

N° d'ordre : 06/2008-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

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



MEMOIRE

**Présenté pour l'obtention du diplôme de magister
En : CHIMIE**

Spécialité : Chimie Physique et Théorique

Par : M. OMEIRI SAID

Thème :

**Contribution à l'étude de la réduction des
polluants métalliques de l'eau et de la
production d'hydrogène par photo catalyse**

Soutenu publiquement le 16 janvier 2008, devant le jury composé de

M ^{me} C. RABIA	Professeur USTHB	Présidente
M ^{me} Y. GABES	Maître de Conférences USTHB	Directrice de thèse
M ^r R. MEGHEZZI	Professeur	Examineur
M ^{me} K. ABDMEZIEM	Maître de Conférences USTHB	Examinatrice
M ^{me} R. NEDJAR	Maître de Conférences USTHB	Examinatrice
M ^r A. HANNANI	Maître de Conférences USTHB	Membre invite

SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION	; 4
<i>Chapitre I</i>	
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	8
I-1 Introduction.....	8
I-2 Généralité sur les métaux lourds.....	8
I-3 Sources d'émission des métaux lourds.....	9
I-4 Choix de la technique de traitement.....	11
I-5 Choix du matériau.....	12
I-6 Conclusion.....	15
<i>Chapitre II</i>	
ETUDE THEORIQUE.....	16
II-1 Introduction.....	17
II-2 Bandes d'énergies.....	17
II-3 Mécanisme de conduction.....	18
II-4 Génération et recombinaison des paires électrons trous.....	18
II-5 semi conducteur intrinsèque.....	19
II-6 semi conducteur extrinsèque.....	19
II-7 Méthode optique de détermination de E_g	20
II-8 Notion de photoélectrochimie.....	20
II-9 Interface semi conducteur -électrolyte.....	21
II-10 La photocatalyse.....	24
<i>Chapitre III</i>	
PARTIE EXPERIMENTALE.....	24
III-1 Préparation des échantillons.....	25
1- Les réactifs chimiques utilisés.....	25
2- Méthode de synthèse de $CuFeO_2$	26
3- préparation des pastilles.....	26
4- préparation des électrodes.....	26
III-2 Techniques de caractérisation utilisées.....	27
1- Analyse radiocristallographique.....	27
2- Analyse thermique ATG-DSC.....	27
3- Détermination de la bande interdite E_g	27
4- Mesure de la conductivité électrique.....	27
5- Mesure du pouvoir thermoélectrique.....	29
6- Détermination de la stabilité chimique.....	30

7- Caractérisation électrochimique et photoélectrochimique.....	31
III-3 Photoactivité.....	32
1- Adsorption des ions métalliques.....	33
2- Photoréduction des métaux.....	34
3- Photoréduction de l'eau.....	35

Chapitre IV

ETUDE DE LA DELAFOSSITE.....	37
IV-1 Analyse Thermique.....	38
IV-2 Analyse par diffraction des RX.....	38
IV-3 Etude de la stabilité chimique du matériau.....	40
IV-4 Détermination de la bande interdite	41
IV-5 Mesure du Pouvoir thermoélectrique de CuFeO ₂	41
IV-6 Mesure de la Conductivité électrique CuFeO ₂	42
IV-7 Comportement électrochimique de CuFeO ₂	44
IV-8 Caractéristiques photoélectrochimique de CuFeO ₂	45
IV-9 Détermination de la bande plate à partir de la capacitance.....	46
IV-10 Détermination du pliage de bandes des métaux étudiés.....	48
IV-11 Diagramme énergétique de CuFeO ₂	49

Chapitre V

PHOTOACTIVITE DE CuFeO ₂	52
LA PHOTO REDUCTION DES METAUX SUR CuFeO ₂	53
V-1 Diagramme énergétique de la jonction CuFeO ₂ /solution de M ²⁺	53
V-2 Les réactions d'oxydo réduction envisageables.....	54
V-3 L'adsorption des ions métalliques.....	56
V-4 Photoréduction des ions métalliques.....	58
V-5 Discussion des résultats.....	60

Chapitre VI

PHOTOACTIVITE.....	65
PHOTOPRODUCTION D'HYDROGENE EN PRESENCE DES METAUX	66
VI-1 Photoproduction de l'Hydrogène en présence des ions métalliques.....	67
VI-2 Effet du métal déposé sur la photoproduction de l'Hydrogène	68
VI-3 Effet de la saturation de la solution.....	69
VI-4 Corrosion du catalyseur.....	70
VI-5 Le rendement quantique.....	71
CONCLUSION	72

INTRODUCTION

La pollution des eaux représente l'un des aspects les plus inquiétants de la dégradation de l'environnement. Parmi les substances les plus toxiques, on peut citer les métaux lourds tels que le mercure, le plomb et le cadmium qui sont utilisés dans diverses activités industrielles. Ces derniers sont rejetés dans les eaux, et les méthodes d'épuration employées à ce jour restent coûteuses et pas toujours efficaces [1].

La présente étude, constitue une contribution au développement d'un nouveau procédé pour le traitement des eaux polluées, par photo catalyse utilisant la lumière visible. Le principe de ce procédé est l'excitation par la lumière d'un semi conducteur sous forme de particules solides en contact avec l'eau à traiter. Le choix de ce procédé, basé sur une méthode photo électrochimique, est imposé par les aspects économique et écologique. Des semi conducteurs (type delafossite) bon marché qui absorbent une quantité importante du spectre solaire sont synthétisés au laboratoire ; il reste à développer ce procédé qui associerai l'énergie solaire au catalyseur pour réduire les ions métalliques toxiques présents dans l'eau.

Ce travail consiste en la synthèse et l'étude de différentes propriétés physico-chimiques d'un semi-conducteur de type delafossite « CuFeO_2 », ainsi que de son application à la dépollution d'une eau contaminée par des métaux lourds. CuFeO_2 a été préparé par voie humide dans le but d'avoir une grande surface spécifique. Plusieurs recuits ont été effectués pour l'obtention d'une phase unique. Différentes techniques de caractérisations physico-chimiques ont été utilisées afin de déterminer les propriétés de transport, optique et photo électrochimiques.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été associée à la DSC afin de vérifier la formation de la phase CuFeO_2 à une température inférieure à 850°C . D'autre part, une analyse spectrophotométrique en mode de reflectance diffuse a été utilisée afin de déterminer la largeur de la bande interdite (E_g). Cette dernière, estimée à 1.3 eV est issue d'une transition optique directe. La variation de la conductivité en fonction de la température a montré un comportement typique d'un semiconducteur pour lequel l'application de la loi d'Arrhenius a permis de déterminer l'énergie d'activation

intrinsèque du matériau. De même, la variation du pouvoir thermo- électrique a permis de déterminer le type de conductivité dans notre cas type p, caractéristique des composés de structure delafossite. Ce comportement est dû à l'insertion de l'oxygène dans le réseau tridimensionnel.

L'étude photo électrochimique d'une électrode à base de CuFeO_2 a permis non seulement de confirmer le caractère type p du matériau mais aussi de déterminer le potentiel de la bande plate V_{bp} de 0.16 eV. L'ensemble de ces caractéristiques de « transport, optique et photo électrochimiques » nous a permis de proposer un diagramme énergétique de structure de bandes. Une étude approfondie des propriétés photo catalytiques de CuFeO_2 a été entreprise pour la réduction des ions métalliques. Des tests de photo activité en milieu contaminé par des ions métalliques, en l'occurrence : Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} ont été réalisés.

Par ailleurs, le présent travail présente un double intérêt car avec la réaction de photo réduction des métaux lourds présents dans l'eau il se produit simultanément la réaction de photo production de l'hydrogène. La conversion directe de l'énergie solaire en hydrogène source d'énergie propre et calorifique fait l'objet actuellement de nombreux travaux en relation avec l'épuisement des énergies fossiles [2,3].

Après une étude théorique sur les semi conducteurs, une étude bibliographique sur les propriétés de sélection CuFeO_2 , la suite du travail s'articule autour de la synthèse, de la caractérisation CuFeO_2 ainsi que des applications.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 Introduction

L'Homme, est responsable de la quasi totalité des rejets des métaux toxiques dans l'environnement. A titre d'exemples, en Algérie, soixante potiches contenant 35 kg de mercure chacune ont été abandonnées au fond de la mer (port d'Alger). Par ailleurs, des résultats d'analyse chimique de la poussière rejetée par le complexe sidérurgique d'El-Hadjar de Annaba mettent en évidence la présence de 7 métaux à savoir Fe, Mn, Zn Pb, Cr, Cu, Ni [4]. Les ions métalliques, particulièrement ceux de transition, possèdent une toxicité au delà d'un certain seuil de concentration. Il faut non seulement réduire mais aussi traiter ces rejets.

I-2. Généralités sur les métaux lourds

Les métaux lourds sont des métaux ayant des densités supérieures à 5 g/cm^3 . Ils peuvent se trouver dans l'eau, dans l'air et dans le sol. Aux faibles concentrations, certains métaux sont essentiels pour le métabolisme cellulaire des organismes vivants tel le vanadium ($5,96 \text{ g/cm}^3$), le zinc ($7,14 \text{ g/cm}^3$), le chrome ($7,2 \text{ g/cm}^3$), le fer ($7,86 \text{ g/cm}^3$), le cobalt ($8,9 \text{ g/cm}^3$) et le cuivre ($8,92 \text{ g/cm}^3$).

Ces éléments à l'état de traces sont appelés oligo-éléments, ils participent à l'activité biologique normale et leur absence dans l'organisme humain provoque les conséquences résumées dans le tableau I.1 suivant :

élément	Constituant de..	conséquence
Cr	Facteur de tolérance du glucose	diabète
Co	Vitamine B12	anémie
Fe	Hémoglobine	Diminution de la distribution de O_2
Cu	Tyrosinase	Suppression de la formation de pigments

Tab.I-1. Conséquences de l'absence de certains métaux dans l'organisme humain.

En revanche, leur présence en excès dans l'organisme humain peut avoir de graves conséquences. Aussi, un équilibre doit être trouvé entre un excès et un défaut de ces métaux lourds. Le tableau I.2 donne l'absorption moyenne quotidienne de quelques métaux lourds par l'homme ainsi que le temps de demi-vie biologique.

D'autres métaux lourds qui n'interviennent pas dans l'activité biologique cellulaire comme le mercure ($13,59 \text{ g/cm}^3$), le plomb ($11,34 \text{ g/cm}^3$) et le cadmium ($8,65 \text{ g/cm}^3$) mais qui sont toxiques même à l'état de traces [5] sont portés dans le même tableau I.2.

métal	Absorption (mg)	Temps de demi-vie biologique
Hg	0,003	1année (a) dans le cerveau
Cd	0,03	>10 a dans le foie et les reins
Cr	0,25	1,7 a
Mo	0,3	5 jour (j)
Pb	0,35	15...30 j dans le sang ; 2a dans les os
Co	0,4	9,5 j
Cu	1,3	80 j
Mn	4,4	17 j
Zn	14500	2,6 a
Fe	15000	2,3 a

Tab.I-2 : Absorption moyenne de quelques métaux lourds par l'homme.

I-3 Sources d'émissions des métaux lourds. Recommandations de L'OMS

➤ Le mercure est le seul métal liquide à la température ambiante (25°C), de ce fait, il est utilisé dans l'industrie sous de multiples formes. Il est utilisé sous la forme métallique comme cathode dans l'électrolyse de NaCl et dans les soins dentaires. Il est également utilisé sous la forme de composé organique dans les fongicides pour la protection des semences et dans les peintures à propriétés algicides dans la protection des bateaux. Il est utilisé sous la forme de composés inorganiques (chlorures ou oxydes) comme catalyseur.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) limite l'absorption journalière en mercure à une quantité inférieure à $0,3\mu\text{g/j}$ (Hg) dans l'air, $0,1\mu\text{g/j}$ (Hg^{2+}) dans l'eau et $3,0\mu\text{g/j}$ (CH_3Hg^+) dans les aliments.

➤ Le plomb a beaucoup d'applications en raison de son point de fusion bas. Il est malléable et peut être travaillé avec des techniques simples et peu coûteuses. La principale utilisation du plomb à l'échelle mondiale reste la production des batteries. Néanmoins, on le trouve également dans les gaines de câbles, dans l'étain de soudure, comme additif de l'essence $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, produit antidétonant) et comme peinture de base dans la protection contre la corrosion.

La principale source d'émission du plomb (90%) présent dans l'atmosphère provient des gaz d'échappement des véhicules automobile. Le plomb parvient du sol et des plantes dans les eaux via les pluies d'où la contamination de la chaîne alimentaire des animaux et des hommes.

L'OMS limite l'absorption d'une quantité journalière en plomb inférieure à $50\mu\text{g/kg}$ (par rapport au poids corporel).

➤ Le cadmium utilisé dans la fabrication des piles, comme pigment dans les peintures et comme stabilisateur de PVC, comme absorbeur dans les réacteurs nucléaires. Les engrais et les boues d'épuration en contiennent également. Il parvient dans les eaux à partir de l'air (l'oxyde de cadmium gazeux se forme lors du traitement des minerais contenant du cadmium). Il parvient également dans les eaux à partir des eaux de ruissellement des décharges d'ordures. Les sels du cadmium (chlorure, sulfate, chromates) sont cancérigènes. Signalons qu'une quantité de $0,1\mu\text{g}$ à $0,2\mu\text{g}$ de cadmium parvient dans le corps humain par cigarette fumée.

L'OMS limite l'absorption d'une quantité journalière en cadmium inférieure à $1\mu\text{g/kg}$ (par rapport au poids corporel).

Une grande partie des polluants présents dans l'eau malgré l'épuration est reversée dans les cours d'eau. Parmi eux, on trouve surtout les métaux lourds car, contrairement aux polluants organiques les métaux ne peuvent pas être dégradés biologiquement ou chimiquement et ont une durée de vie trop importante comme indiquée dans le tableau I.2. Dans l'environnement, un composé métallique peut seulement être transformé en d'autres composés dans lequel le métal subsistera. Le tableau I.3 suivant donne la teneur moyenne en Hg, Pb et Cd dans les aliments en mg/kg ou en mg/l [6].

aliments	Teneur moyenne en mg/kg ou en mg/l		
	Mercure	Plomb	Cadmium
Eau potable	0.0003	0.001	0.009
Lait	0.009	0.001	0.019
Œufs de poule	0.011	0.024	0.074
Viande de veau	0.003	0.016	0.07
Foie de veau	0.015	0.127	0.278
Poisson de mer	0.128		
Poisson d'eau douce	0.257	0.2	0.124
Céréales	0.001	0.035	0.041
Pomme de terre	0.006	0.05	0.075
Concentré de tomate			2.62

Tab.I-3 : Teneur moyenne en Hg, Pb et Cd dans les aliments
en mg/kg ou en mg/l.

I.4 Choix de la technique de traitement

Différentes techniques d'épuration des eaux usées sont utilisées pour diminuer la teneur en composés indésirables par des procédés mécaniques, chimiques et biologiques. En effet, les stations d'épuration conventionnelles comprennent trois étapes. L'étape mécanique permet d'enlever les substances solides encombrantes à l'aide de tamis appropriés et d'éliminer les substances organiques par sédimentation.

L'étape biologique décompose grâce à des microorganismes les polluants organiques. L'étape chimique permet d'éliminer par exemple les phosphates par floculation puis précipitation. Devant ces techniques de traitement habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon activé, qui d'une part ne sont pas toujours pratiques à mettre en oeuvre et d'autre part sont très onéreuses, de nouveaux procédés de traitement ont été proposés [7]. Ces techniques nouvelles de traitement doivent notamment tenir compte des normes drastiques exigées pour la qualité de l'eau.

Un intérêt croissant est accordé aux méthodes photo électrochimiques où le semi-conducteur (SC), qui représente le matériau incontournable, apparaît actuellement comme un nouveau champs d'investigation [8,9]. Parmi les SC étudiés les delafossites CuMO_2 ont fait l'objet de plusieurs études dans notre laboratoire. Ces matériaux SC sont stables, de faible coût et montrent une grande efficacité photo catalytique dans la production d'hydrogène à partir de l'eau ainsi que dans la dégradation des composés organiques toxiques [10].

I.5 Choix du matériau

Les delafossites CuMO_2 sont des oxydes stables avec des positions énergétiques des bandes de conduction élevées (Tableau I-1). Par conséquent, ils ont des propriétés réductrices suffisantes pour la photo conversion des polluants inorganiques. Le tableau suivant donne les valeurs des bandes de conduction de quelques oxydes, on peut constater que les delafossites CuCrO_2 , CuFeO_2 ont les valeurs des bandes de conduction plus faibles que celui de l'oxyde de titane TiO_2 , l'oxyde le plus utilisé dans la photo catalyse :

oxydes	Valeur de BC (eV)
CuCrO_2	-1,41 [7]
CuFeO_2	-1
TiO_2	-0,5 [6]

Tab.I-4 : Valeur de la bande de conduction (BC) de quelques oxydes utilisés comme catalyseurs.

Certains auteurs [11], soulignent le rôle crucial joué par l'entité CuO_2^{3-} dans le diagramme de bandes d'énergie. Aussi, nous rappelons la structure cristalline de cet oxyde.

CuFeO_2 est formée de doubles couches d'empilement compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les ions Fe^{3+} . Les ions Cu^+ associés linéairement à deux atomes oxygène de couches consécutives forment des groupements CuO_2^{3-} dans des sites linéaires parallèle à l'axe c . Chaque ion Cu^+ possède six proches voisins Cu^+ dans un plan parallèle à celui des doubles couches oxygénées [12,13].

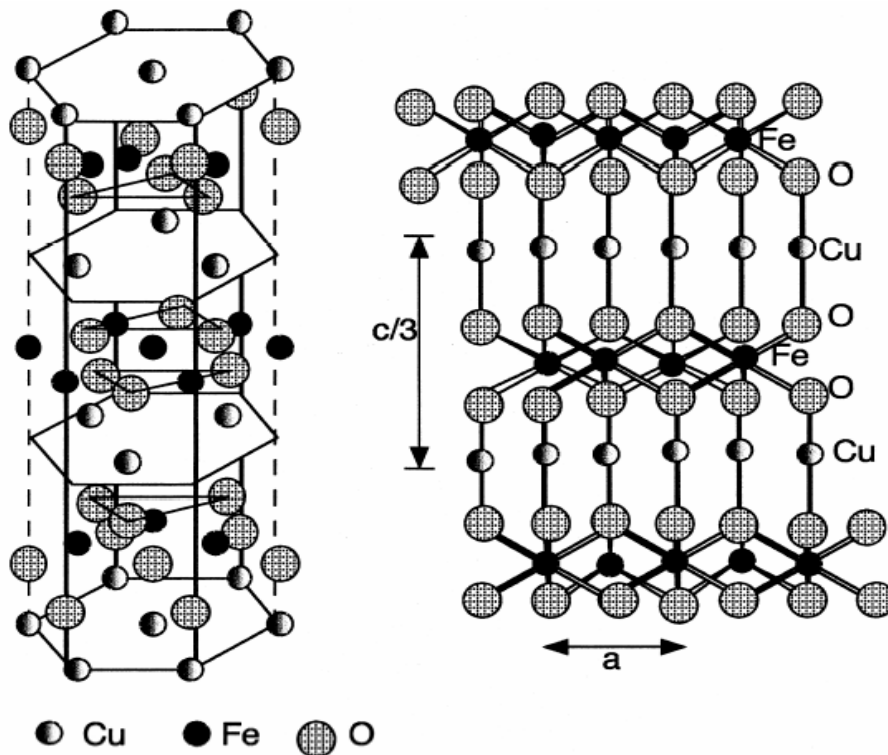


Fig. I-1 : Structure delafossite CuFeO_2 .

