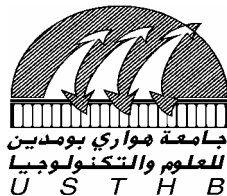


N° d'ordre : 16/ 2004-M/CH

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE

Faculté de chimie



MEMOIRE

Présenté pour obtention du diplôme

MAGISTER

EN CHIMIE

Spécialité : Chimie physique et théorique

Par : M^{elle} KORICHE Nesrine

Thème

**PHOTOPRODUCTION D'HYDROGENE SUR DE
NOUVEAUX OXYDES DELAFOSSITE**

CuMO_{2+x} (M=Al et La)

Soutenue le: 10 Octobre 2004, devant le jury composé de :

Mr GUERMOUCHE Moulay Hacène	professeur	(U.S.T.H.B.)	Président
Mr TRARI Mohamed	Maître de Conférences	(U.S.T.H.B.)	Directeur de thèse
M ^{elle} HAMADENE Malika	Professeur	(U.S.T.H.B.)	Examinatrice
Mr AKROUNE Abdellah	Professeur	(U.S.T.H.B.)	Examineur
Mr HANNANI Ahmed	Maître de Conférences	(U.S.T.H.B.)	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables (LSVER) dirigé par A. AIDER, Professeur à l'U.S.T.H.B à qui j'exprime mes vifs remerciements pour m'avoir acceptée dans son Laboratoire.

Ce travail a été effectué sous la direction de Mr M. TRARI , j'exprime ma reconnaissance pour son encadrement et son sérieux ainsi que la confiance qu'il a placée en moi et qui m'ont servi de guide tout au long de ce travail.

M^r H. M. GUERMOUCHE, professeur à l'U.S.T.H.B , me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude.

M^{me} M. HAMADENE et Mr A AKROUNE , Professeurs et Mr A HANANI Maître de Conférences m'ont fait l'honneur de participer à ce jury, qu'ils trouvent ici mes vives reconnaissances.

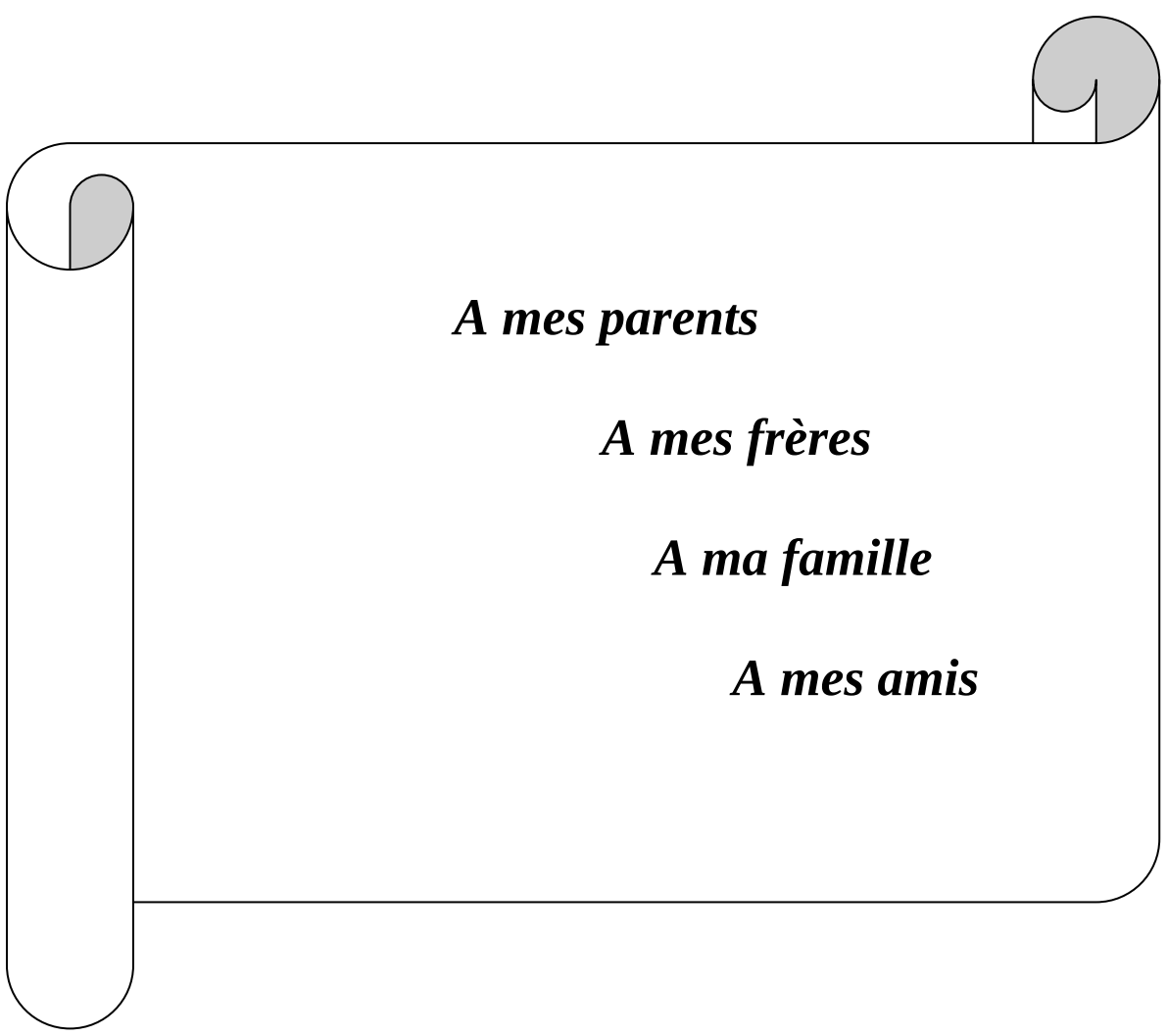
Je voudrais remercier, tout particulièrement M^r A. BOUGUELIA , chargé de Recherche pour son aide, ses conseils et ses encouragements permanents.

Je remercie toute l'équipe de recherche de l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP, Bordj El Bahri) en particulier, Monsieur M. MOHAMMEDI, M. NAIMI, A. DJENET et D. MERRATI pour leurs aides précieuses .

Je tiens à remercier, Messieurs L. BENOUR, K. OUMAD et Nadir pour leur collaboration technique, qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements.

Je remercie toute l'équipe du Laboratoire de Chimie Solaire: M^{elle} S. BOUMAZA, M^{elle} S. SAAD, Mr M. YOUNSI, Mr Y. BESSEKHOUAD et Mr L. BENALI qui ont su rendre le travail agréable.

Mes très vifs remerciements s'adressent également à M^{elle} ZEKRI Ouardia et M^{elle} KHELAFI Nassima pour l'aide permanente qu'elles m'ont apportée.



A mes parents

A mes frères

A ma famille

A mes amis

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : RAPPELS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS.....	5
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	
II PREPARATION DES ECHANTILLONS	12
II-1 PRODUITS DE DEPART	12
II-2 METHODES DE PREPARATION	12
II-2-1 Réaction en phase solide	12
II-2-2 Par voie humide	13
II-3 TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION	
II-3-1 Analyse Radiocristallographique	13
II-3-2 Analyse thermogravimétrique.....	14
II-3-3 Magnétisme.....	14
II- 3-4 Détermination du gap	14
II-3-5 Spectroscopie infrarouge IR	14
II- 3 -4 Mesures électriques	15
II-4 PHOTOELECTROCHIMIE	16
II-5 CHIMIE DU SOUFRE.....	16
II-6 PHOTOACTIVITE	17
CHAPITRE- III : CARACTERISATION STRUCTURALE ET	
PROPRIETES PHYSIQUES DES OXYDES CuMO_{2+x}	
III-1 ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE	19
III-2 DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE CuMO_2	21
III-3 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	22
III-4 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.....	24
III-5 STABILITE CHIMIQUE.....	26
III-6 MAGNETISME	27
III-7 PROPRIETES OPTIQUES	29

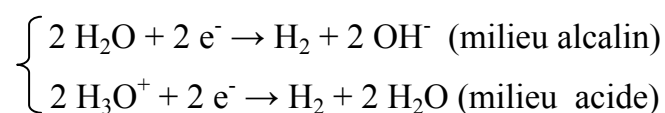
III-8 PROPRIETES DE TRANSPORT	30
III-8-1 Conductivité électrique.....	30
III-8-2 pouvoir thermoélectrique	32
CHAPITRE IV : ETUDE PHOTOELECTROCHIMIQUE	35
CHAPITRE V : CHIMIE DU SOUFRE	41
CHAPITRE VI : PHOTOACTIVITE	47
VI- 1 COMPOSE CuAlO_2	48
VI-2 COMPOSE CuAlO_2 TRAITE..	56
VI-3 COMPOSE $\text{CuLaO}_{2.62}$	60
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	69
BIBLIOGRAPHIE	71

INTRODUCTION

L'hydrogène est appelé à jouer un rôle important dans un avenir proche du fait de sa qualité de combustible propre, avec un pouvoir calorifique de 0.2 kWh Kg⁻¹ [1] et d'une capacité de stockage à long terme. Il intervient dans certains procédés chimiques et métallurgiques et peut remplacer partiellement les hydrocarbures dans leur domaine d'utilisation. Ces derniers sont responsables d'émission des gaz toxiques d'oxydes d'azote, de carbone et de soufre.

L'hydrogène actuel (impur) provient essentiellement de reformage du gaz naturel, cette méthode a le désavantage de produire en parallèle des oxydes de carbone et l'hydrogène doit, par conséquent, être purifié. Un moyen plus simple de produire de l'hydrogène pur mais coûteux reste l'électrolyse de l'eau à cause des surtensions élevées aux électrodes particulièrement celle de l'oxygène. Beaucoup de recherches ont été consacrées à la production d'hydrogène à partir de l'énergie solaire:

- La thermolyse nécessite des températures élevées (2500 K) pour lesquelles il faut résoudre le problème de contenant et la séparation des gaz [2].
- La photolyse (avec des rendements très faibles) consiste à décomposer l'eau à température ambiante au moyen d'une énergie quantique avec des longueurs d'onde ultraviolettes comprises entre 190 et 130 nm (6.5 → 9.5 eV) suffisamment énergétiques. Ces énergies sont hors de portée du spectre solaire [3].
- La photoélectrolyse consiste à décomposer l'eau dans une cellule électrochimique constituée d'une électrode semi-conductrice éclairée et d'une contre électrode métallique maintenue dans le noir, les réactions qui ont lieu sont :



une tension minimale de 2 V, en tenant compte des surtensions électrochimiques, est nécessaire à la décomposition de l'eau, une partie de cette énergie est fournie sous forme de photovoltage U_{ph} . En conséquence, l'eau ne

peut être décomposée, par la lumière qu'avec des semi-conducteurs (SC) dont la bande interdite E_g excède 2 eV ; pour des valeurs plus faibles, une seule demi réaction est possible. Aussi, nous avons concentré nos efforts sur l'hydrogène, l'oxygène étant un sous produit qui ne peut concurrencer celui obtenu par distillation de l'air. Le dégagement de l'hydrogène sera, par conséquent, combiné à une oxydation d'un polluant inorganique, en l'occurrence le sulfure contenu en quantité non négligeable dans les énergies fossiles (gaz) et responsable de la corrosion des conduites et qui peut être converti photoélectrochimiquement sur ces oxydes en polysulfures S_n^{2-} .

Depuis deux décennies, la photoélectrochimie a connu un essor considérable dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire en énergies électrique et chimique [4,5]. C'est une science pluridisciplinaire qui englobe l'électrochimie et les chimies du solide, analytique et de surface. Plusieurs oxydes ont été étudiés comme matériaux privilégiés dans la photoélectrolyse de l'eau, à cause de leur grande stabilité chimique. Cependant, leur bande interdite (gap) E_g trop grande (> 3 eV) leur permet d'absorber au dessous de la limite du spectre solaire (< 400 nm) et par conséquent de faible emploi pratique. Les principes qui émergent pour le choix des semi-conducteurs pour la photodécomposition de l'eau empêchent la coexistence d'une faible valeur de E_g , d'un potentiel de bande plate V_{bp} positif caractéristique du matériau pour un type p (voir chap. IV) et d'une bonne stabilité chimique (longue durée de vie du catalyseur).

