TiO}_2}| = 0.76 + 0.28 = 1.04 \text{ V}$$

Bien que la f.e.m. développée dans ce cas a la même valeur que celle du système $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, l'efficacité de l'hétérojonction en cascade est largement supérieure. A partir de ces résultats, nous assumons que l'injection d'électrons à travers des états

énergétiques intermédiaires améliore fortement la cinétique de transfert de charges et augment par conséquent la photoactivité.

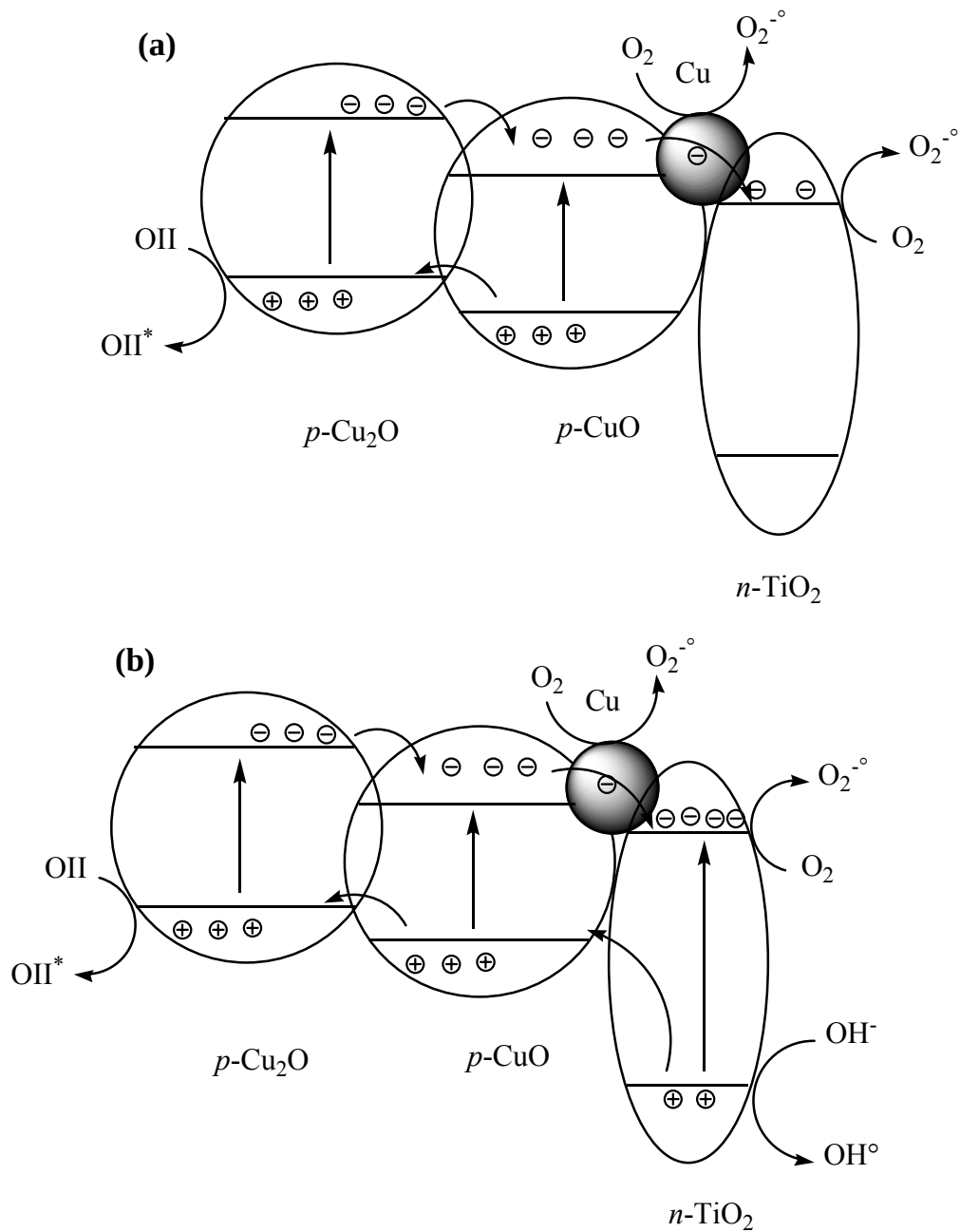


Figure III-19. Mécanisme de transfert de charges dans le cas d'hétérojonction (a) sous lumière Visible, (b) sous lumière UV-Visible.