Les bandes électroniques sont définies par les orbitales Cu-3d . Les niveaux t_{2g} de Cu^+ non liants les plus bas forment la bande de valence (BV) alors que la bande de conduction (BC) est formée à partir de l'orbitale Cu-3d hybridée avec l'orbitale Cu-4s . Ce schéma est conforme à celui du diagramme énergétique proposé par Rogers et al. [14].

Le diagramme binaire $\text{CuO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ci dessous permet de constater que CuFeO_2 présente une fusion non congruente au delà de 1170°C . Par conséquent, tous les traitements thermiques réalisés en deçà de cette température de fusion n'altèrent pas l'oxyde.

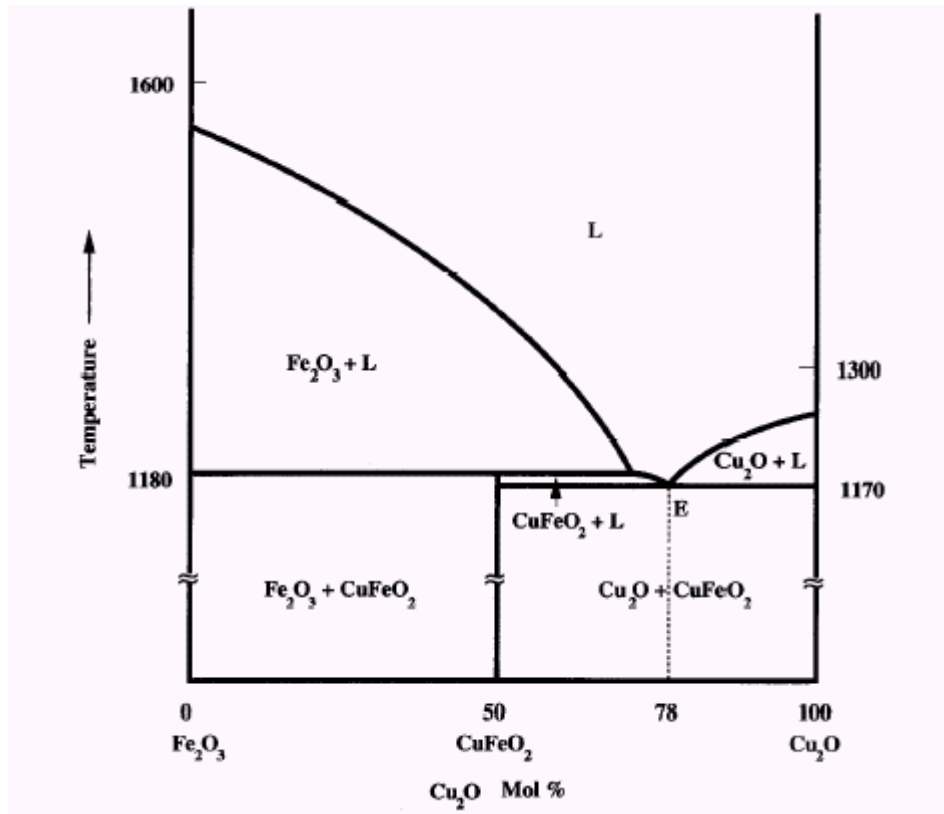


Fig. I-2 : Diagramme binaire $\text{CuO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15]

A l'exception des travaux menés au laboratoire sur l'utilisation de CuMO_2 pour la production de l'hydrogène, très rares sont les détails apportés sur les propriétés photo électrochimiques dans la littérature.

Notre choix s'est porté sur l'oxyde delafossite CuFeO_2 en raison des critères essentiels suivants :

- Simplicité de la méthode de préparation de l'oxyde et de son faible coût.
- Cristallisation dans la structure delafossite avec des bandes électroniques à caractère cationique et par conséquent un potentiel assez réducteur pour réduire les ions M^{2+} en métal M, et l'eau en hydrogène.

- Faible valeur de la bande interdite adaptée à une exploitation maximale du spectre solaire.

I.6 Conclusion

Le traitement par photo catalyse d'une eau contaminée par les ions métalliques apparaît actuellement comme une alternative qui s'impose progressivement. Le but de ce travail consiste donc à développer un procédé photo-électrochimique permettant de réduire les ions métalliques présents dans l'eau. L'efficacité de cette technique utilisant l'irradiation solaire directe présente un avantage certain sur les autres méthodes du point de vue économique, écologique et technologique.

CHAPITRE II
ETUDE THEORIQUE DES
SEMI-CONDUCTEURS

II.1 Introduction

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui conduisent l'électricité à température ambiante, mais moins aisément qu'un métal. La résistivité d'un semi conducteur est intermédiaire entre celle des métaux ($10^{-6} \Omega.cm$) et celle des isolants ($10^{+6} \Omega.cm$). La caractéristique prédominante dans le SC est que la résistivité diminue quand la température croit contrairement aux métaux.

II.2 Bandes d'énergies

Un cristal est constitué d'un ensemble d'atomes répartis dans l'espace de façon régulière. Les électrons de valence qui sont mis en commun peuvent être représentés par un diagramme de bandes énergétiques analogue aux niveaux d'énergies dans les atomes.

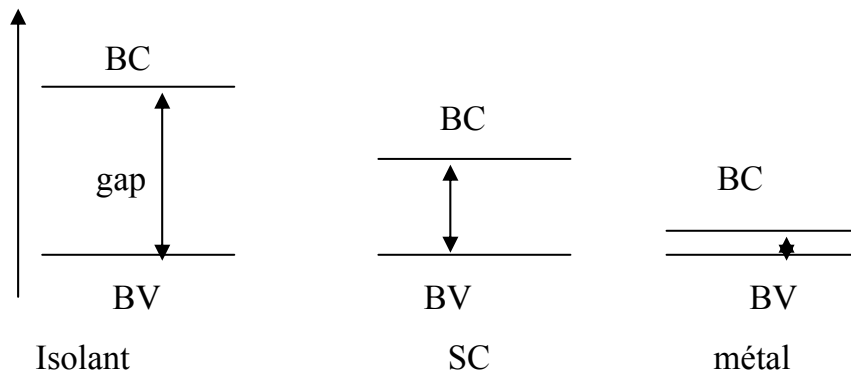


Fig. II-1 : Différents types de matériaux

- Dans la bande de valence (BV) l'électron est commun à plusieurs atomes.
- Dans la bande de conduction (BC) l'électron peut circuler librement dans le cristal ; il assure un courant, lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel.
- La bande interdite (BI) est la zone qui sépare les bandes BV et BC, la largeur de cette zone (E_g) est appelée communément gap. Elle caractérise les différents types de matériaux. E_g varie de 0.1eV pour les bons SC à 12 eV pour les isolants.

Aux basses températures, les SC purs se conduisent comme des isolants. En revanche, aux hautes températures ou en présence de lumière ou d'impuretés la

conductivité s'accroît fortement, pouvant même devenir comparable à celle des métaux.

II-3 Mécanisme de conduction

Par agitation thermique, l'électron qui assure la liaison covalente va acquérir une énergie supplémentaire positive qui provoque sa rupture. L'électron en quittant l'atome auquel il était lié devient porteur de charge par son déplacement dans le cristal et laisse derrière lui une lacune dans la bande de valence appelée trou. La notion de trou est fictive. Le trou a une charge positive de masse nulle. En réalité, ce n'est qu'un déplacement d'électron en sens inverse. Le cristal devient alors un semi conducteur en raison de la circulation d'un courant électrique sous une différence de potentiel.

II.4 Génération et recombinaison de paire électron-trou

L'énergie minimale requise pour rompre une liaison de covalence et faire grimper un électron de la bande de valence à la bande de conduction correspond à l'énergie E_g . Cette énergie génère une paire électron – trou (e^- , t^+).

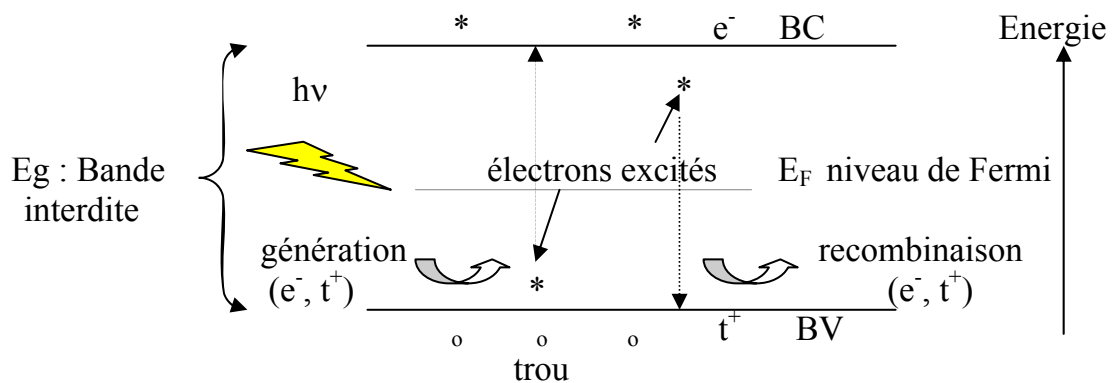


Fig. II-2 : Excitation d'un semi-conducteur par la lumière $h\nu$.

L'électron libre dans le cristal peut à son tour être capturé par un cation en passant de la bande de conduction vers la bande de valence, c'est le phénomène de recombinaison. Le semi-conducteur restitue l'énergie sous forme de chaleur ou émet une lumière (photon) d'énergie égale à :

$$E_g = h\nu = h.c/\lambda.$$

Un photon qui possède une énergie égale ou supérieure à E_g génère une paire électron-trou (e^- , t^+). Pour un SC intrinsèque, le niveau de Fermi : $E_F = E_g / 2$ si le semi-conducteur est pur « semi-conducteur intrinsèque ». La valeur de E_F correspond à l'énergie limite qui sépare les niveaux occupés des niveaux vides.

II.5 Semi-conducteur intrinsèque

Lorsqu'il s'établit un équilibre entre les phénomènes d'ionisation thermique et la recombinaison à température constante. Les concentrations des électrons libres n et des trous libres p , données par les expressions suivantes [16] sont égales dans un semi-conducteur intrinsèque :

$$n = N_c \exp\left(\frac{-\Delta E_n}{kT}\right) \quad p = N_v \exp\left(\frac{-\Delta E_p}{kT}\right) \quad n = p = n_i = A T^{3/2} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)$$

T : température absolue en K

k : constante de Boltzman = $8.6 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

A : constante du matériau

N_c et N_v sont respectivement les densités effectives des électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence.

ΔE_n , ΔE_p sont les différences d'énergie liées au niveau de Fermi. Le niveau E_F est localisé au milieu de la bande interdite E_g .

II.6 Semi-conducteur extrinsèque

Pour améliorer la conductivité d'un semi-conducteur, on augmente le nombre de porteurs de charges en le dopant avec des atomes (environ 1 pour 10^5) possédant un nombre d'électrons supérieur ou inférieur à celui du semi-conducteur. Le semi-conducteur sera de type n dans le premier cas et de type p dans le second cas. La figure II-3 donne une représentation bidimensionnelle du silicium dopé (valence supérieure) : Si dopé avec As ; valence inférieure : Si dopé avec Ga) .

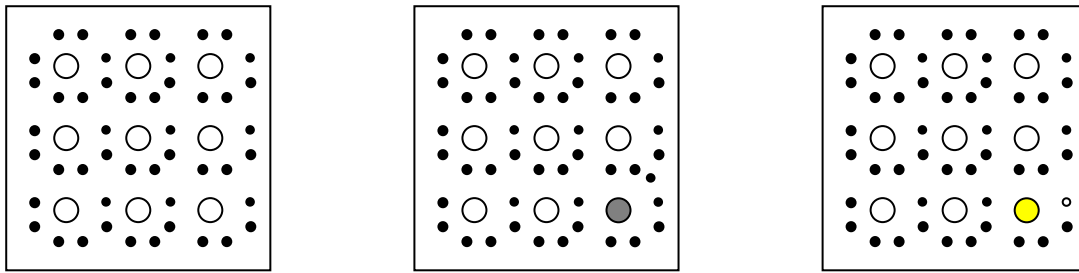


Fig. II-3 : Représentation bidimensionnelle du silicium (pur, type n et type p).

II.7 Méthode optique de mesure du gap E_g

Les mesures de la réflectance diffuse (R_d) permettent la détermination du gap d'un semi-conducteur. En effet, la largeur de la bande interdite E_g est évaluée à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) ; α est le coefficient d'absorption optique et $h\nu$ l'énergie du photon.

La nature de la transition est également déterminée par les mesures de la réflectance diffuse R_d . Si $n = 2$: la transition optique est directe, elle ne fait intervenir que des photons. Dans ce cas le haut de la bande de valence coïncide avec le bas de la bande de conduction.

Si $n = 1/2$: la transition optique est indirecte, elle fait intervenir à la fois des photons et des phonons (quantum d'énergie de vibration du réseau cristallin).

II-8 Notion de photo électrochimie

L'étude des phénomènes photo électrochimiques est souvent menée pour essayer d'expliquer les réactions qui peuvent se dérouler à l'interface semi-conducteur / électrolyte. Prévoir dans la mesure du possible la nature des réactions, spontanées ou non, susceptibles d'être observées à la surface de l'électrode relève du raisonnement thermodynamique basé sur les données accessibles dans la littérature : les potentiels des couples redox, les diagrammes des potentiel - pH des éléments chimiques et les constantes d'équilibre. Ces prévisions thermodynamiques étant faites, les études expérimentales en l'occurrence les tracés des courbes intensité (I) potentiel (V) permettent de mettre en évidence l'éventuelle applicabilité pratique de la conversion de l'énergie.

En pratique, lorsque une électrode semi-conductrice est irradiée par une lumière appropriée ($h\nu = E_g$) un photo courant (I_{ph}) est produit en court circuit. Ce photo courant représente la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

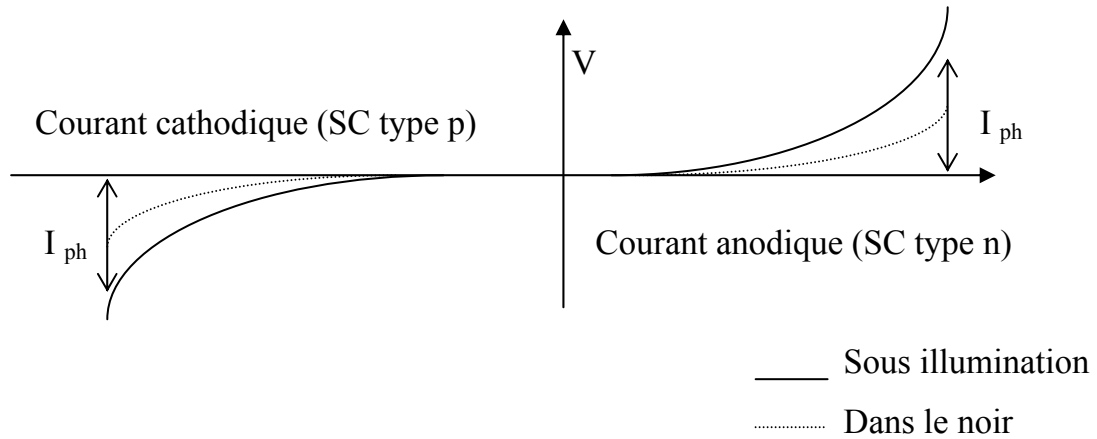


Fig. II-4 : Courbes intensité potential (I-V) d'une solution contenant un SC(type n ou type p) et un couple redox

II-9 Interface semi-conducteur – électrolyte

Lorsque le semi-conducteur est mis en contact avec un électrolyte, le niveau de Fermi E_F et le potentiel ($E_{Ox/Red}$) de l'électrolyte s'égalisent. Il apparaît une région de charge spatiale (RCS) de longueur W qui est donnée par la relation suivante [17] :

$$W = \left[\frac{\epsilon \epsilon_0 B}{e N_A} \right]^{1/2}$$

avec $B = |E_{ox/red}^0 - V_{bp}|$ qui représente le pliage de bandes

ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ : permittivité du semi-conducteur à 300K.

V_{bp} : potentiel de la bande plate qui représente le potentiel à partir duquel les paires ($e^- - t^+$) sont séparées et le photo courant commence à se manifester.

N_A : concentration effective des trous responsables de la conduction.

e : charge de l'électron.

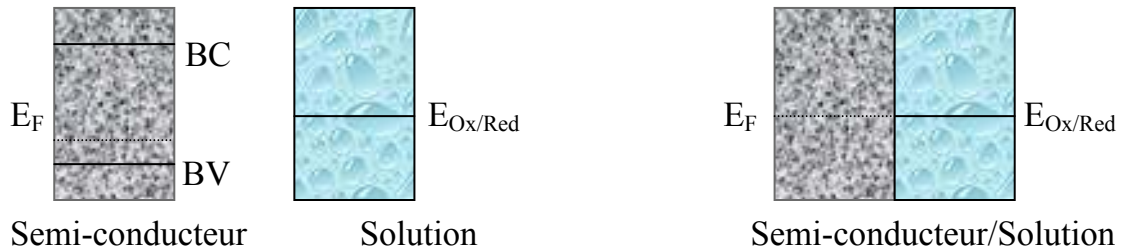


Fig. II-5 : Formation de jonction entre un SC de type *p* et une solution contenant un couple redox dans le noir.

Dans la zone RCS, un champ électrique est alors généré. Il favorise le déplacement des trous dans le sens du champ et celui des électrons dans le sens opposé avec une vitesse d'ensemble [18].

$$v_p = \mu_p \cdot E \quad v_n = -\mu_n \cdot E$$

μ_i : la mobilité des porteurs de charge qui augmente avec la température.

Après mise en contact du SC avec un couple redox, le champ électrique de jonction entraîne un pliage des bandes énergétiques du semi-conducteur vers le bas pour un SC de type *p*.

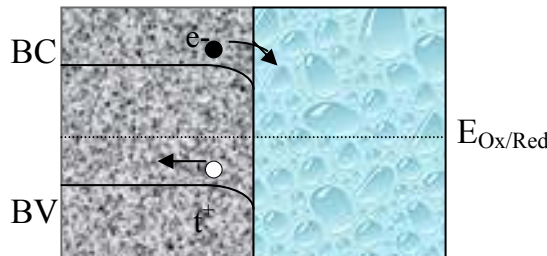


Fig. II-6 : Formation de jonction entre un SC de type *p* et une solution contenant un couple redox sous illumination.

Un même diagramme énergétique de jonction semi conducteur électrolyte est établi d'après Gerisher [19] par l'équation suivante :

$$E_F = - (4,75 + E_{Ox/Red})$$

E_F : l'énergie du niveau de Fermi du semi conducteur par rapport au vide.

$E_{ox/red}$: représente le potentiel du couple redox par rapport à l'Electrode en calomel saturé.

Le diagramme relit dans la même échelle l'état physique (électrode) à l'état électrochimique (solution).

