

N° d'ordre : 19/2011-M/CH

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE 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**



**THESE**

Présentée pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : **Chimie Organique Appliquée**

Par : M<sup>r</sup> **BELLAL Bachir**

**Sujet :**

**Dégradation de composés organiques assistés  
par CdS sous illumination**

Soutenue publiquement le 15/11/2011, devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> M. MOUZALI	Professeur, USTHB.	Président
M <sup>r</sup> M. TRARI	Professeur, USTHB	Directeur de Thèse
M <sup>r</sup> M. AMARA	Professeur, USTHB	Examineur
M <sup>r</sup> A. BOUDINA	Maître de Conférence/A, USTHB	Examineur



## Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir aidé à accomplir ce travail malgré mon âge. Je le remercie encore plus d'avoir mis sur ma trajectoire une âme charitable qui m'a remis sur les rails de la recherche.

Je tiens à remercier Monsieur A. BOUGUELIA d'avoir accepté mon intégration au sein du Laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables (L.S.V.E.R.), alors qu'il était directeur. Je le remercie aussi pour son soutien moral et scientifique.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur M.MOUZALI, Professeur à l'U.S.T.H.B. qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de travail.

Je tiens à remercier Monsieur M. AMARA, Professeur à l'U.S.T.H.B., d'avoir accepté d'être membre de jury et d'examiner ce travail.

Pour les mêmes raisons, je remercie aussi Monsieur A. BOUDINA, Maître de conférence à Professeur à l'U.S.T.H.B..

Je remercie Mr Y. BESSEKHOUD, Maître de conférence à l'E.N.S.V. et directeur de recherche au laboratoire L.S.V.E.R. pour ses conseils et son apport scientifique au domaine que j'ai étudié.

Sans citer de noms et pour ne pas faire de jaloux, je remercie toute l'équipe du laboratoire L.S.V.E.R. pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté et pour leur esprit d'équipe.

En fin je ne saurais exprimer ma gratitude à Monsieur M.TRARI, Professeur à l'U.S.T.H.B., avec son âme charitable de m'avoir repêché de la mer alors que je recherchais le poisson, et d'avoir pu réveiller en moi l'amour de la paillasse. Je le remercie chaleureusement pour avoir dirigé ce travail.

A ma mère

A ma femme et mes filles.

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

I.1 Introduction.....	1
I.2 Rappel sur la physique des semi-conducteurs et de leurs interfaces.....	2
I.2.1. Propriétés optiques.....	2
I.2.2 Propriétés électroniques d'un semi-conducteur.....	4
I.2.2.1. Positionnements des bandes d'énergie.....	4
I.2.2.2. Région de charge spatiale (RCS) et pliage des bandes.....	5
I.2.2.3. Processus de séparation de charges induits par la lumière.....	6
I.2.2.4. Réactivité des porteurs de charges générés dans des particules semi conductrices.....	7
I.3. Principe de la photo catalyse hétérogène appliqué à la dégradation de composés organiques en solution aqueuse.....	11
I.4. Photosensibilisation .....	13

## CHAPITRE II

### PARTIE EXPERIMENTALE

II.1 Synthèses des catalyseurs.....	17
II.1.1 mise au point sur la synthèse de CdS.....	17
II.1.2 Réactifs.....	17
II.1.3 Synthèse du sulfure de cadmium.....	18
II.1.4 Synthèse des oxydes mixtes, CuO, CuAlO <sub>2</sub> et CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CAO) par voie Nitrates.....	19
II.1.5 Synthèse CuAlO <sub>2</sub> par voie nitrates.....	19
II.1.6 Synthèse CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> par voie nitrates.....	19
II.1.7 Synthèse des différentes jonctions CdS/CAO.....	19
II.1.8 Tableau récapitulatif des différentes jonctions de semi-conducteurs...20	
II.2 Analyse des catalyseurs aux rayons X.....	21
II.3 Caractérisation optique du solide.....	21
II.4 Caractérisation photo électrochimique.....	21
II.4.1 Préparation des pastilles.....	21
II.4.2 Préparation de l'électrodes de travail.....	21

---

II.4.3 Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	22
II.5 Etude cinétique de la photo-dégradation catalytique de l'éosine.....	23
II.5.1 Dispositif expérimental.....	23
II.5.2 Etude cinétique sous lumière filtrée.....	24

### CHAPTRE III

#### RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Caractérisation des différents catalyseurs.....	26
III.1.1 Caractérisation radio-cristallographique.....	26
III.1.1.1 Caractérisation de CdS.....	27
III.1.1.2 Caractérisation du mélange CAO.....	28
III.1.1.3 Caractérisation de la jonction CdS/ CAO.....	28
III.1.1.4 Caractérisation de CuO.....	29
III.1.1.5 Caractérisation de la jonction CdS /CuO.....	29
III.1.1.6 Caractérisation de la spinelle CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	30
III.1.1.7 Caractérisation de la jonction CdS/ CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	30
III.1.1.8 Caractérisation de la delafossite CuAlO <sub>2</sub> .....	31
III.1.1.9 Caractérisation de la jonction CdS/ CuAlO <sub>2</sub> .....	32
III.1.2 Caractérisation optique.....	33
III.1.3 Caractérisation des propriétés photo-électrochimiques.....	34
III.1.3.1 Détermination du potentiel libre de CdS.....	34
III.1.3.2 Courbe courant-potentiel cyclique de CdS.....	36
III.1.3.3 Détermination du domaine de photo courant.....	36
III.1.3.4 Détermination du potentiel de bande plate.....	37
III.1.3.5 Etude du photo courant en présence d'éosine.....	38
III-2 Etude cinétique de la photo-dégradation de l'éosine.....	40
III-2.1 Photolyse de l'éosine.....	41
III-2.2 Photo dégradation catalytique de l'éosine par CdS.....	42
III-2.3 Photo dégradation par la jonction CdS/CAO.....	43
III-2.4 Influence du pH sur la photo dégradation catalytique.....	43
III-2.5 Influence de la température sur la photo dégradation catalytique .....	45
III-3 Etude du comportement photo catalytique de CdS en jonction séparée.....	45
III-4 Photo catalyse en absence d'oxygène.....	47

III-5 Phénomène de transfert de charge.....	47
III-6 Mécanisme de transfert de charges.....	48
IV- Conclusion.....	51
BIBLIOGRAPHIE .....	53

# Chapitre I

## Introduction

### ***1.1 Introduction***

La photocatalyse hétérogène est une science pluridisciplinaire qui englobe le domaine de la physique des semi-conducteurs (SC) et des interfaces, de la chimie analytique, de l'électrochimie, de la chimie des surfaces et de coordination. La photoactivité est intimement liée aux propriétés physico-chimiques du SC qui dépendent de la méthode de synthèse. Cette dernière permet alors de prédire les paramètres à modifier et améliorer les propriétés des matériaux et par conséquent la photoactivité.

Les recherches sur la photo catalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande interdite, sous l'influence des travaux de Fujishima et Honda [1- 4]. Vers le milieu des années 80, l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par action photo catalytique. En 1977 Frank et Bard [5-6] sont les premiers à avoir examiné les possibilités qu'offre  $\text{TiO}_2$  pour décomposer le cyanure dans l'eau et ont de ce fait, suscité l'intérêt de son utilisation pour des applications environnementales. Un des enjeux de ce début de millénaire est la gestion de la pollution de l'eau et de l'air. La photo catalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution. On présentera dans ce chapitre les principes de la photo catalyse, les matériaux utilisés et plus particulièrement le dioxyde de titane, ainsi que les applications actuellement développées avec le  $\text{TiO}_2$ .

Tout les développements sur les semi conducteurs n'ont été rendus possible que par une meilleure compréhension des phénomène se déroulant au sein du matériau (bulk) d'une part et à l'interface SC/solution électrolytique d'une autre part. Que le but poursuivit soit la conversion de la lumière en énergie stockée ou la transformation des espèces chimique, les problème fondamentaux sont identiques :

- Le choix du matériau semi-conducteur doit se faire en fonction de la largeur de sa bande interdite ( pour une bonne adéquation au spectre solaire), et de sa stabilité en présence d'une solution électrolytique.

- L'obtention d'un rendement quantique élevé (défini comme étant le nombre de molécules du réactif soumis au rayonnement, ayant donné lieu à une réaction photochimique par photon absorbé).

Soit une réaction qui est représentée par :  $A \xrightarrow{h\nu}$  produits. On a par définition :

$$\Phi = \frac{\text{nombre de molécule de } A \text{ ayant réagi}}{\text{nombre de photons absorbés par } A} \quad (\text{I.1})$$

Ou :

$$\Phi = - \frac{d[A]/dt}{I_{abs}} ; \quad (\text{I.2})$$

$I_{abs}$  : intensité lumineuse absorbée

- L'élucidation du mécanisme de transfert des charges à travers l'interface;
- La nature des réactions électrochimiques mises en jeu;
- L'étude du rôle et la nature des états de surface, fonctions de la préparation de celle-ci.

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

1) la physique des semi-conducteurs (électrodes et particules) appliquée à la photocatalyse.

2) le principe de la photocatalyse hétérogène appliquée à la dégradation des composés organiques en solution aqueuse.

## ***1.2 Rappel sur la physique des semi-conducteurs et de leurs interfaces***

### ***1.2.1. Propriétés optiques***

Les semi-conducteurs sont des matériaux intermédiaires entre les isolants (résistivité  $\rho > 10^5 \Omega \text{ cm}$ ) et les métaux ( $\rho < 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ) et leur résistivité diminue avec l'élévation de température, alors qu'elle augmente pour les métaux. Ils absorbent la lumière au dessous d'un seuil de longueur d'onde caractéristique ( $\lambda_g$ ) liée à la bande interdite ( $E_g$ ) séparant la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) par la relation :

$$E_g (eV) \approx \frac{1240}{\lambda_g (nm)} \quad (I.3)$$

Il existe deux modes de conduction électrique selon le types de SC :

- les SC dont la conduction électrique est assurée par les  $e^-$  portés sur la BC sont dit de type  $n$ .

- les SC dont la conduction électrique est assurée par les trous de la BV sont dit de type  $p$ .

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

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (I.4)$$

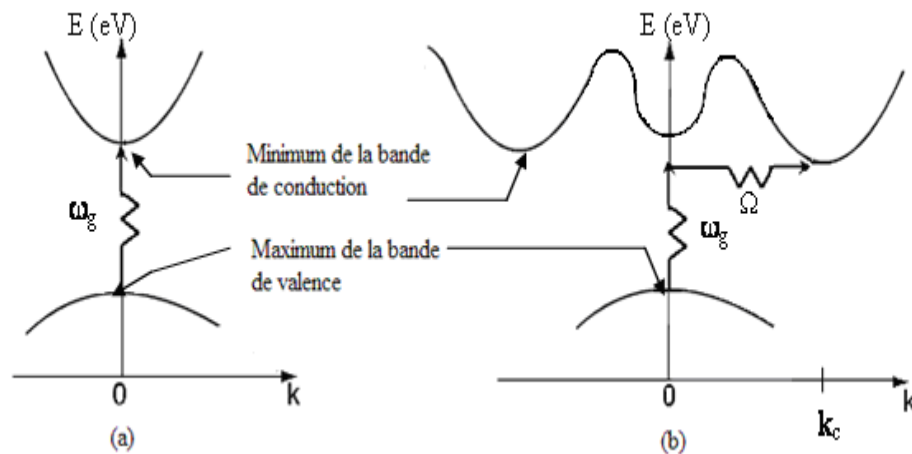
où  $l$  est le parcours optique dans le matériau et  $\alpha$  le coefficient d'absorption optique qui est fonction de la longueur d'onde. Près du seuil d'activation,  $\alpha$  augmente avec l'énergie du photon suivant l'équation semi-empirique établie par Munk et Kubelka [7]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (I.5)$$

Où  $A$  est une constante,  $\nu$  la fréquence et  $h$  la constante de Planck.  $\alpha$  étant le coefficient d'absorption. Sa valeur est variable en fonction de la longueur d'onde appliquée et vaut :

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (I.6)$$

$R$  étant la valeur de réflectance obtenu à partir du spectre de la réflectance diffuse (spectre d'absorption UV-Visible du solide). L'exposant ( $n$ ) peut prendre les valeurs  $1/2$  ou  $2$ , respectivement pour une transition optique directe ou indirecte. Une transition optique est dite directe si dans un diagramme représentant les énergies des bandes électroniques BV et BC en fonction du vecteur d'onde, le minimum de la bande de conduction (BC) est positionnée au dessus du maximum de la bande de valence (BV) (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 phonons pour compenser le changement du vecteur d'onde durant la transition. Ceci réduit la section efficace d'absorption et donc la valeur de  $\alpha$ .



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

Dans certain cas, une déviation de l'équation (I.4) est observée. Dutton [8] a montré que pour CdS (monocristal), le coefficient  $\alpha$  suit une loi exponentielle en fonction de l'énergie photonique, près de la limite du gap :

$$\ln \alpha = \frac{\beta h \nu}{kT} \quad (I.7)$$

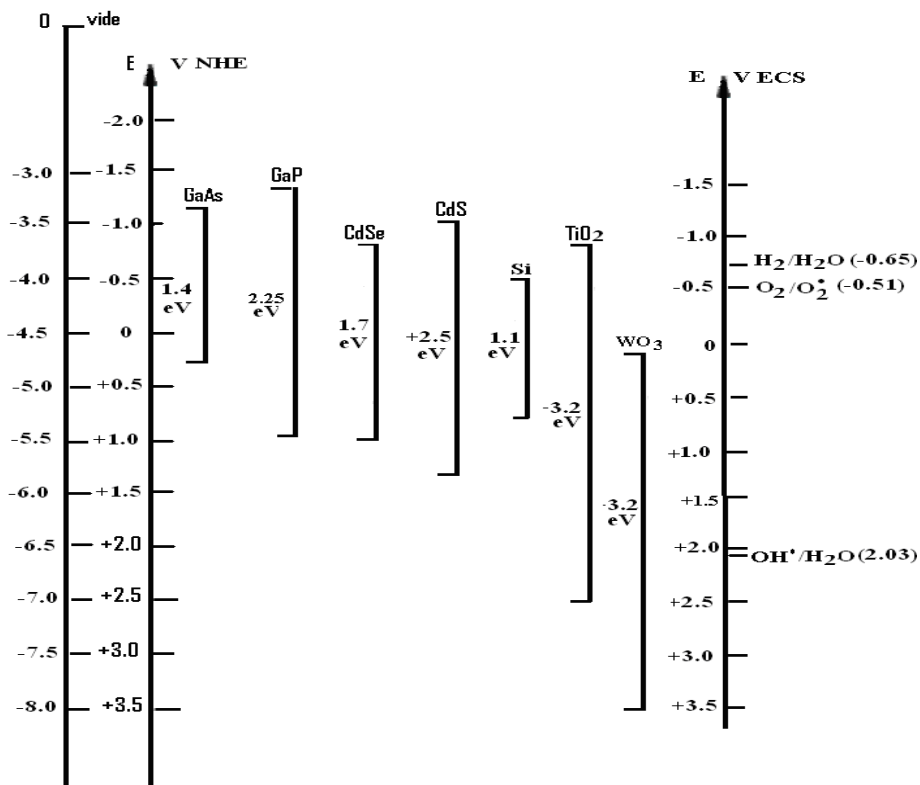
Le coefficient  $\beta$  est évalué à 2.17 pour une structure hexagonale et  $k$  est la constante de Boltzman .

## ***1.2.2 Propriétés électroniques d'un semi-conducteur***

### ***1.2.2.1. Positionnements des bandes d'énergie***

Le positionnement des bandes d'énergie et la valeur de la bande interdite (gap)  $E_g$  pour certains semi-conducteurs, donnés par rapport aux échelles électrochimique et physique (par rapport au vide) sont illustrés à la figure I-3[9]. La position des bandes est nécessaire pour la prévision thermodynamique des réactions photo catalytiques. A titre d'exemple nous pouvons voir que CdS peut réduire l'eau en hydrogène, sa bande BC est énergétiquement favorable par rapport au niveau du couple  $H^+/H_2$ . Ceci a été vérifié expérimentalement et en milieu basique, où CdS montre une excellente stabilité chimique, l'hydrogène se dégage

spontanément sous illumination visible[10,11,12]. De plus, la bande BC possède un pouvoir réducteur suffisant pour produire des radicaux  $O_2^{\bullet-}$  capable de détruire la matière organique en milieu aqueux.



**Figure I-3.** Positionnement des bandes d'énergie de quelques semi-conducteurs en milieu aqueux à pH = 7 [9].

### *1.2.2.2. Région de charge spatiale (RCS) et pliage des bandes*

L'apparition d'une région de charge spatiale (RCS) est induite par le transfert de porteurs de charges au sein du SC vers l'interface SC/électrolyte. Pour les SC 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. Autrement le phénomène de corrosion prend place spontanément. A l'interface SC/électrolyte, une réaction photo électrochimique ne peut se produire que si un champ électrique suffisamment fort est présent dans la RCS pour séparer les paires ( $e^-/t^+$ ). Le champ électrique présent dans RCS

induit un pliage des bandes (BC et BV) : vers le haut pour les SC type  $n$  et vers le bas pour les SC type  $p$ .