Aucun oxyde ayant les caractéristiques citées ci-dessus avec un rendement satisfaisant n'a été obtenu jusqu'à présent. Ceci est dû au fait que la bande de valence (BV) formée essentiellement d'orbitale d'oxygène $O^{2-} : 2p$ est trop profonde en énergie (~ -7 eV/vide) à cause de sa grande affinité électronique. De plus, la bande de conduction (BC) est positionnée à un potentiel insuffisamment négatif par rapport au couple H_2O/H_2 pour générer de l'hydrogène avec des vitesses appréciables [6].

Quelques stratégies ont été testées pour surmonter l'handicap causé par les grandes valeurs de E_g et les surtensions résultantes ¹ et l'une d'elles consiste à utiliser des oxydes semi-conducteurs à caractère cationique. $\text{Cu}^+\text{M}^{3+}\text{O}_2$ (M= Al, La ou un métal 3d) cristallisant dans la structure delafossite représente une intéressante famille d'oxydes peu étudiée malgré l'intérêt qu'ils peuvent présenter sur le plan pratique tels la catalyse [7] ou la photocatalyse [8].

A notre connaissance, aucune application pratique dans le domaine du solaire n'a été reportée dans la littérature avec ces matériaux excepté un travail réalisé dans notre laboratoire où de l'hydrogène a été produit sous radiation visible sur CuMO_2 [8]; les résultats étaient encourageants et sont étendus dans le présent travail à d'autres composés isotypes. Notre choix s'est porté sur l'oxyde à faible coût CuAlO_2 à cause de son excellente stabilité chimique, de la valeur de E_g (1.53 eV) pouvant absorber la presque totalité du spectre solaire et de son impact sur l'environnement. Il était aussi attractif d'étudier la stabilité chimique de cet oxyde, synthétisé par voie humide, qui résiste même aux acides forts et à l'eau régale et de le caractériser structuellement et photoélectrochimiquement.

Les composés CuMO_2 ont un mécanisme de conduction par petits polarons (small polarons hopping) [9] entraînant des longueurs de diffusion L_D ² petites à cause de la faible mobilité des porteurs de charge qui se déplacent dans des bandes 3d étroites (~1 eV); en conséquence pour avoir des rendements élevés, la longueur de diffusion L_D doit être comparable à la dimension du cristallite. Pour cette raison, nos oxydes ont été synthétisés par voie humide à des températures d'environ 200°C plus basses que celles utilisés pour les réactions à l'état solide.

Notre intérêt s'est ensuite réorienté sur la delafossite CuLaO_2 où le paramètre de maille a (0.385 nm), égal à la distance Cu-Cu, permet d'insérer

¹ La surtension dans ce cas n'est pas celle définie classiquement, c'est la différence entre les bandes électroniques BV et BC et les niveaux des couples rédox en solution.

² La longueur L_D est la distance minimale parcourue par les porteurs de charge avant d'être recombinaisonnés.

jusqu'à 0.62 oxygène par unité formulaire (*uf*) dans les tunnels (voir structure chap. III), ceci dans le but d'augmenter la conductivité électrique et de réduire le gap E_g . Le composé résultant $\text{CuLaO}_{2.62}$, de couleur noire permet d'absorber une large proportion du rayonnement solaire et où la conductivité électrique σ accuse une augmentation de trois ordres de grandeurs par rapport à l'oxyde pur CuLaO_2 ($\sim 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

La première partie de ce travail est relative à la synthèse de CuMO_2 ($M = \text{Al, La}$) et à leur caractérisation physico-chimique. Pour varier favorablement la conductivité σ et le gap E_g , CuLaO_2 a été oxydé à 380°C sous flux d'oxygène. A notre surprise la quantité d'oxygène incorporée dans le réseau cristallin est la même quelque soit la pression partielle de O_2 , c.a.d. sous oxygène ou à l'air. Cependant, les propriétés de transport sont très différentes impliquant que les sites cristallographiques de l'oxygène inséré sont différents.

La deuxième partie de ce mémoire porte sur la mise au point d'un système photochimique basé sur ces oxydes en contact avec un électrolyte aqueux contenant différents réducteurs X^{2-} ($= \text{S}^{2-}, \text{SO}_3^{2-}$ et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). CuAlO_2 synthétisé par voie solide et par voie humide et $\text{CuLaO}_{2.62}$ préparé à température modérée seront appliqués à la photoproduction d'hydrogène couplé à la réduction des ions X^{2-} . Une approche intéressante, comme application pratique, consiste à utiliser une suspension de ces oxydes pour le traitement des eaux. A cause de leur simplicité, les photoréactions hétérogènes induites par la suspension d'une poudre semi-conductrice reste un objectif attractif et d'actualité [10,11].

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

I- Rappels sur les semi-conducteurs

Un semi-conducteur (SC) est un composé intermédiaire entre les métaux et les isolants avec une résistivité électrique $\rho \approx 10^{-2}-10^{+4} \Omega\text{-cm}$ et qui, contrairement aux métaux, diminue avec la température pour tendre vers une valeur finie quand $T \rightarrow 0 \text{ K}$. Il est caractérisé par une bande de valence (BV) remplie et bande de conduction (BC) vide séparées par une bande interdite E_g (fig.1).

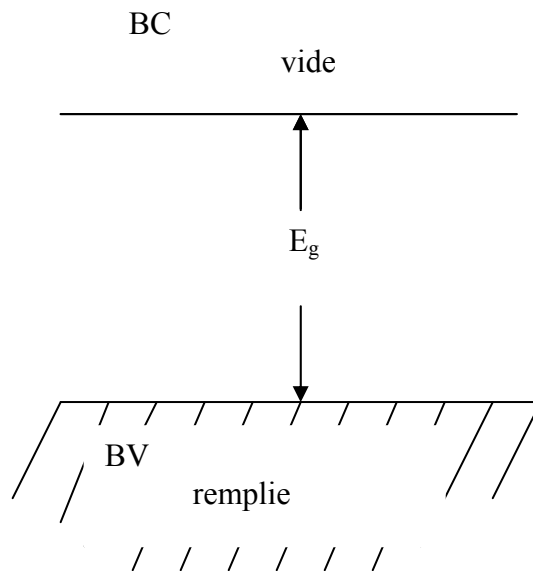


Fig. 1. Schéma des bandes d'énergie pour un semi-conducteur.

Quand un SC est irradié avec une lumière de fréquence appropriée ($h\nu \geq E_g$), un électron de la bande BV est excité à la bande BC, la charge positive laissée par l'électron dans la bande BV appelée trou (t^+) est comblée par un électron adjacent qui laissera à son tour une charge positive et ainsi de suite. Tout se passe alors comme si le trou se déplaçait en sens inverse de l'électron³ et on parlera de paires électron-trou (e^-t^+), considéré comme une ionisation du réseau cristallin [12].

³ Le trou, sorte d'électron positif, a une masse nulle et une charge électrique $+1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

La conductivité d'un SC intrinsèque est faible à cause de leur faible concentration électronique, elle est donnée par la relation :

$$n = p \approx 2.5 \times 10^{19} \exp \{-E_g/2kT\}$$

pour des SC ayant un gap $E_g > 1.50$ eV (comme dans le cas de CuAlO_2), la concentration des électrons (= à celle des trous) est très faible ($7.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$) et le matériau est un isolant. Rappelons qu'un SC intrinsèque n'existe pas en pratique.

Pour augmenter la conductivité, il faut doper le cristal SC avec des atomes étrangers de valence différente, on peut distinguer deux types de SC suivant la nature du dopant type p (accepteur) et type n (donneur). A titre d'exemple, un SC- p a des niveaux énergétiques accepteurs proche de haut de la bande BV (fig.2), l'écart entre ΔE est de l'ordre de 0.2 eV pour les oxydes delafossite CuMO_2 , d'un ordre de grandeur de 1 plus grand que l'énergie thermique kT à température ambiante (26 meV).

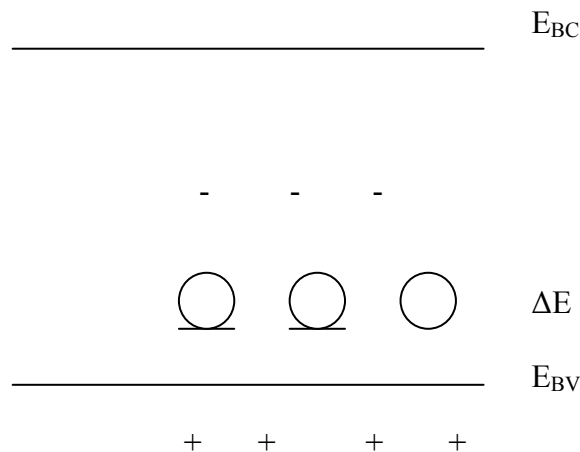


Fig. 2. Schéma énergétique d'un semi-conducteur type p.

L'illumination d'une électrode semi-conductrice produit un photocourant I_{ph} qui est fonction de la puissance lumineuse I_o , du potentiel d'électrode V et de la résistivité ρ du matériau. Le tracé des courbes intensité-

potentiel $I(V)$ apportent des informations sur le type de SC (n ou p), sur la nature de la transition optique directe ou indirecte (assistée d'un phonon, quanta thermique), sur la stabilité électrochimique et d'un potentiel caractéristique appelé potentiel de la bande plate V_{bp} [13]. Ce potentiel permet de positionner les bandes électroniques BV et BC dans l'échelle électrochimique où les états physique et électrochimique sont liés entre eux par la relation [14]:

$$E_{F,redox}(eV) = -(4.74 + e E_{redox})^4$$

La constante 4.74 représente l'énergie de l'électrode au calomel par rapport au vide absolu. Le comportement d'un SC type p en présence d'un couple redox est représenté qualitativement à la figure 3. Après mise en contact du SC et de l'électrolyte, les potentiels électrochimiques (niveau de Fermi du SC et potentiel du couple redox) s'égalisent avec un pliage des bandes électroniques vers le bas, équivalent à une polarisation cathodique. Un champ électrique ΔE en résulte avec génération d'un condensateur plan et d'une double couche électrochimique; la longueur sur laquelle s'étend le champ ΔE est appelée région de la charge spatiale (RCS), les trous générés dans RCS migrent vers l'intérieur du SC alors que les électrons circulent en sens inverse vers l'interface pour réduire des espèces oxydantes X^{2-} . Notons à ce niveau que les échelles de l'énergie (eV) et du potentiel (V) varient en sens inverse à cause de la charge négative de l'électron. Cet état est équivalent à une capacité électrique C_e et la migration des porteurs de charge tend à diminuer C_e et par conséquent le pliage des bandes; la différence du pliage entre le noir et la lumière est égale au gain de voltage par illumination (photovoltage).

Pour des applications solaires, les paires (e^- - t^+), formés par excitation des électrons de BV à BC avec des longueurs d'onde adéquates ($hc/\lambda > E_g$), doivent être séparées avant que la recombinaison n'ait lieu. Un réducteur approprié doit engendrer un fort pliage des bandes se traduisant par un champ électrique de jonction intense à l'intérieur de la région de la charge spatiale (RCS).