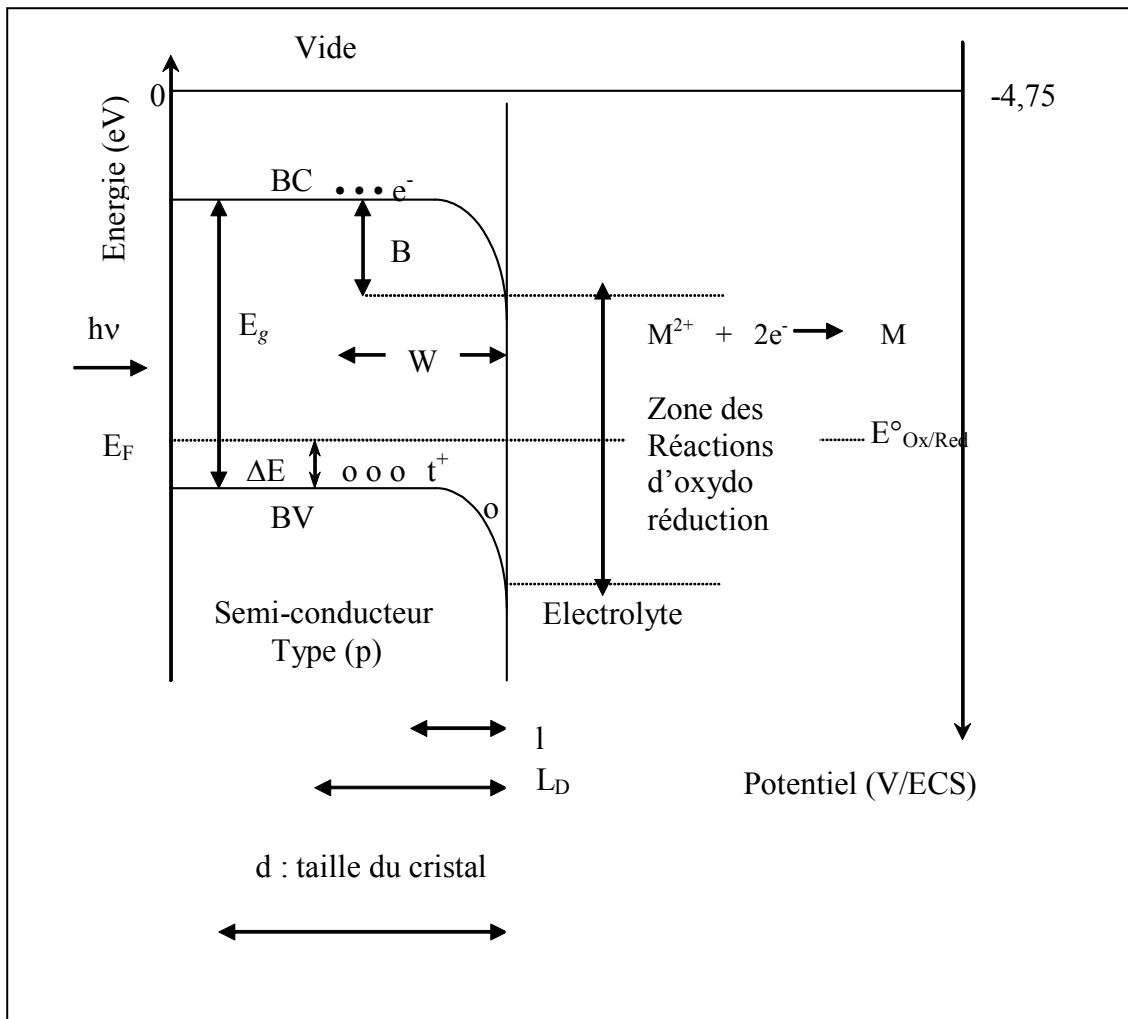


fig. II-7 : Diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur (type p) électrolyte.

- B : band bending ou pliage de bandes
 ΔE : Energie d'activation
 l : longueur de pénétration de la lumière $l = 1/\alpha$, fonction de la longueur d'onde λ
 α : Coefficient d'absorption.
 W : domaine d'existence du champ électrique
 L_D : distance parcourue par les porteurs de charge avant leur recombinaison, longueur de diffusion.

II.10 La photo catalyse

L'illumination de l'électrode semi conductrice fait apparaître des paires électrons trous sur une longueur (l) appelée longueur de pénétration de la lumière. Ces paires (e^- , t^+) sont séparées dans la zone de charges spatiale grâce au champ électrique de jonction. Au delà de la distance parcourue par les porteurs de charge (L_D) appelée longueur de diffusion, les paires se combinent. Une séparation efficace des paires (e^- , t^+) nécessite un fort pliage de bandes. A l'interface semi conducteur électrolyte les électrons réagissent avec les métaux ou réduisent l'eau pour libérer l'hydrogène, alors que les trous générés dans la bande de valence après séparation des (e^- , t^+), se déplacent dans la direction opposée pour oxyder le SC, où les espèces ioniques présentes en solution.

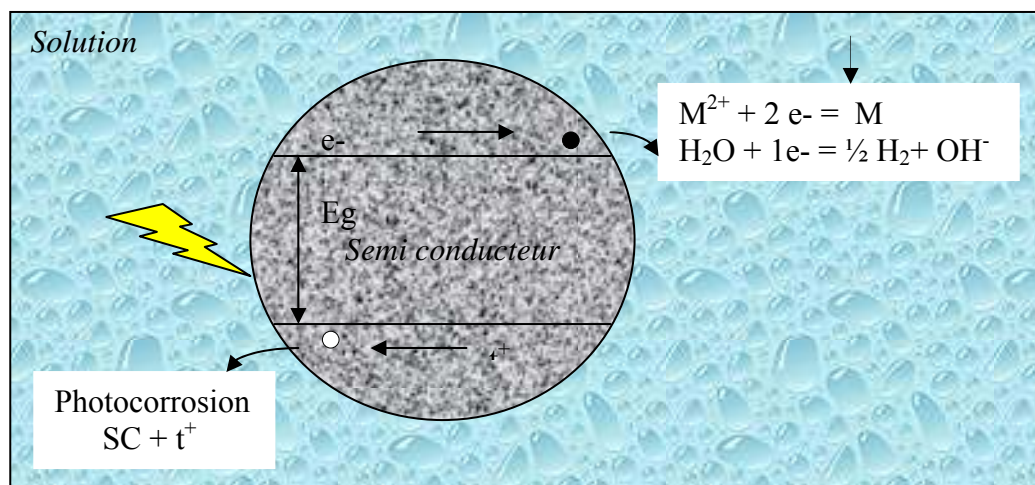


Fig. II-8 : Photo réduction de M^{2+} et de H_2O par les électrons photo excités

Notons que pour une durée de 5 heures, la quantité de SC dissoute reste négligeable. Cependant, pour des réactions à long terme un capteur de trous est nécessaire pour empêcher la corrosion.

CHAPITRE III
PARTIE EXPERIMENTALE

III-1 PREPARATION DES ECHANTILLONS

III-1.1 les réactifs chimiques utilisés

Les réactifs utilisés dans le présent travail sont des produits commerciaux dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau III-1 suivant :

Produit	Marque	Pureté %
CuO	Merck	99
Fe ₂ O ₃	Fluka	> 98
Cu ₂ O	Merck	99
NaOH	Merck	99
KCl	Merck	99
HNO ₃ concentré	-	-
Na ₂ S ₂ O ₃ , 5 H ₂ O	Prolabo	> 99,5
CuSO ₄ , 5H ₂ O	RIDEL-DE HAENAG	99.5
Fe (NO ₃) ₃ , 9H ₂ O	Merck	
NiSO ₄ , 7H ₂ O	Merck	98
HgSO ₄	-	99
ZnSO ₄ , (H ₂ O) ₇	Riedel-de Haën	99.5
Cd(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O	Fluka-Garantie	98
AgNO ₃	Prolabo	99.5
Pb(NO ₃) ₂	Prolabo	99
KI	Fluka	>99

Tab. III-1 : Origines et pureté des produits chimiques utilisés.

Toutes les solutions ont été préparées à partir d'une eau distillée. La photo activité dépend considérablement des conditions opératoires de synthèse du semi-conducteur CuFeO₂. Deux types de synthèse de l'oxyde ont déjà été testés au laboratoire dans un travail antérieur [20] ; nous avons retenu le type de synthèse qui améliore la surface spécifique de CuFeO₂ : « la synthèse par voie humide » à partir des nitrates.

III-1.2 Méthode de Synthèse de CuFeO_2 par voie humide

CuFeO_2 a été synthétisé à partir de FeNO_3 , $9\text{H}_2\text{O}$ et de CuO , ce dernier est préalablement chauffé à $400\text{ }^\circ\text{C}$. Un mélange stœchiométrique de ces composés est dissout dans un minimum d'acide nitrique concentré jusqu'à obtention d'une solution verdâtre. La solution amorphe obtenue, est ensuite déshydratée dans un bain de sable puis dénitrifiée vers $600\text{ }^\circ\text{C}$.

La réaction se fait selon le schéma réactionnel suivant :



On obtient une poudre noire qui est homogénéisée par broyage dans un mortier en agate puis chauffée à l'air à 950°C dans un creuset de platine pendant 8 heures. Ce processus opératoire est répété deux à trois fois jusqu'à l'obtention d'un diffractogramme RX comportant les raies d'une phase unique.

III –1.3 Préparation des pastilles

La caractérisation photo-électrochimique et la détermination des propriétés physiques nécessitent l'emploi de pastilles compactes. Pour cela, l'oxyde finement broyé ($m \sim 500\text{ mg}$) est comprimé sous une pression uni axiale de 2.3 kbar sous forme de pastille de 13 mm de diamètre et de $\sim 1\text{ mm}$ d'épaisseur. De plus, dans le but d'augmenter sa compacité qui doit être supérieur à 75% afin d'améliorer ses propriétés mécaniques, ces pastilles sont frittées à 1040°C pendant 4 heures. On rappelle que CuFeO_2 présente une fusion non congruente à 1170°C (voir diagramme de phase dans la partie bibliographique).

III -1.4 Préparation d'électrodes de travail

L'étude des courbes intensité-potentiel (I-V) nécessite l'emploi d'électrodes, celles-ci sont réalisées au moyen de la pastille frittée de l'oxyde CuFeO_2 . Le contact électrique sur la pastille est réalisé à l'aide d'un fil de cuivre soudé sur une laque d'argent, l'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre de sorte que, seule une face d'environ 1 cm^2 soit en contact avec l'électrolyte. L'oxyde tel qu'il a

été préparé existe seulement sous la forme de type p comme nous le démontrerons par les mesures du pouvoir thermoélectrique ainsi que le tracé des courbes intensité-potentiel (I-V).

III -2 Techniques de caractérisations utilisées

III-2 .1 Analyses radiocristallographiques

Le spectre de diffraction RX sur poudre a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre Phillips PW 1730 utilisant un rayonnement K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$). L'analyse radiocristallographique a été menée dans le but de vérifier la pureté du produit synthétisé, d'identifier la phase formée par les calculs des paramètres de maille en comparaison avec les fiches ASTM et d'estimer la taille des cristallites.

III-2 .2 Analyse thermique

Les analyses thermiques combinées (ATG / DSC), ont été exécutées sur un appareil Sétaram (setsys 16/18) avec une vitesse de chauffe de 3K/min. Cette analyse a permis de vérifier la stabilité du produit final obtenue à la fin de la réaction chimique et de déterminer la température optimale de synthèse.

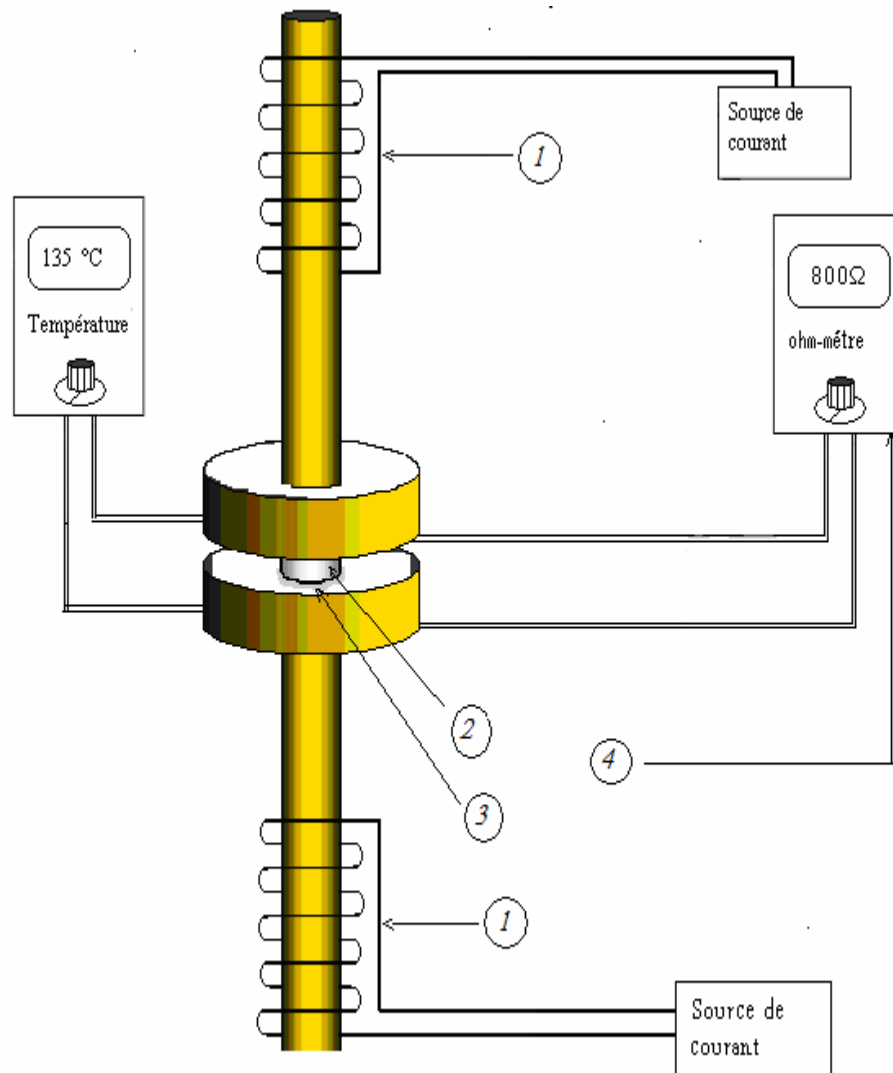
III-2 .3 Détermination de la bande interdite E_g

Le spectre de la réflectance diffuse a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 500 dans la gamme (200-2000 nm) dans le but de déterminer le gap E_g et la nature de la transition à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie incidente $h\nu$; la valeur de $n = 2$ correspond à la transition directe et $n = 1/2$ correspond à la transition indirecte.

III-2.4 Mesure de la conductivité électrique σ

La conductivité électrique σ du semi conducteur est déterminée par la mesure de la résistance électrique R en fonction de la température dans le domaine 300 – 660 K. Les mesures des variations thermiques de la résistance électrique R ont

été effectuées à l'aide d'un conductimètre Tacussel (type CD6N) entre les bornes d'un échantillon mis sous forme de pastille frittée de surface s et d'épaisseur l , au moyen du dispositif de la figure III.1 qui a été décrit en détail antérieurement [21]. La conductivité électrique σ du semi conducteur est calculée à partir de la formule suivant : $\sigma = (l / R_s)$.



- 1 : résistances de chauffage
- 2 : échantillon sous forme de pastille
- 3 : laque d'argent pour assurer le contact
- 4 : Ohm-mètre type Prolabo CD6N

Fig. III-1 : Dispositif de mesures des résistances en fonction de la température

La mesure de la variation de la conductivité électrique en fonction de la température nous renseigne sur le comportement semi-conducteur du catalyseur et permet d'aboutir à l'énergie d'activation E_{σ} .

III-2.5 Mesure du pouvoir thermoélectrique S

Le dispositif de la figure III-2, permet de mesurer le pouvoir thermoélectrique (S). La mesure de S nous renseigne sur le type de conductivité du matériau (n ou p) qui nous permet de déduire la nature des porteurs de charges (e^{-} ou bien t^{+}). S est défini comme suit :

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

L'échantillon mis sous forme de pastille frittée est serré entre les deux blocs de cuivre portés à des températures différentes. La différence de potentiel ΔV créée aux bornes de la pastille (effet Seebeck) est mesurée en fonction du gradient de la température ΔT , ΔT est mesurée par un thermocouple type K.

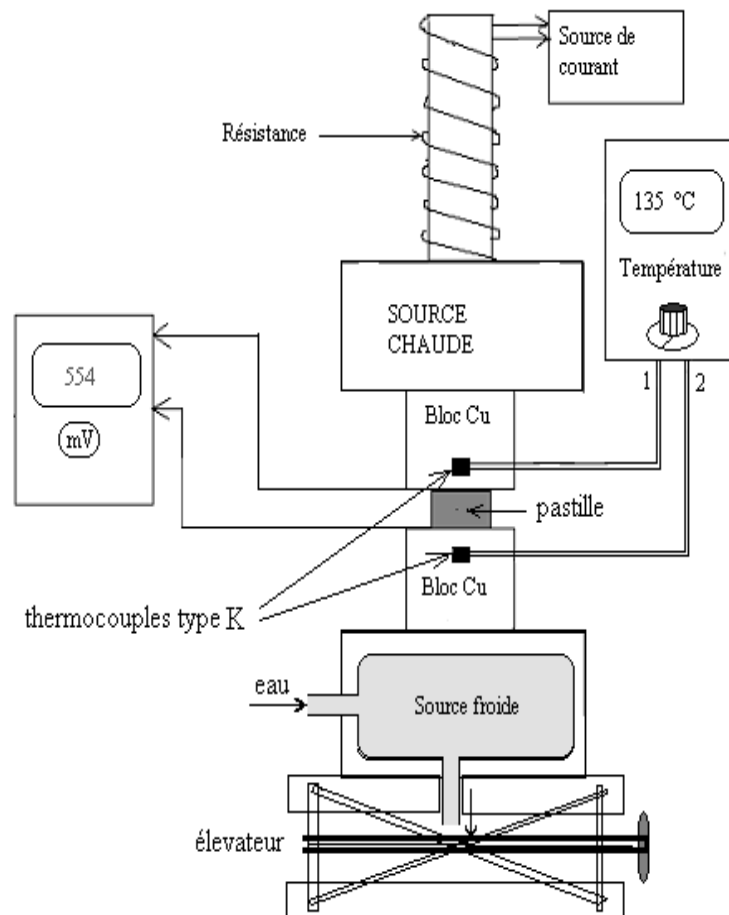


Fig. III-2 : Dispositif expérimental de mesure du pouvoir thermoélectrique en fonction de la variation de la température entre 300 et 660 K.

III-2.6 Détermination de la stabilité chimique

Des tests de stabilité chimique de longue durée ont été effectués sur CuFeO_2 dans deux milieux de pH différents, le premier dans une solution de KCl (pH~6,9), le second dans une solution de HCl (pH~1,9). Au terme des six mois, ces solutions sont décantées puis analysées par émission plasma à induction couplée (ICP, Variant Vista-Pro-CCD, et simultané ICP-OES), des vitesses de corrosion du catalyseur dans le noir et sous illumination sont calculées afin d'apprécier le temps de vie de notre catalyseur.