En absence de RCS, l'électrode semi-conductrice est à un potentiel caractéristique, appelé potentiel de la bande plate ( $V_{bp}$ )<sup>1</sup>. 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 qui correspond à la RCS. Par conséquent, le niveau de Fermi ( $E_f$ ) est plus proche de la bande de valence et le SC acquiert un comportement de type- $p$ .

La migration des porteurs de charges majoritaires est très limitée dans le cas de particules de très petites tailles (nano particules) car la différence de potentiel entre la surface et le sein de la particule est très faible et le transport se fait pratiquement par diffusion qui ne sera plus une étape limitant [13].

Pour un semi-conducteur de type  $n$ , les trous générés réagissent avec un donneur d'électrons alors que les électrons sont transférés au sein du SC via le circuit extérieur, une accentuation du pliage est induite entraînant un accroissement du champ électrique dans RCS.

### ***1.2.2.3. Processus de séparation de charges induits par la lumière***

La RCS ou zone de pliage joue un rôle prépondérant dans le processus de séparation de charges sous irradiation. Le champ électrique présent dans cette région sert à séparer les paires ( $e^-/t^+$ ) lors de l'irradiation. Pour les SCs de type  $n$ , la direction du champ est telle que les trous (porteurs minoritaires) migrent vers l'interface avec l'électrolyte pour induire une réaction d'oxydation alors que les électrons se dirigent au sein du SC, pour induire une réaction de réduction à la contre électrode.

Les porteurs de charges qui sont photo générés dans la longueur de diffusion peuvent contribuer au photo courant. Dans les solides de faible concentration en défaut, la durée de vie des paires électrons-trous ( $e^-/t^+$ ) 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 ( $e^-/t^+$ ) qui s'orientent de façon aléatoire le long du

---

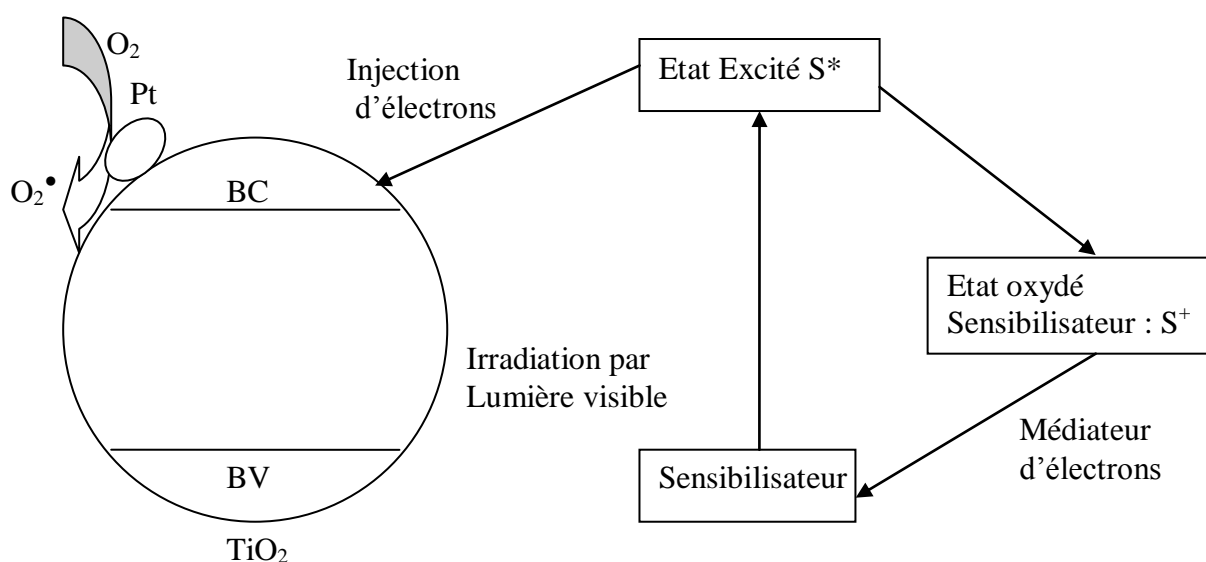
<sup>1</sup>  $V_{bp}$  est le seuil de potentiel pour lequel le photo courant commence à se manifester, généralement déterminé par des mesures photo électrochimiques (courbe Intensité Potentiel et mesure de capacitance).

chemin optique. Ces porteurs de charges peuvent se recombiner ou diffuser à la surface pour induire des réactions d'oxydoréduction avec l'électrolyte ou réagissent à la surface d'un autre catalyseur déposé.

#### ***1.2.2.4. Réactivité des porteurs de charges générés dans des particules semi-conductrices.***

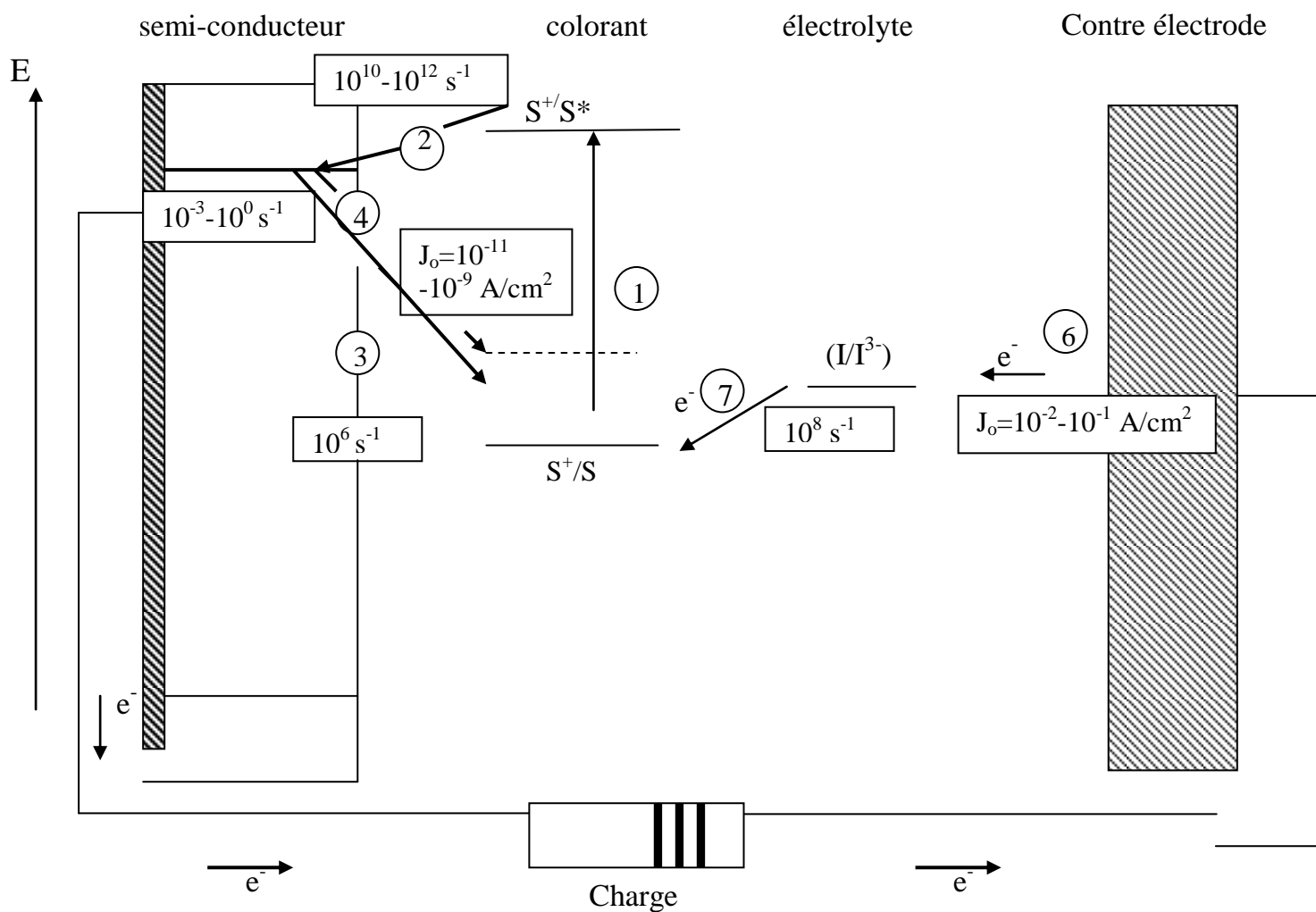
##### ***a) Injection d'électrons dans les particules fines semi-conductrices photo sensibilisé par un colorant.***

La photosensibilisation de semi-conducteurs par des colorants est un procédé très utilisé de nos jours [14]. Il concerne tout particulièrement les semi-conducteurs à bandes interdites larges tels que ZnO [15,16], TiO<sub>2</sub> [17] ou SnO<sub>2</sub> [18]. 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 BC du SC. Les électrons ainsi générés peuvent migrer à l'interface 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.

Nous nous intéressons à la conversion à la photo dégradation des colorants à cause de leurs effets néfastes sur l'environnement. En effet, leurs présence dans le milieu aquatique, mêmes à faibles concentrations, réduit la pénétration de la lumière empêchant ainsi le bon déroulement de la photosynthèse et donc du cycle de la chaîne alimentaire. Aussi, la décontamination de l'eau s'avère nécessaire et la photo catalyse est une des techniques attractive à cause de son faible coût énergétique et sa simple mise en œuvre. Pour une conversion efficace de la lumière, l'énergie de l'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) du colorant doit être supérieure à la bande BC du SC pour catalyser le transfert de charges. En parallèle, l'orbitale HOMO (Higher Occupied Molecular Orbital) doit être inférieure au niveau du donneur d'électrons afin de régénérer l'état initial du colorant [19,20,].  $I_3^-/I^-$  et l'éthylène diamine tétra acétate de sodium (EDTA) sont généralement utilisés à cet effet. Les vitesses de transfert de charges régissant chaque étape du processus sont données à la Fig I-7.

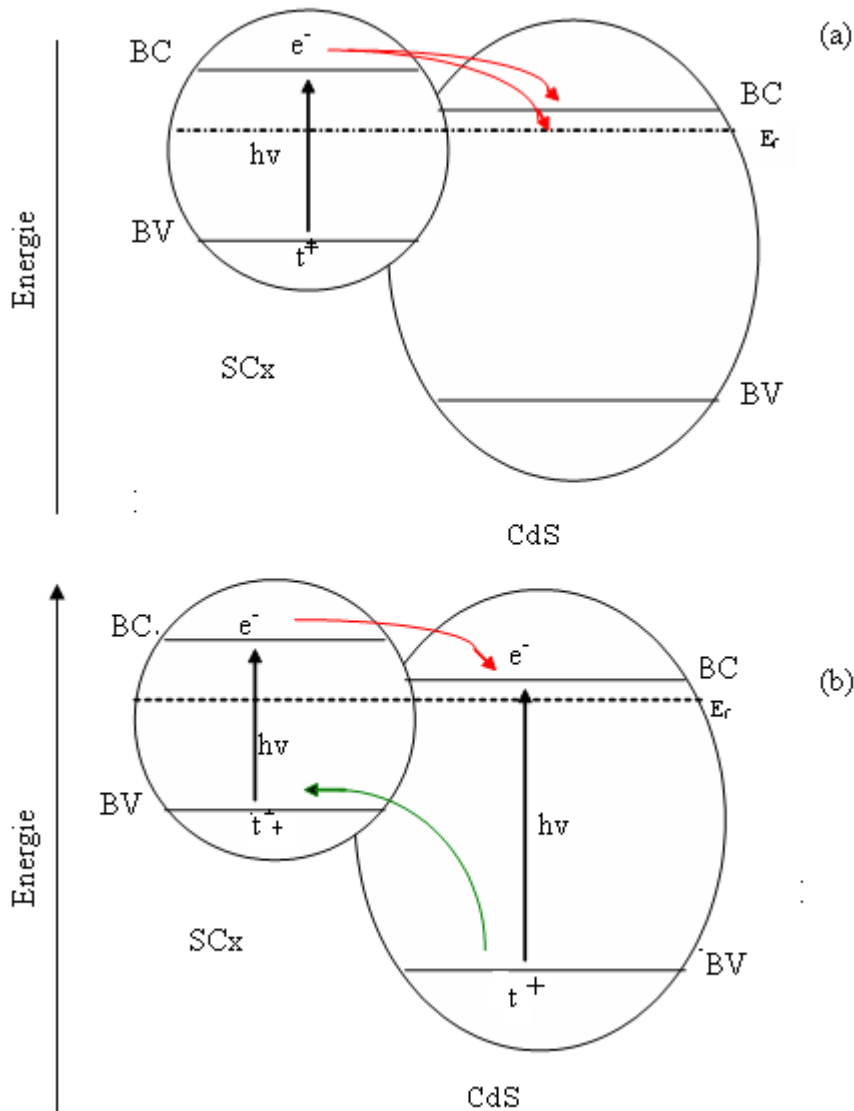


**Figure I-7.** Cinétique de transfert de charges dans une cellule solaire à colorant formée de nanoparticules [21]

Le colorant doit posséder une bonne adsorption sur la surface du SC. Pour le sulfure de cadmium (CdS), utilisé dans notre cas, l'adsorption de l'éosine Y est assurée par la fonction carboxylate [22]. Les semi-conducteurs méso poreux, donc de surface spécifique élevée, permettent d'accroître la quantité de colorant adsorbé. Cependant, le faible pliage des bandes qui leur est associé inhibe le rendement photocatalytique de conversion. Des résultats satisfaisants ont été enregistrés, elles concernent la fabrication et l'assemblage d'électrodes semi-conductrices sous forme de nano matériaux.

***b) Rappel sur le processus de transfert d'électrons entre deux semi-conducteurs.***

L'utilisation de deux SCs assemblés en hétérojonction avec des bandes BC et BV à des niveaux d'énergies judicieusement choisies pour permettre d'améliorer la séparation des paires ( $e^-/h^+$ ) et d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges pour accroître l'efficacité de leurs transferts à l'interface vers le substrat adsorbé. Pour un transfert efficace, la bande BC de CdS doit être moins cathodique que celle de l'activateur. Notons que l'activateur est un SC à faible bande interdite ( $\sim 1.5$  eV) qui fonctionne comme pompe à électrons. Sous illumination ( $\lambda > 520$  nm), seul l'activateur est excité. Les électrons générés sont injectés dans la bande BC de CdS. Si la bande BV de l'activateur est plus cathodique que celle de CdS. En revanche, les trous générés ne peuvent pas transiter vers CdS. Ces conditions thermodynamiques favorisent le phénomène d'injection d'électrons (Fig. I-8).

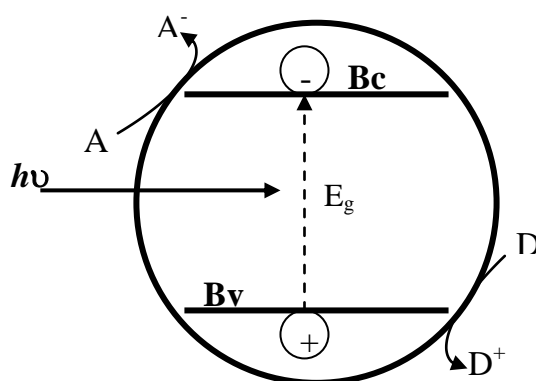


**Figure I-8.** Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre un SC à bande interdite réduite et CdS  
 a) sous illumination ( $\lambda > 520 \text{ nm}$ )      b) sous lumière visible

Dans notre cas, les deux semi-conducteurs sont excités sous illumination visible. Les électrons transitent de l'activateur vers CdS. Il en résulte alors une forte concentration d'électrons dans la bande de conduction de CdS, et l'injection d'électrons par l'activateur s'ajoute aux électrons générés par CdS. En revanche, les trous générés dans la bande BV de CdS sont transférés vers celle de l'activateur. 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.

### ***1.3. Principe de la photocatalyse hétérogène appliqué à la dégradation de composés organiques en solution aqueuse***

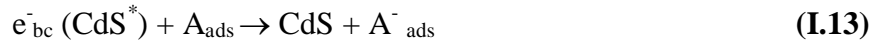
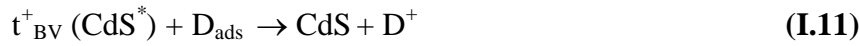
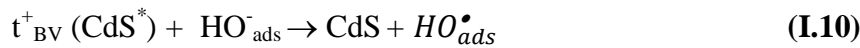
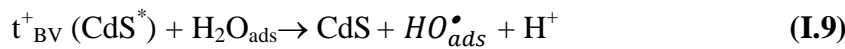
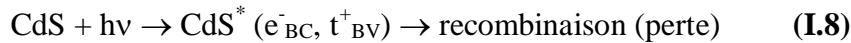
Lorsqu'un semi-conducteur reçoit une lumière appropriée ( $h\nu > E_g$ ), un électron ( $e^-$ ) est excité de BV vers BC générant ainsi un trou ( $t^+$ ) dans BV (fig.I-9).



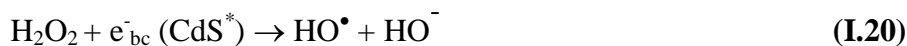
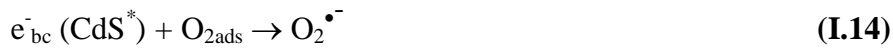
**Figure I-9.** Diagramme simplifié d'un processus photocatalytique hétérogène d'une particule semi-conductrice sous illumination.