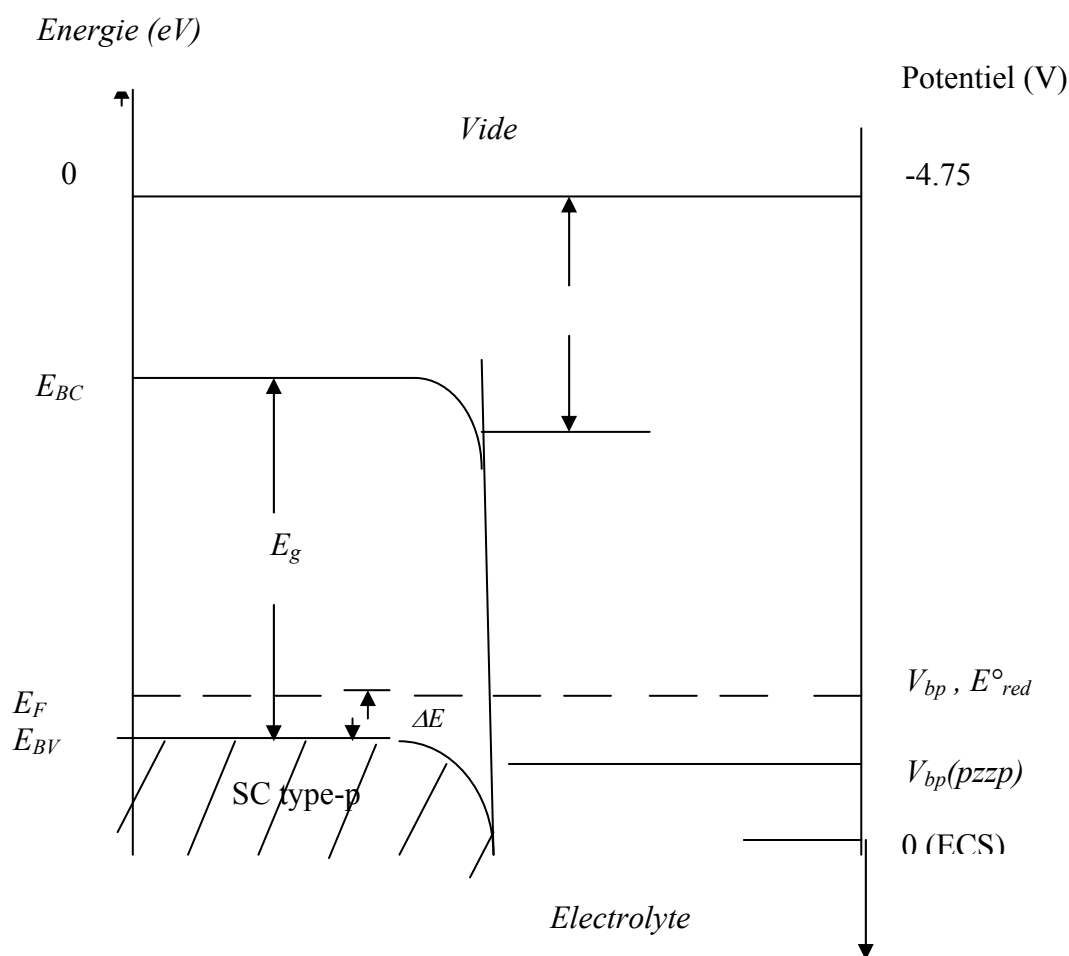
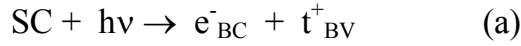


Fig. 3. Diagramme énergétique d'une jonction SC type-p /électrolyte

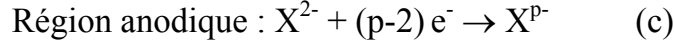
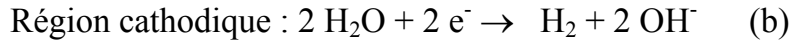
EA : électronégativité de SC, E_f : niveau de Fermi et χ : affinité électronique

Les réactions se résument comme suit :

⁴ référé par rapport à l'électrode au calomel saturée ($E_{cal} = +0.246 \text{ V/ENH}$) où ENH désigne l'électrode normale à hydrogène dont le potentiel est nul par convention.



$e^- + t^+ \rightarrow \text{chaleur (recombinaison) ou effet radiatif } (h\nu', \nu' < \nu)$



Pour un SC type- p , l'excès de charge positive (trou) dans le semi-conducteur se trouve distribué dans la région RCS. Cette distribution de charge est analogue à celle de la double couche électrochimique qui se forme en solution. Le champ électrique résultant dans la région RCS se manifeste par une courbure des bandes électroniques vers le bas dans l'échelle des potentiels. Sous polarisation anodique ou sous très forte illumination, le degré de courbure diminue jusqu'à aplatissement des bandes correspondant au potentiel de la bande plate V_{bp} . La charge est nulle car il n'y a pas de champ électrique de jonction pour séparer les paires (e^-t^+). Les effets inverses sont observés pour les matériaux de type n avec des bandes courbées vers le haut. Pour un semi-conducteur $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$, l'affinité électronique χ est donné par la moyenne géométrique:

$$\chi = (EA^x EA^y EA^z)^{1/(x+y+z)}$$

La photoproduction d'hydrogène nécessite une faible valeur de E_g du SC et un gradient de potentiel de jonction ΔE fort à l'interface SC/électrolyte. Ce potentiel permet de séparer les paires (e^-t^+) générées par la lumière dans RCS sur une longueur W appelée longueur de déplétion et donné par [15]:

$$W = (2 \varepsilon \varepsilon_0 B / e N_A)^{1/2}$$

où ε et ε_0 sont respectivement les constantes diélectriques du vide ($8.85 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-2}$) et du matériau, e la charge électronique ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), N_A la concentration effective des porteurs de charge et B le degré de pliage des bandes $= (|V_{bp} - E^\circ_{\text{red}}|)$. Dans le cas où B est faible, les paires (e^-t^+) seront perdues par recombinaison avec des effets radiatif ou thermique [16]. Gerisher a montré que la valeur minimale de $B > 0.4 \text{ V}$ pour avoir un taux de recombinaison bas.

En photoélectrochimie, la connaissance de longueurs caractéristiques et la maîtrise de certaines d'entre elles est nécessaire pour avoir des rendements

satisfaisants. La figure 4 donne les principales distances rencontrées dans un semi-conducteur.

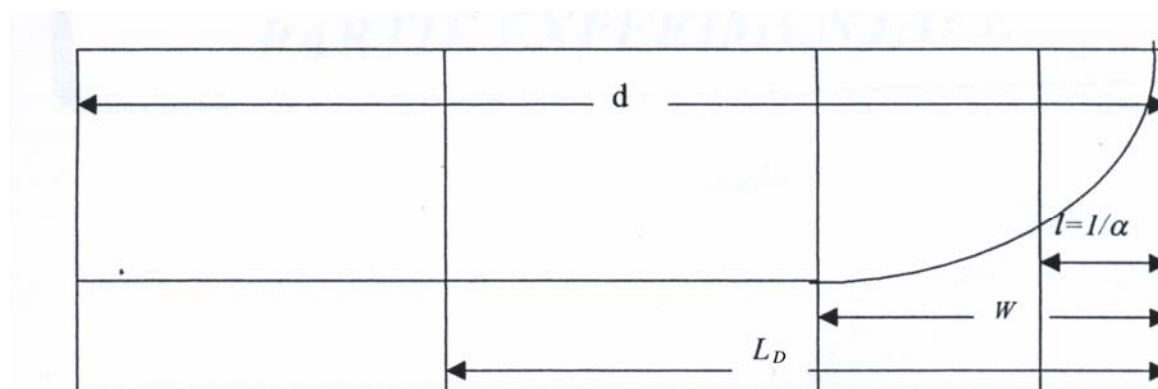


Fig. 4. longueurs caractéristiques dans un cristal semi-conducteur (voir texte).

d : taille moyenne du cristallite.

W : longueur de la région de la charge spatiale où existe le champ électrique de jonction.

$u_\lambda = 1/\beta$: longueur de pénétration de la lumière et qui est fonction de la longueur d'onde λ (β étant le coefficient d'absorption optique).

Un cas idéal en photoélectrochimie pour avoir de meilleurs rendements serait :

$$u_\lambda \geq d \approx L_D > W$$

Une lumière de fréquence ($h\nu > E_g$) produit un photocourant qui dépend du potentiel d'électrode et de la composition de la solution. Comme mentionné en introduction, la différence des potentiels des couples rédox à savoir $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et $\text{X}^{(\text{p}-2)}/\text{X}^{2-}$ doit être incluse dans l'intervalle BV-BC (fig.5), dans le cas contraire, c.a.d. en l'absence ou la présence d'un réducteur ayant un potentiel plus positif que la bande BV, les trous t^+ attaquent le SC (photocorrosion). Pour des SC à bande interdite étroite, une seule demi-réaction aura lieu et nous nous sommes intéressés à la production d'hydrogène combiné à l'oxydation du polluant à base de sulfure connu pour son impact sur l'environnement.

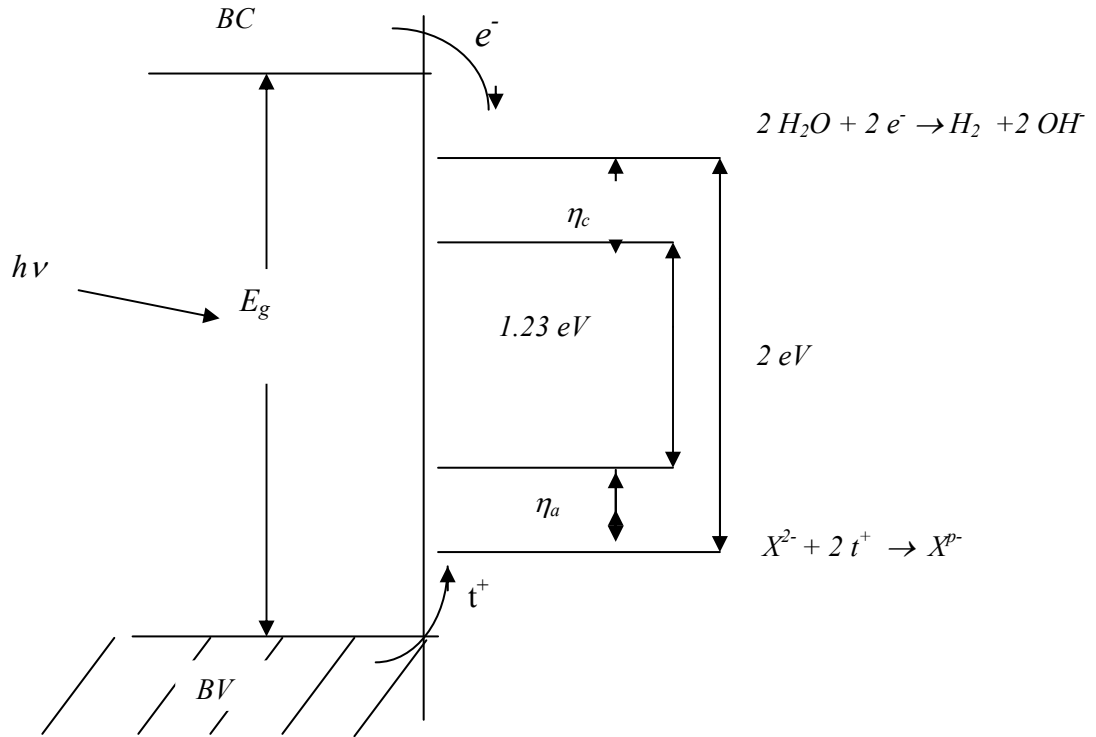


Fig. 5. Schéma énergétique montrant la photoréduction de l'eau.

Le signe et l'ordre de grandeur du pouvoir thermoélectrique α combinés à la connaissance de ρ nous renseignent sur la nature des porteurs de charge majoritaires et le type de conduction électrique [16]. Comme il est bien connu dans la chimie des oxydes, un faible écart à la stœchiométrie (anionique ou cationique) conduit à un changement radical des propriétés de transport avec respectivement une semi conductivité de type n et p . Cependant, même pour les composés solubles cet écart ne peut être déterminé par les méthodes chimiques classiques. Pour les oxydes difficilement solubles dans les acides, le dosage magnétique est utile pour déceler des faibles écarts à la stœchiométrie (composés légèrement sur stœchiométriques) et la présence d'ions paramagnétiques en faible teneur mise en évidence par résonance paramagnétique électronique (RPE).

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

II- Préparation des échantillons

II-1 Produit de départ

Les produits de départ utilisés ont été préalablement séchés. Les températures de séchage et la pureté des oxydes utilisés sont résumés au tableau (1).

Tableau. 1 Caractéristiques des produits utilisés

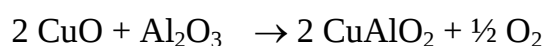
<i>Produit</i>	<i>Marque</i>	<i>Pureté (%)</i>	<i>Conditions et températures de séchage</i>
Al ₂ O ₃	Flucka	> 99.5	500°C à l'air
CuO	Flucka	> 98	400°C à l'air
Cu ₂ O	Merck	99	500°C sous vide
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Fluka	> 98	-
La ₂ O ₃	Ventron	99	850°C à l'air
HNO ₃	G Buchmann Gmbh	37	-
KCl	Merck	Extra- pure	-
KOH	Merck	> 99.99	-
Na ₂ S, 8H ₂ O	Flucka	> 99.5	Stocké à l'abri de l'air
Na ₂ SO ₃	Merck	> 99.5	-
Na ₂ S ₂ O ₃ .5 H ₂ O	Merck	> 99.5	-

II-2 Méthodes de préparation

Deux types de préparation ont été utilisées pour la synthèse des oxydes CuMO₂ :

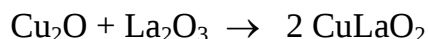
II-2-1 Réaction en phase solide (voie sèche).