III-2.7 Caractérisation électrochimique et photo électrochimique

➤ Mesure de la permittivité de CuFeO_2

Le pont de mesure diélectrique (LCR Meter AGILENT 4263B) nous a permis de faire une mesure préliminaire de la constante diélectrique ϵ en portant une pastille (épaisseur = 0.32 cm, $\varnothing = 0.5$ cm) dans la gamme de température (20-290 °C) avec une vitesse de chauffage de 4 K/min sous argon afin d'éviter toutes les réactions d'oxydation éventuelles. Le domaine des fréquences appliquées (100Hz-100 kHz) donne la capacité ainsi que les constantes diélectriques (ϵ_r, ϵ_i).

A température ambiante et à une fréquence de 10^5 Hz pour une capacité $C = 0.2366 \cdot 10^{-10}$ F, la valeur ϵ_r est de 1197.

➤ Mesure de la capacitance à fréquence fixe (Mott-Schottky) :

Les trois électrodes (Electrode de platine, électrode au calomel saturé et électrode de travail) sont immergées dans une solution KOH 0.5 M. Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par un potentiostat Voltalab PGZ301. Une fréquence fixe de 10 Hz est appliquée avec un incrément de 10mV.

La mesure de la permittivité de CuFeO_2 (la constante diélectrique) associée à la mesure de la capacitance à fréquence fixe permettent de déduire la longueur de la région de charge spatiale (W) la densité de donneurs N_A ainsi que la valeur de V_{bp} .

➤ Description du dispositif expérimental de l'étude photo électrochimique

Les propriétés photo électrochimiques sont nécessaires pour déterminer le type de conduction (p ou n), le domaine de stabilité électrochimique et le potentiel de la bande plate V_{bp} . Pour cela, nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes : une électrode de travail (ET), une électrode au calomel saturé (ECS, $E_{red} = +0,246$ V/ENH) et une contre électrode de platine CE de surface 1cm^2 . Les trois électrodes sont immergées dans une solution basique (KOH 1M), l'ensemble est

éclairé par une lampe en tungstène (puissance 200W). Le montage expérimental est représenté en figure III-3.

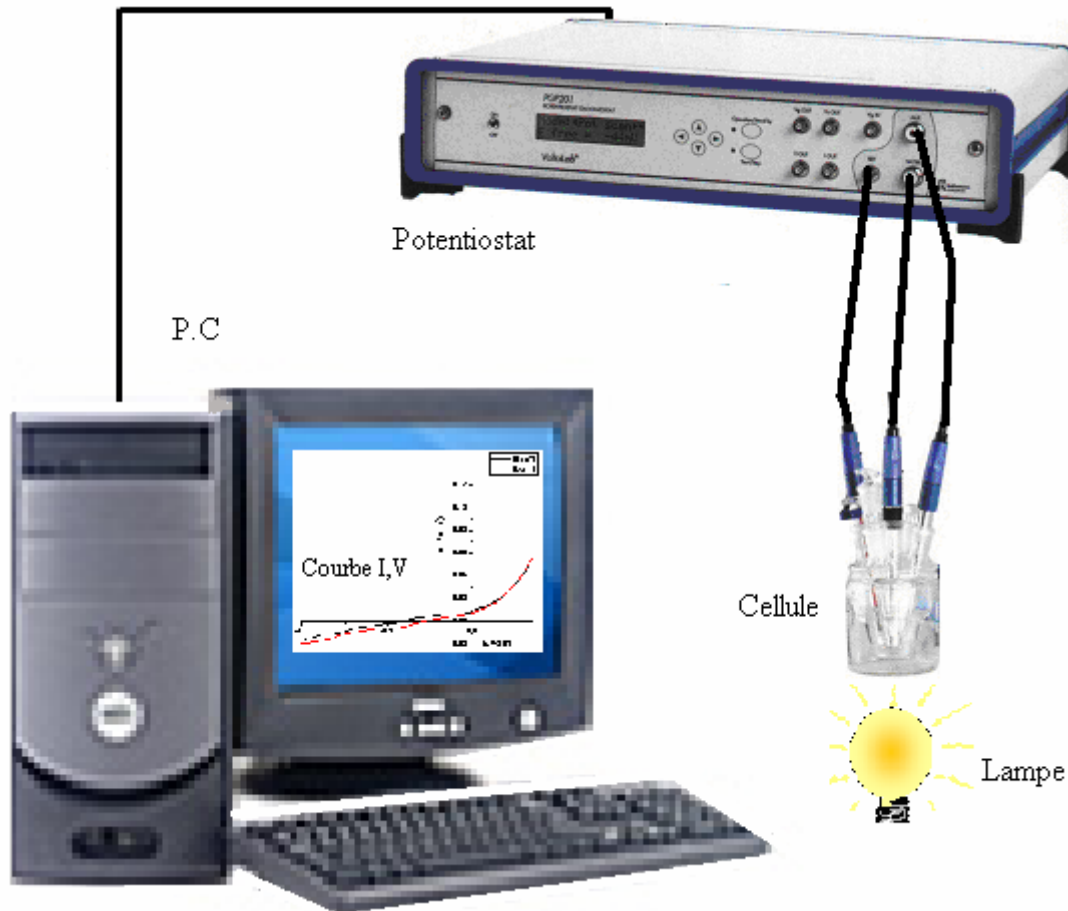


Fig. III-3 : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude photo électrochimique

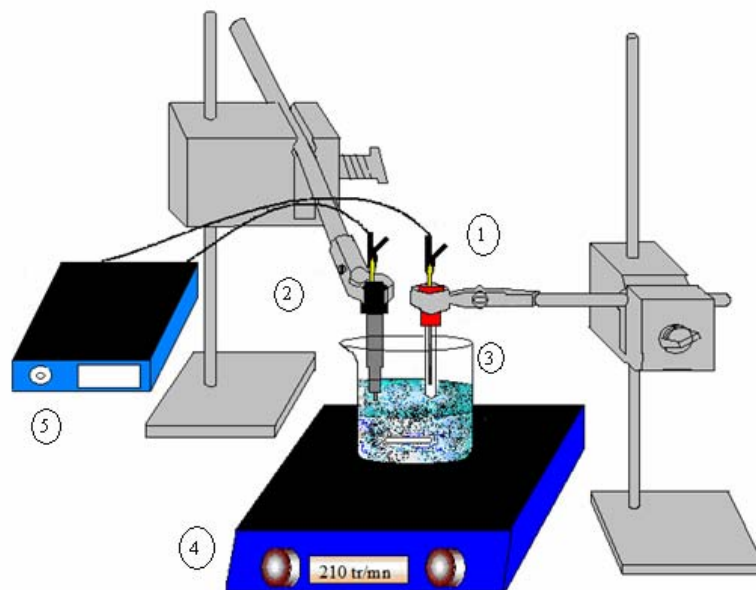
III-3 Photoactivité

Cette partie consiste à étudier la réduction des ions M^{2+} et/ou la photoproduction de l'hydrogène sous l'action photocatalytique de $CuFeO_2$. Cependant, $CuFeO_2$ présente une grande capacité d'adsorption de certains ions métallique M^{2+} dans le noir ; donc nous consacrons une étude préliminaire qui nous permettra d'estimer le temps d'adsorption de l'ion à traiter.

III-3.1 Adsorption des ions métalliques

Des mesures chrono potentiométriques (potentiel-temps) ont été menées dans le but de mettre en évidence le phénomène d'adsorption dans le noir et de déterminer le temps nécessaire à la saturation ainsi que le pourcentage des ions métalliques adsorbés sur CuFeO_2 .

Le montage expérimental est représenté sur la figure III-4. Le réacteur est rempli d'une solution de 200 ml qui contient une concentration initiale de 30 ppm de M^{2+} et 75mg de CuFeO_2 sous forme de poudre maintenue en suspension grâce à une agitation magnétique. On suit la variation du potentiel de la solution en fonction du temps d'adsorption. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 4 heures pour l'ensemble des ions étudiés mais on laisse la solution séjourner toute une nuit afin de s'assurer de la fin de la réaction d'adsorption. C'est la saturation.



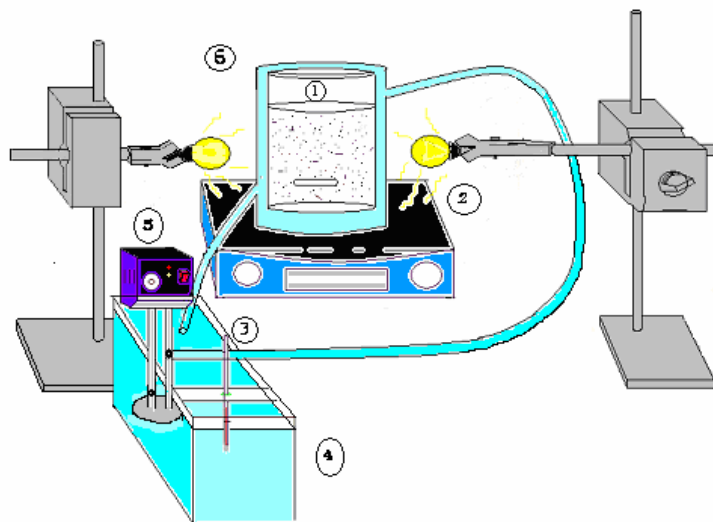
- 1 : Electrode au calomel saturé
- 2 : Electrode de travail
- 3 : Semi-conducteur en suspension
- 4 : Agitateur magnétique
- 5 : Voltmètre de grande impédance

Fig. III-4 Dispositif de mesure du potentiel de la solution en fonction temps.

III-3.2 Photo réduction des métaux.

Le montage expérimental représenté sur la figure III.5 permet de suivre la photo activité de CuFeO_2 dans une eau volontairement contaminée par les ions métalliques. Les essais photo catalytiques ont été réalisés dans un réacteur à double parois en pyrex dont la température est maintenue constante à 30°C grâce à un bain thermostaté. Dans le réacteur, une solution de 200ml contient 30 ppm de M^{2+} à pH ~ 7 et 250 mg de catalyseur CuFeO_2 en poudre sous agitation magnétique constante afin d'assurer la dispersion de ce dernier. Le réacteur de capacité 600 ml, est éclairé par deux lampes de tungstène dont la puissance est de 200 W chacune, disposées autour du réacteur en position fixe, diamétralement opposées.

Après une période d'adsorption de M^{2+} dans le noir, on illumine le réacteur. Des prélèvements d'échantillons de 5ml de la solution mère sont décantés, filtrés puis dosés à des intervalles de temps réguliers au moyen d'une torche à plasma.



- 1 : Semi-conducteur en suspension dans une solution de M^{2+}
- 2 : Lampe en tungstène de puissance 200w
- 3 : Thermomètre
- 4 : Bain thermostaté
- 5 : Thermostat

Fig. III-5 Réacteur de photo réduction des ions métalliques.

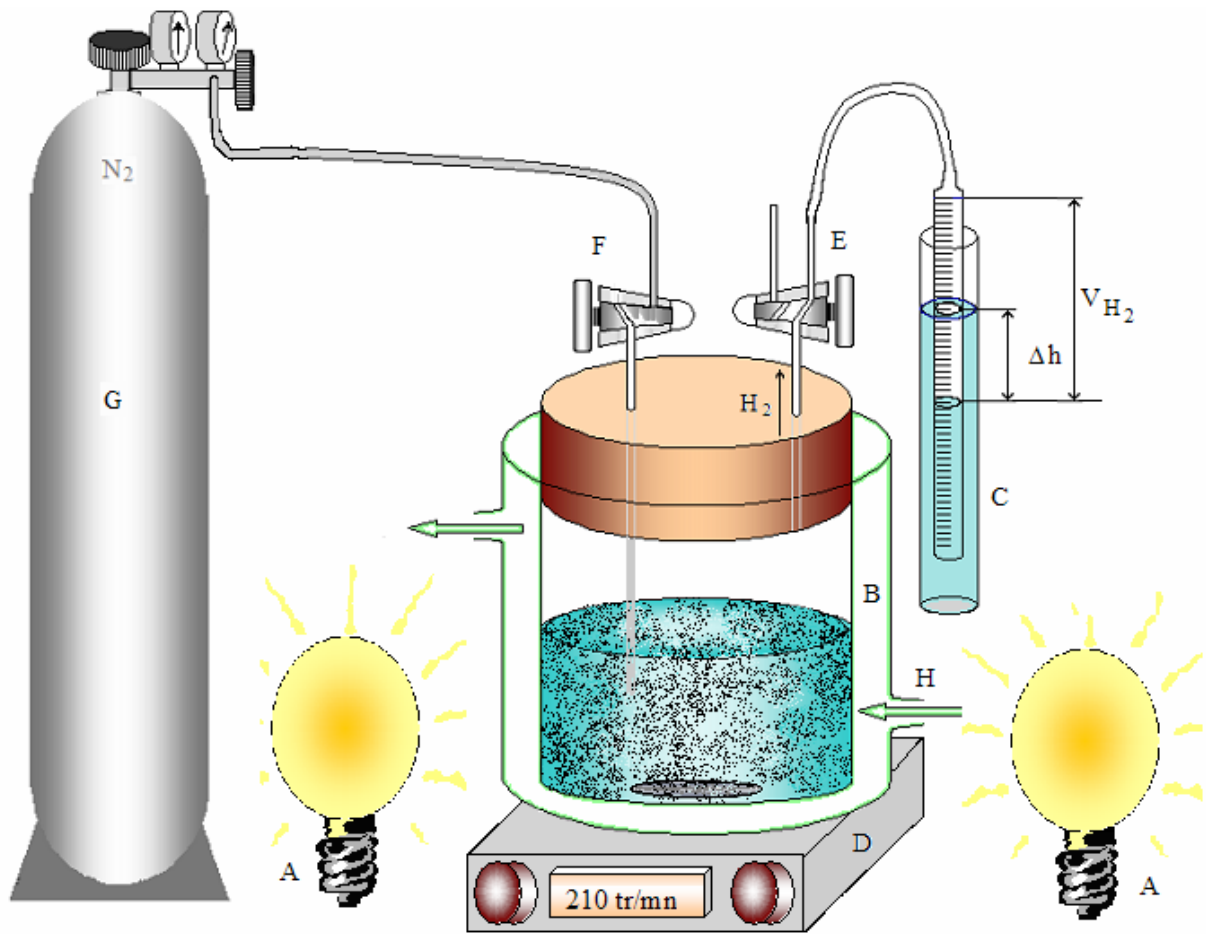
III.3.3 Photoproduction de l'hydrogène

L'hydrogène est un vecteur énergétique prometteur pour l'avenir ; il est très utilisé dans la synthèse organique et dans la production de l'ammoniac. On peut produire l'hydrogène à l'état pur par électrolyse mais son coût reste très élevé. Ces raisons nous amènent à estimer la quantité d'hydrogène qui se dégage au cours du processus de photo réduction de M^{2+} .

Pour le suivi de la photo production de l'hydrogène on utilise le même réacteur que celui de la photo réduction des ions métalliques, il est hermétiquement fermé et contient 200 ml d'une solution de (30 ppm de M^{2+} à pH ~6) et 250 mg de catalyseur $CuFeO_2$ sous agitation magnétique constante afin d'assurer la dispersion de la poudre de $CuFeO_2$. Les expériences sont menées sans barbotage d'azote afin d'être proches des conditions réelles.

La lecture du volume d'hydrogène dégagé se fait sur un manomètre à eau en raison de la faible solubilité de l'hydrogène dans l'eau (15 ml H_2 /l d'eau) [22]. Avant chaque nouvelle mesure, on procède à un test à blanc (sans catalyseur et sans ions métalliques dissous).

La fonction de correction obtenue à l'issue de ces tests réalisés dans les mêmes conditions, permet de corriger les lectures de volumes mesurées en présence de catalyseur et de M^{2+} . Au cours de toutes nos expériences, le robinet F restera fermé, ce dernier est prévu en cas de barbotage.



- A : Lampe en tungstène de puissance 200w
- B : Réacteur à doubles parois
- C : Manomètre à eau
- D : Agitateur magnétique
- E : Robinet d'évacuation d'hydrogène
- F : Robinet d'entrée d'azote fermé
- G : Bouteille d'azote
- H : Entrée d'eau

Fig. III-6 Dispositif expérimental de la photoproduction d'hydrogène [20].

CHAPITRE IV
ETUDE DE LA DELAFOSSITE CuFeO_2

IV-1 Analyse thermique (ATG/DSC)

L'analyse thermique de l'échantillon après évaporation de l'eau dans un bain marie est représentée en figure IV.1. L'analyse thermogravimétrique (courbe a) montre une première perte à 95°C attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée. Une deuxième perte plus importante (22,1%) attribuée au départ des nitrates cuivreux et ferreux. Ces résultats sont corroborés par la courbe DSC (courbe b). Les deux pics qui apparaissent à 220°C et 276°C sont attribués au départ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$; ces températures sont proches de celles signalées dans la littérature [22]. Au-delà de 800°C , la masse reste pratiquement constante ce qui indique le début de formation de la phase delafossite CuFeO_2 .

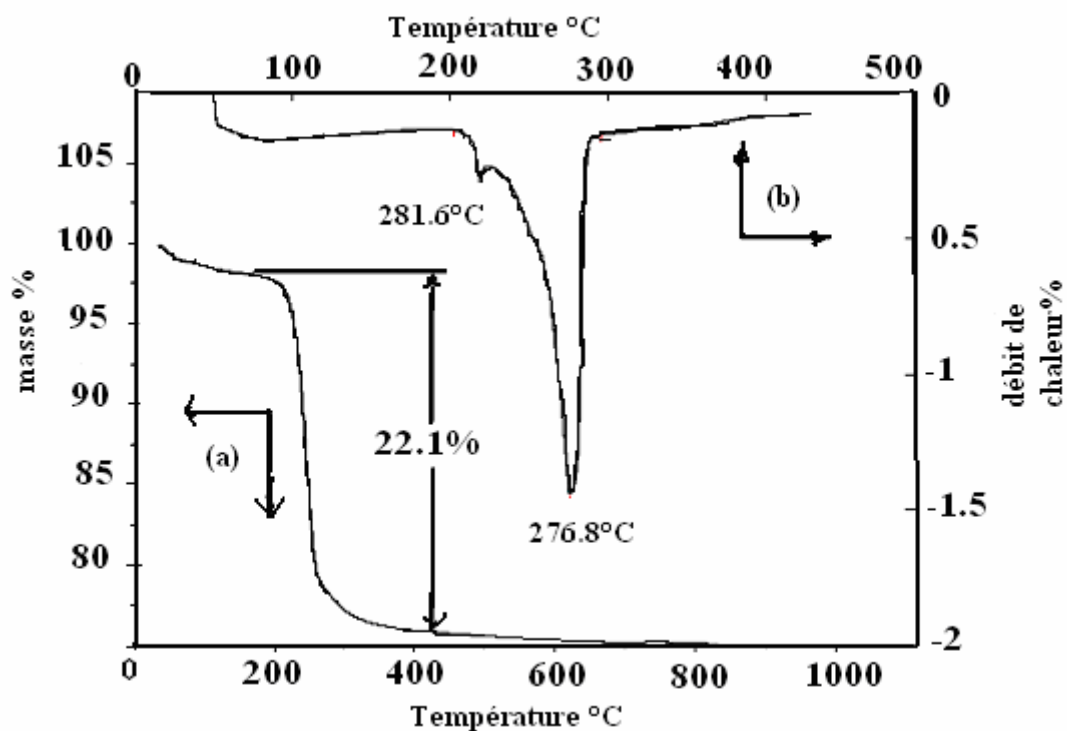


Fig. IV-1 : Le comportement thermique de la réaction de synthèse de l'oxyde CuFeO_2 donné par ATG (courbe-a) et par DSC (courbe-b).