Les électrons et trous peuvent se recombiner soit à la surface, soit au sein du SC. L'énergie ainsi perdue est dissipée sous forme de chaleur (effet radiatif) ou de rayonnement. Dans le cas contraire, les électrons et les trous migrent vers l'interface dans des directions opposées pour réagir avec un accepteur (A) et un donneur (D) d'électrons. Les réactions anodique et cathodique se produisent de manière concomitante sur la même particule qui se comporte comme une micro cellule photo électrochimique (PEC). L'énergie de la bande BC correspond au potentiel de réduction des photoélectrons alors que celui de la bande BV représente le potentiel d'oxydation des trous. D'un point de vue thermodynamique, les couples redox adsorbés peuvent être oxydés ou réduits selon leur potentiel.

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 ZnO ou SnO<sub>2</sub> ou la bande de valence est formée d'orbitale 2p de l'oxygène, le positionnement des bandes d'énergies est fonction du pH de la solution et varie selon la loi de Nernst (-0.06 V pH<sup>-1</sup>). Cette propriété peut être mise à profit pour ajuster les bandes d'énergies de façon à améliorer le transfert de charge [16]. Le schéma réactionnel pour CdS peut se résumer comme suit :



La question qui peut se poser est la suivante : est-ce que les molécules sont directement oxydées à la surface du SC ou alors par l'intermédiaire des radicaux OH<sup>•</sup> ou O<sub>2</sub><sup>•-</sup> sous leur formes libre ou adsorbée ? Dans tous les cas, le produit final de l'oxydation de la molécule organique conduit à la minéralisation totale en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et autres produits nitrés élémentaires (lorsque le polluant est azoté). L'oxygène dissout est réduit en super oxyde anionique (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) puis en (OH<sup>•</sup>), radicaux très réactifs qui contribuent à la dégradation de la matière organique. Les réactions probables mises en jeu sont les suivantes :



#### ***1.4. Photosensibilisation de CdS***

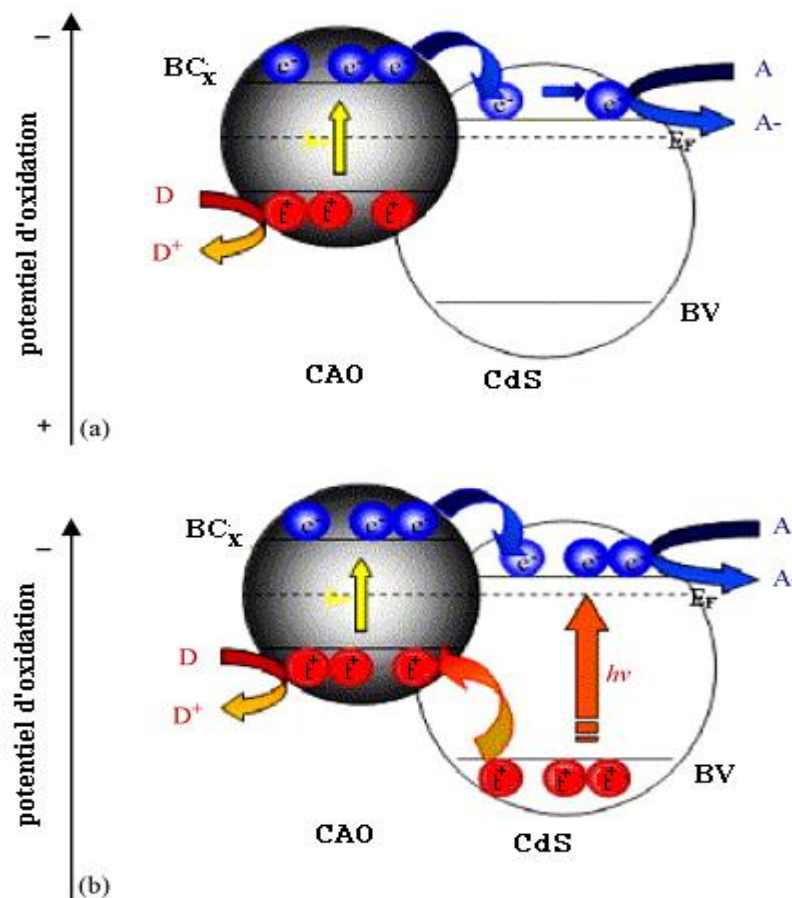
CdS est un semi-conducteurs très étudiés aussi bien en photo catalyse que dans les cellules photovoltaïque. Il possède une bande interdite réduite de 2.4 eV qui peut absorber plus de 50% de la lumière solaire. Il peut aussi être supporté sur de nombreux matériaux semi-conducteurs et utilisés en hetero-systèmes [23-27]. Généralement, les nanoparticules de CdS sont supportées sur oxydes comme SiO<sub>2</sub> (28) ou TiO<sub>2</sub> [29-30] par adsorption ou imprégnation du métal précurseur. Cette hétérojonction (CdS/TiO<sub>2</sub>) a aussi été appliquée avec succès à la dégradation de colorants organiques et des Benzamid [31-35] ainsi que certains dérivés du phénol [36-37].

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%)/TiO<sub>2</sub> ont donné les meilleures performances. De plus, la jonction obtenue par précipitation est plus efficace que celle obtenue par le mélange direct des deux constituants et ceux pour des concentrations similaires montrant que les particules antagonistes sont en contacte intime plutôt que par collision [35-37]. L'adsorption du colorant est une pré condition pour la photo catalyse qui contribue de manière significative aux réactions photo rédox. Le positionnement du niveau d'énergie de l'état singulet du colorant au dessus de CdS-CB (30).

Serpone et al. [37] 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  $e^-/t^+$ . En présence d'un capteur de trous adéquat, la photo corrosion (Eq. (I.21) peut être évitée par réaction concurrentielle. Les électrons réagissent avec l'oxygène dissous en solution pour produire des radicaux super oxydes qui se transformeront en ion peroxyde (Eq. (I-20)).



Sous irradiation ( $\lambda > 520$  nm), CdS n'est pas actif à moins d'être utilisé en hétéro-jonction avec SC de faible bande interdite comme les oxydes mixtes de cuivre et d'aluminium (CuO, CuAlO<sub>2</sub> et CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) qui feront l'objet de ce travail et qui seront symbolisés par la suite par CAO. Un pourcentage non négligeable d'électrons qui réagissent à la surface de CdS sont attribués à la photosensibilisation par CAO. Cette injection pourrait être dû au transfert de charges entre particules et peut être mis en évidence en utilisant un filtre laissant passer les photons d'énergie intermédiaire ( $E_g \text{ CAO} < \text{photons} < E_g \text{ CdS}$ ). Dans le cas de CdS, un filtre jaune ( $\lambda = 575$  nm) fera l'affaire.



**Figure I-11.** (a) Mécanisme de transfert de charges du system CAO/CdS sous illumination contrôlée ( $\lambda > 575$  nm).

(b) Mécanisme de transfert de charges du system CAO/CdS pour un sous lumière visible.

Lorsque les deux semi-conducteurs sont activés sous lumière visible, une accumulation d'électrons se produit à la surface de CdS. En revanche, les trous s'accumulent

à la surface du CAO et résultent de leur transfert de  $BV_{CdS}$  et s'ajoutent aux propres trous du CAO.

Bessekhouad et al. [38] ont observé que l'apparition de  $Cd^{2+}$  en solution après illumination de CdS/TiO<sub>2</sub> 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.à.d.* Visible ou UV-Vis. Spanhhel et al. [39] 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<sub>2</sub>, une rapide décroissance de la stabilité est observée. Les auteurs ont attribué ce résultat au transfert rapide des électrons vers la surface de TiO<sub>2</sub> 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 photo corrosion( eq. I-21).

Dues aux raisons discutées précédemment, l'utilisation de CdS comme photo catalyseur reste très limitée vu le risque de contamination par le cadmium [37]. Toutefois, l'attractivité de CdS reste constante d'un point de vue fondamental lorsqu'il est en jonction avec d'autres semi-conducteurs.

Dans notre cas, des études préliminaires ont montré que la photo corrosion persistait jusqu'à un pH de  $\sim 7$ , au dessus duquel CdS montre une bonne stabilité à la photo corrosion.

L'intérêt des CAO est surtout dicté par une bande interdite qui chevauche assez bien avec le spectre solaire, une stabilité chimique, un faible coût et des bandes électroniques bien positionnées par rapport à celles de CdS

CdS possède des bandes respectives (BC et BV) plus basses (en énergie) que celles de CAO ce qui laisse prévoir un mécanisme de transfert de charges sous illumination. Les oxydes peuvent être utilisés comme activateurs lors de son utilisation en jonction avec des SCs de bande interdite large. L'oxyde, excité sous lumière visible, joue le rôle d'injecteur d'électrons et un transfert de trou s'effectue vers l'oxyde. Ceci est méthode élégante de déplacer la réponse spectrale de CdS vers les grandes longueurs d'onde et peut réduire les pertes des paires électron-trou ( $e^-/t^+$ ) par recombinaison.

D'autres semi-conducteurs ont été également utilisés pour améliorer les performances de CdS (TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS). Néanmoins, leurs utilisations dans le domaine de traitement de l'eau et de l'air restent limitées. Les spinelles  $CuM_2O_4$  où M est un métal trivalent (Al, Fe,

Co,...) ont été récemment utilisés comme photo catalyseurs capables de réduire le chrome hexavalent (hautement toxique) sous illumination visible [40].

A partir des rappels effectués sur la physique de l'interface semi-conducteur/électrolyte et au regard de la complexité des phénomènes inter faciaux, il est clair que l'amélioration des systèmes photocatalytiques passe par la maîtrise des propriétés physiques des matériaux. Il est souvent difficile de trouver un compromis entre les propriétés des photosensibilisateurs (propriétés optiques, positionnement des bandes d'énergie et stabilité chimique) et du SC à large bande interdite. 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 future.

Notre travail consiste à étudier la photo dégradation hétérogène de l'éosine Y (molécule modèle) en milieux aqueux en présence d'un catalyseur semi-conducteur en l'occurrence le sulfure de cadmium CdS, variété hexagonale. Ce dernier a été sélectionné pour les raisons suivantes:

- Pour ses propriétés semi-conductrices intéressantes car sa bande interdite (2.4 eV) lui permet d'absorber dans le domaine du visible (~50% du spectre solaire)
- Sa stabilité chimique en milieu aqueux ordinaire (pH ~ 7).
- Son faible coût et sa méthode de synthèse simple.

Afin d'améliorer les propriétés photo catalytiques de CdS, notre étude nous a menée à étudier la jonction CdS en présence d'oxydes métalliques mixtes à base de cuivre et d'aluminium. On obtient ainsi une augmentation de la constante de vitesse de la photo dégradation de l'éosine Y par l'anion radical  $O_2^{\bullet-}$  [41,42] et/ou le radical  $OH^\bullet$  sous illumination.

# Chapitre II

## Partie expérimentale

## **II PARTIE EXPERIMENTALE**

### **II.1 Synthèses des catalyseurs**

#### **II.1.1 mise au point sur la synthèse de CdS**

Les méthodes de synthèse de CdS ont été largement décrites dans la littérature. Le but de toutes ces méthodes était d'obtenir de meilleures performances photo catalytiques. Il a été montré que le choix du solvant, de la source de soufre, la présence ou non d'un agent complexant intermédiaire, de la température et de la pression jouent un rôle primordial dans la synthèse des matériaux photo catalytiques. Ainsi on peut obtenir des cristallites sous forme de nanosphères [49], de nanotubes [50] ou même de nanofibres [51]. On peut citer à titre indicatif et non-exhaustif les méthodes suivantes :

- synthèse par voie hydrothermal assisté par micro-onde [43].
- synthèse par voie inter-phasique (organique-aqueuse) [44].
- synthèse par voie bactérienne avec la *Rhodopseudomonas palustris* [45] ou la *Clostridium thermoaceticum* [46] ou la *Klebsiella pneumoniae* [47].
- synthèse par voie électrochimique [48]
- synthèse par voie aqueuse en présence d'un agent complexant [38].

Ainsi on peut obtenir des cristallites sous forme de nanosphères [49], de nanotubes [50] ou même de nanofibres [51].

#### **II.1.2 Réactifs**

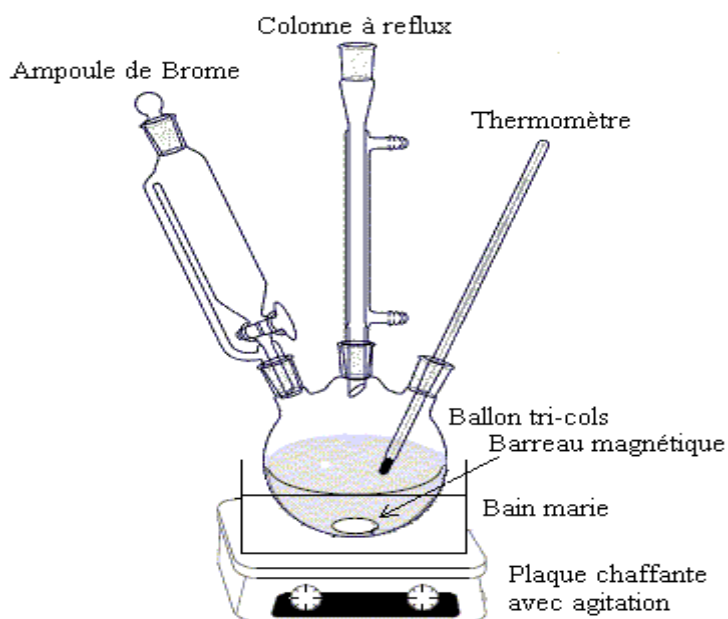
L'origine et la pureté des réactifs utilisés lors de nos synthèses sont consignés dans le tableau II-1 et n'ont pas fait l'objet de purification supplémentaire:

Réactifs	Marque	Pureté ou Grade
Nitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$	PRS Panreac	Purissimo 98%
Ammoniaque $\text{NH}_4\text{OH}$	Gerhard Buchmann GmbH	30%
Thio urée $(\text{CH}_3)_2\text{CS}$	Fluka	$\geq 99\%$
Oxyde de cuivre $\text{CuO}$	MERCK	Purum 99,5%
Nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	PRS Panreac	$\geq 99\%$
Eosine Y	Fluka	Pour spectroscopie
Acide nitrique $\text{HNO}_3$	Fluka	Pour synthèse
Acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4$	Fluka	Purum
Soude $\text{NaOH}$	PRS Panreac	99%

**Tableau II-1** : Différents réactifs utilisés

### II.1.3 Synthèse du sulfure de cadmium

La méthode de synthèse adoptée dans notre cas consiste en la précipitation des ions  $\text{Cd}^{++}$  en milieu aqueux ammoniacal, par la thiourée  $((\text{CH}_3)_2\text{CS})$  en solution diluée à l'aide d'une ampoule (fig. II-1) à brome (goutte-à-goutte) sous agitation magnétique et sous reflux à  $85^\circ\text{C}$  [38].



**Figure II-1**: Montage pour la préparation de CdS

A la fin de l'addition, le mélange est gardé sous reflux pendant une heure afin d'assurer une précipitation complète, un précipité orange est alors récupéré par filtration. Lavé deux fois à l'eau bi-distillée et une fois à l'éthanol, le précipité est ensuite séché à l'étuve pendant une nuit à 120 °C. La poudre obtenue est ensuite mise dans un tube en verre Pyrex et scellé sous vide dynamique (0.8 mbar), pour enfin subir un traitement thermique à 650 °C pendant trois heures. A la fin du traitement thermique, le tube est trempé dans de la glace pilée. La poudre est ensuite récupérée par filtration, puis séchée à l'étuve à 120 °C.

#### ***II.1.4 Synthèse des oxydes mixtes, CuO, CuAlO<sub>2</sub> et CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CAO) par voie nitrates***

Un mélange stœchiométrique de nitrate d'aluminium et d'oxyde de cuivre est dissout dans l'acide nitrique concentré. La solution ainsi préparée est ensuite chauffée jusqu'au séchage total sous agitation magnétique constante. Après dénitrification sur plaque chauffante avec une température avoisinant 400 °C. On constate que la dénitrification est terminée lorsque les fumées rouges (nitrures) disparaissent totalement. La poudre noire récupérée est finement broyée dans un mortier en agate pour subir un traitement thermique à 950°C pendant six heures dans un four tubulaire, entrecoupé par un broyage. La poudre marron obtenue est analysée pour caractérisation. Cette synthèse a donné une poudre constituée de trois produits (voir ). Nous appellerons cette poudre dans ce qui suit (**CAO**).

#### ***II.1.5 Synthèse CuAlO<sub>2</sub> par voie nitrates***

La synthèse de la delafossite du cuivre-aluminium consiste à dissoudre l'oxyde de cuivre dans un volume minimal d'acide nitrique concentré avec les nitrates d'aluminium dans des proportions équimolaires. la solution limpide ainsi obtenue est chauffée jusqu'à séchage. Le solide verdâtre obtenue est ensuite chauffé au alentours de 400°C pour une dénitrification. La poudre noire obtenue est ensuite finement broyée dans mortier en agate ; puis traitée à 1150°C pendant 24 heures entrecoupé par trois broyages. Une poudre d'un gris bleuté est récupéré et ensuite analysée.