CuAlO₂ a été préparé par traitement thermique d'un mélange stœchiométrique d'oxydes CuO et Al₂O₃ préalablement séchés selon le schéma réactionnel:



le mélange est homogénéisé par broyage dans un mortier en agate puis chauffé en nacelle d'alumine à 1050°C à l'air. Plusieurs traitements thermiques entre coupés de broyages sont nécessaires pour obtenir une phase unique.

Le précurseur CuLaO_2 a été synthétisé par interaction des oxydes déshydratés Cu_2O et La_2O_3 selon la réaction :



le mélange réactionnel, après homogénéisation et compression, est scellé sous vide dynamique ($P_{\text{O}_2} < 1 \text{ mbar}$) dans un tube de quartz, puis chauffé à 960°C . La synthèse sous vide empêche la formation de La_2CuO_4 (Cu^{2+}) de couleur noire. Deux traitements thermiques de 12h sont nécessaires pour obtenir une réaction complète. Le composé CuLaO_2 de couleur jaune est ensuite chauffé sous atmosphère d'oxygène à température modérée ($\sim 380^\circ\text{C}$) pendant 16h pour aboutir au composé final $\text{CuLaO}_{2.62}$. Cette formulation a été confirmée par iodométrie et mesure magnétique. Le chauffage doit être effectué sous une pression $P_{\text{O}_2} \sim 1 \text{ atm}$.

En cherchant des conditions de synthèse de $\text{CuLaO}_{2.62}$, nous avons trouvé une nouvelle phase baptisée Φ non citée dans la littérature de même formulation, à savoir $\text{CuLaO}_{2.62}$, préparée à l'air mais possédant des propriétés physiques différentes (électrique et magnétique).

II-2-2 Par voie nitrate (semi humide).

Dans le but d'avoir une plus grande surface spécifique, le composé CuAlO_2 a été synthétisé par voie humide à partir des nitrates. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et CuO , en quantités stœchiométriques, dissous dans un minimum de HNO_3 concentré jusqu'à obtention d'une solution bleue qui est ensuite déshydratée dans un bain de sable. La poudre amorphe obtenue et donc très réactive est dénitrifiée à $\sim 600^\circ\text{C}$ dans un bec bunsen; la réaction est complète après un chauffage à 940°C puis trempé à l'air. Notons que, jusqu'à 700°C , aucun pic de la phase CuAlO_2 n'apparaît sur le spectre de diffraction X.

II-3 Techniques expérimentales de caractérisation

II-3-1 Analyse radiocristallographique

Toutes les phases obtenues ont été identifiées par diffraction X sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Phillips 1070 avec une anticathode en

cuivre ($\lambda = 0.154178$ nm). Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés sur des spectres à déroulement lents avec le silicium comme étalon standard.

II-3-2 Analyse thermogravimétrique

Le composé CuAlO_2 est insoluble dans les acides forts et concentrés et l'analyse chimique ne peut être alors effectuée. et de l'analyse thermique gravimétrique (*ATG*) pour déceler des faibles écarts à la stœchiométrie et donc de petits quantités de Cu^{2+} . Les courbes *ATG* ont été enregistrées à l'aide d'une thermobalance (Setaram type Setsyst 16/18).

II-3-3 Magnétisme

D'autre part, l'oxyde est diamagnétique et le dosage est possible à partir de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$. Les données de la susceptibilité $\chi(T)$ pour CuMO_{2+x} ont été enregistrées avec un susceptomètre Manics *DSM8*. les valeurs des susceptibilités ont été corrigées du diamagnétisme des ions utilisés.

II- 3-4 Détermination du gap E_g

Le montage pour la détermination du gap E_g pour CuAlO_2 comprend une chaîne électrochimique, une lampe Xénon d'une puissance de 400 W et un monochromateur à réseau ORIEL (bande passante ~ 10 nm) permettant d'ajuster la longueur d'onde entre 300 et 1000 nm.

II-3 -5 Spectroscopie infrarouge IR

Par ailleurs, notre oxyde est de couleur noire et la valeur de E_g a été confirmée par spectroscopie infrarouge pour CuAlO_2 ainsi que pour le composé $\text{CuLaO}_{2.62}$. Les spectres *IR* ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker (type Vector 22, res. < 2 cm^{-1}).

II-3 -6 Mesures électriques

Les électrodes ont été réalisées avec des disques de 8 mm de diamètre et d'épaisseur $\sim 1-2$ mm obtenus par frittage dans des conditions voisines de celle de la synthèse. La compacité C (en %) d'un oxyde de masse molaire (M/g) pour une pastille de masse (m/g) et de volume (V/cm^3) est une caractéristique importante du frittage, elle doit être aussi élevée que possible pour pouvoir être utilisée comme électrode. Elle est égale au rapport de la masse volumique expérimentale sur la masse volumique théorique déterminée à partir de la diffraction X :

$$C = (d_{exp.}/d_{theo.}) \times 100 = (m/V) / (M/NV_m) \times 100$$

où $N = 6.02 \times 10^{23}$ molécules/mole et V_m le volume de la maille élémentaire (cm^3). Pour une maille hexagonale, $V_m = a^2 c \sin \gamma$ ($\gamma = 120^\circ$) et $V = \pi r^2 h$ où r et h sont respectivement le rayon et l'épaisseur de la pastille cylindrique frittée. Les pastilles ont une compacité avoisinant les 70% avec des bonnes propriétés mécaniques, le contact électrique est réalisé à l'aide d'un fil de cuivre et de laque conductrice d'argent.

La variation thermique de la conductivité électrique $\sigma (=1/\rho)$ a été mesurée par la méthode des deux pointes dans la gamme (20-280°C) pour l'évaluation des énergies d'activation ΔE . La détermination du pouvoir thermoélectrique α donne le type de semi conductivité. Couplée à la valeur de σ , il permet de déterminer les mécanismes de transport dans les matériaux solides et la nature des porteurs de charge (p ou n), qui seront confirmés ultérieurement par photoélectrochimie. Le pouvoir thermoélectrique α d'un matériau mesuré par rapport à un matériau étalon est défini comme le rapport entre la différence de potentiel ΔV mesurée en circuit ouvert et le gradient thermique ΔT existant aux bornes de l'échantillon :

$$\alpha = \Delta V / \Delta T$$

les deux méthodes de mesure ont été mise au point dans notre laboratoire.

II-4 Photoélectrochimie

Les pastilles sont isolés dans des tubes de verre par la résine époxy de sorte que seule une face ($\sim 0.2 \text{ cm}^2$) soit en contact avec l'électrolyte.

L'étude photoélectrochimique est faite dans une cellule classique à trois électrodes. L'électrode de référence au calomel saturé (*ECS*) et la contre électrode (*CE*) en platine sont plongées dans une solution de KOH ou KCl (1 M). L'électrode de travail (*ET*) est éclairée avec une lampe à tungstène de 200 W (fig.6) et son potentiel est piloté à l'aide d'un potentiostat type *AMEL 5000 t*. La solution est barbotée par N_2 pour empêcher la capture des électrons par O_2 dissous.

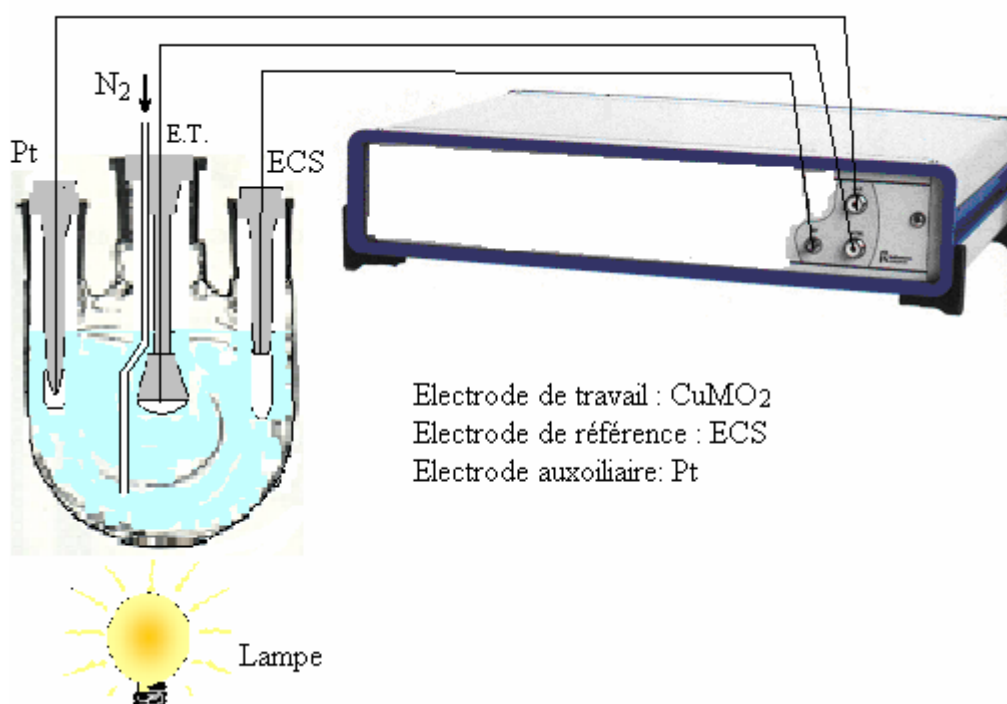


Fig.6 . Dispositif expérimental pour la caractérisation photoélectrochimique des oxyde CuMO_{2+x} élaborés.

II-5 Chimie du soufre

Les solutions de sulfure S^{2-} ont été soigneusement préparées avec des concentrations nominales 0.1-1 M en milieu KOH 1 M pour empêcher des pertes de sulfure sous forme de vapeurs toxiques de H_2S caractérisées à leur odeur. La formation des polysulfures S_n^{2-} ($n = 1 \text{ à } 7$) se fait par ajout de soufre

($nS + S^{2-}$, KOH 1 M) sous agitation magnétique pouvant aller jusqu'à une durée de 4 h (dépendant de n). Même à pH 13.72, H_2S est détectable par son odeur et il est probable que la deuxième constante d'acidité K_{a2} de H_2S est plus grande que celles citées dans la littérature [17]. Les solutions sont homogènes jusqu'à $n=5$, au delà, un dépôt de particules noires est visible. Les solutions de S_n^{2-} obtenues sont jaunes et la coloration s'accroît avec la valeur de n comme l'atteste les courbes d'absorbance A (chap. V). Les solutions maintenues à l'air, montrent un changement visuel au delà d'une nuit en particulier pour des valeurs impaires de n . Pour cette raison, les solutions ont été préparées avec une eau bidistillée juste avant d'être utilisées et stockées si nécessaire sous atmosphère N_2 . Les courbes $I(V)$ ont été tracées avec une faible vitesse de balayage (0.2 mV s^{-1}) pour différencier les différentes vagues d'oxydation et estimer les potentiels de demi vague $E_{1/2}$ assimilés à des potentiels rédox qui seront comparés à ceux de la littérature [17]. Les spectres d'absorption de S_n^{2-} ont été tracés dans la gamme (430-710 nm) à l'aide d'un spectrophotomètre Jenway 7051. La cinétique d'oxydation de S_n^{2-} est suivie par colorimétrie à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max.}} = 520 \text{ nm}$ ($\epsilon_{520} = 0.22 \text{ M cm}^{-1}$) et à des intervalles de temps réguliers (= 1 jour).