IV-2 Analyse par diffraction des rayons X

Le produit obtenu après frittage a été analysé par la diffraction des rayons X (DRX). La figure IV.2 représente le spectre de DRX sur poudre du produit final CuFeO_2 de couleur noire. Ce spectre révèle l'existence d'une phase pure et homogène en accord avec la fiche ASTM N° 39-0246 [23], il est exempt des oxydes de départ ou

de la phase parasite telle que CuFe_2O_4 . Tous les pics s'indexent dans le système hexagonale (Groupe spatiale $R\bar{3}m$) avec les valeurs des paramètres de maille $a = 303.3 \text{ pm}$, $c = 1730 \text{ pm}$, en bon accord avec celles de la littérature [24].

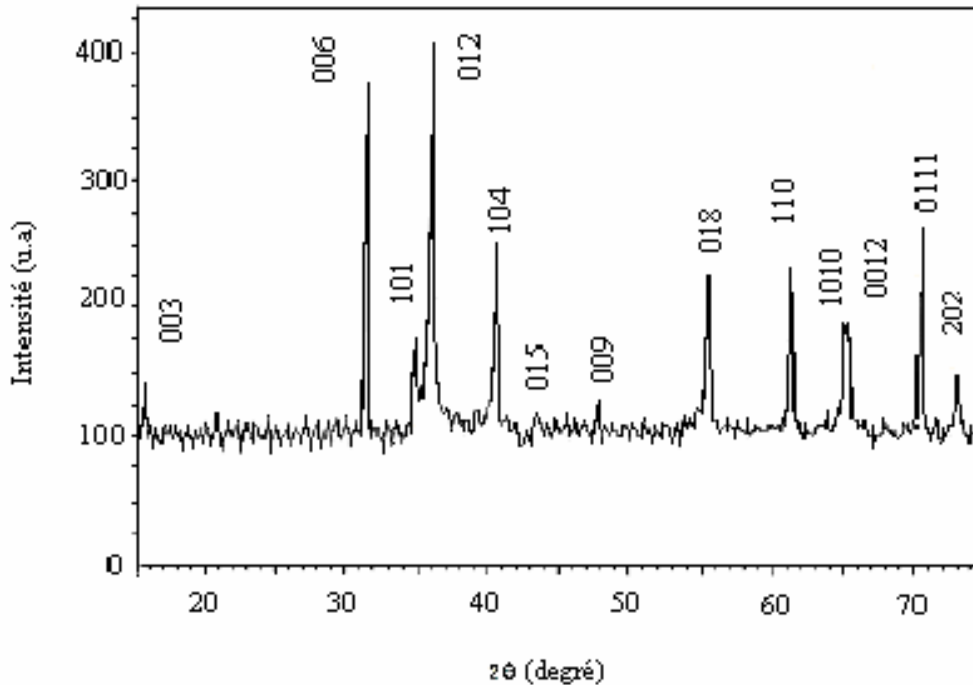


Fig. IV-2 : Spectre de diffraction des rayons X de CuFeO_2 .

La taille de la cristallite¹ d a été estimée à partir de la largeur du pic (β) le plus intense (012) du spectre DRX, par la relation empirique [25]

$$d = 0,94 \lambda / \beta \cos \theta$$

θ correspond à l'angle de diffraction.

β (rad) : largeur à mi-hauteur du pic le plus intense

$\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$: anticathode en cuivre.

La surface spécifique (S_{sp}) de CuFeO_2 est définie par le rapport de la surface de la particule cristalline à sa masse. La particule cristalline étant supposée sphérique et non poreuse, sa taille moyenne est estimée à $d \approx 20 \text{ nm}$. Ce qui conduit à une surface spécifique :

$$S_{sp} = \frac{4\pi(r)^2}{\rho_{exp} \frac{4}{3}\pi(r)^3} = \frac{6}{\rho_{exp} d}$$

Oxyde	ρ_{exp} (g/cm ³)	d (nm)	S_{sp} (m ² /g)
CuFeO_2	5,56	20	58

Tab. IV-1 : Paramètres physique de CuFeO_2

$\rho_{\text{exp}} = 5,56 \text{ g/cm}^3$ masse volumique expérimentale de l'oxyde obtenue par pycnométrie. La valeur trouvée est proche de celle donnée dans la littérature [26].

IV-3 Détermination de la stabilité chimique du matériau

CuFeO_2 a été soumis à des tests de corrosion de longue durée dans le but de prouver sa stabilité chimique avec le temps. Une masse (m) de surface spécifique (S_{sp}) de CuFeO_2 a séjourné dans le noir sous forme de poudre dans deux milieux de pH différents ; l'une neutre (pH = 6,9) proche des conditions réelles et l'autre acide (pH=1,9) condition favorable à la corrosion. Après une semaine d'expérience, un prélèvement est effectué et analysé au moyen de la torche à plasma. Aucune trace de cuivre n'a été détectée ce qui indique une bonne stabilité du matériau à court terme. La même procédure est répétée au bout de six mois dans le noir. Les résultats obtenus indiquent une très faible dissolution du cuivre. La vitesse de corrosion est calculée à partir du dosage des ions cuivreux en solution, elle est donnée par :

$$v = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{t.m.S_{\text{sp}}}$$

$n_{\text{Cu}^{2+}}$ représente le nombre de mole de Cu^{2+} dissous en solution par m² de catalyseur et par unité de temps ; la vitesse est exprimée en mol/an /m².

solution	masse du SC (g)	Temps (j)	$[\text{Cu}^{2+}]$ (ppm)	vitesse de corrosion (mol/an /m ²)
KCl	0,0777	194	0,40824	1.2810^{-8}
HCl	0,068	194	71,63	$26.525 \cdot 10^{-6}$

Tab. IV-2 : Vitesse de corrosion de CuFeO_2 dans le noir.

IV-4 Détermination des propriétés optiques de CuFeO_2

Le spectre de réflectance diffuse représenté en figure IV.3 a été enregistré dans la gamme (200-2000 nm) dans le but de déterminer la largeur de la bande interdite (E_g). Cette valeur d'énergie est déterminée grâce à la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$ portée en figure IV.4, avec $h\nu$ l'énergie incidente, α le coefficient d'absorption optique. La relation qui lie α à $h\nu$ est la suivante [28] :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{Avec } n = 2 \text{ ou } n = 1/2.$$

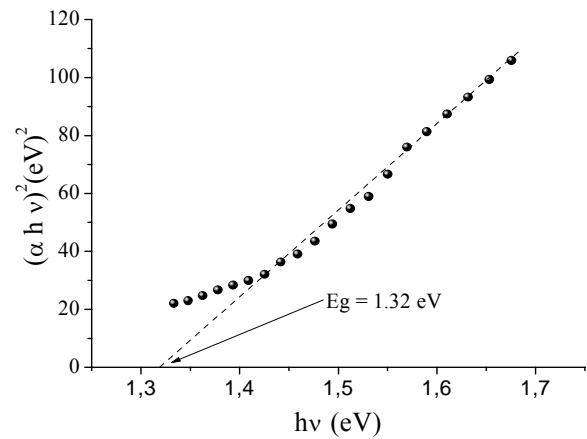
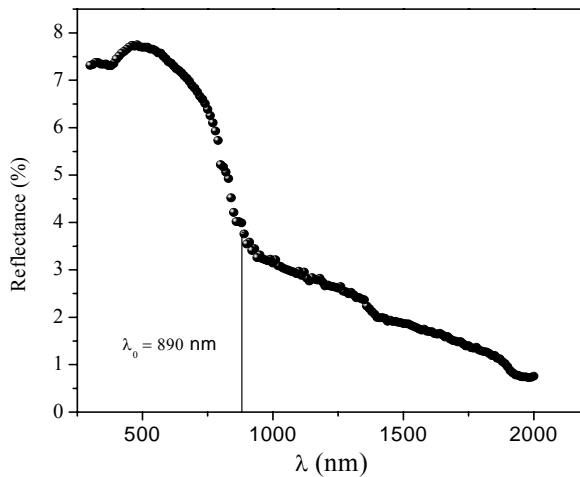


Fig.IV-3 : Spectre de réflectance diffuse

Fig.IV-4 : Transition directe de CuFeO_2 ($n = 2$)

La partie la plus linéaire est obtenue avec $n = 2$ indiquant ainsi que la transition optique est directe. Le gap est évalué à $E_g = 1.32 \pm 0,02$ eV valeur assez proche de celle de la littérature [21].

IV-5 Mesure du pouvoir thermoélectrique de CuFeO_2

Le pouvoir thermoélectrique (S) de CuFeO_2 a été mesuré au moyen du dispositif décrit précédemment (figure III.2). La figure IV.5 donne la variation de S pour CuFeO_2 en fonction de la température.

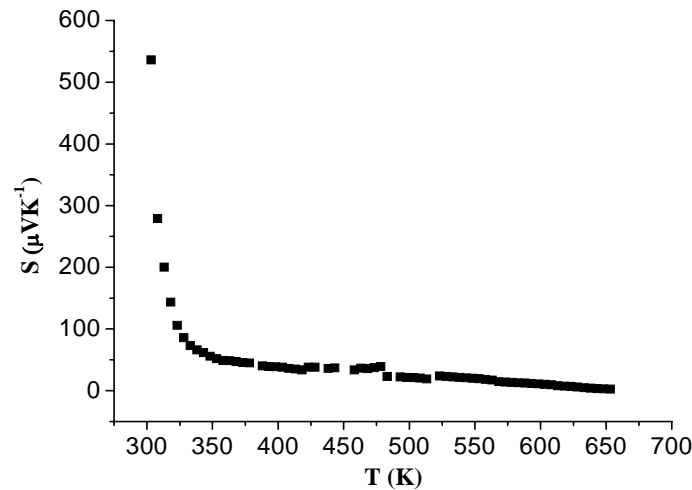


Fig.IV-5 : Variation du pouvoir thermoélectrique S de CuFeO_2

On constate que la variation de S est positive dans tout le domaine des températures étudiées, ce qui confirme la nature « type p » du SC indiquant ainsi, que les porteurs de charges majoritaires sont des trous dont le mécanisme de conduction est dû aux sauts de petits polarons (small polaron hopping).

IV-6 Mesure de la conductivité électrique de CuFeO_2

Les résistances ont été mesurées au moyen du dispositif décrit précédemment (figure III.1). L'augmentation de la conductivité σ en fonction de la température montre clairement un comportement semi-conducteur de l'oxyde, on rappelle que :

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{s}$$

Le tracé du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température en figure IV.6 donne une droite ce qui indique que σ est d'une part thermiquement activée dans toute la gamme de température et d'autre part, suit la loi d'Arrhenius : $\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E_\sigma / (RT))$. La pente de l'équation linéarisée : $\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) + (\Delta E_\sigma / R) \cdot (10^3 / T)$ nous conduit à l'énergie d'activation intrinsèque ΔE_σ .

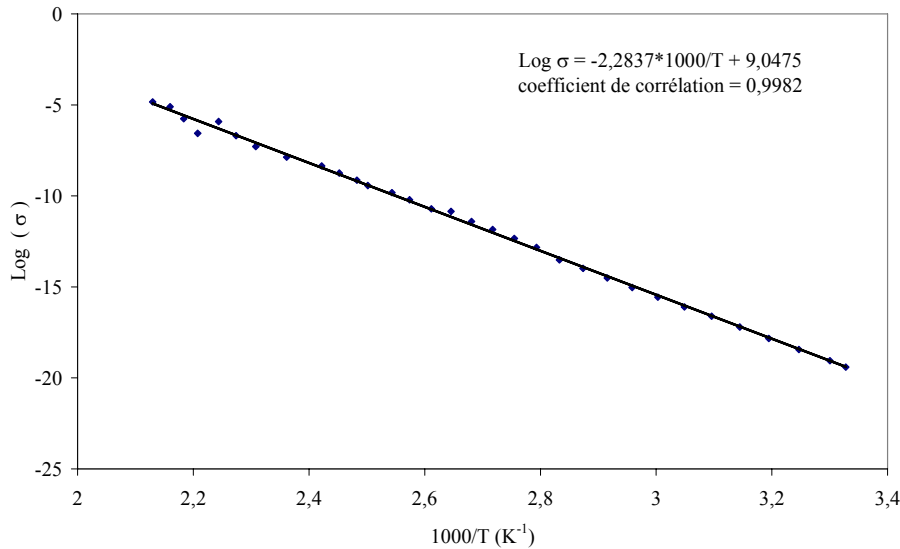
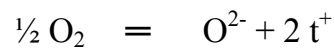


Fig.IV-6 : Variation du logarithme de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$

L'énergie d'activation intrinsèque ΔE_{σ} représente l'énergie nécessaire pour le saut de polarons entre Cu^+ et Cu^{2+} , responsable de la conduction dans le réseau cristallin. En effet l'insertion de l'oxygène entre deux ions Cu^+ dans le réseau lamellaire génère des trous. Il se forme ainsi deux ions Cu^{2+} par ion O^{2-} inséré :



La mobilité des porteurs de charges est calculée à partir de la relation

$$[27] : \mu = \frac{\sigma}{e.N_A}$$

S étant lié à la densité effective des porteurs de charge par la relation [29] :

$$S = \frac{k}{e} \Delta E_s / kT = k / e \ln\left(\frac{N_A}{N_0}\right)$$

On peut donc calculer la mobilité connaissant la concentration en sites Cu^+ disponibles (N_0), calculée à partir de la connaissance de la masse volumique expérimentale de l'oxyde selon la relation suivante :

$$N_0 = \rho_{\text{exp}} / M.N \text{ avec } M = 151.371 \text{ g/mol}, N = \text{nombre d'avogadro et } \rho_{\text{exp}} = 5.2 \text{ g/cm}^3.$$

$$N_0 = 2.21 \cdot 10^{22} \text{ site/cm}^3$$

Le tableau suivant regroupe les paramètres physiques de CuFeO_2 .

	ΔE_σ (eV)	E_g	N_0 (site/cm ³)	N_A	μ (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)	% N_A / N_0
CuFeO_2	0,19	1,32	$2.21 \cdot 10^{22}$	$4.092 \cdot 10^{19}$	$4.96 \cdot 10^{-5}$	0,18

Tab.VI-4 : Paramètres physiques de CuFeO_2 .

On constate que le rapport N_A/N_0 donné en % permet de constater que seul une minorité de trous participe à la conduction.

IV-7 Comportement électrochimique de CuFeO_2

Sur la figure IV-6 nous avons représenté l'étude du cycle électrochimique de CuFeO_2 . Nous avons initié la courbe cyclique dans le noir sans barbotage de -1V du côté cathodique vers +1.2 V (dans les conditions réelles, à l'air libre). Le but est de montrer le comportement électrochimique de l'oxyde, de déterminer le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et de mettre en évidence les réactions d'oxydoréduction qui peuvent se produire.

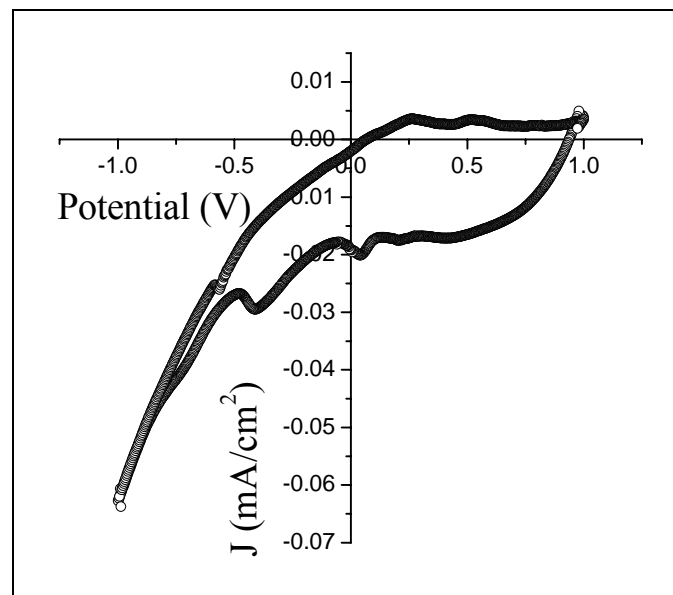


Fig.IV-6 : Courbe (I-V) cyclique dans le noir.

➤ La densité de courant observé $J(V)$ est inférieure à $30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ indiquant une bonne stabilité électrochimique du catalyseur.

➤ La position du potentiel du couple de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ dépend de la concentration relative en O_2 , sa valeur est obtenue en traçant la tangente à la courbe coté cathodique ; l'intersection de la tangente avec l'axe des potentiels correspond à : $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} \sim -0.75 \text{ V}$.

➤ Le cycle permet d'observer un accroissement du courant au dessus de $\sim 1.2\text{V}$ dans la partie anodique que l'on attribue à la dissociation de l'eau (la formation de bulles d'oxygène sur l'électrode est observée).

➤ Le cycle permet d'observer un premier pic anodique à 0.27V que l'on associe à l'oxydation de Cu^+ en Cu^{2+} par insertion de l'oxygène et un deuxième pic anodique observé à 0.52V que l'on associe également à l'oxydation de Cu^{2+} en Cu^{3+} [30] par insertion de l'oxygène. La désinsertion spontanée de cet oxygène apparaît lorsque le balayage de la courbe s'effectue de $+1.2\text{V}$ vers -1V par les deux pics l'un à 0V et l'autre à -0.4V .

L'électroneutralité est assurée par insertion d'oxygène selon la réaction suivante :



Où δ correspond à la quantité d'oxygène insérée dans le réseau. L'oxygène s'insère sous forme O^{2-} entre les deux atomes de cuivre [43].

IV-8 Caractéristiques photo-électrochimique de CuFeO_2

L'étude photo électrochimique d'une électrode de CuFeO_2 permet de confirmer le caractère (type p) du matériau semi conducteur et d'en déterminer le potentiel de la bande plate V_{bp} . Ce dernier est équivalent au niveau de Fermi E_f du SC.

Les courbes (I-V) tracées dans l'obscurité et sous illumination en milieu basique (KOH 1M) sont représentées par la figure IV-7. Pour déterminer le potentiel de la bande plate, un balayage est effectué de 1.5 V à -1.5 V . Le photo courant commence à se manifester dans la partie cathodique (séparation des paires e^- , t^+). Ce point correspond au potentiel de la bande plate V_{bp} .

Le potentiel V_{bp} est évalué à 0.16 V , il permet de positionner avec précision les niveaux de la bande de conduction et de la bande de valence.

Le photocourant cathodique apporte une preuve expérimentale supplémentaire de la conductivité de type p mise en évidence précédemment par le pouvoir thermoélectrique.