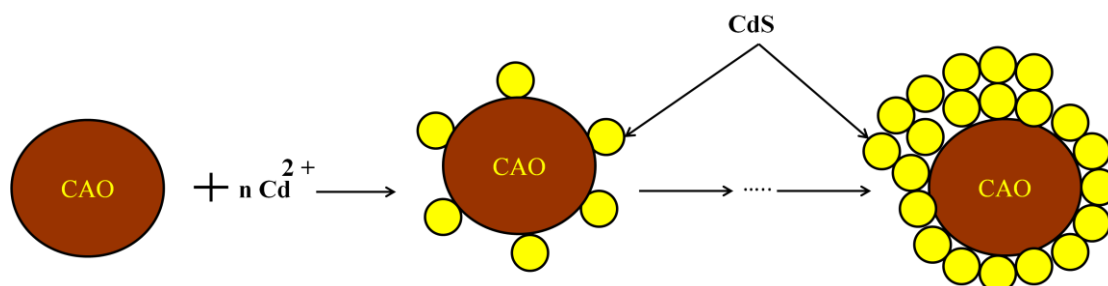
#### ***II.1.6 Synthèse CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par voie nitrates***

De la même manière que précédemment ; la synthèse de la spinelle du cuivre-aluminium est obtenue en utilisant une proportion d'aluminium double par rapport à celle du cuivre. La température de cuisson est 850°C et le temps est 10 heures. La poudre de couleur marron recueillie est ensuite analysée pour caractérisation.

#### ***II.1.7 Synthèse des différentes jonctions CdS/CAO***

Les jonctions CdS/CAO (différents pourcentages en poids) ont été préparés de manière à avoir la structure **noyau-coque** (core-shell) (Figure II-2)[78-80]; où le noyau est occupé par les différent CAO et la coque est faite de CdS. La masse correspondante au pourcentage voulue de l'oxyde **CAO** (noyau) est mise en suspension à l'état de poudre finement broyée dans une solution aqueuse ammoniacal

de  $\text{Cd}^{2+}$ . La suspension est maintenue sous agitation magnétique vigoureuse et portée à  $85\text{ }^\circ\text{C}$  sous reflux. La thio-urée est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution de cadmium de la même manière que précédemment (voir **II.1.3**). Les mêmes opérations de lavage et de traitement thermique étaient reconduites pour les différentes jonctions afin de donner la structure hexagonale à CdS (coque). Le tableau suivant (II-2) résume les différentes jonctions et les proportions utilisées.



**Figure II-2** Schéma réactionnel de la formation de la structure *core-shell*

### II.1.8 Tableau récapitulatif des différentes jonctions de semi-conducteurs:

Système étudiés (% massique)	Photo activité	Système étudiés (% massique)	Photo activité
CdS amorphe	-	CdS/CAO (60/40)*	Faible
CdS hexagonal	+	CdS/CAO (50/50)*	Très faible
CdS/CAO (95/5)*	+	CAO	-
CdS/CAO (90/10)*	+	CdS/CuAlO <sub>2</sub> (85/15)*	-
CdS/CAO (85/15)*	+	CdS/CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (85/15)*	+
CdS/CAO (80/20)*	+	CdS/CuO (85/15)*	-
CdS/CAO (70/30)*	+		

\* : CdS de structure cristalline hexagonal

**Tableau II-2**

## ***II.2 Analyse des catalyseurs aux rayons X***

Les phases synthétisées ont été identifiées par diffraction X à l'aide d'un diffractomètre de marque Siemens possédant une anticathode en cuivre (Cu  $K_{\alpha}$  :  $\lambda = 1.54078$  nm) dans la gamme  $2\theta$  comprise entre 5 et 88°.

## ***II.3 Caractérisation optique du solide***

Pour la détermination des valeurs des énergies de bandes interdites, les spectres optiques de la réflectance diffuse et d'absorbance ont été tracés dans la gamme 200-1000 nm avec un spectrophotomètre VARIAN Cary 5000 est muni d'une sphère d'intégration en MgO.

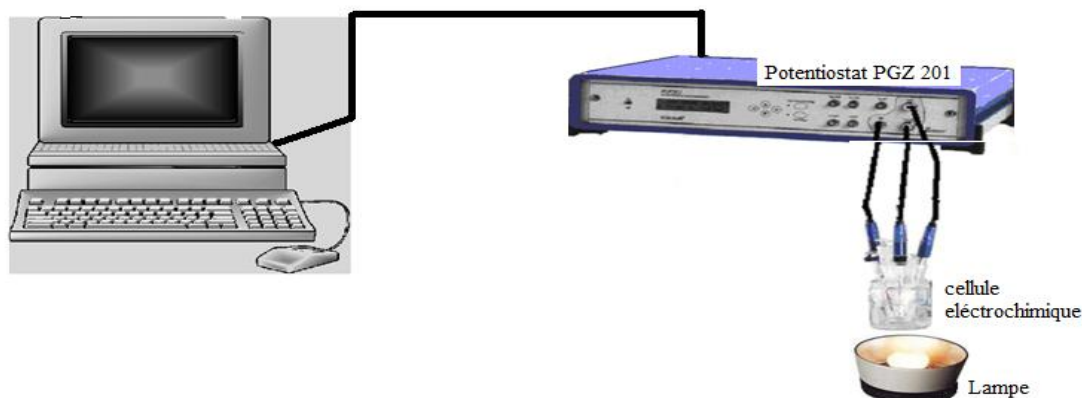
## ***II.4 Caractérisation photo électrochimique***

### ***II.4.1 Préparation des pastilles***

La caractérisation des propriétés de transport de charge et photo-électrochimique nécessitent l'emploi de pastilles compactes. Pour cela, les composés sont comprimés sous une pression uni axiale de 1 à 5 kbar (selon le composé) dans un moule à pastille, de façon à obtenir une pastille ( $\varnothing = 13$  mm, épaisseur  $\sim 1$  mm). Ces pastilles ont été ensuite frittées à une température ne dépassant pas celle de synthèse ou de cristallisation pendant 3h, afin d'augmenter leurs compacités, qui doit être supérieure à 75%, et améliorer ainsi leurs propriétés mécaniques.

### ***II.4.2 Préparation de l'électrode de travail***

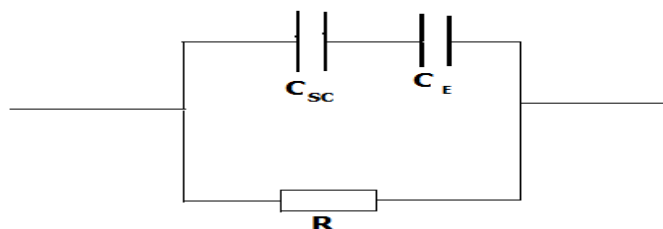
L'étude des courbes intensité-potential (I-V) nécessite l'emploi d'une électrode de travail, celles-ci est composée d'une pastille frittée et d'un fil conducteur en cuivre. Le contact électrique de la pastille est réalisé à l'aide d'une couche de laque d'argent sur laquelle le fil est soudé avec de l'étain. L'ensemble est fixé sur un tube en verre à l'aide d'une résine époxy de sorte que, seule une face de la pastille soit en contact avec la solution. La caractérisation photo-électrochimique est effectuée dans une cellule à trois électrodes: une contre électrode de Platine (Tacussel,  $1 \text{ cm}^2$ ), une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et l'électrode de travail. Le potentiel d'électrode est contrôlé par un potentiostat (PGP201, Radiometer) piloté par le logiciel Voltmaster4.



**Figure II-3** Montage potentiométrique PGP 201- PGZ 301

### II.4.3 Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie par impédance électrochimique ( Electrochemistry Impedance spectroscopy) nous permet de déterminer la position des bandes électroniques (valence et conduction). Cette méthode est basée sur la mesure de la capacitance de la région de charge spatial, c.à.d. l'évolution de la capacitance de la double couche de la région spatial (semi conducteur) en fonction du potentiel (alternatif). La modélisation de l'interface électrode (SC)/électrolyte peut se représenter par un circuit électrique équivalent de la forme suivante :



**Figure II-4** Schéma du circuit équivalent modélisant le comportement électrique de l'électrode

Où  $C_{sc}$  représente la capacitance de la région de charge spatial,  $C_E$  la capacitance de la double couche créée dans l'électrolyte tout près de la surface du SC (région d'Helmoltz) et  $R$  une résistance dépendant du processus de transfert de charges [44].

La capacitance globale s'écrit alors :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_E} \quad (\text{II-1})$$

Dans le cas de la déplétion  $C_{sc} \ll C_H$ , il en découle que la capacitance globale de l'interface est déterminée par celle du SC [72]. Cette dernière peut être décrite par la relation de Mott-Schottky,

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{II-2})$$

où  $\epsilon$  est la permittivité du matériau,  $\epsilon_0$  celle du vide ( $8,85 \times 10^{-12} \text{ F cm}^{-2}$ ),  $e$  la charge de l'électron,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.  $kT$  est l'énergie thermique qui vaut 25 meV à 25 °C (terme négligeable). La pente positive ou négative indique le type de conduction respectivement de type  $n$  ou  $p$ . A partir de cette équation on tire le potentiel de la bande plate  $V_{fb}$ , caractéristique du matériau, la densité des porteurs d'électrons ( $N_D$ ).

## II.5 Etude cinétique de la photo-dégradation catalytique de l'éosine

### II.5.1 Dispositif expérimental



**Figure II-5** Dispositif expérimental pour la photo-dégradation

Le dispositif expérimental est constitué par:

- 1- Un réacteur en verre borosilicaté à double parois de 500 ml.
- 2- Un bain thermostaté
- 3- Un thermostat à circulation de type (Polystat ;Fisher bioblock scientifique).
- 4- Un agitateur magnétique.

- 5- Une lampe halogène (150 W).
- 6- Un pH-mètre (Schott 825 GS) pour le suivi de la variation du pH de la solution.
- 7- Un thermomètre digital.

Les expériences photo-catalytiques ont été réalisées dans un réacteur à double parois en Pyrex. Afin d'assurer une adsorption maximale sur le photo-catalyseur, la poudre du catalyseur a été maintenue en suspension dans la solution d'éosine (agitation magnétique), à l'abri de la lumière, pendant deux heures. Une lampe halogène de 500 watts, fixée à 20 cm au dessus du réacteur, nous a servie comme source de lumière blanche. Le réacteur à double parois est thermostaté par une circulation d'eau à l'aide d'un thermostat. La température est contrôlée à l'aide d'un thermomètre digital, plongé directement dans le milieu réactionnel. La puissance lumineuse a été mesurée avec un luxmètre digital (Testo 545). La masse utilisée de celui-ci a été calculée à chaque fois sur la base de 125 mg en CdS (0.5 g/l). Les prises d'essai de 5 ml après centrifugation et séparation du photo-catalyseur, ont été dosées à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu 1800 à la longueur d'onde maximale de l'éosine ( $\lambda_{\max} = 516 \text{ nm}$ ).

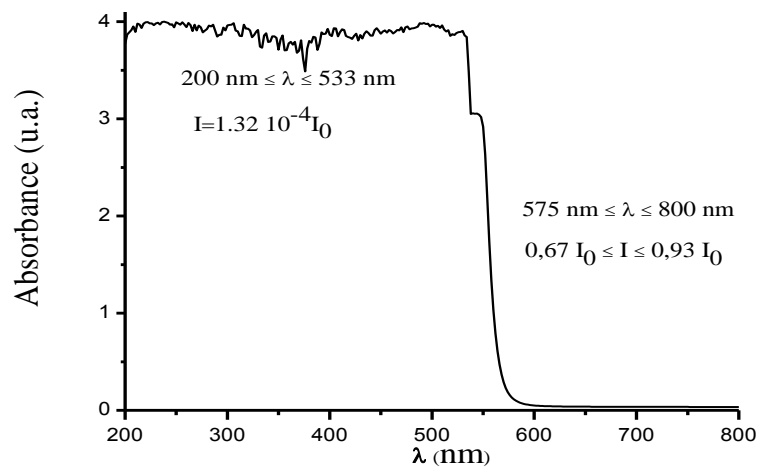
### II.5.2 Etude cinétique sous lumière filtrée

Les testes photo-catalytiques sous lumière filtrée sont menées à l'aide d'un dispositif conçu dans notre laboratoire. Le dispositif est constitué par un obstacle circulaire opaque à la lumière ayant une fente de même dimension que le filtre de lumière en verre coloré.



**Figure II-6** : Dispositif pour la photo-catalyse sous lumière filtrée.

Le filtre utilisé lors de nos expériences coupe la lumière ayant des longueurs d'ondes inférieures à 650 nm. Ainsi, seuls les catalyseurs ayant un gap inférieure ou égal à 2.2 eV ( $\lambda \geq 575 \text{ nm}$ ) sont excités. Ces caractéristiques sont tirées du spectre d'absorption UV-visible du filtre.



**Figure II-7 :** Spectre d'absorbance du filtre

Chapitre III

Résultats

Et

Discussion

### III. RESULTATS ET DISCUSSION

#### III.1 Caractérisation des différents catalyseurs

##### III.1.1 Caractérisation radio-cristallographique

Les différentes structures cristallographique des catalyseurs ont été reconnues par comparaison aux fiches ICDD (International Center for Diffraction Data) tirées du logiciel PCPDFWIN (Personal Computer Powder Diffraction File for WINDOWS). La taille moyenne des cristallites (D) a été estimée à partir de la formule de Scherrer [50]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.1})$$

Où  $\theta$  est l'angle correspondant au pic le plus intense et  $\beta$  est la largeur à mi hauteur (exprimée en radians). En supposant que le cristallite à une forme sphérique La surface spécifique est déduite comme suit :

Sachant que la surface spécifique d'une poudre est définie comme étant la somme des surfaces de tout les grains composant 1 gramme de poudre ; on a alors :

$$S_{sp} = \frac{s}{m} \quad (\text{III.2})$$

Où s est la surface du grain et m sa masse.

$$S_{sp} = \frac{\pi D^2}{m} \quad (\text{III.3})$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi D^3 / 6} = \frac{6m}{\pi D^3} \quad (\text{III.4})$$

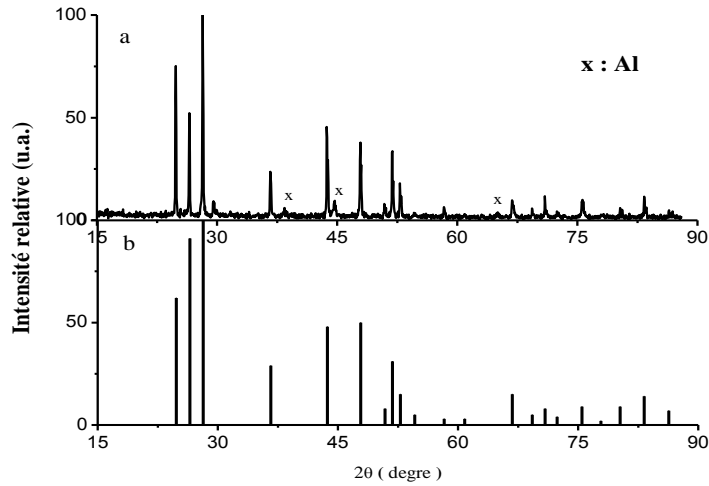
$$\text{D'où} \quad m = \frac{\rho \pi D^3}{6} \quad (\text{III.5})$$

En remplaçant m dans l'équation (III.3) on obtient :

$$S_{sp} = \frac{6}{\rho D} \quad (\text{III.6})$$

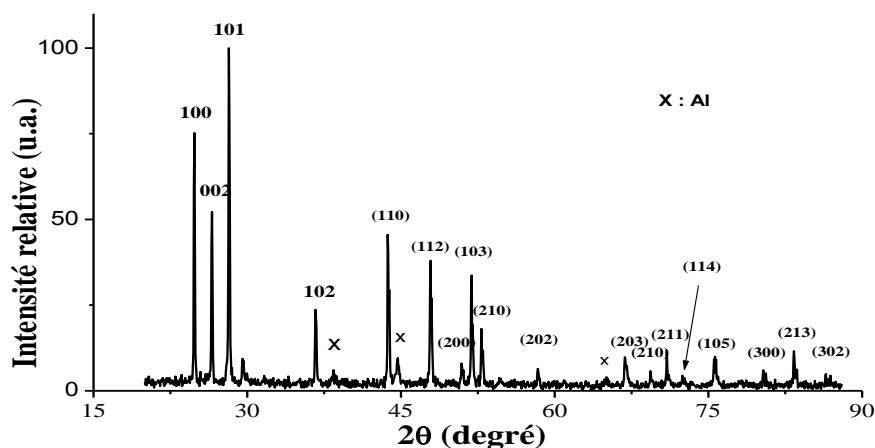
$\rho$  étant la masse volumique expérimentale (4,79 g cm<sup>-3</sup>).