II-6 Photoactivité

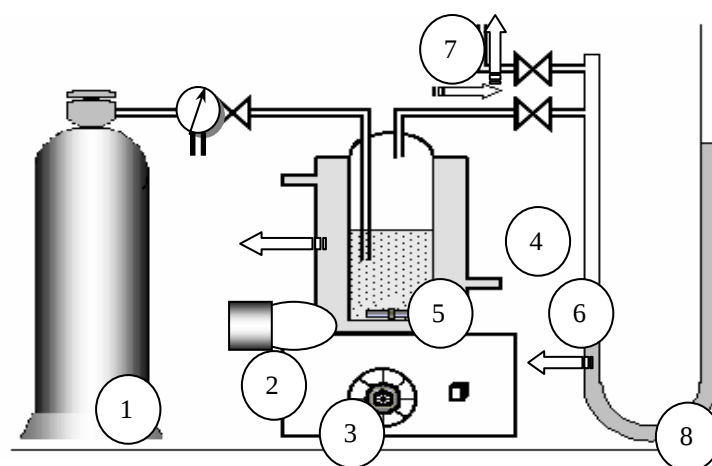
La figure 7 représente le montage expérimental utilisé pour mesurer le volume d'hydrogène dégagé. De la poudre d'oxyde (en masse variable), maintenue en suspension par agitation magnétique dans 40 ml d'une solution de (Na_2X 0.1 M, KOH 1 M)⁵ où ($X^{2-} = S^{2-}$, SO_3^{2-} et $S_2O_3^{2-}$) est placée dans une cellule à double parois, thermostatée à l'aide d'un thermomix (julabo III). Le catalyseur est éclairé par une lampe à halogène (500 W) ou tungstène (160 W) selon l'oxyde utilisé.

Avant chaque expérience la solution est barbotée avec de l'azote pendant 20 min pour empêcher la capture des trous par O_2 .

⁵ sauf pour SO_3^{2-} qui est solubilisé dans un électrolyte tampon à pH ~ 8.04.

Des tests à blanc sous illumination ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales en l'absence du catalyseur et les volumes ont été corrigés. La quantité d'hydrogène dégagé est mesurée volumétriquement par lecture directe de la dénivellation Δh en utilisant un manomètre à eau. Précisons à ce niveau que H_2 est très peu soluble dans l'eau (15 ml H_2 /l à 25°C) [18]. L'hydrogène a été identifié par chromatographe en phase gazeuse sur le composé isotype $CuMnO_2$.

Les propriétés catalytiques de $CuAlO_2$ dépendent des conditions de synthèse. L'excès de Cu_2O est éliminé par dissolution pendant deux jours dans NH_4OH (5N) et le produit final est de couleur brune. L'état d'oxydation du cuivre, déterminé par susceptibilité magnétique, est de 1,03 (chap. III), valeur différente de celle obtenue par *ATG* (1.10), cette divergence est probablement due à la nature d'espèce insérée (O^{2-} ou O_2^{2-}). Cette méthode originale de préparation par voie humide produit une surface spécifique plus grande de l'ordre de 18 m²/g par rapport à celle obtenue par réaction en phase solide.



- (1) Azote
- (2) Lampe à halogène 500 W
- (3) Agitateur magnétique
- (4) Cellule à double parois
- (5) Catalyseur en suspension
- (6) Eau à température contrôlée
- (7) Sortie vers le chromatographe
- (8) Manomètre à eau

Fig.7. Dispositif expérimental utilisé pour la mesure du volume de H_2 dégagé.

CHAPITRE III

CARACTERISATION STRUCTURALE ET PROPRIETES PHYSIQUES DES OXYDES CuMO_{2+x}

III-1 Analyse Radiocristallographique

Les spectres de diffraction X de CuAlO_2 et $\text{CuLaO}_{2.62}$ sur poudre (fig.6 et 7) montrent que les produits synthétisés respectivement par voie semi humide et par voie solide sont exempts d'impuretés ou d'oxydes de départ. Le premier cristallise dans une structure hexagonale avec la symétrie $R\bar{3}m$ (166) [19]. Quand à $\text{CuLaO}_{2.62}$, des raies de surstructure de faible intensité laissent présager une symétrie hexagonale de paramètres de maille $a\sqrt{3}$, $a\sqrt{3}$, c et qui sont attribués à l'insertion de l'oxygène dans des directions ordonnées. a et c étant les paramètres de maille de la structure mère CuLaO_2 [20] affinés par la méthode des moindres carrés (tableau 2).

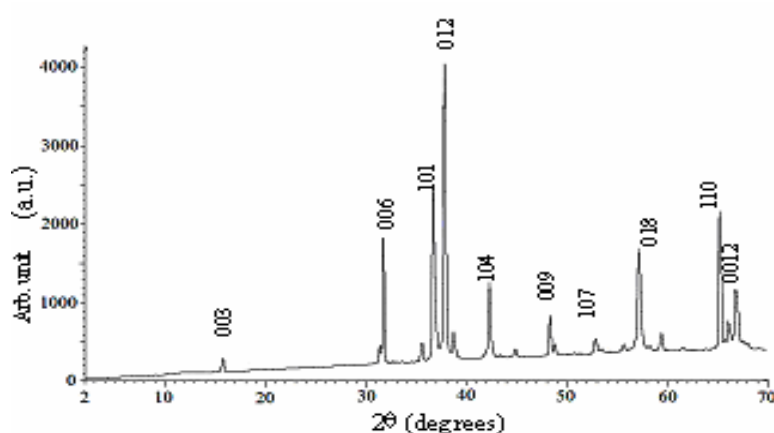


Fig.6-a. Spectre de diffraction X de CuAlO_2 synthétisé par voie semi humide.

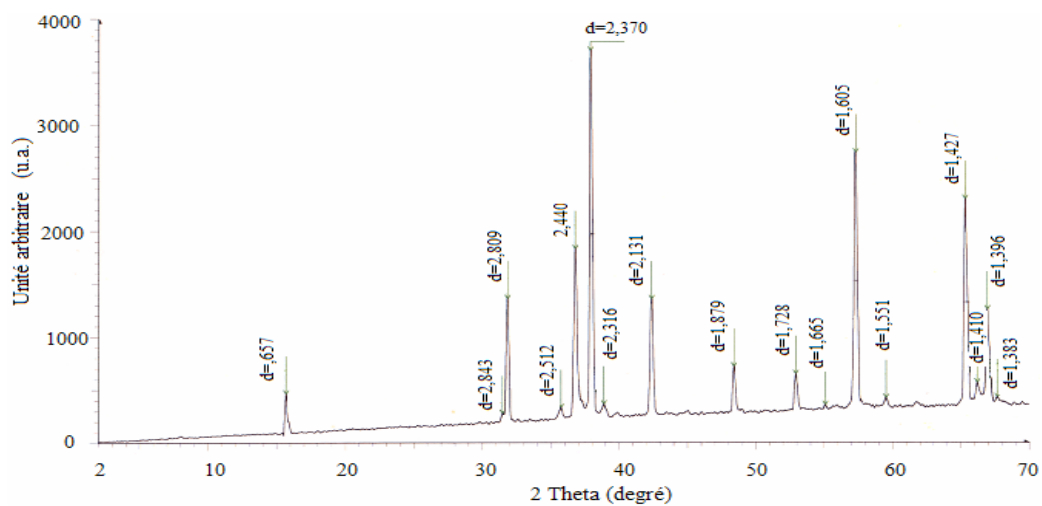


Fig.6- b. Spectre de diffraction X de CuAlO_2 synthétisé par voie solide.

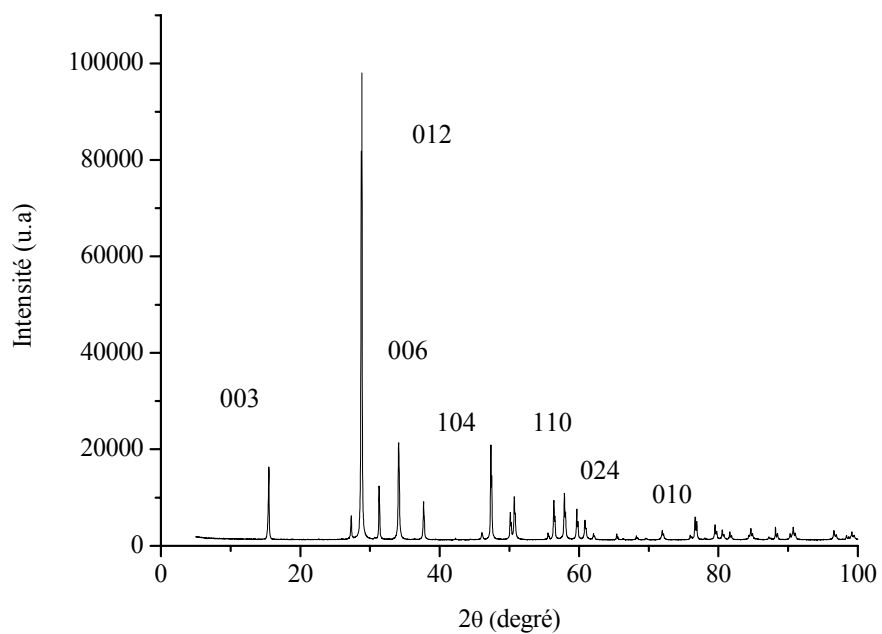


Fig.7-a. Spectre de diffraction X de CuLaO_2 .

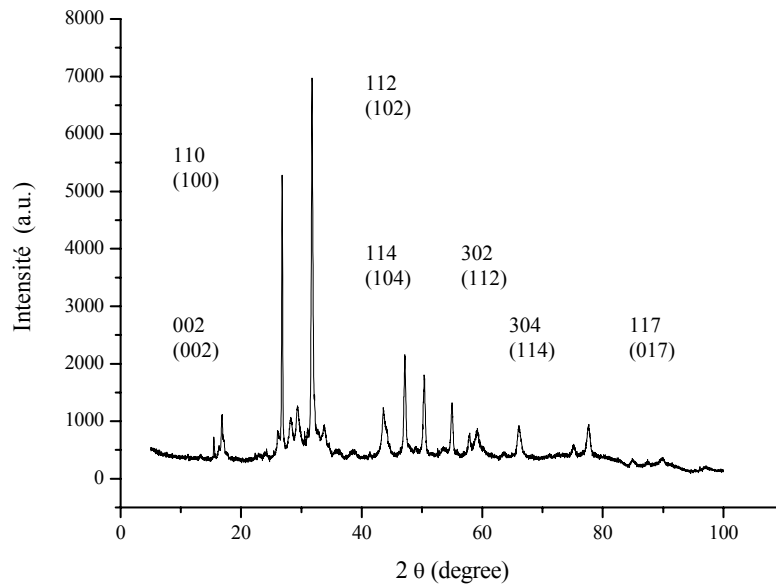


Fig.7-b. Spectre de diffraction X de $\text{CuLaO}_{2.62}$. (hkl) représentent les raies de surstructure.

Tableau.2 Paramètres de maille de CuMO_{2+x}

Oxyde	Paramètres (nm)
CuAlO_2 (S)	$a = 0.2857(0)$ $c = 1.6920(0)$
$\text{CuAlO}_{2.03}$ (H)	$a = 0.2852(8)$ $c = 1.6944(0)$
$\text{CuLaO}_{2.02}$	$a = 0.3835(1)$ $c = 1.7109(6)$
$\text{CuLaO}_{2.62}$	$a = 0.6673$ $c = 1.0640$
$\text{CuLaO}_{2.62}-\Phi$	$a = 0.415$ $b = 0.614$ $c = 1.110$

S : préparé par voie solide

H : par voie semi humide (nitrate)

III-2 Description de la structure de CuMO_2

La structure delafossite CuMO_2 est formée de doubles couches d'empilement compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les ions M^{3+} et dont la cohésion interne est assurée par les ions Cu^+ associés linéairement à deux oxygènes appartenant à deux couches consécutives formant des groupements CuO_2^{3-} selon l'axe c (fig.8) [21]. L'examen de la structure lamellaire de type delafossite suggère qu'il y a assez d'espace pour accueillir des ions O^{2-} dont la quantité insérée est liée

directement à la distance Cu-Cu, égale au paramètre de maille a . L'insertion d'oxygène entraîne un processus rédox au sein du cristal et la compensation de charge résultant simplement de l'oxydation d'une quantité correspondante d'ions Cu^+ en Cu^{2+} et Cu^{3+} . Cette quantité varie de 0.03 oxygène/unité formulaire pour CuAlO_2 ($a = 0.2858 \text{ nm}$) à 0.62 pour CuLaO_2 ($a = 0.3835 \text{ nm}$). Pour $\text{CuLaO}_{2.62}$, la coordinence deux du cuivre n'est plus respectée et ce dernier est localisé dans des polyèdres irréguliers à cause de l'effet Jahn-Teller de Cu^{2+} ($3d^9$) majoritaire. Les octaèdres existeront pour le composé fictif CuLaO_3 .