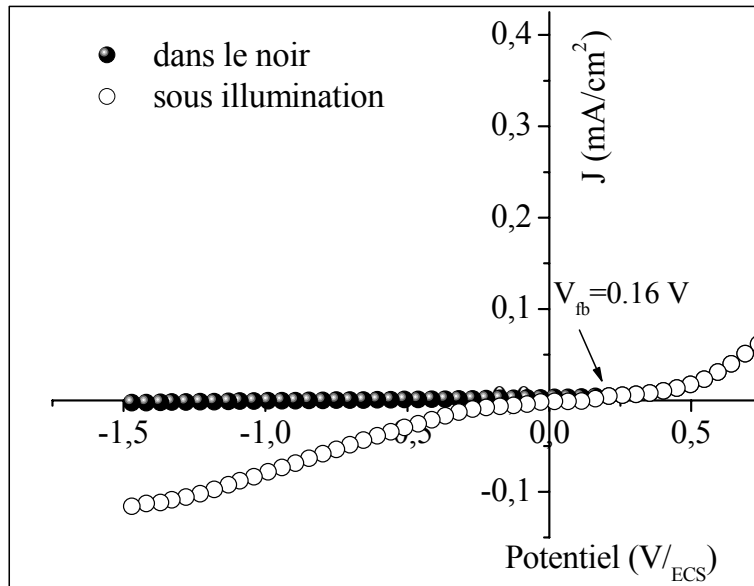


Fig.IV-7 : Courbes $J(V)$ de CuFeO_2 dans KOH 1 M.

IV-9 Détermination du potentiel de la bande plate à partir de la capacitance

Cette méthode connue sous le nom de Mott Schottky consiste à mesurer la capacité de la double couche (interface semi-conducteur électrolyte) en fonction du potentiel appliqué afin de déterminer le potentiel V_{bp} ainsi que la concentration en donneur N_A .

Le tracé de $1/C^2$ en fonction du potentiel V nous a permis de déterminer le potentiel de la bande plate défini par la relation suivante :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e \cdot \epsilon \epsilon_0 N_A} \left[V - V_{bp} - \frac{KT}{e} \right] \quad [31]$$

La fréquence a été fixée à 10Hz, valeur suffisante pour que la chute de potentiel se trouve dans la région de charge spatiale.

Le potentiel a été initié à partir 0.3V et balayé vers la direction cathodique. Le potentiel V_{bp} (0.23V) est obtenu à partir de l'intersection de la droite $1/C^2$ avec l'axe des potentiels qui est représenté dans la figure IV.8 .

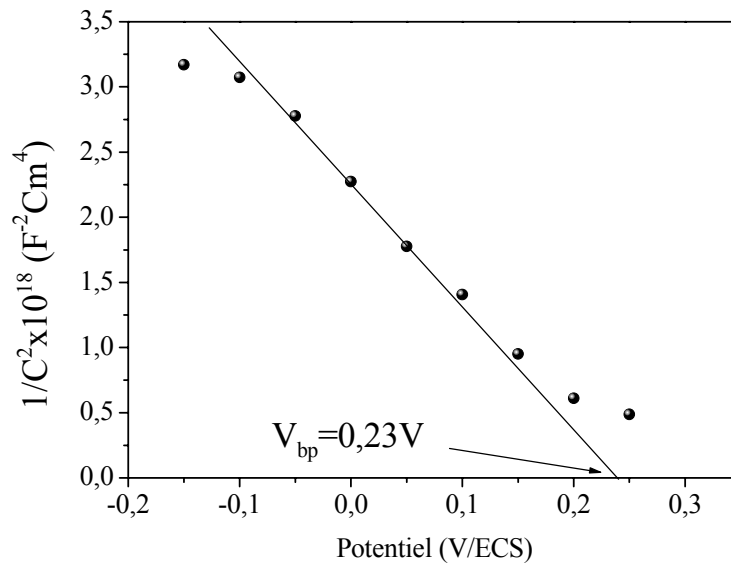


Fig. IV-8 : Courbe Mott Shottky (C^{-2} -V) de CuFeO_2 dans une solution de KOH (0.5 M).

Cette valeur $V_{bp} = 0.23\text{V/ECS}$ vient confirmer celle obtenue en figure IV.8.

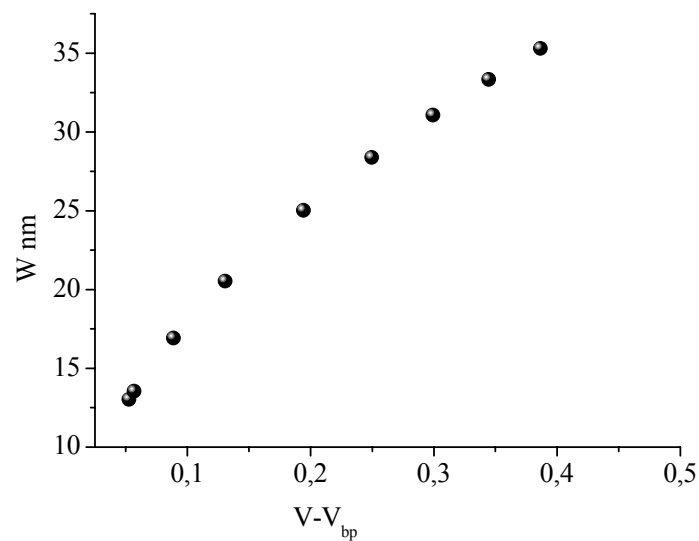


Fig. IV-9 : Variation de la région de la charge spatiale W en fonction du pliage ($V - V_{bp}$)

La Figure IV.9 montre la variation de la longueur de la charge spatiale en fonction du pliage des bandes qui découle de la relation précédente.

IV-10 Détermination du pliage des bandes pour chacun des métaux étudiés

La particule cristalline de très faible dimension ne peut être polarisée. L'utilisation de couples redox différents par leurs potentiels redox, est un moyen indirect de polariser électrochimiquement la particule cristalline.

Ceci est due au fait que lors de la mise en contact de la poudre de CuFeO_2 avec un électrolyte aqueux contenant l'espèce M^{2+}_{redox} , les potentiels électrochimiques (niveau E_F pour le solide et potentiel redox E_{red} pour le couple M^{2+}/M) s'égalisent. Ceci résulte en un pliage de bandes vers le bas (type p) se traduisant par un champ électrique de jonction électrique ($V_{\text{bp}} - E_{\text{ox/red}}$) qui représente la force électrique pour la séparation des paires (e^-/t^+).

La quantité ($V_{\text{bp}} - E_{\text{ox/red}}$) est fonction du métal en solution et augmente pour les métaux moins noble dont le potentiel $E_{\text{ox/red}}$ évolue dans la direction cathodique. Ceci a été vérifié expérimentalement par le taux de déposition du zinc (92%) qui possède le potentiel redox le plus négatif (-1V).

Un deuxième avantage en utilisant des couples variés, est l'extension de la région de charge spatiale (R.C.S) de longueur W qui augmente dans le même sens. La longueur W est donnée par:

$$L_D = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon kT}{e^2 N_A} \right)^{1/2} ; \quad W = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_0(V - V_{\text{bp}})}{eN_A} \right]^{1/2} \quad [32,33].$$

Où les symboles ont leur signification habituelle. Rappelons à ce niveau que la poudre poly cristalline est constituée de cristaux ayant des directions aléatoires avec une disparition complète de l'anisotropie structurale.

IV-11 Diagramme énergétique de CuFeO_2

La position BC de la bande de conduction a été déterminée à partir de l'équation [34] en utilisant la valeur du potentiel de la bande plate.

$$E_{BC} = eV_{bp} + \Delta E + eV_H + 4,75 - E_g$$

Le terme eV_H est une correction due à l'adsorption des ions OH^- et H_3O^+ à l'interface SC-électrolyte. Cette correction est nulle dans le cas des delafossites CuMO_2 [35].

Le calcul du niveau de la bande de conduction qui découle de la formule précédente nous a permis de déterminer la valeur de $3,75\text{eV}/\text{vide}$, ce qui donne par rapport à l'ECS un potentiel de -1 V . Le niveau de la bande de valence est calculé à partir de la relation suivante :

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g = -3.75 + 1.32 = -5.07\text{eV}/\text{vide},$$

$$E_{BV} = 0.32\text{ V}/\text{ECS}.$$

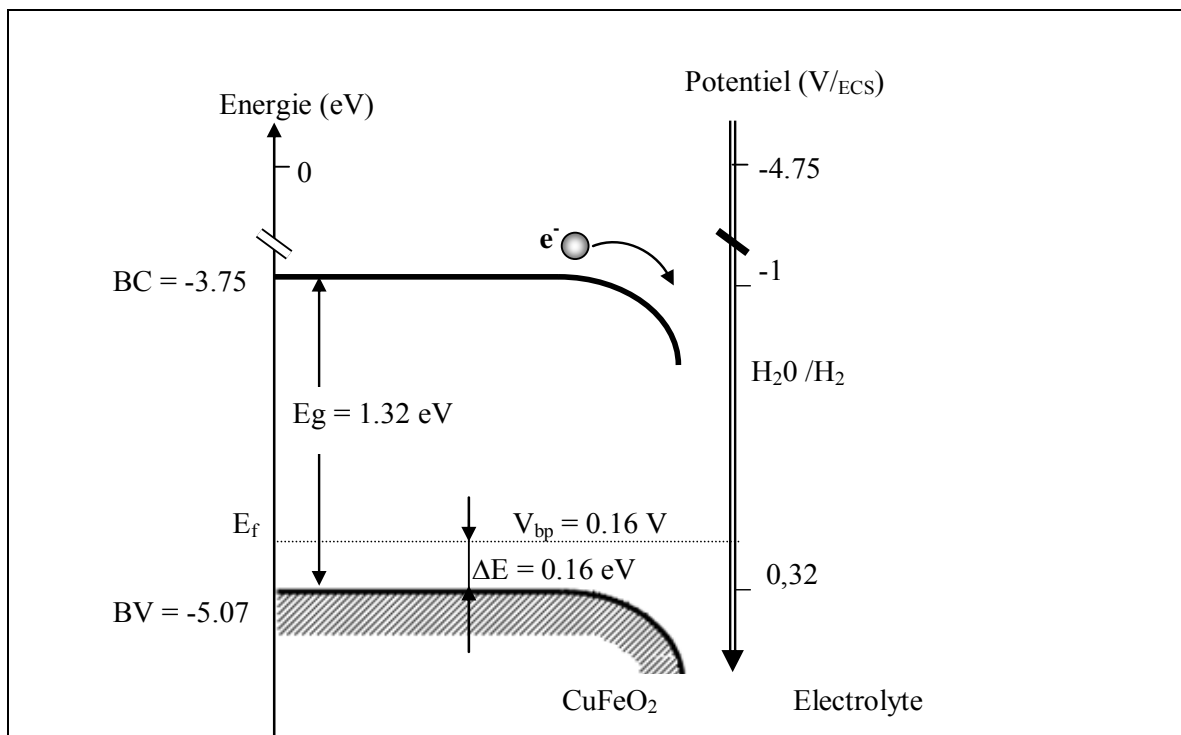


Fig. IV-10 : Diagramme énergétique de la jonction CuFeO_2 /solution.

Les électrons photo excités à partir de la bande de valence vont, soit réduire l'eau pour produire de l'hydrogène ou bien, réduire les M^{2+} pour déposer des ions métalliques M sur le semi conducteur cela dépend des niveaux de potentiel de M^{2+}/M par rapport a $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

CHAPITRE V
PHOTO ACTIVITE DE CuFeO_2

La photo activité sera divisée en deux parties. La première partie traite de la photo réduction de certains ions M^{2+} en milieu aqueux et la deuxième partie traite de la photo production de l'hydrogène sous l'action photo catalytique de CuFeO_2 .

PREMIERE APPLICATION :

LA PHOTO REDUCTION DES METAUX SUR CuFeO_2

V-1 Diagramme énergétique de la jonction CuFeO_2 /solution de M^{2+}

Au diagramme énergétique de CuFeO_2 établi précédemment, sont ajoutés les potentiels des couples M^{2+}/M et $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ afin de situer la position de ces derniers par rapport à BC et BV du semi conducteur.

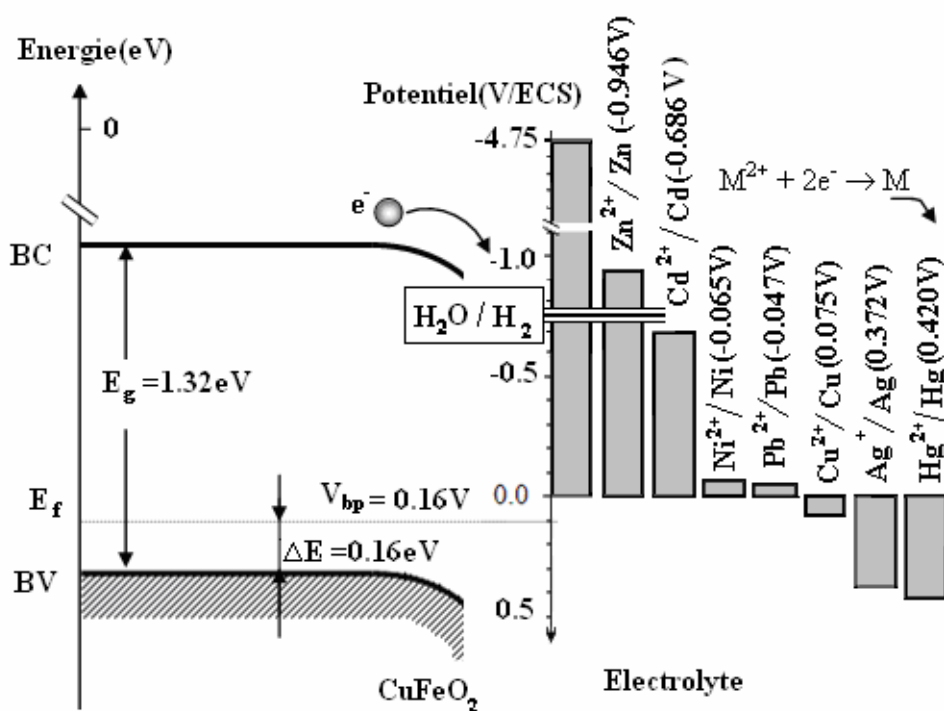
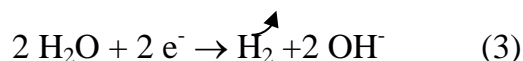
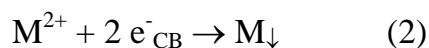


Fig. VI-1: Diagramme énergétique situant les métaux et l'eau par rapport à BC et BV.

La BC localisée à -1V/ECS est plus cathodique que le potentiel des couples M²⁺/M ainsi que celui de H₂O/H₂ par conséquent les réductions de M²⁺/ M ou de H₂O/H₂, se produisent spontanément selon le processus réactionnel suivant :



Les réactions concurrentes de réduction (2) et (3) laissent présager une augmentation du pH. C'est ce qui est observé expérimentalement. Le tableau V.1 suivant donne le pH de début et de fin de la réaction pour l'ensemble des métaux traités.

métal	pH de début et fin de réaction	E /ECS (V)
Ag	7,26 – 8,55	0.372
Cu	6,28 – 6,25	-0.065
Pb	6,80 – 6,90	0.38
Ni	6,83 – 6, 90	- 0.07
Hg	2,23 – 3,14	+0.408
Cd	6,94 – 7,56	- 0.686
Zn	7,85 – 8,10	- 0.946

Tab. V-1 : E-pH de chaque métal [36]

V-2 Les réactions d'oxydoréduction envisageables

En plus des différents potentiels des éléments examinés, il faudra non seulement tenir compte des pH (Tableau V-1), mais aussi de la surtension et du phénomène d'adsorption. Voici nos prévisions :

1- La position de la bande de conduction, calculée à partir de l'expression précédente donne un potentiel de -1,0 V/ECS. La valeur du potentiel de BC étant plus cathodique que celle du potentiel rédox du couple H₂O/H₂ (-0,75 V/ECS), devrait permettre, par conséquent un dégagement spontané de l'hydrogène par réduction de H₂O.

2- De même, on peut aussi prévoir les réactions de réduction spontanées pour les ions métalliques Zn^{2+} et Cd^{2+} car les potentiels des couples Zn^{2+}/Zn et Cd^{2+}/Cd sont moins cathodiques que la valeur du potentiel de BC.

3- En revanche, les ions Ag^+ et Hg^{2+} et de Pb^{2+} ne peuvent être réduits compte tenu de la position des potentiels des couples Ag^+/Ag , Hg^{2+}/Hg et Pb^{2+}/Pb plus anodiques que la bande de valence.

4- Pour les ions Ni^{2+} et Cu^{2+} il serait hasardeux de prévoir leur réaction de réduction sans tenir compte du pH (diagramme de Pourbaix E-pH).

Le schéma suivant permet de délimiter à travers les domaines d'électroactivité de l'eau ainsi que celui de CuFeO_2 , le domaine théorique de photocatalyse.

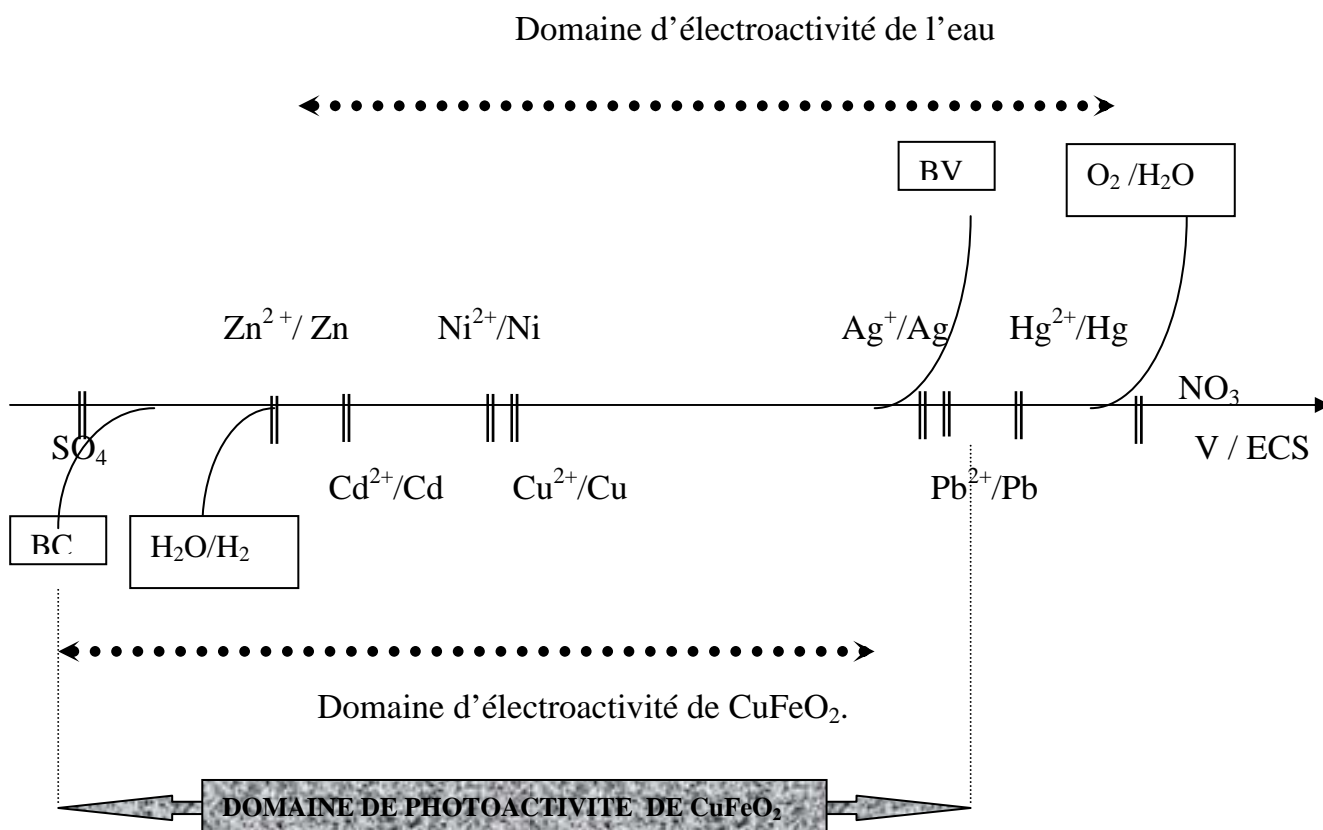


Fig. VI-2 : Domaine de photoactivité de l'oxyde CuFeO_2 .