### III.1.1.1 Caractérisation de CdS



**Figure III.1** Diffractogramme de CdS traité à 650 °C et trempé dans la glace pillée Ainsi que ainsi que diagramme de la Fiche PDF<sup>1</sup> N° 41-1049

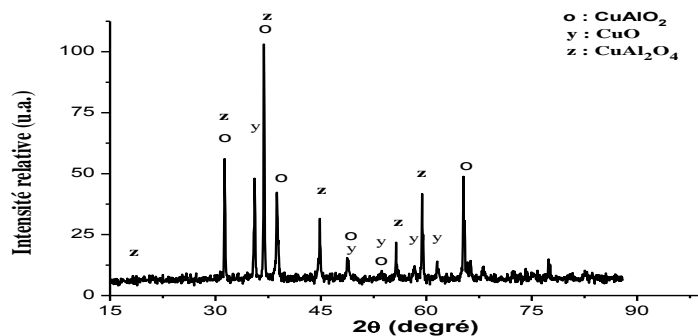
CdS traité à 650°C et refroidie brutalement sur de la glace pillée a une structure de symétrie hexagonal appartenant au sous group spatial  $P6_{3mc}$ (Greenokite) . notons que les pics signalés par la lettre (x) correspond aux pics du porte échantillon en aluminium.



**Figure III.2** Indexation des pics de CdS traité à 650 °C et trempé dans la glace pillée.

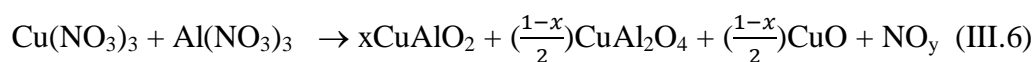
<sup>1</sup>Powder Diffraction File

**III.1.1.2 Caractérisation du mélange CAO**

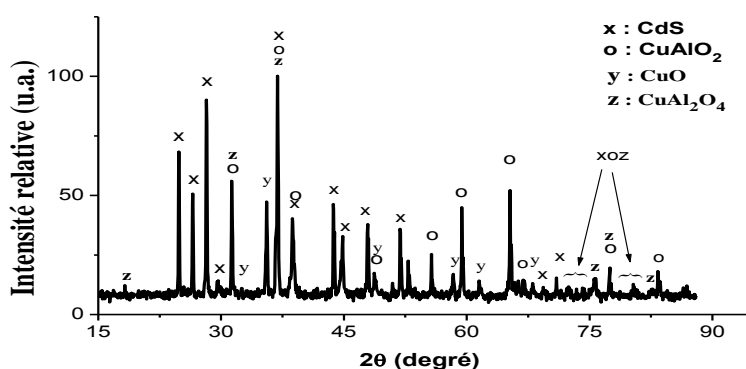


**Figure III.3** Diffractogramme du mélange d'Oxydes mixte de cuivre aluminium CAO

Le diffractogramme de la poudre CAO montre la présence de trois composés (CuO, CuAlO<sub>2</sub> et de CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) grâce aux pics non communs. Ce résultats peut s'expliquer par le schéma réactionnel suivant :



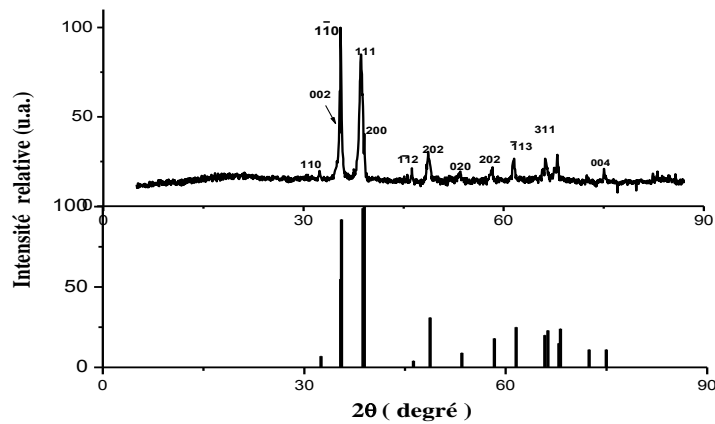
**III.1.1.3 Caractérisation de la jonction CdS/CAO**



**Figure III.4 3** Diffractogramme de la jonction CdS/CAO (50/50)

Pour cette jonction, nous avons préféré représenter le diffractogramme du pourcentage (50/50) pour pouvoir distinguer les pics des CAO, car à plus faible pourcentage en CAO la distinction est très difficile.

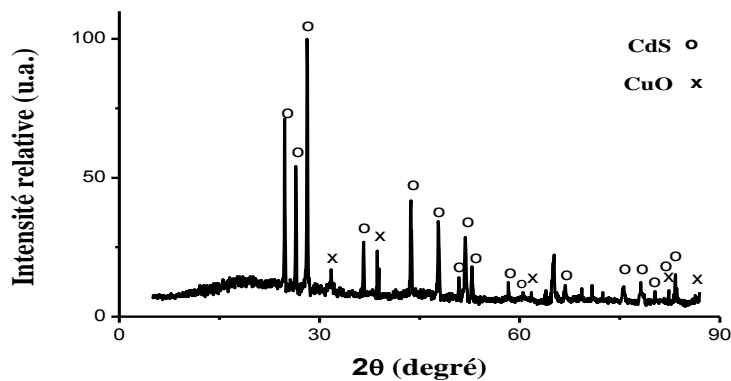
#### III.1.1.4 Caractérisation de CuO



**Figure III-5** Diffractogramme de CuO ainsi que le diagramme de la fiche PDF N° 41-0254

L'oxyde de cuivre commercial utilisé à une structure monoclinique appartenant au sous groupe spatial  $C2/c$  de nom minéralogique « Ténorite ».

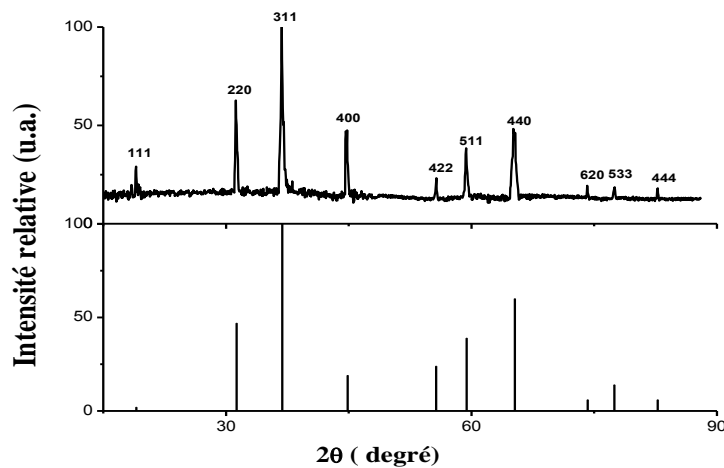
#### III.1.1.5 Caractérisation de la jonction CdS /CuO



**Figure III-6** Diffractogramme de la jonction CdS/CuO (85/15)

La figure III-6 montre bien la présence des deux composés CdS et CuO. On remarquera que le traitement thermique n'a pas altéré la structure de la Ténorite (CuO).

### III.1.1.6 Caractérisation de la spinelle $\text{CuAl}_2\text{O}_4$



**Figure III-7** Diffractogramme de  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ainsi que le diagramme de la fiche PDF N° 33-0448

Le diffractogramme de la spinelle  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  correspond bien avec la fiche PDF N° 33-0448 suggérant que la phase est pure et bien cristallisées est à la symétrie du sous groupe  $\text{Fd}3\text{m}$ .

### III.1.1.7 Caractérisation de la jonction $\text{CdS}/\text{CuAl}_2\text{O}_4$

Le diffractogramme de la figure III-8 montre bien la présence des deux semi-conducteurs avec leur structures respectives stable, même après le traitement thermique.

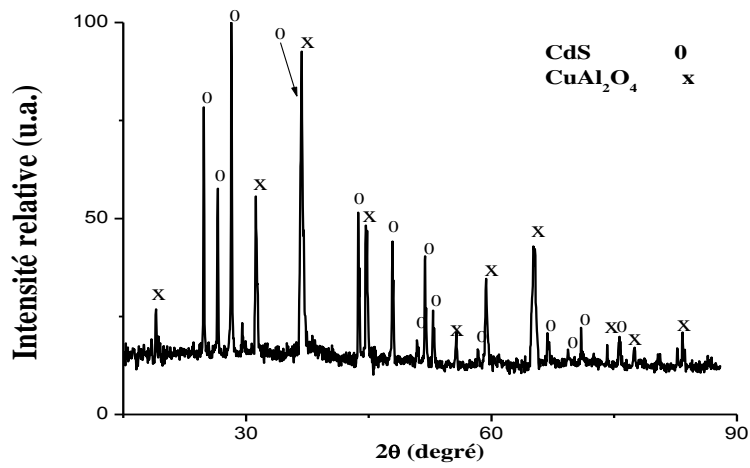


Figure III-8 Diffractogramme de l'hétérojonction CdS/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (85/15)

III.1.1.8 Caractérisation de la delafossite CuAlO<sub>2</sub>

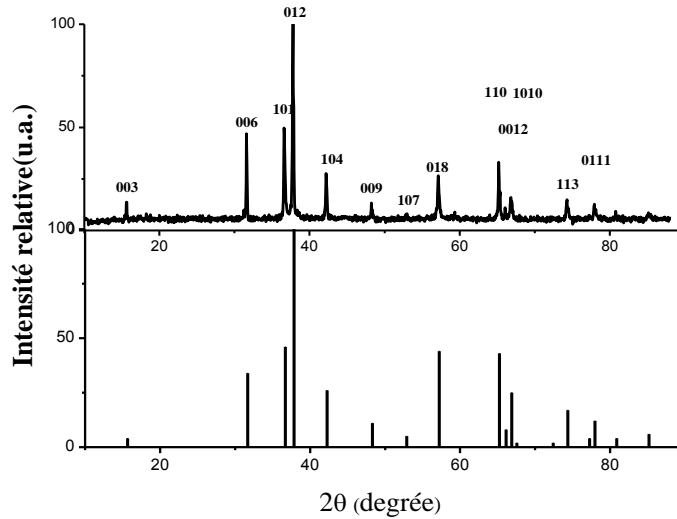
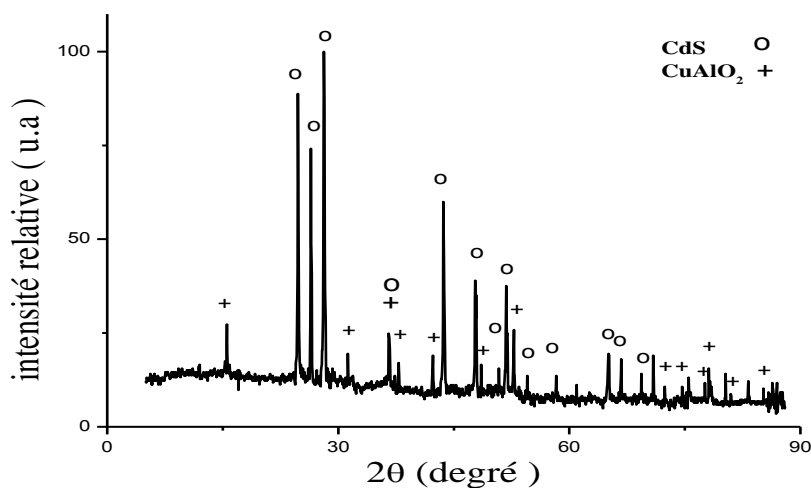


Figure III-8 Diffractogramme de la delafossite CuAlO<sub>2</sub> ainsi que le diagramme de la fiche PDF N°35-1401

la delafossite synthétisée cristallise dans le système hexagonal et appartient au sous groupe spatial  $R\bar{3}m$ .

### III.1.1.9 Caractérisation de la jonction CdS/CuAlO<sub>2</sub>



**Figure III-9** Diffractogramme de la jonction CdS/CuAlO<sub>2</sub> ( 85/15 )

Aussi sur la figure III-9 nous distinguons sans équivoque la présence des deux semi-conducteurs.

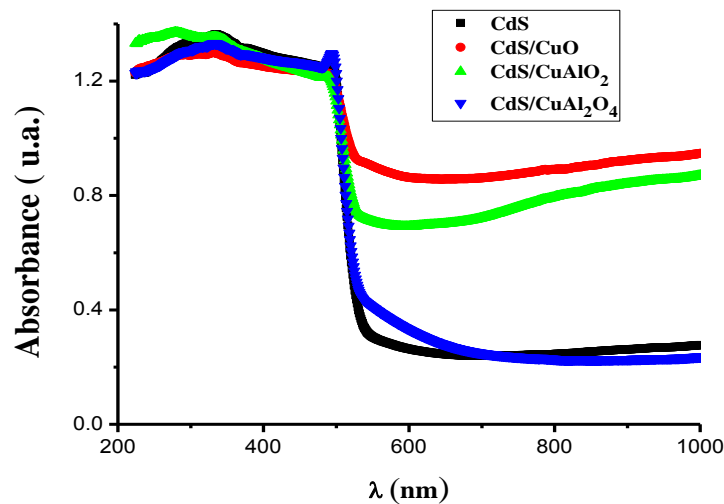
A la fin de cette étude de diffraction aux rayons X, nous pouvons dire que les différents composés synthétisés ont été identifiés et caractérisés, soit à l'état pur où à l'état de jonction. Le tableau III-1 suivant donne la taille de cristallite et la surface spécifique de CdS des différents systèmes.

composé	D (nm)	S <sub>sp</sub> (m <sup>2</sup> /g)
CdS (pur)	56,6	22
CdS (CAO)	47,7	26
CdS (CuO)	44,7	28
CdS (CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	42,5	29
CdS (CuAlO <sub>2</sub> )	39,0	32

**Tableau III-1** Taille de cristallite et surface spécifique de CdS dans les différents systèmes

### III.1.2 Caractérisation optique

L'analyse de l'absorbance et de la réflectance diffuse UV-Visible nous permet de déterminer le domaine d'absorbance des différents composés, ainsi que la détermination des valeurs des bandes interdite. La figure III-10 représente le spectre d'absorbance de CdS pur ; CdS/CuO ; CdS/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CdS/CuAlO<sub>2</sub>.

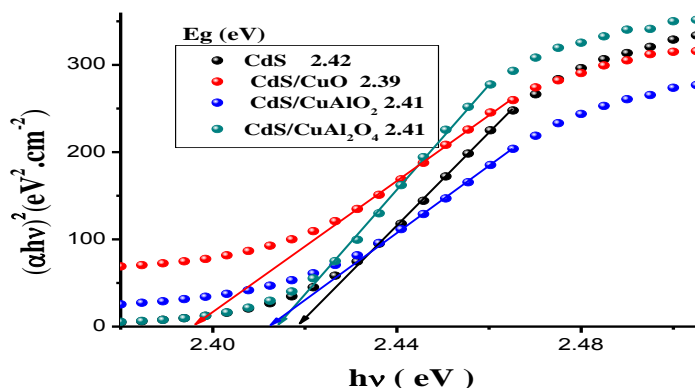


**Figure III-10** Spectre d'absorbance UV-Visible des différents jonctions

Nous constatons que :

- les quatre jonctions absorbent au-delà de 510 nm.

- les oxydes de cuivre-aluminium ne montre pas de réponse dans le domaine UV-Visible. Ceci s'explique par le faite qu'ils soient enrobés par CdS, car le pouvoir pénétrant des radiation visible à travers CdS est faible ; rappelons que le coefficient d'absorption de CdS avoisine  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , entraînant une longueur de pénétration  $\sim 0,1 \mu\text{m}$ . En revanche la diffraction aux rayons X (fort pouvoir pénétrant) arrive facilement au noyau de la structure core-shell c.-à-d. aux phases CAO .



**Figure III-10** Détermination de l'énergie de bande interdite

Les énergies de bande interdite de CdS dans chaque système sont déterminées en utilisant la théorie de Munk-Kubelka (I.2.1), en prenant  $n = \frac{1}{2}$  ; car le sulfure de cadmium est connu pour avoir une transition direct [51-59]. La figure III-11 représente les courbes  $(\alpha hv)^2$  en fonction de  $hv$ . L'intersection de la tangente au point d'inflexion avec l'axe  $hv$  ( $(\alpha hv)^2 = 0$ ) nous donne la valeur de l'énergie de bande interdite du composé. Le tableau III-2 résume quelques valeurs de l'énergie de la bande interdite de CdS relevées dans la littérature.