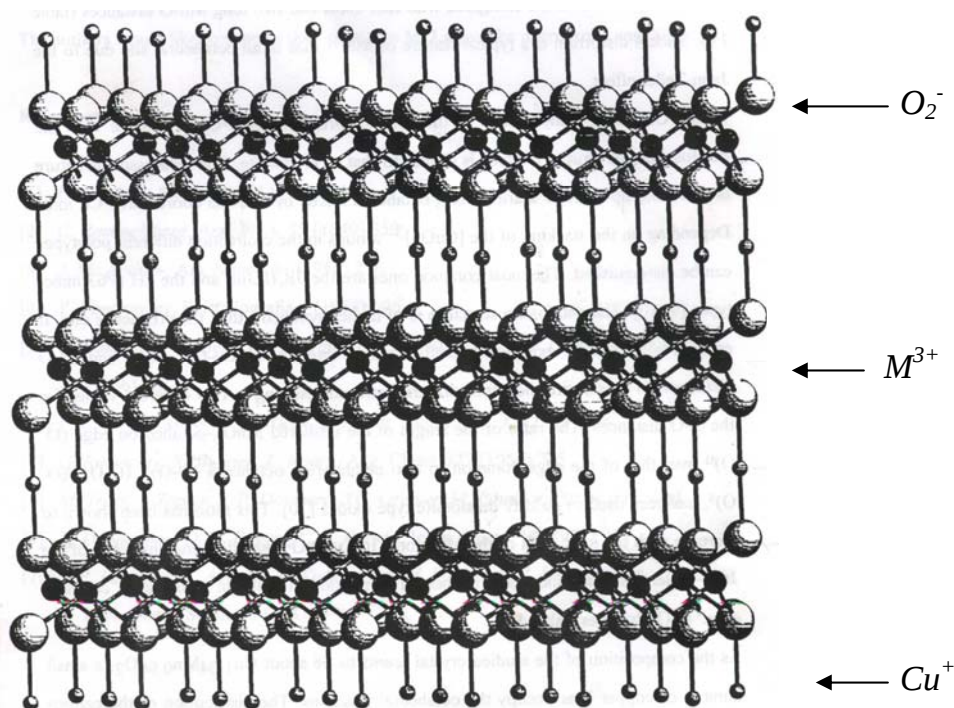


Fig.8. Structure cristalline de CuMO_2 .

III-3 Spectroscopie infrarouge IR

Les spectres *IR* ont été enregistrés dans la gamme de fréquence 500-4000 cm^{-1} pour confirmer la coordinences des ions Cu^+ et M^{3+} dans le réseau cristallin de CuMO_2 et évaluer le gap E_g pour les composés de couleur noire (fig. 9). Les bandes d'absorption des ions Al^{3+} et La^{3+} en sites octaédriques ont été comparées avec celles de la littérature [22]. La symétrie linéaire de Cu^+ fait que les orbitales $3d$ se dédouble en une bande (*BV*) occupée formée d'orbitale non liante t_{2g} (d_{xz} et d_{yz}) donc constante en énergie et une bande (*BC*) à

caractère hybride 3d/4s séparées par une bande interdite E_g ; la variation de E_g est liée uniquement à la position de la bande antiliante hybride $1/\sqrt{2} (d_{z^2} - 4s)$ dont la déstabilisation croît avec la distance Cu-Cu conduisant à une décroissance de l'intégrale de recouvrement et à une diminution de E_g . Cet effet est corroboré par la plus grande électronégativité du fer (1.83), comparé à celle de l'aluminium (1.61), qui abaisse la bande BC de CuFeO_2 , la bande BV à caractère Cu-3d (d_{xz} et d_{yz}) étant maintenue constante résultant en une diminution du gap (tableau 3). Une telle structure permet des photoréactions à travers les bandes étroites 3d en conformité avec une bonne stabilité chimique et un mécanisme de conduction par petits polarons. La valeur de E_g est estimée par le tracé d'une tangente au pic d'absorption avec le prolongement de la ligne de base, une valeur de 1.03 eV a été obtenue pour $\text{CuLaO}_{2.62}$.

La fréquence de vibration située aux alentours $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ est relative à la liaison O-Cu-O en coordinence 2 qui à notre connaissance n'est pas citée dans la littérature. La force de cette liaison est liée à la longueur Cu-O; plus cette liaison est faible, plus sa longueur est grande et le nombre d'onde ν se déplace vers les faibles valeurs, résultats observés pour la série CuMO_2 ($M = \text{Al, Cr, Fe, et Mn}$) qui expliquent également la croissance du gap par les liaisons antagonistes dans Cu-O-M (tableau 3); l'affaiblissement de la liaison Cu-O renforce celle de M-O, cette dernière devenant plus covalente entraîne une stabilisation de la bande de conduction antiliante et diminution du gap E_g .

Tableau 3. Comparaison des paramètres optiques de CuMO_2

Oxyde	$d_{\text{Cu-O}}$ (nm)	$d_{\text{Cu-Cu}}$ (nm) = a *	ν (cm^{-1})	E_g (eV)
CuAlO_2	0.1861	0.2846	533	1.34
CuCrO_2	0.1850	0.2975	568	1.32
CuFeO_2	0.1835	0.3032	808	1.30
CuMnO_2	0.1929	0.2885	668	1.25

* valeurs tirées de la réf. [23].

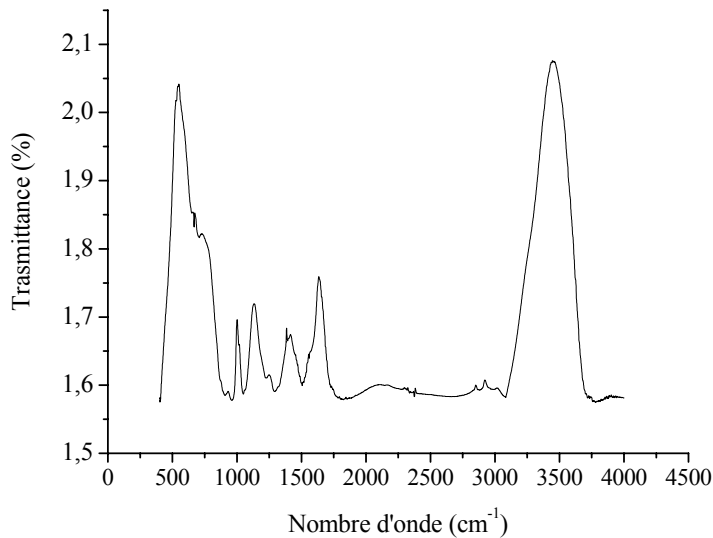


Fig.9. Spectre IR de CuAlO_2 synthétisé par voie humide.

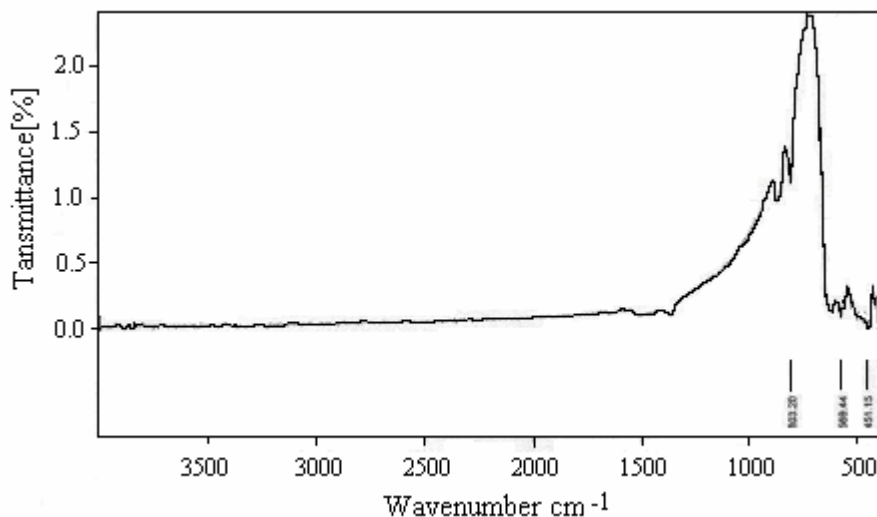


Fig.10. Spectre IR de $\text{CuLaO}_{2.62}$ synthétisé à 380°C sous flux O_2 .

III-4 Analyse thermogravimétrique ATG

D'après la courbe ATG tracée à l'air (fig.11), CuAlO_2 est stable thermiquement jusqu'à 900°C et présente un faible gain de masse due à l'oxydation contrairement aux oxydes isotypes CuMnO_2 ou CuLaO_2 où la formation de spinelle (CuMn_2O_4) et de CuLa_2O_4 (de structure K_2NiF_4) est favorisée sous atmosphère oxydante. Un gain graduel de masse de 0.73% dû à l'insertion d'oxygène conduit à la formulation $\text{Cu}^{+}_{0.10}\text{Cu}^{2+}_{0.015}\text{AlO}_{2.03}$ en faible

désaccord avec les résultats magnétiques, cette divergence est liée probablement à l'espèce oxygénée intercalée (O_2^- , O_2^{2-}) [24].

L'oxyde de départ est stable thermiquement jusqu'à 200°C, au delà un gain de poids de 4% est due à l'insertion d'oxygène correspond au composé $CuLaO_{2.62}$. Pour des températures supérieures à 600°C l'oxyde subit une décomposition irréversible correspond aux composés finaux $CuLa_2O_4$ et CuO ont été identifiés par diffraction X.

L'incorporation de l'oxygène sous forme ionique entraîne un processus rédox au sein du solide et la neutralité électrique implique une oxydation des ions Cu^+ en $Cu^{2+/3+}$. La formation de $Cu^{2+/3+}$ a été mise en évidence par ATG, titrage iodométrique et mesures magnétiques. Pour $CuLaO_{2.62}$, l'augmentation de masse de 12.3% conduit à la formule $Cu^{2+}_{0.76}Cu^{3+}_{0.24}La^{3+}O_{2.62}$.

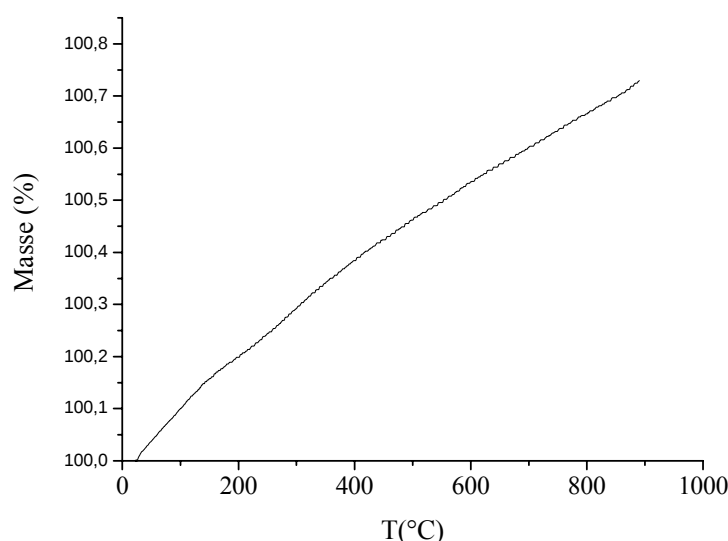


Fig.11-a. Analyse thermogravimétrique à l'air de $CuAlO_2$.

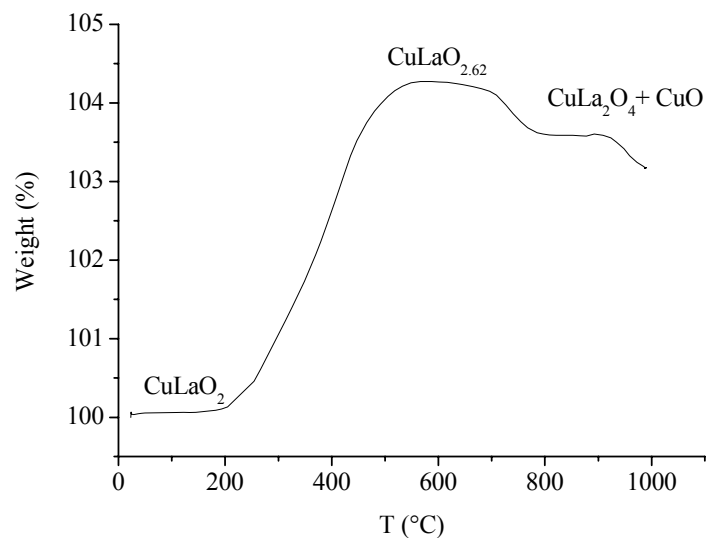


Fig.11-b. Analyse therm gravimétrique à l'air de $\text{CuLaO}_{2.62}$.