V-3 L'adsorption des ions métalliques

CuFeO_2 , en poudre, présente une certaine capacité à adsorber pour ions métalliques M^{2+} dans le noir [37]. Aussi, on ne peut négliger le phénomène d'adsorption des ions métalliques sur CuFeO_2 . Même à l'état de traces, ces ions suffisent à modifier considérablement les courbes (I, V).

Pour déterminer la quantité des ions M^{2+} adsorbées une étude chrono-potentiométrique a été menée, elle consiste à mesurer à des intervalles de temps réguliers, le potentiel de la solution par rapport à l'électrode au calomel saturé.

CuFeO_2 présente une affinité pour adsorber les ions M^{2+} dans le noir comme il apparaît clairement dans les courbes chronopotentiométriques données en figures V-3. Pour une concentration initiale de 30 ppm en ions M^{2+} , on observe une diminution du potentiel lié à la décroissance des ions métalliques au cours du temps en accord avec la loi de Nerst : $E = E^\circ_{\text{M}^{2+}/\text{M}} + 0.03 \log (\text{M}^{2+})$.

L'adsorption s'effectue généralement au bout d'un temps variant de 1 à 3 heures.

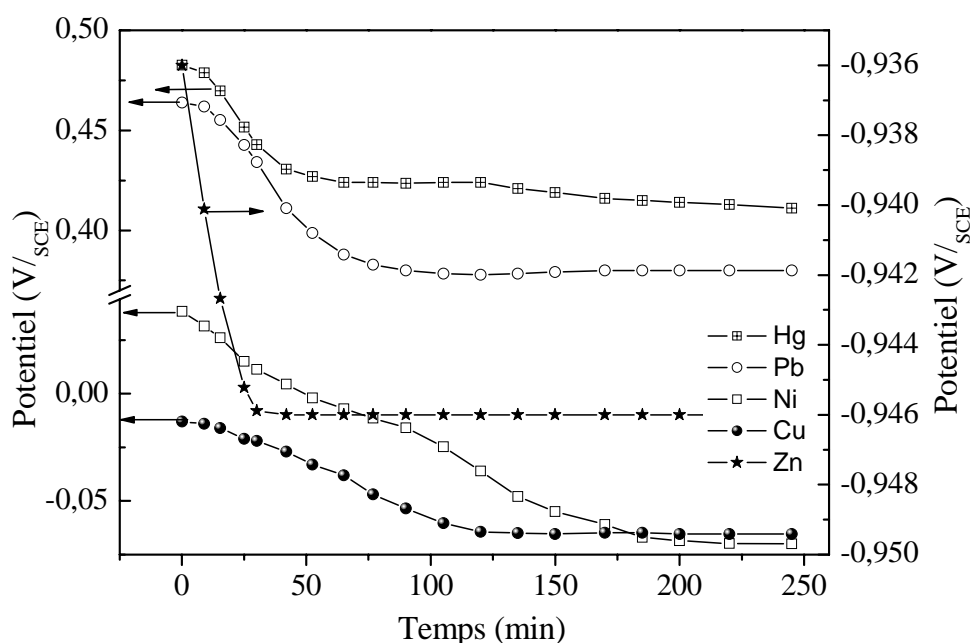


Fig. V-3a : Courbes chronopotentiométriques d'adsorption des ions M^{2+} sur CuFeO_2 .

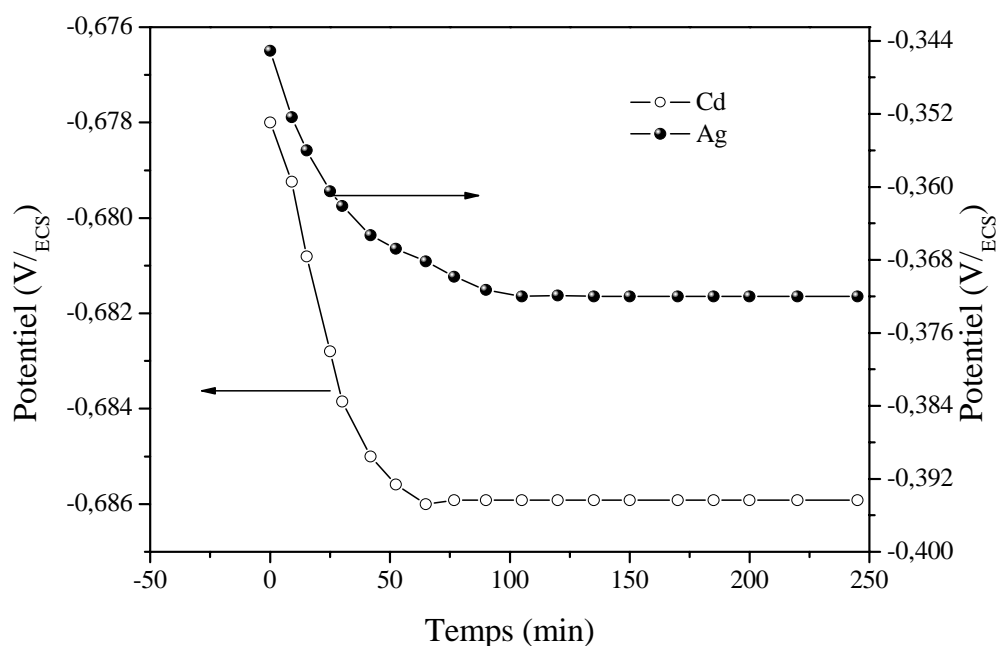


Fig. V-3b : Courbes chronopotentiométriques d'adsorption des ions M^{2+} sur CuFeO_2 .

Les courbes chronopotentiométriques d'adsorption permettent d'évaluer le temps de saturation et d'estimer le taux d'adsorption en ions M^{2+} en % pour chaque métal. Dans le tableau V-2 nous avons porté ces valeurs déduites des courbes données en figure V-3. A titre d'exemple, on peut constater que 40% de Zn^{2+} sont adsorbés en moins d'une heure, en revanche seulement 13% sont adsorbés au bout de 3 heures dans le cas du mercure. Ces durées correspondent à la saturation d'adsorption.

métal		Ag	Cu	Pb	Ni	Hg	Cd	Zn
Adsorption dans le noir	Temps min	100	125	100	200	200	65	36
	Taux %	7	29	12	13	13	20	40

Tab. V-2 : Taux d'adsorption des ions métalliques dans le noir en fonction du temps de saturation.

V-4 Photo réduction des ions M^{2+} .

Après un certain temps d'adsorption dans le noir, une étude a été menée pour déterminer la variation de la concentration en ions M^{2+} en solution en fonction du temps de photo réduction. Ces résultats sont représentés dans les figures V-4.

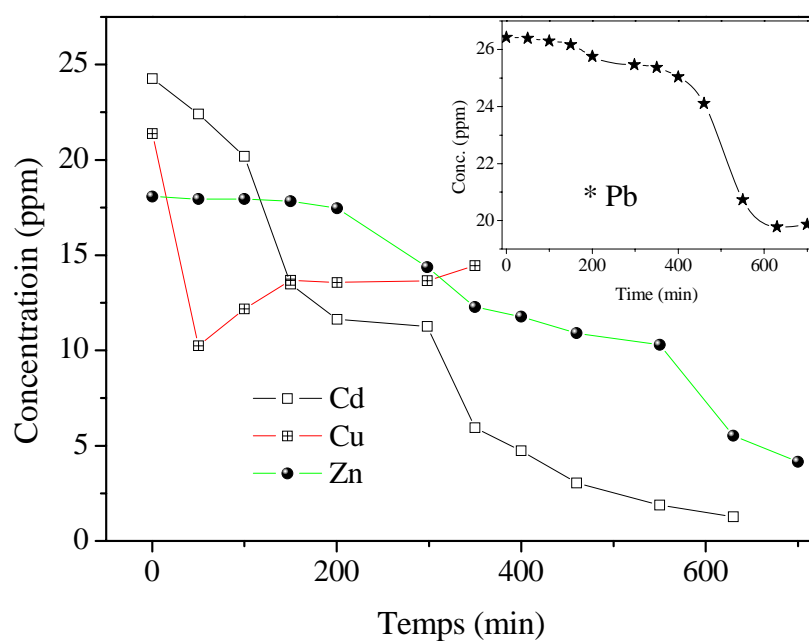


Fig. VI-4 : Photo réduction des ions M^{2+} en fonction du temps.

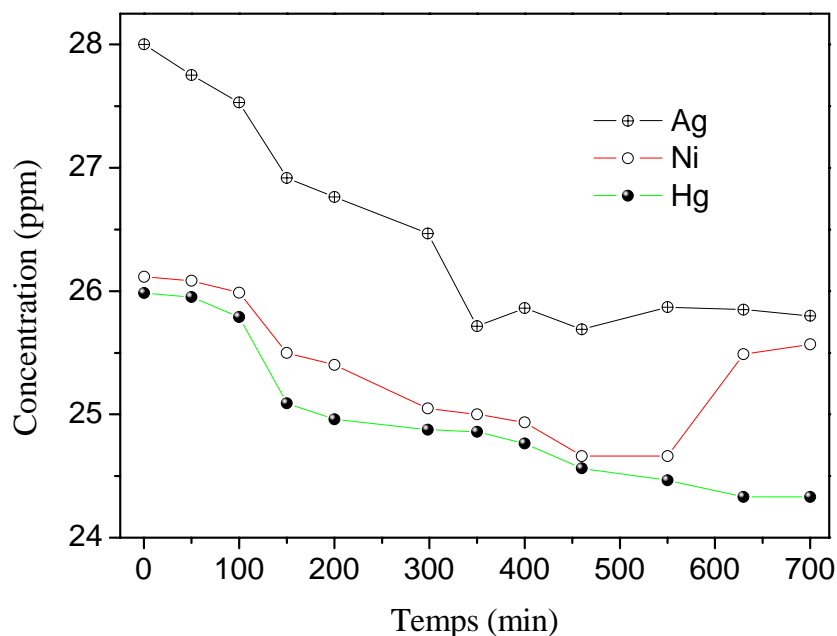


Fig. VI-4 : photo réduction des ions M^{2+} en fonction du temps.

Les résultats obtenus de la photo réduction peuvent être expliqués par les valeurs calculées du degré de pliage B. Dans le tableau V.3 sont rassemblés le temps de photo réduction de l'ion métallique M^{2+} , le taux massique qui correspond à cette réaction en % et le potentiel de jonction B.

Ion métallique	Photo réduction		$E_{\text{red}} - E_{\text{BC}}$ (V)	$B = E_{\text{ox/red}} - V_{\text{fb}}$ (V)
	temps (min)	%		
Ag^+	348	8	1,372	0.212
Cu^{2+}	50	52	0,935	0.225
Pb^{2+}	630	25	1,38	0.220
Ni^{2+}	458	6	0,93	0.230
Hg^{2+}	630	6	1,408	0.246
Cd^{2+}	628	95	0,314	0.846
Zn^{2+}	701	92	0,054	1.106

Tab. V-3 : Résultats de la photodéposition des ions métalliques

La photo réduction la plus importante est obtenue avec le cadmium (95%) et le zinc (92%) dont les valeurs du potentiel de jonction $B = (E_{\text{ox/red}} - V_{\text{fb}})$ sont les plus élevées. Elles sont respectivement de 1.106 V/ECS et de 0.846 V/ECS, contrairement à celles des ions Ni^{2+} , Pb^{2+} et Hg^{2+} dont la valeur de B avoisine 0.23V ; moins de 20% seulement sont photo réduit.

En effet, une séparation efficace des paires (e^-, t^+) nécessite un fort pliage de bandes c'est à dire un fort champ électrique de jonction. Par ailleurs, on constate également que plus l'écart $|E_{\text{red}}^\circ - E_{\text{BC}}|$ est faible plus la cinétique de dépôt est grande.

V-5 Discussion des résultats obtenus

Compte tenu des multiples et diverses propriétés entrant en jeu dans le processus de réduction des métaux, examinons chaque métal à la lumière de ses propriétés particulières :

V-5.1 Cas du Cadmium

Le cadmium a les propriétés physiques suivantes : $B = 0.846\text{V}$; $E_{\text{red.}} = - 0.686$ un fort pliage de bandes (band bending) et un potentiel plus anodique que celui de la bande de conduction, critères très favorables pour une réduction spontanée de l'ion métalliques Cd^{2+} d'où l'excellent rendement de 95%. Un résultat similaire a été obtenu par d'autres auteurs [38] sur d'autres oxydes.

V-5.2 Cas du Zinc

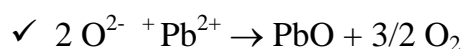
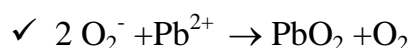
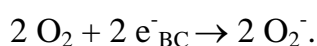
Le zinc a les propriétés suivantes : $B = 1.106\text{V}$; $E_{\text{red.}} = - 0.946$, ces deux critères favorisent également la réduction des ions Zn^{2+} d'où l'important rendement de (92%) enregistré. Cependant, compte tenu de son potentiel encore plus cathodique et de son pliage de bande encore plus fort que celui du cadmium, le résultat est inattendu. On dépose plus de cadmium que de zinc et ceci ne peut être expliqué que par la surtension plus élevée dans le cas du zinc. Le rendement est donc lié également à la surtension du zinc comme le montre le tableau V.4 ci dessous.

métal	Adsorption dans le noir	photo réduction	E/ECS (V)	BB (V)	Surtension (V)
Cd	20	95	-0,686	0,846	-1,23
Zn	40	92	-0,946	1,106	-1,33

Tab. V-4 : Propriétés physiques de Cd et de Zn
(influence de la surtension sur la photodéposition).

V-5.3 Cas du Plomb

Signalons tout d'abord que l'oxygène dissout peut être réduit par les électrons de la bande de conduction où il réagit avec les ions Pb²⁺. Le plomb peut être oxydé par les trous provenant de la bande de valence. En effet, compte tenu du potentiel $E^\circ (\text{O}_2^- / \text{O}_2) = -0,75\text{V/ECS}$, on peut envisager soit la formation de PbO soit la formation de PbO₂ selon les processus suivants [39]:

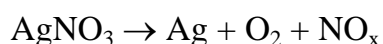


V-5.4 Cas du Nickel

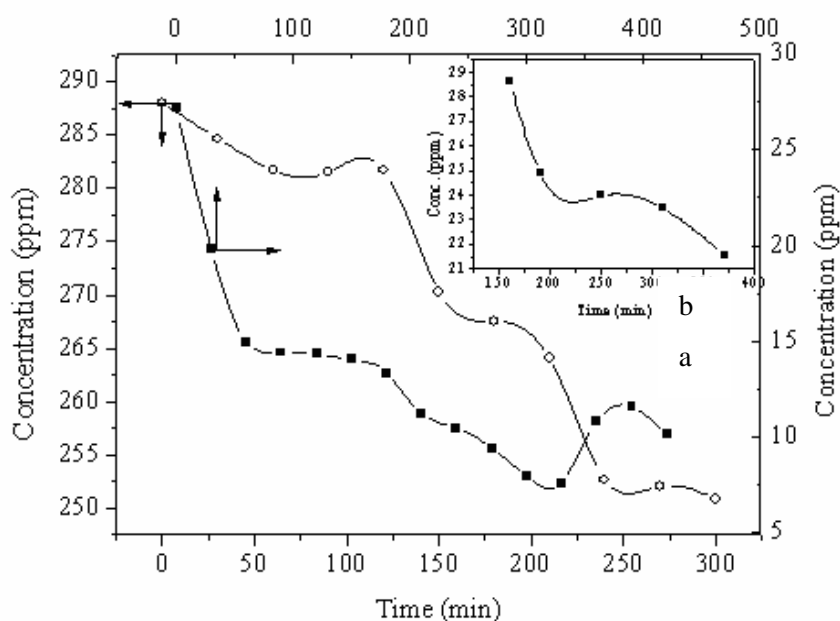
Malgré les propriétés physiques favorisant la réduction des ions Ni²⁺ (B= 0.23V; E_{red.} = - 0.07), les coordonnées (E_{ox/red.}, pH) du nickel appartiennent au domaine de dissolution de ce dernier dans le diagramme de Pourbaix. Les coordonnées (E_{ox/red.}, pH) du nickel conduisent à un processus de réoxydation d'où la précipitation de l'hydroxyde Ni(OH)₂.

V-5.5 Cas de l'argent

Dans le cas de l'Argent, élément photosensible, quand la solution est exposée à la lumière visible, sans catalyseur Ag⁺ est réduit photo chimiquement selon la réaction suivante :



Par ailleurs, Ag^+ est également réduit par photo électrochimie mais avec un potentiel moindre. En effet, pour une concentration initiale de 30 ppm, on constate sur la figure VI.6, la réduction de Ag^+ qui se produit selon les deux processus. Les réductions parallèles photo chimique et photo électrochimique se produisent avec respectivement des rendements égaux à (24 % et 76 %).



Courbe a 76 % processus photoelectro chimique

Courbe insérée 24 % processus photo chimique

Courbe b 17 % processus photoelectro chimique

Figure VI-5 : photo réduction de l'argent en fonction du temps.

De plus, on constate que la déposition se produit plus facilement pour les faibles concentrations (concentration initiale 300 ppm courbe -b-).

V-5.6 Cas du Mercure

Le mercure présente deux états d'oxydation, Hg^{2+} peut être réduit à Hg^+ puis à l'état Hg^0 . Cependant le fait que la concentration du mercure reste presque inchangée (Fig. 7) malgré le large pliage de bande de ($B = 0.25\text{V}$) à l'interface, cela implique

que le mercure existe encore en solution mais sous forme de dimère Hg_2^{2+} (mesuré par ICP) cette technique ne peut pas différencier les deux états d'oxydation. La réduction finale escomptée ne se produit pas.

V-3.7 Cas du Cuivre

Le cuivre est aussi un cas particulier car il entre dans la composition du catalyseur. Après ~ 50 min on constate une augmentation de la concentration du cuivre dissous. Cette augmentation est due à une photo corrosion, la réduction de Cu^{2+} en solution se produit simultanément avec l'oxydation de Cu^+ du catalyseur par les trous. Malgré la grande stabilité chimique du catalyseur, sous la lumière et en l'absence d'un réducteur (capteur de trous), l'oxyde subit une photo dissolution comme en témoigne la coloration bleue du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Cette coloration s'accroît d'ailleurs avec le temps d'illumination.

CHAPITRE VI
PHOTO ACTIVITE DE CuFeO_2

DEUXIEME APPLICATION :

PHOTOPRODUCTION D'HYDROGENE EN PRESENCE DES METAUX

Le processus de déposition du métal s'effectue simultanément avec la réduction de H_2O ; la photo activité de notre catalyseur sera donc également déterminée par la mesure de l'évolution du volume d'hydrogène produit dans les solutions contenant le métal en question.