Equipe de recherche	$E_g$ (eV)	Technique d'analyse	Année [ref.]
Lind and Rube	2.45	Spectre d'absorption	1962 [60]
Cardona et al.	2.50	Réflectance diffuse	1965 [61]
Stukel et al.	2.70	SC-OPW*	1969 [62]
Svechnikov	2.53	Compilation	1981 [63]
Wu and Houghton	2.41	Spectre d'absorption	1992 [64]
Nakanishi and Ito	2.38	Spectre d'absorption	1994 [65]
Ramirez-Bon et al.	2.48	Spectre d'absorption	1997 [66]
Vigil et al.	2.35	Spectre d'absorption	1998 [67]
Boyle et al.	2.36	Spectre d'absorption	2000 [68]
Yu et al.	2.366	Spectre d'absorption	2002 [69]
He et al.	2.38	Spectre d'absorption	2004 [70]
Lee	2.37	Spectre d'absorption	2005 [71]

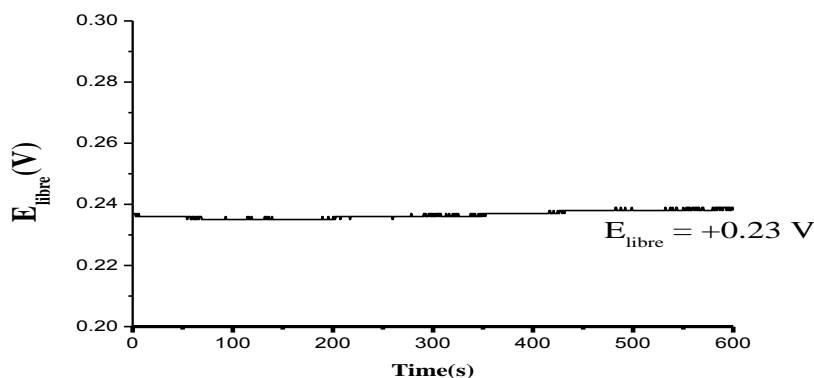
\* Self-Consistent Orthogonalized-Plane-Wave.

**Tableau III-2** Valeurs de l'énergie de bande interdite de CdS dans la littérature

Les résultats obtenues sont en parfaite concordance avec les valeurs données dans la littérature [51-71].

### III-1.3 Caractérisation des propriétés photo-électrochimiques

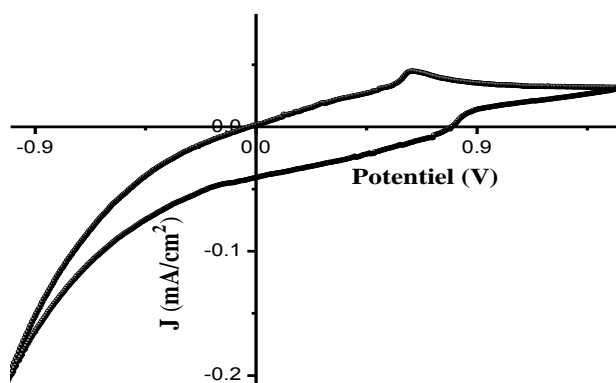
#### III-1.3.1 Détermination du potentiel libre de CdS



**Figure III-11** Courbe représentant le potentiel libre de CdS dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-3}\text{M}$ )

La connaissance du potentiel libre d'un photo catalyseur est nécessaire pour une bonne prévision de la possibilité d'avoir une réaction photo catalysée. Le potentiel libre est le potentiel établie à l'interface électrode (photo catalyseur)/solution. Lorsque la poudre du photo catalyseur est dispersée dans la solution( siège de la réaction photo catalytique ), chaque grain se comporte comme une microcellule photo électrochimique est porté au potentiel libre. Pour qu'un photo courant soit crée, une condition nécessaire et non suffisante doit être vérifiée est que le potentiel libre soit dans le domaine de potentiel où le semi-conducteur donne un photo courant. Pour un semi conducteur de type n  $E_{\text{libre}}$  doit être supérieur  $E_{\text{bp}}$  (voir figure III-13).

### III-1.3.2 Courbe courant-potentiel cyclique de CdS

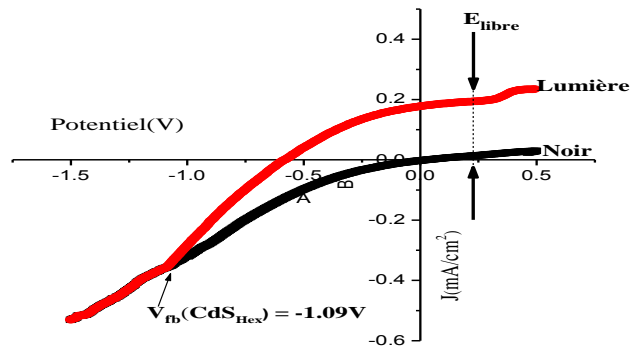


**Figure III-12** Courbe courant-potentiel de CdS dans une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10<sup>-3</sup>M)

La courbe courant-potentiel (I(V)) de CdS dans un milieu neutre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) montre du côté anodique un plateau avec une grande surtension de l'oxygène. En revanche, dans la branche cathodique le courant décroît considérablement pour des potentiels plus négatifs que -0.4V, correspondant à une évolution d'hydrogène caractérisé par l'absence de palier.

### III-1.3.3 Détermination du domaine de photo courant

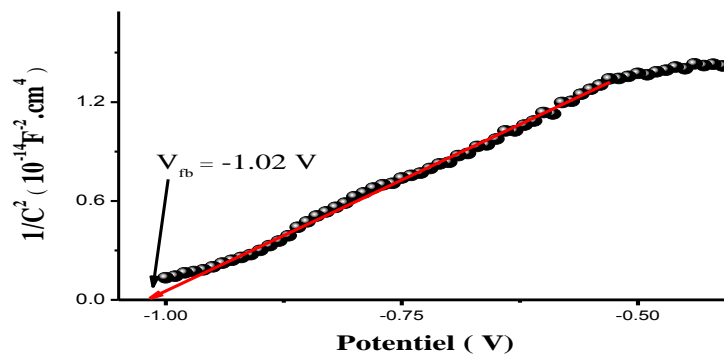
La détermination du domaine de photo courant en traçant la courbe I(V) sous lumière poly chromatique ( lumière blanche) à l'aide d'une lampe de Tungstène ( 200 W) et à l'abri de la lumière. La superposition des deux courbes révèle une augmentation du courant électrique dû au photo courant.



**Figure III-13** Courbe courant-potential de CdS dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-3}\text{M}$ ) à pH neutre.

L'intersection des deux courbes indique le début de domaine de photo courant et la valeur du potentiel de bande plate ( $V_{fb} = -1.09 \text{ V}$ ).

**III-1.3.4 Détermination du potentiel de bande plate( flat band potential)**



**Figure III-14** Courbe de Mott-Schotky de CdS (hex) dans une solution de KOH ( 0.5 M) à la fréquence de 10 kHz.

Un potentiel  $V_{fb}$  de  $- 1.02 \text{ V}$  a été obtenu à partir de l'intersection de la droite linéaire avec l'axe des potentiels (Fig.III-14). Pour un SC de type n, le calcul des niveaux énergétiques ( potentiels ) se font selon les relations suivantes [73]:

$$BC = V_{fb} - \frac{\Delta E_a}{e} \tag{III-7}$$

$$BV = BC + \frac{E_g}{e} \tag{III-8}$$

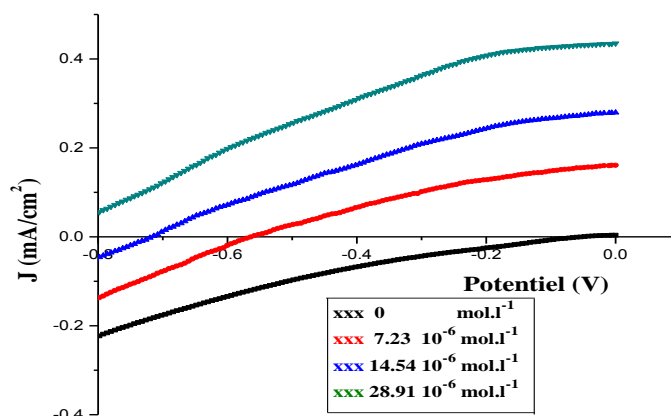
La valeur de l'énergie d'activation  $\Delta E_a$  a été tirée de la littérature et vaut 0.014meV. Les principales données sont rassemblées au tableau III-3.

Système	$E_g$ (eV)	$V_{fb}$ (V)	$\Delta E_a$ (meV)	BC(V)	BV(V)
CdS	2.42	-1.09	14	-0.86	1.56
CdS/CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (85/15)	2.41	-1.09	14	-0.86	1.55

**Tableau III-3** Caractéristiques optoélectroniques

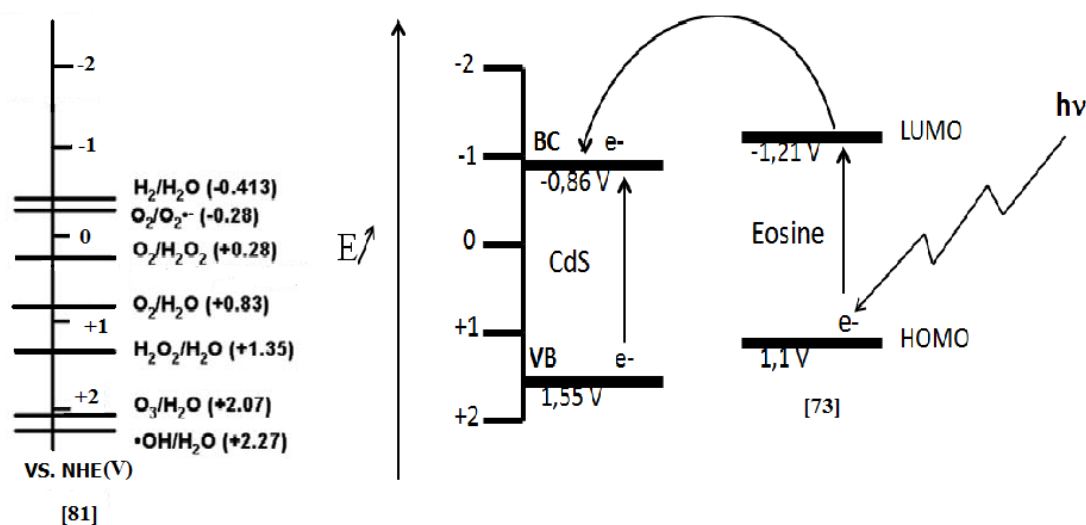
### III.1.3.5 Etude du photo courant en présence d'éosine

Dans le but d'étudier le comportement de CdS en milieu réactionnelle, nous avons étudié la variation du photo courant dans des solutions d'éosine. La figure (III-15) représente la variation du photo courant envers la variation de la concentration de l'éosine.



**Figure III-15** Variation du photo courant en fonction de la concentration de l'éosine

Nous constatons que le photo courant généré augmente sensiblement en présence d'éosine. Ceci nous permet de conclure qu'en présence d'éosine le photo courant globale résulte du photo courant propre du SC additionné d'une injection d'électrons du colorant vers la bande de conduction du SC, et que l'éosine joue un rôle de photo sensibilisateur de CdS. L'ensemble des caractérisations effectuées nous ont permis d'établir le diagramme énergétique de la jonction CdS/CAO pour la prévision de réactions photo-catalytiques via le transfert de charges.



**Figure III-16** Diagramme énergétique de bandes et mécanisme de transfert d'électrons sous la lumière visible ainsi que les potentiels redox des espèces

Ce mécanisme de transfert d'électrons a été montré par M. A. Jhonsi *et al* [74] par la mesure d'extinction et résolution du temps de vie de l'état stationnaire par fluorescence. Il conclut que l'éosine, excitée à 490 nm, voit ses électrons passer de la H.O.M.O. ( 1.1 V) vers la L.U.M.O. ( -1.21 V) ensuite vers la BC ( -1 V) de CdS. Les niveaux énergétique de l'éosine ont été calculés

La jonction CdS/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a donné une bonne performance photo-catalytique, et la spinelle est stable sur une large gamme de pH, et en particulier en milieu neutre où la majeure partie de notre travail est concentrée. L'éosine montre une bonne stabilité chimique dans la gamme de pH (4-10).

CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> possède un gap de 1.70 eV et peut être par conséquent excité avec des longueurs d'onde inférieures à 730 nm ce qui couvre pratiquement tout le spectre visible. Quand les deux semi-conducteurs sont en contact, les niveaux de Fermi (potentiels électrochimiques) s'ajustent avec un pliage de bandes vers le bas (CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> type p) et vers le haut (CdS type n). Sous illumination visible, les deux semi-conducteurs sont excités mais beaucoup plus fortement avec CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

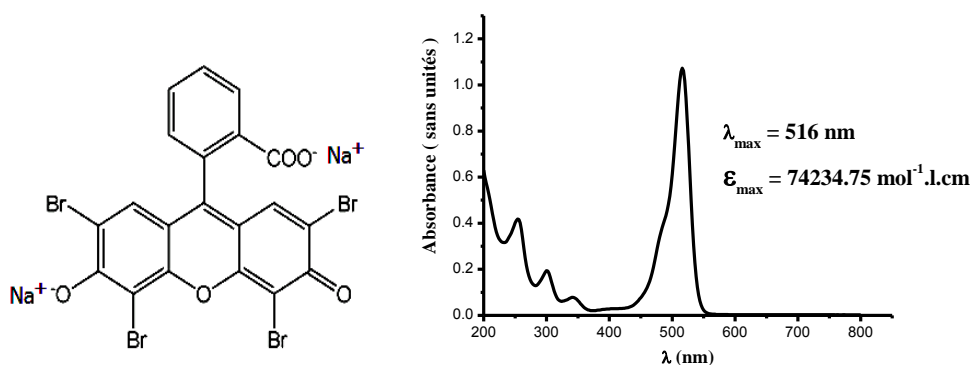
Pour montrer le phénomène d'injection, nous avons testé les semi-conducteurs deux à deux, la photo-activité des hétérojonctions CdS/CuO et CdS/CuAlO<sub>2</sub> est trop

faible par rapport à CdS, pris comme référence. seul en se rappelant que le transfert de charges en photo-catalyse se fait de manière iso-énergétique où la différence ne doit pas excéder 0,5 eV [ 75].

Tout d'abord les bande de conduction de CuO est trop élevée (- 2 eV) pour pouvoir injecter ses électrons à celle de CdS. Ensuite les couleurs sombres de CuO et CuAlO<sub>2</sub> font écran à la lumière incidente empêchant même la photolyse de l'éosine. En revanche, l'hétérojonction CdS/ CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a montré une meilleure performance par rapport à CdS seul.

### III.2 Etude cinétique de la photo-dégradation de l'éosine

La molécule de l'éosine, choisie comme molécule modèle, est représentée à la figure 5 ; cette molécule est assez persistante au traitement biologique. En revanche, elle peut être décomposée par photo-catalyse.

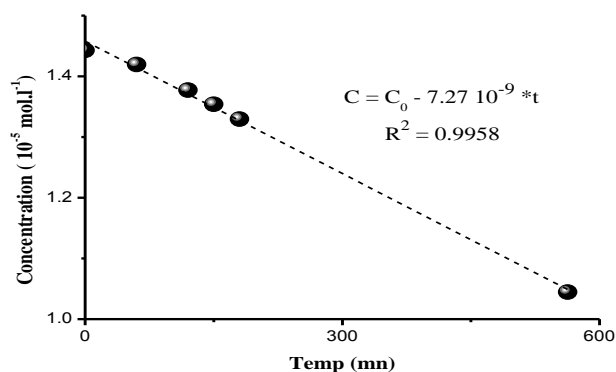


**Figure III-17** Eosine Y et son spectre UV-Visible

L'éosine subit une dégradation spontanée lorsqu'elle est exposée à la lumière (photolyse). Dans le but de faire une étude de la dégradation de cette dernière en présence de catalyseurs, il faut faire une étude préalable de la cinétique de la photolyse de l'éosine (en l'absence du catalyseur) afin de connaître la contribution de la photo catalyse avec les différents systèmes. Pour cela, une étude cinétique, et une optimisation de la photo dégradation de l'éosine en fonction de la vitesse d'agitation, du pourcentage massique des jonctions, du pH de la solution et de la température a été entreprise.

### III.2.1 Photolyse de l'éosine

Avant toute réaction photo-catalytique, une étude adsorption du colorant sur le catalyseur est entreprise pour pouvoir déterminer l'apport de la photo catalyse à la dégradation comparée à l'adsorption. Généralement les molécules adsorbées sont plus apte à être oxydées. La solution d'éosine (10 ppm) a été conservée, en présence du catalyseur et à l'abri de la lumière pendant toute une nuit, pour donner le maximum de temps pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La concentration est déterminée par analyse UV-Visible ( $\lambda_{\max} = 516 \text{ nm}$ ). Lors de toutes nos expériences, l'adsorption de l'éosine sur les différents systèmes n'a jamais dépasser les 8% de la concentration de la solution mère. Ce résultat peut s'expliquer par les faibles valeurs de la surface spécifique (de 20 à 30  $\text{m}^2/\text{g}$ ).



**Figure III-18** Cinétique de la photolyse de l'éosine

Nous constatons que la photolyse suit une loi cinétique d'ordre zéro.