Dans le cas d'hétérojonctions en cascade, l'effet de Cu est insignifiant, par conséquent, l'amélioration de l'efficacité dans ce cas ne peut être attribuée qu'à la

jonction de cœur “Cu₂O/CuO”. À certains égards, l’excès de Cu peut induire une diminution de la photoactivité due à sa concentration. En effet, Cu peut induire la formation d’un écran optique qui augmenterait la réflexion et la diffusion de la lumière dans le réacteur. Ces effets diminuent le flux de photons incident sur les particules actives.

Le contacte permanent entre particules antagonistes joue un rôle prépondérant sur l’efficacité du transfert de charges. En effet, une rapide comparaison entre la photosensibilisation de TiO₂ obtenue par les catalyseurs issus de préparations chimiques (ex: MB1 et MB2 à forte photoactivité) et celle obtenue par le mélange direct (voir Tableau III-3) illustre bien l’importance du contacte.

La préparation chimique des photosensibilisateurs permet d’obtenir un contacte permanent entre particules et prévient la perte prématurée des charges avant leurs transferts vers TiO₂. De ce fait, l’obtention d’un block photosensibilisant est de première importance, tout particulièrement dans le cas de jonctions en cascade.

La discussion ci-dessus se conclut par les remarques suivantes :

- Le Cu métallique peut améliorer les performances photocatalytiques de semi-conducteurs simples par la formation de contacte Ohmique.
- La f.e.m. développée par le transfert successive de charges à travers des étapes intermédiaires est plus efficace que celle développé par un transfert direct.
- La présence de jonctions de type Schottky entre semi-conducteurs supprime l’effet de Cu.
- les hétérojonctions obtenues par un monoblock de photosensibilisateurs sont plus efficaces que celles obtenues par le mélange direct des constituants.

III-2-5 Détermination de l’énergie électrique.

La photodégradation de polluants organiques en phase aqueuse est considérée comme un processus intensif d’énergie électrique. De ce point de vu, la connaissance de la consommation d’énergie électrique peut être utile pour établir une figure de mérite des systèmes photocatalytiques. Récemment, l’union internationale de la chimie pure et appliquée (IUPAC) a recommandé l’utilisation d’une figure de mérite pour les processus

d'oxydation avancés basée sur l'énergie électrique. Dans le cas de pollutions à faibles concentrations, comme dans notre cas, la figure de mérite appropriée est l'énergie électrique par ordre (EE/O). EE/O est définie comme le nombre kW h d'énergie électrique requise pour réduire la concentration initiale du polluant d'un ordre de magnitude (90%) dans 1 m³ d'eau contaminée. EE/O peut être obtenue à partir de l'équation suivante:

$$EE / O = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log(C_i / C_f)} \quad (\text{Eq.III-23})$$

$$\ln(C_i / C_f) = k_{obs} \times t \quad (\text{Eq.III-24})$$

Où P est l'intensité de la lumière (kW) atteignant le système, t est le temps d'irradiation (min), V est le volume de la solution, C_i et C_f sont les concentrations initiales et finales et k_{obs} est la constante de vitesse apparente du premier ordre (min⁻¹) [25,26].

A partir des équations (III-23) et (III-24), EE/O devient:

$$EE / O = \frac{38.4 \times P}{V \times k_{obs}} \quad (\text{Eq.III-25})$$

Les valeurs de EE/O relatives à la dégradation de OII par des systèmes catalytiques représentatifs sont données au tableau III-4.

Tableau III-4 : Constantes de vitesse et EE/O de quelques systèmes catalytiques

Système catalytique	k _{obs} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	EE/O (kWh/m ³)
Visible/MB2*	159.7x10 ⁻³	24	0.340
UV-Visible/TiO ₂	44x10 ⁻³	127	1.542

UV-Visible/MB2(50%)/TiO ₂	1342x10 ⁻³	4	0.050
--------------------------------------	-----------------------	---	-------

*MB2: Cu/Cu₂O/CuO.

Les valeurs obtenues indiquent que le catalyseur MB2 et l'hétérojonction MB2(50%)/TiO₂ sont hautement performantes au regard de la faible consommation d'énergie électrique. Ce résultat est en bon accord avec celui des paramètres cinétiques et traduit bien l'efficacité observée par rapport à celle de TiO₂ pure. D'un point de vue économique, en prenant compte du prix de l'électricité en Algérie 0.1475 € (1.77 Da) le kW h, le traitement de 1 m³ de polluant par une énergie électrique ne coûterait que 0.007375 € (0.0885 Da) dans le cas de notre meilleur système.

Conclusion

Conclusion

Le but de notre travail est d'étudier la possibilité d'extension du spectre d'absorption de TiO_2 à travers sa photosensibilisation par des semi-conducteurs à bande interdite réduite.