On sait que le dégagement d'hydrogène est favorisé dans les milieux fortement basiques. D'ailleurs, une étude de l'influence des paramètres tels que le pH et la température sur la photo production de l'hydrogène a fait l'objet d'un travail antérieur [40] dans notre laboratoire. Les conditions optimales de température et de pH qui favorisent la photo production de l'hydrogène sont indiquées les tableaux VI-1 et VI-2 ($t = 50^\circ C$ et $pH = 13,6$).

pH	8	9.5	10.66	13.6
Volume de H_2 ml	0.8	1.3	1.8	2.8

Tab.VI-1 Influence du pH sur la photo production de l'hydrogène

Température $^\circ C$	22	30	40	50
Volume de H_2 ml	0	0.8	2.4	2.7

Tab.VI-2 Influence de la température sur la photo production de l'hydrogène

Nous avons la contrainte de travailler dans une eau proche du milieu aquatique naturel, et ceci, dans la perspective de traiter une eau polluée, in-situ. Donc dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique dans ces conditions défavorables à la production de l'hydrogène, il ne nous restait plus que la surface spécifique, comme paramètre à modifier.

On rappelle que notre oxyde est préparé par « voie humide » à partir des nitrates afin d'augmenter sa surface spécifique, caractéristique souhaitée en photocatalyse.

VI.1 Photo production d'hydrogène en présence des ions métalliques

La figure VI-1 donne la variation de volumes d'hydrogène (H_2) produit en fonction du temps. 0.25 g de $CuFeO_2$ en poudre ont été dispersés dans une solution contenant 30 ppm d'ions M^{2+} . La figure VI.1 suivante représente l'évolution du volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps en présence du catalyseur en milieu aqueux pour différents ions métalliques M^{2+} en solution.

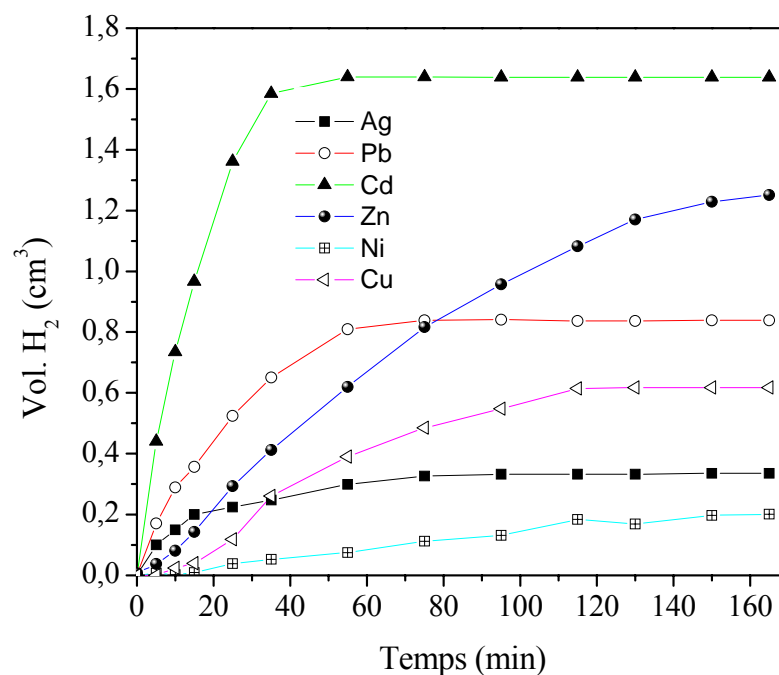


Fig.VI-1 : Volumes de H_2 produit en fonction du temps (0.25 g of $CuFeO_2$ en poudre dispersé dans une solution contenant 30 ppm M^{2+}).

On constate que le plus grand volume en H_2 est obtenu en présence du cadmium puis du zinc suivi du plomb. En revanche, Il n'y a pas eu de dégagement d'hydrogène avec le mercure. Dans ce dernier cas, ceci s'explique aisément par la forte surtension de l'hydrogène sur le mercure [41,42].

Rappelons qu'en raison de cette propriété, le mercure est utilisé pour déposer le sodium en solution aqueuse qui autrement ne peut se déposer.

VI.2 Effet du métal déposé sur la photoproduction de H₂

Nous constatons que la réaction de photoproduction de H₂ est particulièrement sensible aux variations de la surface de l'électrode et de l'ion adsorbé. Une meilleure photo réduction de l'eau est obtenue avec le zinc.

Dans le tableau ci dessous sont rassemblés les résultats expérimentaux obtenus :

métal		Cd	Zn	Pb	Cu	Ag	Ni	Hg
Volume de H ₂ à saturation		1,58	1,25	0,81	0,61	0,29	0,18	0
Adsorption dans le noir	Temps min	65	36	100	125	100	200	200
	%	20	40	12	29	7	13	13

Tab. VI-3 Effet du métal déposé sur la photo production de H₂

La photo électrodéposition des ions M²⁺ a pour conséquence un dépôt de particules de métal ultra fines sur le catalyseur. L'ensemble fonctionne comme une micro cellule photo électrochimique où l'eau va se réduire préférentiellement sur le métal déposé là où la surtension est plus faible que sur CuFeO₂ ce qui peut expliquer les grands volumes en H₂ obtenus.

Le tableau VI.3 permet de conclure que généralement, plus la déposition est grande plus le dégagement d'hydrogène est important, exception faite pour :

1. le cuivre : le cuivre passant en solution en (l'absence de capteur de trous) lors de la corrosion, défavorise la formation de l'hydrogène (voir V.5).
2. le zinc : en plus de sa forte surtension le zinc est plus facilement réduit à la cathode que l'eau en raison de son potentiel, ce qui accélère le dépôt métallique en défavorisant la formation du H₂.

Vi.3 Effet de la saturation de la solution

Dans le réacteur (système fermé), on constate une chute de production d'hydrogène au bout d'environ une heure d'irradiation continue. Ceci est dû au déplacement du potentiel du couple $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$ dans la direction cathodique qui diminue le potentiel de jonction B à l'interface semi conducteur/électrolyte et par conséquent, accélère le processus de recombinaison (e^- , t^+). Rappelons que ce potentiel représente la force électromotrice pour séparer les paires (e^- , t^+) générés dans la région RCS. La figure VI.2 donne la vitesse de production de l'hydrogène en fonction du temps.

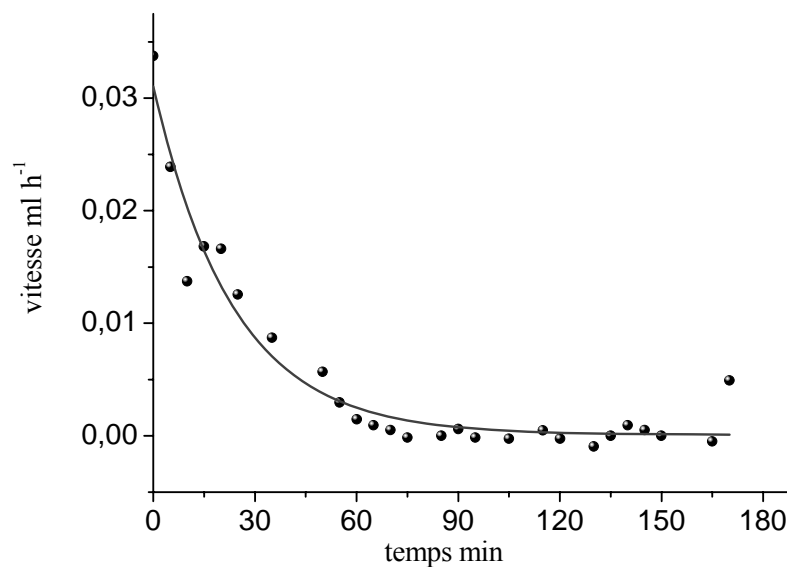
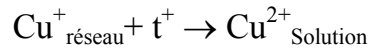


Fig. VI-2 : Vitesse de production de H_2 en présence des ions Cd^{2+} en fonction du temps

La vitesse de l'évolution de l'hydrogène est maximale puis diminue au cours du temps pour tous les métaux étudiés. Le dégagement de l'hydrogène dépend de la séparation des paires (e^- , t^+) par l'importance du champ électrique de jonction c'est à dire de la différence $B = |E_{\text{redox}} - V_{\text{bp}}|$.

VI.4 Corrosion du catalyseur

Sous irradiation et en absence de couple redox (condition réelle), une augmentation de la vitesse de corrosion est observée. Cette vitesse de corrosion est due à la génération de trous « t^+ » capables de réagir sur les atomes du réseau de CuFeO_2 selon la réaction suivante :



Le nombre total de trous ayant réagi avec les ions Cu^+ peut être corrélé à partir du volume d'hydrogène qui est mesuré au temps de saturation (V^{sat} , t^{sat}). Sachant que la réduction d'une mole d'eau nécessite 2 électrons. On en déduit la vitesse de corrosion exprimée en $\text{mol/m}^2/\text{an}$:

$$v = \frac{2 * V_{H_2}^{\text{sat}} 60.24.365}{0,1.t^{\text{sat}}.24846.58.158}$$

Métal	V(H_2) De saturation cm^3	Temps de saturation mn	Vitesse de corrosion [10^4] $\text{mol/m}^2/\text{an}$
Zn	1,25	163	0,3541
Cd	1,58	35	0,2084
Ag	0,29	75	0,1785
Ni	0,18	161	0,5162
Cu	0,61	105	0,2682
Pb	0,81	96	0,3895
Hg	0,00	160	0

Tab. V.5: Vitesse de corrosion du catalyseur.

VI.5 Le rendement quantique

Le rendement quantique (η) est défini par le nombre d'électrons ayant servi à la réaction de photo réduction au nombre de photons incidents (ϕ) déterminé par un fluxmètre. La photo réduction se traduit à la fois par la photo déposition du métal et

par la photo production de l'hydrogène. La réduction de (M^{2+}) ou de l'eau nécessite deux électrons à l'exception de l'argent.

$$\eta_i = \frac{n_e}{n_{ph}} = \frac{([M^{2+}]_i - [M^{2+}]_f) * N * V}{1000 * \phi * t} \cdot 2$$

$[M^{2+}]$: Concentration de l'ion M^{2+} initiale (i) et finale (f)

N : Nombre d'Avogadro

V : Volume de la solution

ϕ : Flux lumineux estimé (après intégration couvrant le domaine spectral de la lampe utilisée) à $\phi = 2.10^{19}$ photon /seconde

t : Temps de saturation

Dans le tableau VI.4 sont rassemblés les résultats des rendements quantiques pour la photo déposition des ions métalliques M^{2+} et pour la photoproduction d'hydrogène. Ces résultats correspondent à 5 heures d'illumination d'une solution contenant une concentration initiale $[M^{2+}]_i$ de l'ion M^{2+} considéré.

métal	$[M^{2+}]_i$	$[M^{2+}]_f$	η (M)	V(H ₂)	% η (H ₂)
Hg	26	24,32	0,0004	0	0
Ni	26,14	24,66	0,0016	0,18	0,004
Ag	28	25,73	0,0017	0,29	0,015
Cu	21,38	10,24	0,1013	0,61	0,022
Zn	18,08	4,23	0,0090	0,81	0,030
Pb	26,44	19,77	0,0015	1,25	0,033
Cd	24,27	1,27	0,0094	1,58	0,175

Tab. VI-4 Rendements quantiques pour la photo déposition de M^{2+}
et pour la photo production d'hydrogène

CONCLUSION

Dans le présent travail nous avons mis au point un système Photo-électrochimique de décontamination de l'eau basé sur un oxyde semi conducteur.

La première étape était de choisir le matériau semi conducteur sur la base d'objectifs essentiellement de recherche appliquée. CuFeO_2 a été sélectionné en utilisant un certain nombre de critères tels que : un faible coût, une stabilité chimique. Cet oxyde a été synthétisé par voie humide à partir des nitrates afin d'augmenter sa surface spécifique et ainsi améliorer sa performance photo catalytique.

CuFeO_2 a été caractérisé par des méthodes physiques et électrochimiques. L'analyse thermique de cet oxyde a montré une grande stabilité et les tests de corrosion et de photo corrosion ont été concluants. La mesure de la conductivité thermique de CuFeO_2 montre un caractère semi conducteur dans tout le domaine de températures étudiées. Une semi conductivité de type p confirmée d'ailleurs, par les valeurs positives du pouvoir thermoélectrique S.

Le spectre de réflexion diffuse a permis de déterminer l'étroite bande interdite d'absorption dans le visible et la nature de la transition. Le potentiel de la bande plate, caractéristique du matériau, a été déterminé à partir des courbes Intensité – potentiel (I-V), sa valeur nous a permis de positionner la bande de conduction.

Sachant d'une part, que le positionnement des bandes électroniques est indépendant du pH de la solution, et d'autre part que l'eau à traiter doit être proche du milieu aquatique naturel. Le diagramme énergétique de CuFeO_2 /électrolyte établi au moyen de tous les résultats nous a permis de prédire les réactions de photo réduction susceptibles de se produire.

Le potentiel de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ qui dépend de l'oxygène dissous dans l'eau naturelle, possède un potentiel plus anodique (-0,75V) que la bande de conduction de CuFeO_2 localisée à (-1V), ce qui a conduit au dégagement spontané de l'hydrogène.

Les ions métalliques dont les potentiels redox se situent dans la bande interdite ont été effectivement photo déposés par le catalyseur CuFeO_2 en suspension et sous irradiation lumineuse visible. A titre d'exemple on peut citer un excellent

rendement, supérieur à 90%, pour le zinc et le cadmium. Par contre le potentiel redox du mercure étant situé en deçà de la bande de valence, la réaction de réduction du mercure ne s'est pas produite.

Par ailleurs, nous avons constaté que l'adsorption des ions métalliques dans le noir favorise la photo réduction. La photo réduction des ions métalliques est également favorisée par un grand potentiel de jonction comme c'est le cas du zinc et du cadmium. Par contre une forte surtension défavorise la photo activité. Enfin, les propriétés photo catalytiques ont été corrélées aux propriétés physico-chimiques permettant une amélioration certaine des connaissances des phénomènes mis en jeu.

Les résultats obtenus ainsi que la mise au point de cette technique de dépollution ouvrent de nouvelles perspectives dans le cadre des énergies renouvelables et de nouvelles voies pour la préservation de l'environnement.

Références

- [1] Y. Bessekhoud, M. Mohammedi, M. Trari, *Solar Energy Materials*. 73 (2002) 339.
- [2] N. Koriche, A. Bouguelia, M. Trari., *Int. J. Hydrogen Energy*. 31 (2006) 1196.
- [3] M. Trari, A. Bouguelia, Y. Bessekhoud, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 190.
- [4] Meincy F. Sttoff H. and Kohlchutter H., *Les Eaux residuaires Industrielles*. 2^{ème} Edition Masson (1977).
- [5] C. Bliefet, R. Perraud, *Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets*, 1^{er} édition, (2004).
- [6] L.B. Khalil, M.W. Rophael, W.E. Mourad, *Applied Catalysis B: Environmental*. 36 (2002) 130.
- [7] Y. Bessekhoud, M. Mohammedi, M. Trari, *Solar Energy Materials*. 73 (2002) 339.
- [8] H. Gerisher, B.O. Seraphin. *Energy conversion with semiconductors electrodes, topics in applied physics, solid state physics aspects Editor* (1978).
- [9] M.A. Messikh, T. Sehili, *J. Soc. Alg. Chimie*. 2 (1999) 165.
- [10] R. Brahimi, U.S.T.H.B (Alger) 2006 Thèse de magister.
- [11] S. Saadi, U.S.T.H.B (Alger) 2006 Thèse de magister.
- [12] R.D. Shannon, D.B. Rogers, C.T. Prewitt, *Inorg . Chem*. 10 (1971) 713.
- [13] A. Mary Sukeshini, HiRonori Kobayashi, Mitsuharu Tabuchi, Hiroyuki Kageyama, *Solid State Ionics* 128 (2000) 33 - 41.
- [14] Jean-Francis Marucco, *Chimie des solides* 2004.
- [15] T.R. Zhao, H. Takei, *Mater. Res. Bull* .32 (1997)1377.
- [16] A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochimie, Principe, Méthode et application*. Edition Masson. Paris, (1983).
- [17] H. Gerisher, *Pure and appl. Physics*. 52 (1980) 2649.
- [18] P. Dordor, E. Marquestaut, C. Salducci and P. Hagenmuller, *Rev. Phys. Appl.* , 20, 795, (1985).
- [19] H. Gerisher, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 58, 263 (1975).
- [20] S. Saadi U.S.T.H.B (Alger) 2005 thèse de Magister

- [21] M. Younsi, A. Aider, A. Bouguelia, M. Trari, *Solar Energy* 78 (2005) 574.
- [22] Handbook of chemistry and physics, 78th Edition, 1997-1998.
- [23] Klockow, Eysel, W., Mineral.-Petrogr. Inst. Univ. Heidelberg, West Germany, ICDD Grant-In-Aid, (1988).
- [24] J.P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai, M. Pouchard, P. Hagemuller, J. Phys. Chem. Solids. 48 (1986) 37.
- [25] B.D. Cullin, Element of X-ray diffraction. 2nd ed. Reading, MA: Addison-Wesley ; 1978.
- [26] T.R. Zhao, M. Hasegawa, T. Hasegawa, *journal of crystal growth* 154 (1995)122-328.
- [27] M. Younsi, A. Aider, A. Bouguelia, M. Trari, *Solar Energy* 78 (2005) 574.
- [28] E.J. Johnson, in *Semi conductors and semi metals*, R.H. Williardson and A.C. Beer, Eds, Vol.3, Chap.6, Academic press, New york
- [29] N. Padmanaban, A. Avasthi, J. Ghose, *Solid state chem.* 81(1989)250.
- [30] J.C. Grenier, A. Wattiaux, N. Laguyte, J.C. Park, E. Marquestaut, J. Etourneau. *Physics C173*(1991)139.
- [31] Nozik A.J. and Menning R.(1996) *J.phys. Chem.* 100-13061.
- [32] Fabregat F., Germat S., Belmonte G., Bisquert J., Bogdanoff P., Zaban A., (2003) *Mott-Schoottky Analisis of Nanoporous Semiconductor Electrodes in dielectric State Deposited on SnO₂ Conducting Substrates*, *J. of The Electrochemical Society*, 150, 293-298.
- [33] *Photo catalysis Science and Thechnology*, Masao Kaneko, 2002.
- [34] M.A. Butler and D.S. Ginley, *Journal of Electro chem. Soc.*1978.
- [35] F.A. Benko, F.P. Koffyberg, *J. Phys. Chem. Solids.* 48 (1986) 431
- [36] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Gauthiers-Villards , Paris. 1963.
- [37] C. Dingwang, A.K. Ray, *Chemical Engineering Science.* 56 (2001) 1561.
- [38] Kavita Kabra, Rubina Chaudhary, R.L. Sawhney. *Journal of Hazardous Materials* 2007
- [39] *Photocatalysis and environment trends applications* edited by Mario Schiavello 1987.

- [40] Y. Maamar, U.S.T.H.B (Alger) 2004 These de Magister.
- [41] V. Alexeev, Qualitative Analysis, Edition Mir, 1980, moscou.0
- [42] Yann. Verchier, Frederic. Le maître, de l'oxydo réduction a l'électrochimie, 2006
- [43] E. Mugnier, A. Barnabé, P. Tailhades, solid state ionic177(2006)607-612.