$C = [\text{éosine}]$  et à  $t = 0$  on prend  $C = C_0$

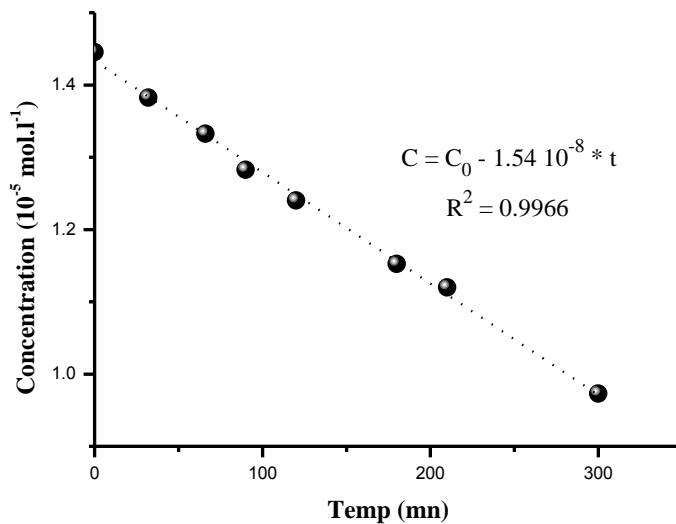
$$v = - \frac{dC}{dt} = k C^0 = k \quad \text{III-9}$$

$$\int_{C_0}^C dC = - \int_0^t k dt \quad \text{III-10}$$

$$C = - kt + C_0 \quad \text{III-11}$$

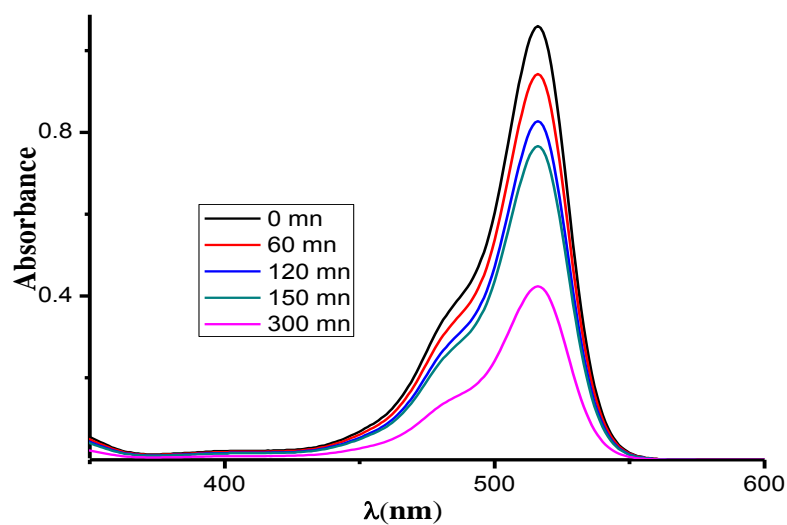
Avec  $k = 5.03 \cdot 10^{-3} \text{ ppm.mn}^{-1}$

### III.2.2 Photo dégradation catalytique de l'éosine par CdS



**Figure III-19** Cinétique de la photo dégradation catalytique de l'éosine en présence de CdS ( 0.5 g/l)

Là aussi, nous assistons à une cinétique d'ordre zéro, et c'est le cas de toutes les cinétiques de photo dégradation catalytique de l'éosine étudiée dans ce travail. Le suivi de cette photo dégradation catalytique de l'éosine par analyse UV-Visible a donné le spectre de la figure III-20.

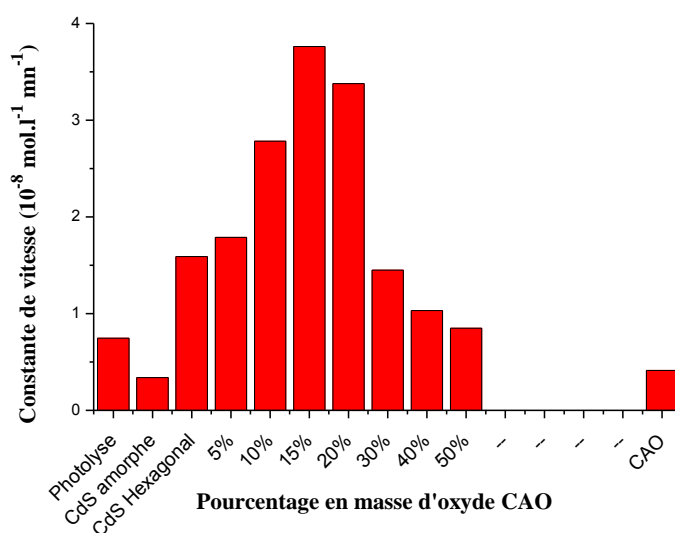


**Figure III-20** Spectre UV-Visible de la photo dégradation catalytique

de l'éosine en présence de CdS (0,5 g/l)

### III.2.3 Photo dégradation par la jonction CdS/CAO

Afin d'augmenter la vitesse de photo dégradation catalytique de l'éosine par CdS ( $k = 10.73 \cdot 10^{-3} \text{ ppm} \cdot \text{mn}^{-1}$ ), nous l'avons couplé à des semi-conducteurs de faible bande interdite qui seront utilisés comme sensibilisateurs alors que CdS fonctionnera comme pompe à électrons. Le couplage de deux semi-conducteurs dont au moins un est inactif implique un mécanisme par injection de charges. Les résultats expérimentaux sont donnés par l'histogramme de la figure III-21.



**Figure III-21** Variation de la constante de vitesse de la photo dégradation de l'éosine avec et sans catalyseur à 25°C

La constante de vitesse maximal a été obtenue pour un la jonction à 85% en CdS. Nous relevons aussi que CdS n'ayant pas subit de traitement thermique ne donne aucune photo activité, de même que CAO.

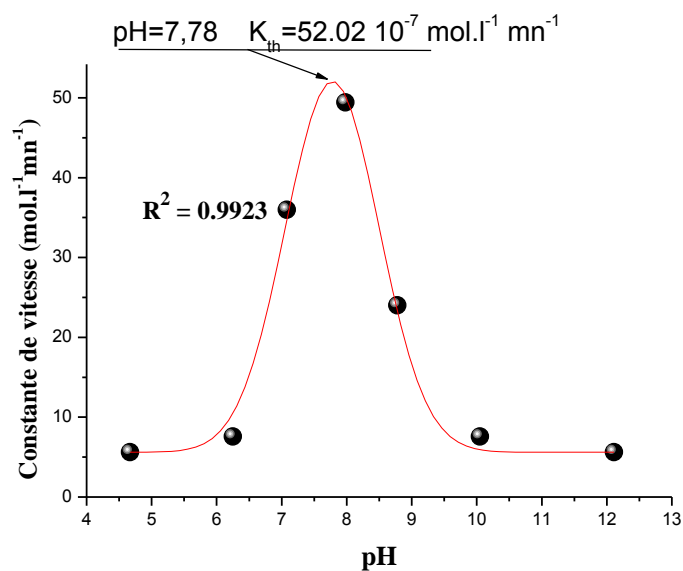
### III.2.4 Influence du pH sur la photo dégradation catalytique

L'étude de la photo dégradation de l'éosine sur la jonction CdS/CAO (85/15), optimisée précédemment, en fonction du pourcentage massique a été entreprise dans le domaine de stabilité de CdS ( $\text{pH} > 4.5$ ), le produit de solubilité de CdS dépend de

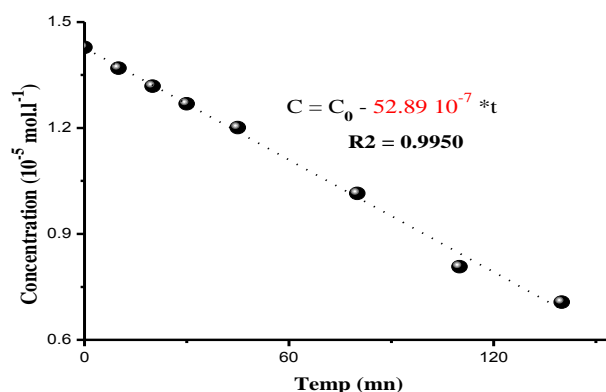
la concentration de  $S^{2-}$  et cette dernière dépend de la valeur du pH (constantes d'acidité de  $H_2S$  :  $K_{a1} = 10^{-7}$  ;  $K_{a2} = 10^{-13}$ ), CdS se solubilise selon la réaction globale:



Les résultats obtenus sont donnés par la figure III-22. L'optimisation de la constante de vitesse de la photo dégradation de l'éosine en fonction du pH, à partir des résultats expérimentaux à été obtenue grâce au modèle de courbe de Gauss du logiciel « Origin 8 » (voir figure III-22 ). Le valeur théorique de  $36 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$  pour une valeur de pH théorique de 7.78 avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.9923$ . Une étude cinétique à cette valeur de pH à été entreprise. Les résultats obtenus sont donnés par la figure III-23.

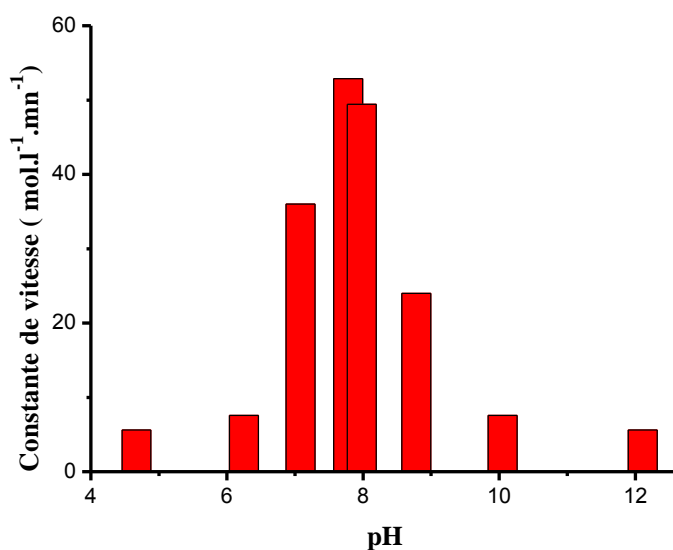


**Figure III-22** Variation de constante de vitesse en fonction du pH Ainsi que l'itération GAUSSIENNE



**Figure III-23** Cinétique de la photo dégradation de l'éosine Y à pH 7.78

Un excellent accord entre le résultat expérimental et la prévision de l'optimisation théorique a été constaté. Les résultats globaux sont résumés par l'histogramme de la figure III-24.



**Figure III-24** Variation de la constante de vitesse de photo dégradation de l'éosine en présence de CdS/CAO (85/15) en fonction du pH à 25°C

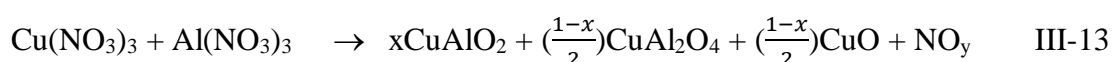
### III.2.5 Influence de la température sur la photo dégradation catalytique

Dans le but de déterminer l'énergie d'activation de la réaction photo catalytique selon la loi d'Arrhenius dans le domaine de température 5-45°C. Les résultats obtenus n'étaient pas concluant, car la variation de la constante de vitesse était linéaire, donc non conforme avec la théorie d'Arrhenius.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{III-12}$$

### III.3 Etude du comportement photo catalytique de CdS en jonction séparée

Les oxides mixtes de cuivre-aluminium (CAO) ont été élaborés dans le but de les utiliser en photo-catalyse hétérogène. Initialement, nous nous sommes intéressés au système CdS/CuAlO<sub>2</sub> pour l'oxydation de l'éosine Y. Des travaux récents [76] ont montré que la synthèse de la delafossite ( très délicate ) a conduit à une système polyphasé selon la réaction suivante :

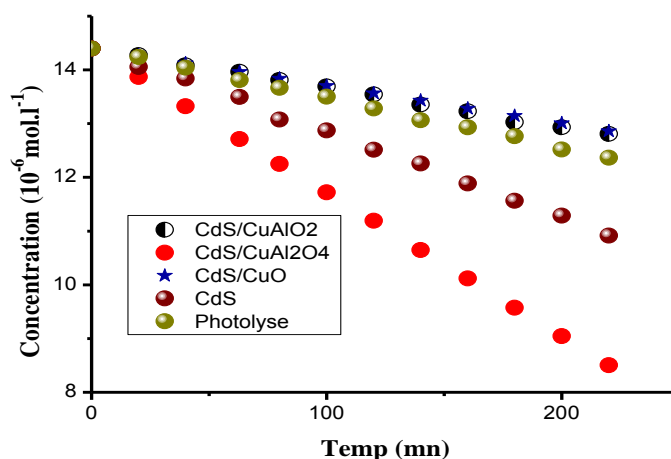


Ce mélange ternaire a été utilisé pour la préparation des jonctions avec CdS par précipitation (voir partie expérimentale). Les jonctions obtenues CdS/CAO, ont été testés pour la dégradation photo catalytique de l'éosine sous lumière visible. Les résultats ont montré une nette amélioration photo catalytique des jonctions CdS/CAO par rapport à CdS seul. En outre nous avons cherché à montrer lesquels des trois oxydes CuO, CuAlO<sub>2</sub> ou CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est responsable de cette amélioration.

A cet effet, nous avons réalisé les jonctions des trois oxydes avec CdS séparément. les résultats qualitatifs sont consignés dans le tableau suivant :

Catalyseur	CdS	CAO	CdS/CAO	CdS/CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CdS/CuAlO <sub>2</sub>	CdS/CuO
Effet photo catalytique	+	-	+	+	-	-

La cinétique de la photo dégradation de l'éosine sur les différentes hétérojonctions étudiées, en gardant les meilleures conditions expérimentales déjà établie précédemment ( 85/15 ; pH = 7.78) sont données dans la figure III-25. On constate que seul l'hétérojonction à base de spinelle ( CdS/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ) donne une amélioration de la photo activité par rapport à CdS seul. Cela dit que les composés CuO et CuAlO<sub>2</sub> ne participent pas à l'amélioration de la photo catalyse de CdS (hexa)



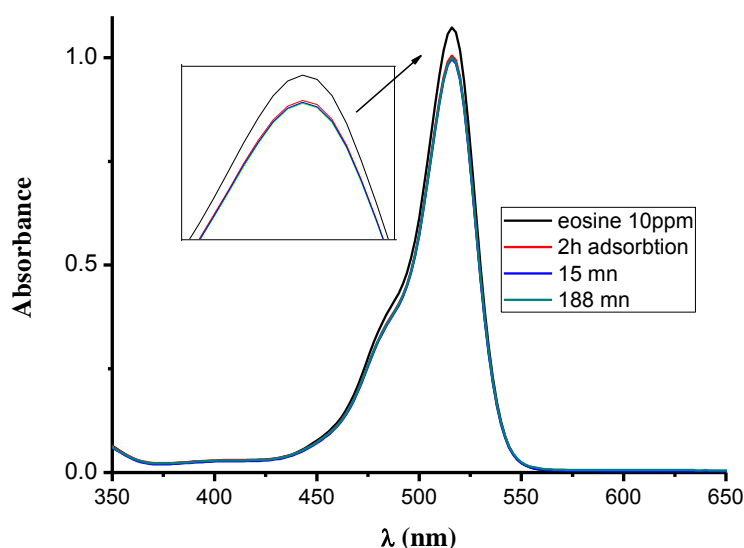
**Figure III-25** Comparaison des cinétique de photo dégradation sur les jonctions CdS/CuO; CdS/CuAlO<sub>2</sub> et CdS/ CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (85/15)

#### *III.4 Photo catalyse en absence d'oxygène*

Nous avons étudié la cinétique de cette réaction en barbotant la solution d'éosine avec de l'azote pendant deux heures en présence de la jonction CdS/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (85/15) à pH 7,78. La photo catalyse a été pratiquement inhibée. Ce qui présume que l'oxygène dissout (O<sub>2</sub>) est un élément intermédiaire entre les électrons de la BC de CdS et l'éosine.

#### *III.5 Phénomène de transfert de charge*

Afin d'apporter une preuve expérimental au mécanisme de transfert de charges, nous avons étudié la photo activité de la jonction CdS/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sous lumière filtrée. Le filtre utilisé coupe la lumière blanche aux alentours de  $\lambda = 575$  nm et ne laisse passer que les longueurs d'ondes supérieures. Dans ce domaine, CdS reste insensible et ne présente aucune photo activité, seul CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de couleur marron peut réagir dans ce domaine. Le spectre d'absorption UV-Visible de la cinétique de photo dégradation de l'éosine sous lumière filtrée est représenté à la figure III-26.

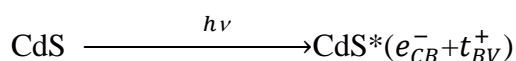


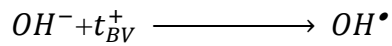
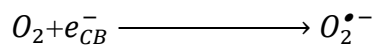
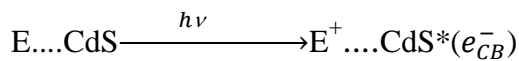
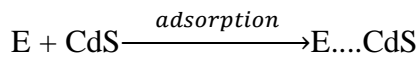
**Figure III-26** Spectre de la cinétique de photo dégradation de l'éosine sous lumière filtrée

En revanche l'irradiation sous lumière filtrée ( $\lambda > 575$  nm) du système CdS/CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a donné une activité nulle, ce qui implique que l'injection d'électrons de CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vers CdS n'a pas lieu. Nous avons essayé d'augmenter l'intensité lumineuse de 500 à 2000 lux, mais en vain. L'explication de ce phénomène vient du spectre de réflectance diffuse des jonctions (voir III-1.2) où nous n'avons pas relevé de réponse de la part des oxydes de cuivre aluminium enrobés par CdS (structure core-shell). L'amélioration de l'activité photo catalytique de CdS *proviendrait probablement (?)* du transfert de trous de CdS (BV) vers la BV de CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ce phénomène reste à élucider. Autre remarque qu'on peut tirer de cette expérience, est que l'éosine reste extrêmement stable au delà de 575 nm d'où l'utilisation, en pharmacie, des flacons colorés (marrons) ou opaque à la lumière (polymère).