III-5 Stabilité chimique et photochimique

Pour que nos oxydes soient d'emploi pratique à long terme, les tests de corrosion consistent à mettre la poudre de CuAlO_2 dans des solutions tamponnées à différents pH et à analyser la quantité de cuivre passé en solution par absorption atomique après une durée de 8 mois. La vitesse de corrosion est très faible de l'ordre de $10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ j}^{-1}$ (fig.12). L'oxyde est très stable dans toute la gamme de pH et l'analyse chimique pour la détermination de l'état d'oxydation du cuivre ne peut pas être effectuée.

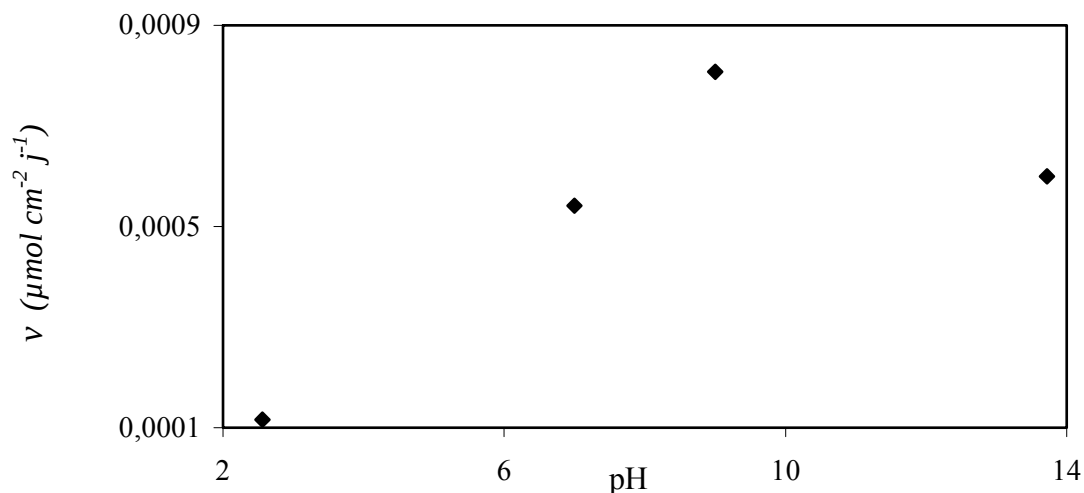
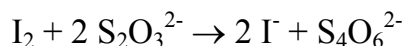
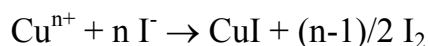


Fig.12. Vitesse de corrosion v de CuAlO_2 à différents pH.

Cependant, une photocorrosion se produit sous illumination en l'absence d'un réducteur approprié. Pour les deux oxydes, la poudre illuminée dans une solution de KOH 1 M durant deux semaines entraîne la formation du complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ qui est l'un des produits principaux de photocorrosion. L'intensité de la coloration semble se stabiliser à cause du faible produit de solubilité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($K_s = 5.6 \times 10^{-20}$) [18].

$\text{CuLaO}_{2.62}$ est soluble en milieu acide et le degré d'oxydation du cuivre est déterminé par iodométrie qui permet de doser les ions Cu^{n+} ($n = 1, 2$ et 3); CuLaO_{2+x} (pur et oxydé) sont dissout en milieu H^+ sous atmosphère inerte avec un excès de KI, l'iode ainsi libéré est dosé par une solution de thiosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.1 N) :



Le taux de Cu^{2+} , correspondant à $\text{Cu}^{+}_{1-2x}\text{Cu}^{2+}_{2x}\text{MO}_{2+x}$ est obtenu à l'aide de la formule :

$$2x = \frac{NVM}{(1000m - 8NV)}$$

où m représente la masse de l'échantillon à doser (g).

M est la masse molaire de $\text{CuLaO}_{2.62}$ (g).

N est la normalité de la solution de Na_2SO_3 (0.1 N).

V est le volume équivalent obtenu lors du dosage (ml).

Les oxydes légèrement surstœchiométriques, comme en témoigne l'analyse thermogravimétrique, entraîne la présence d'une faible quantité de Cu^{2+} mise en évidence par mesure magnétique et ATG pour CuAlO_2 et par iodométrie et ATG pour CuLaO_{2+x} avec coexistence d'ions $\text{Cu}^{2+/3+}$; ceci leur confère un comportant semi-conducteur de type p (voir chap. IV)

III-6 Magnétisme

Le composé CuAlO_2 étant insoluble même dans les acides forts et l'eau régale. Le magnétisme nous a permis de doser la quantité de Cu^{2+} ($3d^9$) c.a.d. la concentration en trous (t^+) qui est due à l'insertion d'oxygène.

Ne contenant pas d'électrons libres, l'oxyde CuAlO_2 devait théoriquement être diamagnétique. Cependant, la variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire χ_M corrigée du diamagnétique des ions peut être paramétrée entre 50 et 300 K par la somme d'un terme indépendant de température (*TIP*) et d'une contribution de type Curie (fig. 13 et 14) [23]:

$$\chi_M = C/T + \text{TIP}$$

cette dernière contribution est due à l'insertion des espèces oxygénées en faible teneur dans la structure lamellaire : $\text{CuAlO}_2 + x/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CuAlO}_{2+x}$ et un processus rédox dans le réseau en résulte.

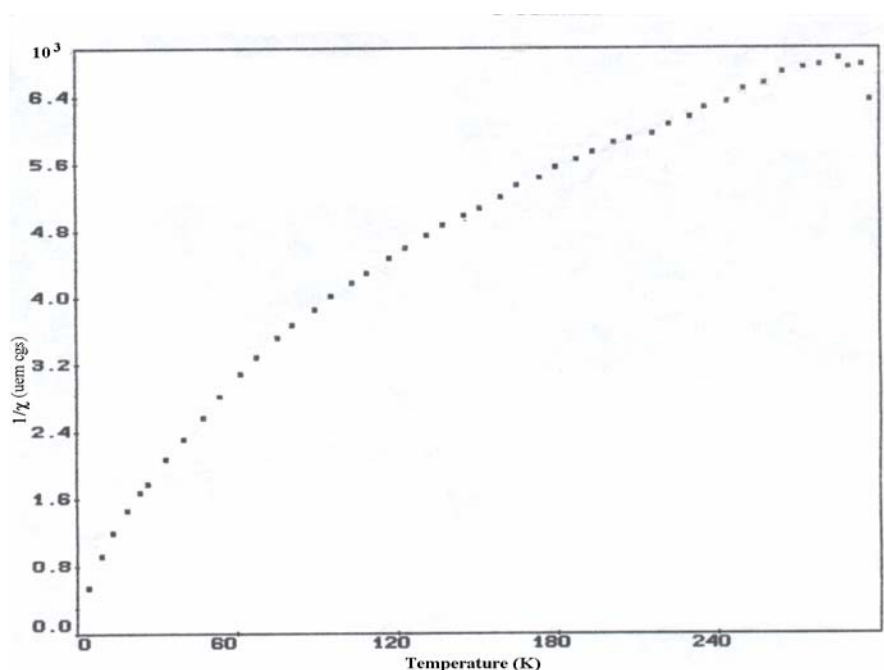


Fig. 13. Susceptibilité magnétique de CuAlO_2 préparé par réaction en phase solide.

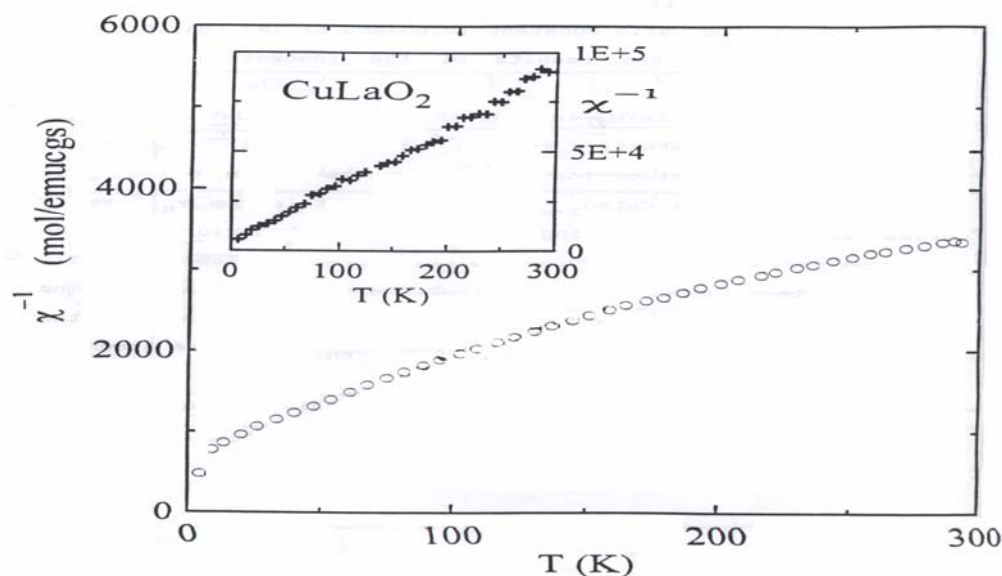


Fig.14. Susceptibilité magnétique de $\text{CuLaO}_{2.62}$ préparé sous flux d'oxygène à 380°C . En inset CuLaO_2 pur.

III-7 Propriétés optiques

Le rendement quantique η a été mesuré dans la cellule électrochimique $\text{CuAlO}_2 / 1 \text{ M KCl} / \text{Pt}$. η est le rapport du nombre d'électrons nets générés par le photocourant sur le nombre de photons tombant sur l'électrode polarisée à $-0,5 \text{ V}$ (région plateau) pour chaque longueur d'onde mesuré avec un fluxmètre. Le tracé des courbes $(\eta h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$ donne la valeur du gap E_g et la nature de la transition optique (directe pour $n=2$ et indirecte pour $n=1/2$). Dans notre cas, la courbe est paramétrée par l'équation $(\eta h\nu)^{0.5} = 0,0106 h\nu - 0,0162$ avec une transition indirecte et une valeur de E_g de $1,53 \text{ eV}$, légèrement inférieure à celle trouvée dans la littérature [25] qui absorbe la presque totalité du spectre solaire. Une seconde transition indirecte a été observée à 344 nm ($3,6 \text{ eV}$) (fig.15).