Les photosensibilisateurs utilisés sont dans certain cas formés de simple composition et dans d'autres à multiples constituants, mais toujours basés sur Cu^0 , Cu^{+I} et Cu^{+II} . Les photosensibilisateurs sont préparés par réactions chimiques et caractérisés par différentes techniques. Les caractérisations effectuées ont conduits à l'établissement d'un digramme énergétique permettant de corrélérer l'activité photocatalytique aux propriétés physico-chimiques. La photoactivité a été étudiée sous lumière Visible et UV-Visible. L'effet de la composition des photosensibilisateurs et le type de contacte entre particules a été corrélé à la photoactivité obtenue pour différentes configurations. Les résultats obtenus suggèrent les règles suivantes qui gouvernent le mécanisme de transfert de charges : i) la cuivre métallique Cu peut améliorer la photoactivité d'un semi-conducteur lorsqu'il est seul par la formation d'un contacte Ohmique conduisant à l'amélioration de la cinétique de transfert de charge ; ii) la f.e.m. développée par une jonction SC/SC inhibe l'effet de Cu due à la formation de jonction de type Schottky ; (iii) la f.e.m. développée lors de transfert d'électrons à travers plusieurs étapes a plus d'impacte vis-à-vis de l'augmentation de l'activité que celle développée lors de transfert direct ; (iv) les hétérojonctions en cascade formées de monobloc de sensibilisateurs sont plus efficaces que celles obtenues par le mélange direct des mêmes constituants. L'utilisation d'une figure de mérite recommandée par l'IUPAC a permis de déduire l'énergie électrique par ordre de quelques systèmes. Pour le meilleur système (UV-Visible/MB2(50%)/ TiO_2), elle est de 0.05 kWh/m^2 . Cette valeur est 30 fois inférieure au système de référence.

Ce travail ouvre de nouvelles opportunités pour l'utilisation d'hétérojonctions à multiples composantes capables de hautes performances sous lumière visible. L'impacte d'un point de vue application concerne tout particulièrement les processus d'oxydation avancée et les énergies renouvelables.

REFERENCES :

- [1] C.A.N. Fernando, P.H.C. de Silva, S.K. Wethasinha, I.M. Dharmadasa, T. Delsol, M.C. Simmonds, *Renewable Energy* 26 (2002) 521-529.
- [2] A.P. Young, C.M. Schwartz, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 249-252.
- [3] Y. Bessekhoud, Thèse de Doctorat, Université de Metz, (2003).
- [4] *Optical Processes in Semiconductors*, Pankove, Prentice-Hall, Inc., 1997.
- [5] K.A. Khan, Y.K. Leung, J.F. Kos, *Renewable Energy*, 11 (1997) 293-298.
- [6] A.E. Rakhshani, *J. Appl. Phys.* 69 (4) 1991.
- [7] *Electrochimie, Principes, méthode et application* J.Allen, R.Larry Faulkner, Paris 1983.
- [8] M. Muhibbullah, M.O. Hakim, M.G.M. Choudhury, *Thin Solid Films* 423 (2003) 103-107.
- [9] E. Barsoukov, J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, 2nd Edition (2005).
- [10] A. J. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem.* 10 (1996) 13061
- [11] M. Styliidi et al, *Applied catalysis B : environnemental* 47 (2004) 189- 201.
- [12] J. Griffiths, C. Hawkins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1977) 747. [13] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 140 (1985) 87.
- [14] W.Feng. D.Nansheng, H. Helin, *Chemosphere* 41 (2000) 1233.
- [15] C.Schwweitzer, P. Jacques, A. Kalt, *J. Adv, Oxid. Techol.* 4 (1999) 400.
- [16] C.Schwweitzer, R.Schidd, *Chem, Rev.* 103 (2003) 1685.
- [17] M.C. Derosa, R.J. Crutchley, *Coord. Chem. Rev.* 233-234 (2002) 351.
- [18] K. Vinodgopal, P. V. Kamat, *J.Photochem. Photobiol. A: Chem* 83 (1994) 141.
- [19] T.Wa, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4862.
- [20] T.Wa, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 1379.
- [21] Y. Bessekhoud, N. Chaoui, M. Trzpit, N. Ghazzal, D. Robert, J.V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 183(1-2) (2006) 218- 224.
- [22] Y. Bessekhoud, D. Robert, J-V. Weber, *Catal. Today* 101 (3-4) (2005) 315.
- [23] Styliidi. M, Kondarides. DI, Verykios. XE, *Applied Catalysis. B : Environnemental*, 47 (2004) 189-201.
- [24] Styliidi. M, Kondarides. DI, Verykios. XE, *Applied Catalysis. B : Environnemental*, 40 (2003) 271-286.
- [25] Steffen, C., Stefan, M.I., Bolton, J.R., Safarzadeh-Amiri, A., 2000.