### III-6 Mécanisme de transfert de charge

Suite aux résultats obtenus dans ce travail, nous pouvons établir un mécanisme de transfert de charges correspondant à la photo dégradation catalytique de l'éosine en milieu aqueux en présence de CdS/ CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.





### Conclusion

La photo dégradation d'un polluant modèle (éosine Y) a été étudiée par photo catalyse sur un système mixte (oxydes de cuivre aluminium/CdS). La variété hexagonale de CdS a été obtenu après un traitement thermique sous vide en tube scellé à haute température, suivi d'une trempe à l'eau. L'étude des propriétés photo-électrochimiques a permis d'établir un diagramme énergétique montrant le mécanisme de transfert de charges entre les divers semi-conducteurs. La vitesse de dégradation de l'éosine par photo-catalyse a été augmentée par un facteur de cinq par rapport à la photolyse. Les principaux paramètres physiques ont été optimisés lors de cette étude. L'étude cinétique des différentes hétéro jonctions a prouvé l'injection d'électrons des sensibilisateurs (oxydes métalliques) vers la bande de conduction de CdS. Ce dernier est responsable de la génération de radicaux libres  $O_2^{\bullet -}$  très réactifs, responsable la minéralisation de l'éosine.

Généralement, les oxydes CAO préparés par réaction en phase solide, nécessitant des températures excédant 1100 °C, donnant des matériaux bien cristallisés et par conséquent des tailles de cristallites élevées et des surfaces actives faibles. La stratégie était alors de réduire le chemin que doivent parcourir les porteurs de charges minoritaires (électrons) pour atteindre l'interface. Ceci a pu être réalisé en choisissant une technique par voie humide qui nécessite relativement une faible température de synthèse conduisant à des cristallites de faible dimension et une surface spécifique élevée.

Le travail présenté traite sur l'étude de la dégradation photo catalytique de l'éosine (colorant modèle), sur un nouveau hétéro système oxyde de cuivre aluminium/CdS.

CdS a été choisi pour ses propriétés optiques, il absorbe dans le domaine du visible et possède une stabilité chimique en milieu neutre. Les électrons dans la bande de conduction ont un potentiel suffisant pour dégrader l'éosine via les radicaux  $O_2^{\bullet-}$ . Les CAO ont été élaborés par voie nitrates. Ils sont peu coûteux, non toxiques et présentent une stabilité chimique sur une large gamme de pH. De plus, ils absorbent la presque totalité du spectre solaire et possèdent des propriétés semi-conductrices de type *p*. Nous avons montré expérimentalement que l'injection d'électrons de CAO vers CdS n'a pas lieu. En revanche l'éosine excitée a un potentiel (L.U.M.O.) plus cathodique que la BV de CdS entraînant une injection d'électrons vers ce dernier. Cette affirmation a été montrée par les courbes intensité-potential sous l'action de la lumière. L'hypothèse plausible à l'amélioration de la photo-activité serait l'injection de trous de la BV de CdS vers celle de CAO, diminuant ainsi la recombinaison de la paire électron/trou, n'a pas été prouvée. Les propriétés physico-chimiques de CdS ont permis d'établir un diagramme de bandes et de prévoir les réactions photocatalytiques. Le diagramme montre le mécanisme de transfert de charges entre les divers semi-conducteurs. La synthèse « core-shell » a amélioré de manière significative la photo-activité.

La photo-dégradation d'un polluant modèle (éosine Y) a été étudiée par photocatalyse sur un système mixte (CdS/CAO). La variété hexagonale de CdS a été obtenue après un traitement thermique sous vide en tube scellé à haute température, suivi d'une trempe à l'eau. L'étude des propriétés photo-électrochimiques a permis d'établir. La vitesse de photo-dégradation de l'éosine en présence de la jonction a été augmentée par un facteur de trois par rapport à CdS et un facteur sept par rapport à la photolyse. Les principaux paramètres physiques ont été optimisés lors de cette étude.

# Conclusion

## Conclusion

La photo dégradation d'un polluant modèle (éosine Y) a été étudiée par photo catalyse sur un système mixte (oxydes de cuivre aluminium/CdS). La variété hexagonale de CdS a été obtenu après un traitement thermique sous vide en tube scellé à haute température, suivi d'une trempe à l'eau. L'étude des propriétés photo-électrochimiques a permis d'établir un diagramme énergétique montrant le mécanisme de transfert de charges entre les divers semi-conducteurs. La vitesse de dégradation de l'éosine par photo-catalyse a été augmentée par un facteur de cinq par rapport à la photolyse. Les principaux paramètres physiques ont été optimisés lors de cette étude. L'étude cinétique des différentes hétéro jonctions a prouvé l'injection d'électrons des sensibilisateurs (colorant) vers la bande de conduction de CdS. Ce dernier est responsable de la génération de radicaux libres  $O_2^{\bullet-}$  très réactifs, responsable la minéralisation de l'éosine.

Généralement, les oxydes CAO préparés par réaction en phase solide, nécessitant des températures excédant 1100 °C, donnant des matériaux bien cristallisés et par conséquent des tailles de cristallites élevées et des surfaces actives faibles. La stratégie était alors de réduire le chemin que doivent parcourir les porteurs de charges minoritaires (électrons) pour atteindre l'interface. Ceci a pu être réalisé en choisissant une technique par voie humide qui nécessite relativement une faible température de synthèse conduisant à des cristallites de faible dimension et une surface spécifique élevée.

Le travail présenté traite sur l'étude de la dégradation photo catalytique de l'éosine (colorant modèle), sur un nouveau hétéro système oxyde de cuivre aluminium/CdS.

CdS a été choisi pour ses propriétés optiques, il absorbe dans le domaine du visible et possède une stabilité chimique en milieu neutre. les électrons dans la bande de conduction ont un potentiel suffisant pour dégrader l'éosine via les radicaux  $O_2^{\bullet-}$ . Les CAO ont été élaboré par voie nitrate. Ils sont peu coûteux, non toxique et présentent une stabilité chimique sur une large gamme de pH. De plus, ils absorbent la presque totalité du spectre solaire et possède des propriétés semi-conductrices de type *p*. Nous avons montré expérimentalement que l'injection d'électrons de CAO vers

CdS n'a pas lieu. En revanche l'éosine excitée a un potentiel ( L.U.M.O.) plus cathodique que la BC de CdS entraînant une injection d'électrons vers ce dernier. Cette affirmation a été montrée par les courbes intensité-potentiel sous l'action de la lumière. L'hypothèse plausible à l'amélioration de la photo activité serait l'injection de trous de la BV de CdS vers celle de CAO, diminuant ainsi la recombinaison de la pair électron/trou, n'a pas été prouvée. Les propriétés physico-chimiques de CdS ont permis d'établir un diagramme de bandes et de prévoir les réactions photo catalytique. le diagramme montre le mécanisme de transfert de charges entre les divers semi-conducteurs. La synthèse « core-shell » a amélioré de manière significative la photo activité.

La photo dégradation d'un polluant modèle (éosine Y) a été étudiée par photocatalyse sur un système mixte (CdS/CAO). La variété hexagonale de CdS a été obtenu après un traitement thermique sous vide en tube scellé à haute température, suivi d'une trempe à l'eau. L'étude des propriétés photo-électrochimiques a permis d'établir. La vitesse de photo dégradation de l'éosine en présence de la jonction a été augmentée par un facteur de trois par rapport à CdS et un facteur sept par rapport à la photolyse. Les principaux paramètres physiques ont été optimisés lors de cette étude.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi* (1969) 72, 108-113.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, *Kogyo Kagaku Zasshi* 74 (1971), 355-358.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Japan* 44 (1971), 1148-1150.
- [4] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972), 37-38.
- [5] S.N. Frank, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977), 303–304.
- [6] S.N. Frank, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* 81 (1977), 1484–1488.
- [7] P.Kubelka, F.Munk, *Zeitschrift für technische Physik*, 12 (1931), 521-529.
- [8] D. Dutton, *Physical revue* 112(1958); 3;785-792.
- [9] A. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996),13061-13078.
- [10] J.R.Darwent, G.Porter, *J.chem. soc. Chem. Commun.* (1981) ,145-146.
- [11] J.R.Darwent, *J.Chem.Soc.,Faraday Trans.2*, 77(1981),1703-1709 .
- [12] J.R.Harbour, R. Walkow, M.L.Hair, *J.phys.Chem.*,85(1981),4026-4029.
- [13] A. Hagfeld, M. Gratzel. *Chemical. Reviews*, 95(1995), 49-68.
- [14] J. Bourdon. *J. Physical. Chemical*, 69(1965), 705-713.
- [15] W. D.K. Clark, Sutin, *J.Am. Chemical, Soc.* 99(1977), 4675-4679.
- [16] ] T.W. Hamann, F. Gstrein, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis, *Chemical Physics* 326 (2006), 15–23.
- [17] A. H. A. Tinnemans, A. Mackor; *Rec.Tra. Chim. des Pays-Bas* 100(1981), 295–296.
- [18] M. Gleria and R. Memming, *Z. Phys. Chem. N.F.*, , 98(1975), 302.
- [19] T. Konovalova, L. Kispert, V. Konovalov. *J. Physical. Chemical*, 103(1999), 4672-4677.
- [20] G.Hodes, I.D.J.Howell, L.M Peter. *J. Electrochemistry. Soc*, 139(1992), 3136-3140.
- [21] A. Hagfeld, M. Gratzel. *Chemical. Reviews*, 95(1995), 49-68.
- [22] M. Hilgendorff, V. Sundstrolm, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10505–10514
- [23] A.R.Joshi, G.Arindam , V.S. Taur, S.U. Shaikh, F.Y. Siddiqui, R.B. Birajadar, A.V. Ghule, R. Sharma., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75(2003), 253-259.
- [24] R. K. Katiyar, S. Sahoo, A.P.S. Gaur, A. Singh, G. Morell, R.S. Katiyar., *J. of All. and Comp.*, 509(2011), 10003-10006.
- [25] M. Sam, M.R. Bayati, M. Mojtahedi, K. Janghorban., *App.Surf. Sci.*, 257(2010), 1449-1453.
- [26] M. Gunasekaran, M. Ichimura., *Sol. Ener. Mat. and Sol. Cells*, 91(2007),774-778.
- [27] Q. Zhu, J. Chen, M. Xu, S. Tian, H. Pan, J. Qian, X. Zhou., *Sol. St. Sci.*, 13(2011), 1299-1303.
- [28] J. Chen, Y.Zhou, Q. Nan, X. Ye, Y. Sun, Z. Wang, S. Zhang., *App. Sur. Scie.*, 255(2008), 2244-2250.
- [29] B. Huang, Y. Yang, X. Chen, D. Ye., *Cat.Comm.*, 11(2010), 844-847.
- [30] A. Jhonsi, A Kathiravan, R. renganathan., *J. of mol. Stru.* 921(2009).
- [31] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W.Y. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- [32] B. O'Regan, M. Graetzel, *Nature* 353 (1991) 37.
- [33] H. Xu, H. Li, K. Liu, *Dyes Pigments* 49 (2001) 9.
- [34] A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
- [35] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber., *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 163 (2004) 569–580.

- [36] M. Kang, H. Han, K. Kim, J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry 125(1999), 119-125.
- [37] N. Serpone, P. Marathamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, J. Photochem. Photobiol. A: Chemical, 85(1995), 247-255
- [38] Y. Bessekhouad, N. Chaoui, M. Trzpit, N. Ghazzal, D. Robert, J.V. Weber, J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry, 183(2006), 218-224.
- [39] L. Spanhel, H. Weller, A. Henglein, J. Am. Chem. Soc., 109(1987), 6632-6637.
- [40] N. Nasrallah, M. Kebir, Z. Koudri, M. Trari, J. of Hazard. Mater., 185(2011), 1398-1404.
- [41] K. Chhor, J.F. Boquet, C. Colbeau-Justin, Mater. Chem. Phys., 86(2004) 123-131.
- [42] Y. Liu, D. Sun, J. Hazard. Mater. 143(2007) 448-454
- [43] A. V. Murugan\* , R.S. Sonawane, B.B. Kale, S.K. Apte, A. V. Kulkarni, Mat. Chem. and Phys. 71 (2001) 98–102.
- [44] A. N. Kudlash. S. A. Vorobyova, A. I. Lesnikovich, A. V. Kukhta, E. E. Kolesnik, Optical Materials 30 (2008) 1304–1309.
- [45] H.J. Bai, Z.M. Zhang, Y. Guo, G.E. Yang, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 70 (2009) 142–146.
- [46] D.P. Cunningham, L.L. Lundie Jr., L. Leon, Precipitation of cadmium by Appl. Environ. Microbiol. 59 (1993) 7–14.
- [47] J.D. Holmes, D.J. Richardson, S. Saed, R. Evans-Gowing, D.A. Russell, J.R. Sodeau, Microbiology 143 (1997) 2521–2530.
- [48] Y. Luan, M. An, G. Lu, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 459–463.
- [49] E. Matejivić, D.M. Wilhilmy, J. of Colloid and Interface Scie. 86(1982), 476-484.
- [50] Mo D, Liu J, Yao HJ, Duan JL, Hou MD, Sun YM. J Cryst. Growth; 310(2008), 612- 616.
- [51] P. Dalvand , M.R. Mohammadi , D.J. Fray. Materials Letters 65 (2011), 1291–1294.
- [52] P. Scherrer, Nach. Ges. Wiss. Göttingen 98(1918).
- [53] B. Boudine, M. Sebais, O. Halimi, R. Mouras, A. Boudrioua, P. Bourson, Opt. Mater. 25 (2004) 373–377.
- [54] V. Kumar, S.K. Sharma, T.P. Sharma, V. Singh, Opt. Mater. 12 (1999) 115–119.
- [55] A.I. Oliva-Aviles, R. Patino, A.I. Oliva, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 6090–6095.
- [56] P.E. Lippens, M. Lannoo, Phys. Rev. B 15 (1989) 10935–10942.
- [57] N.S. Das, P.K. Ghosh, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, Physica E 42 (2010) 2097–2102.
- [58] I.S. Elashmawi, N.A. Hakeem, M.S. Selim, Mater. Chem. Phys. 115 (2009) 132–165.
- [59] D.J. Kim, Y.-M. Yu, J.W. Lee, Y.D. Choi, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 7522–7526.
- [60] K.K. Nanda, S.N. Sarangi, S. Mohanty, S.N. Sahu, Thin Solid Films 322 (1998) 21–27.
- [61] S. Aksay, M. Polat, T. Ozer, S. Kose, G. Gurbuz, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 10072–10077.
- [62] L. Lind, R. Rube, J. Chem. Phys. 37 (1962) 2499.
- [63] M. Cardona, M. Wainstain, G.A. Wolf, Phys. Rev. 140 (1965) A633.
- [64] D.J. Stukel, R.N. Euwema, T.C. Collins, Phys. Rev. 179 (1969) 740.
- [65] S.V. Svechnikov, Optoelectronics Materials Devices (M.A. Herman (Ed.)), vol. 141, PWN, Warszawa, 1981.

- [66] C.W. Wu, D.C. Houghton, Material Research Society Symposium Proceedings, 1992, p. 281.
- [67] T. NaKanishi, K. Ito, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 35 (1994) 171.
- [68] R. Ramirez-Bon, N.C. Sandoval-Inda, F.J. Espinoza-Beltran, M. Sotelo-Lerma, O.Zelaya-Angel, C. Falcony, J. Phys. Condens. Matter 9 (1997), 10051.
- [69] O. Vigil, Y. Rodriguez, O.Z. Angel, C.V. Lopez, A.M. Acevedo, J.G.V. Luna, Thin Solid Films 322 (1998): 329.
- [70] D.S. Boyle, A. Bayer, M.R. Heinrich, O. Robbe, P. O'Brien, Thin Solid Films 361(2000), 150.
- [71] Y.M. Yu, K.M. Kim, O. Byung-sung, K.S. Lee, Y.D. Choi, P.Y. Yu, J. Appl. Phys. 92(2002), 1162.
- [72] J. He, W. Ji, G.H. Ma, S.H. Tand, H.I. Elim, W.X. Sun, Z.H. Zhang, W.S. Chin, J. Appl. Phys. 95 (2004) 6381.
- [73] J. Lee, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 1398.
- [74] B. Tremillon, Electrochimie analytique et reaction en solution (Tome 2), Paris : Masson, 1993.
- [75] W.D. jehny, J.C. Lin, C.M. Lai, S.L. Lee, Mater. Chem.Phys.,91(2005), 513-517.
- [76] M. A. Jhonsi, A. Kathiravan, R. Renganathan, J. of Mol. Struc. 921(2009), 279–284.
- [77] H. Gerischer, A.J. Nozik, Plenum Press: New York, 1981;Vol. 69.
- [78] F.J. Liu, K.S. Chou, Y.K. Huang, J. Envir. Manag. 79 (2006) 51–56.
- [79] Y.V. Yermolayeva, T.I. Korshikova, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskiy, Radiation Measurements 46 (2011) 551-554
- [80] S. Yang, H. Wang , W. Fu, D. F. Kelley, J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry 192 (2007) 159–165