UV/H₂O₂ treatment of methyl tert-butyl ether in contaminated waters.
Environ. Sci. Technol. 34, 659-662.

[26] Bolton, J.R., Bircger, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A., 2001.
Figure-of merit for the technical development and application of advanced
oxidation technologies for both electric-and solar-derived systems. Pure Appl.
Chem. 73, 627-637.

Annex-1.

Chapitre II

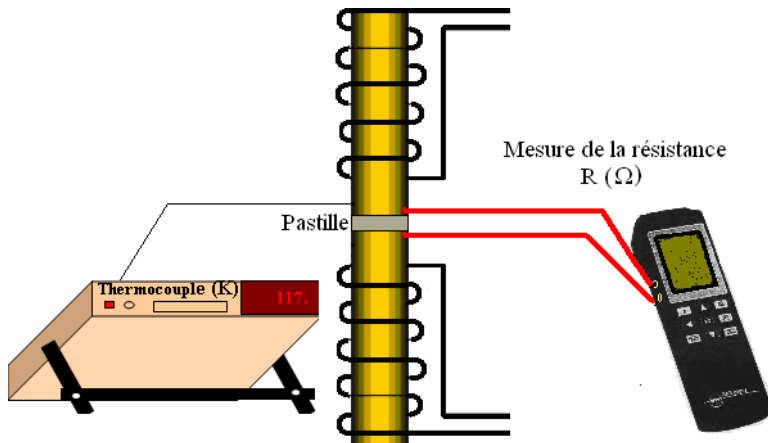


Figure II-1 : Dispositif permettant la mesure de la conductivité électrique

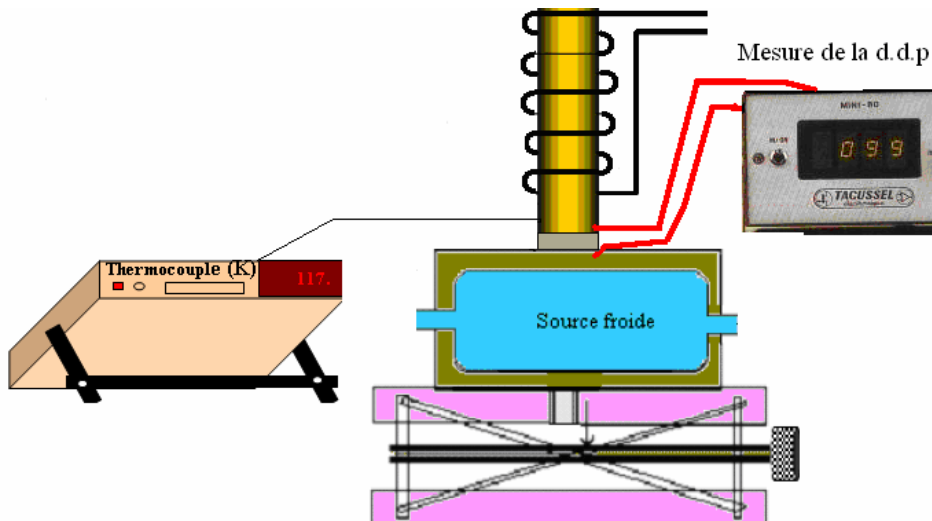


Figure II-2 : Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique.

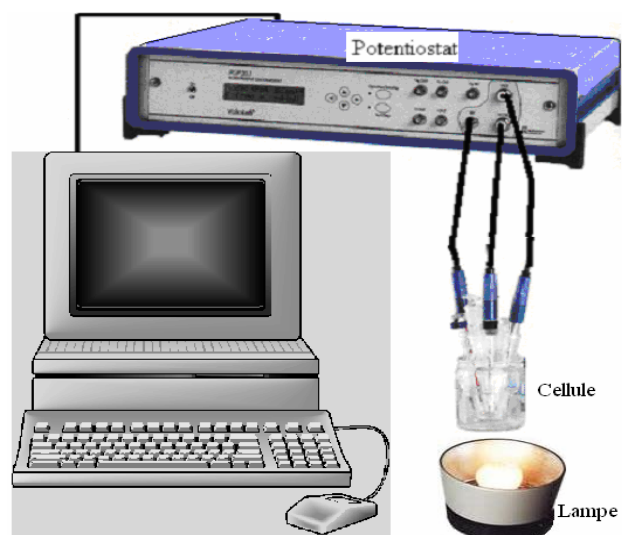


Figure II-3 : Dispositif de mesure électrochimique et photoélectrochimique.