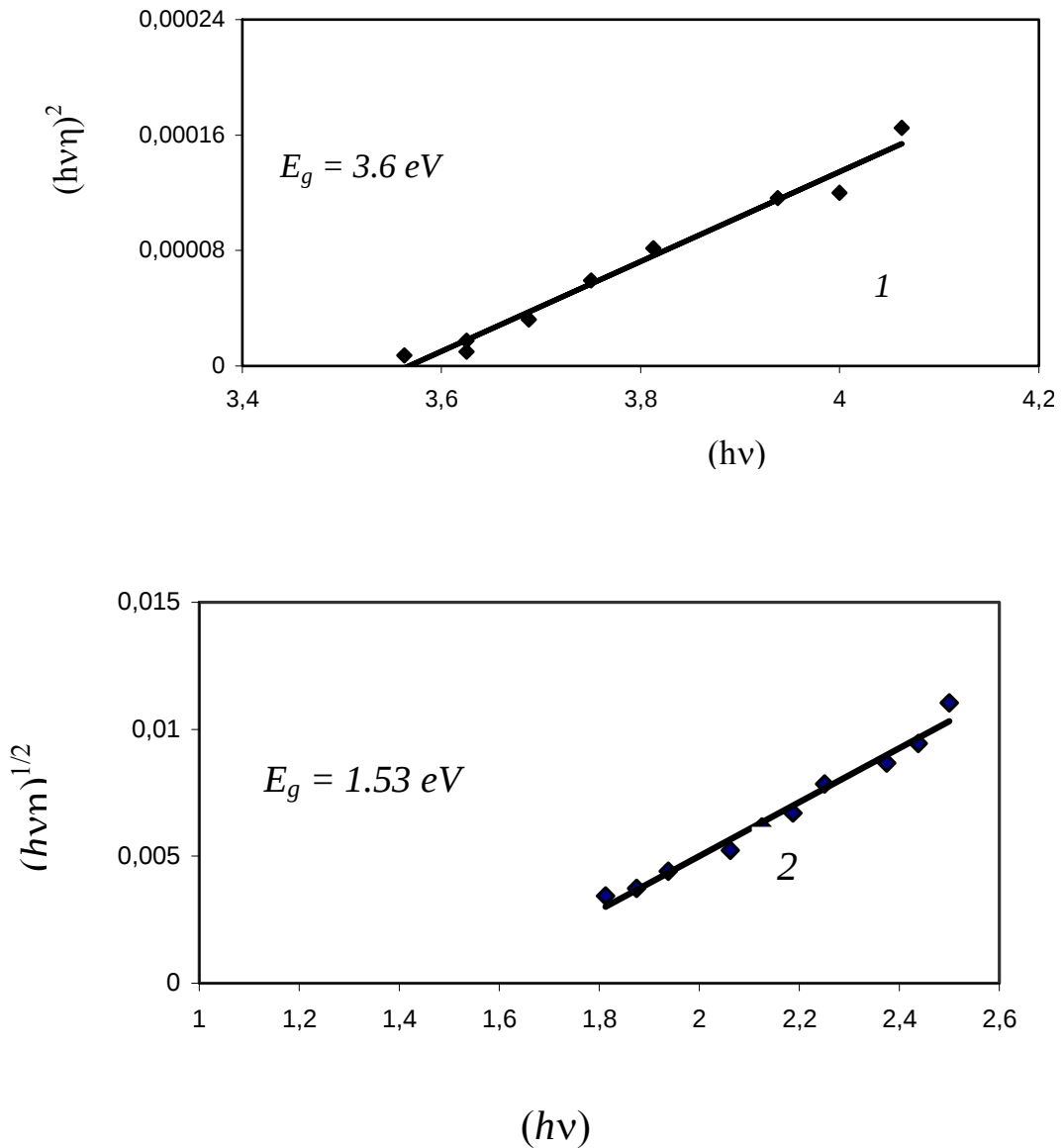


Fig.15. Transitions optiques de CuAlO_2 :
 1) directe ($n = 2$) 2) indirecte ($n = 1/2$).

III-8 propriétés de transport

III-8-1 Conductivité électrique

La structure cristalline contient des couches d'octaèdres MO_6^{3-} à arêtes communes, liées entre elles par le cuivre monovalent en site linéaire qui font que les bandes BV et BC sont de caractère cationiques Cu-3d (voir IR). Le caractère SC de type p provient de l'incorporation de l'oxygène dans le réseau cristallin bidimensionnel anisotrope. La quantité importante d'oxygène (0.62

atome d'oxygène par unité formulaire) dans $\text{CuLaO}_{2.62}$ augmente la coordinence du cuivre où le cuivre majoritairement divalent ($3d^9$) est localisé dans les sites polyédrique déformés à cause de l'effet Jahn-Teller, cependant la contraction de l'axe c ($= 1,071 \text{ nm}$) suggère que l'électron célibataire est localisé dans l'orbitale $d_{x^2-y^2}^1 d_{z^2}^0$.

La structure de CuAlO_2 étant anisotrope, la conductivité électrique σ dépend de la direction cristallographe. Ceci ne peut être observé que sur des monocristaux où la valeur de σ est plus grande dans le plan (001) que parallèlement à l'axe c par un ordre de grandeur [25 a]. La valeur de la résistance $R_{//}$ est de 410Ω alors que celle perpendiculaire au plan (a,b) $R_{\perp}$ est égale à $5 \times 10^4 \Omega$ ⁶.

La variation thermique de la conductivité électrique σ ($= 1/\rho$) de CuAlO_2 dans le domaine $300 < T < 540 \text{ K}$ donnée à la figure 16 représente un comportement semi-conducteur c.a.d. une augmentation de la conductivité avec la température T . Les énergies d'activation ΔE , déterminées à partir des pentes de $\log \sigma = f(1000 / T)$, sont représentées à la figure 16. Dans les deux cas, la courbe suit la loi d'Arrhenius qui nous a permis de déterminer les énergies d'activations qui sont 0.25 eV pour CuAlO_2 et 0.37 eV pour $\text{CuLaO}_{2.62}$. Ce dernier présente une cassure sur la courbe à $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ probablement due à une transition de phase $\text{CuLaO}_{2.62} \rightarrow \text{phase } \Phi$. Les pics de diffraction X de la poudre, après un chauffage prolongé de $\text{CuLaO}_{2.62}$ à 380°C à l'air, appartiennent entièrement phase Φ . Ce résultat montre que le composé $\text{CuLaO}_{2.62}$ est métastable.

⁶ Les dimensions des monocristaux ne sont pas connues, les valeurs sont données en résistance.

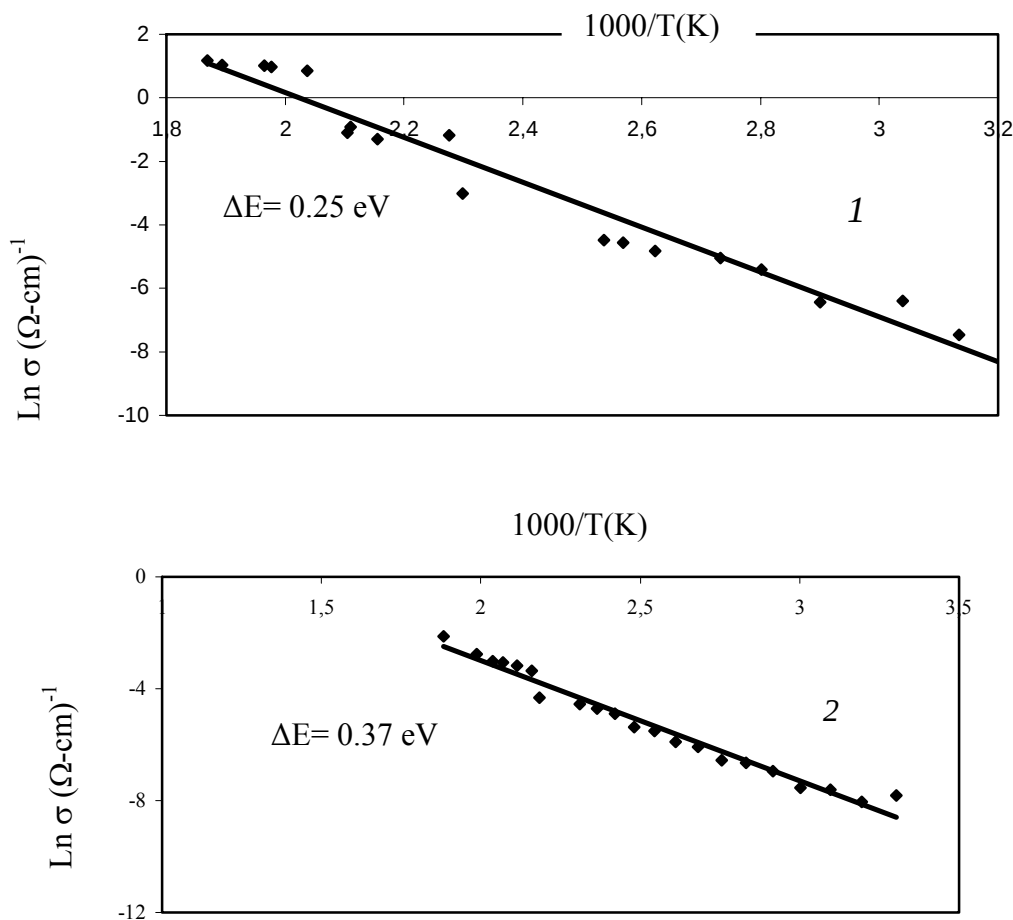


Fig.16. Evolution de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température pour : 1) CuAlO_2 2) $\text{CuLaO}_{2.62}$

III-8-2 Pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique α , obtenu pour les oxydes CuAlO_2 et $\text{CuLaO}_{2.62}$ (fig. 17), est positif impliquant une semi conductivité de type p par saut de trous dans les sites linéaire du cuivre (polarons hopping). Dans ce cas, α est donné par la relation :

$$\alpha = (k/e) (\Delta E/kT) = (k/e) \ln N_A/N_0$$

où k est la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) et T la température absolue. N_A/N_0 représente le pourcentage des trous (t^+) présents dans la bande BV sur le nombre de donneurs, égale à la concentration de Cu^+ , déterminée à partir de la densité ($5,097 \text{ cm}^{-3}$).

La variation de α avec T est presque constante ceci est due au fait que la concentration des trous augmente avec la température tandis que la mobilité reste sensiblement constante, ce résultat semble un peu contradictoire. En effet, dans le cas de CuAlO_2 et pour une valeur de ΔE (0.017 eV), tous les niveaux énergétiques accepteurs sont ionisés à une température ~ 200 K et la concentration N_A est à sa valeur maximale. En revanche, $\text{CuLaO}_{2.62}$ garde une valeur presque constante dans le domaine de température étudié et implique que la densité de donneurs N_A augmente avec la température; à 300 K la valeur de ΔE est de 0.37 eV. Une croissance de 30 à 50 °C (température de travail dans le réacteur) accuse une augmentation de 17 % trouvée à partir de la relation connue $\sigma = (N_A e \mu)$ ce qui devrait conduire à un volume d'hydrogène plus important.

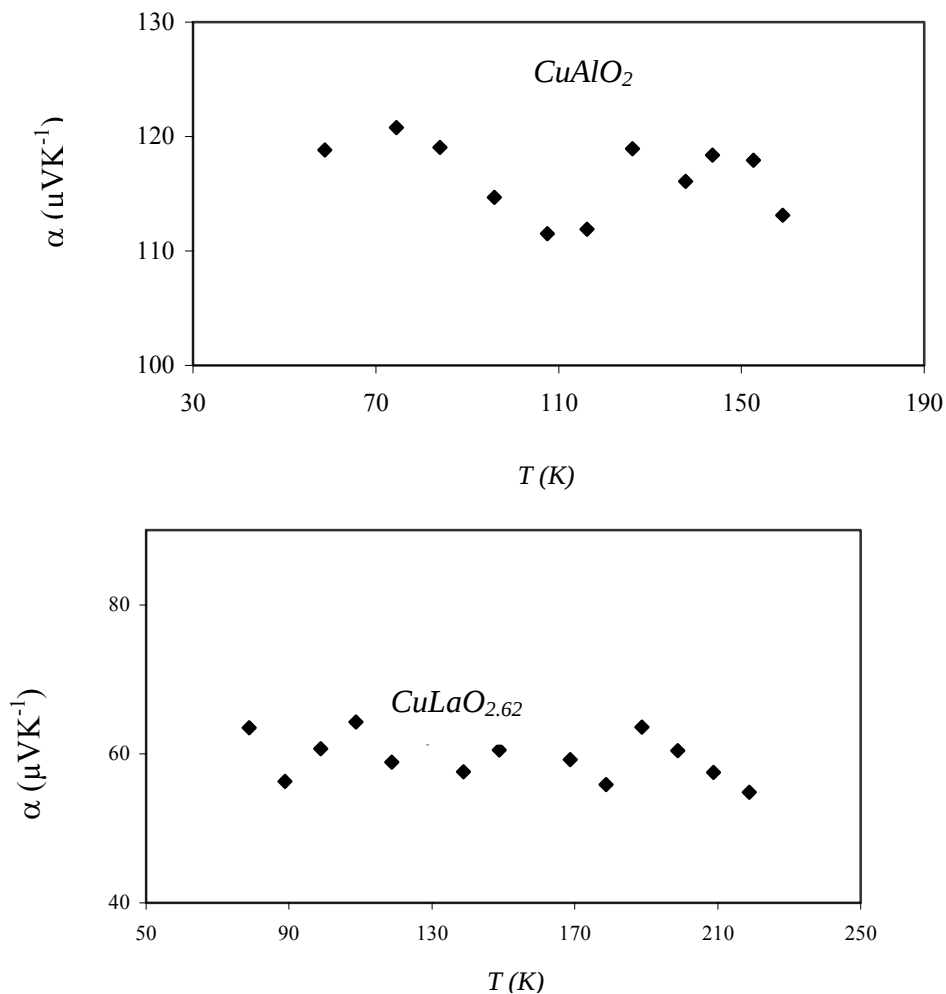


fig.17. Pouvoir thermoélectrique de CuMO_{2+x} en fonction de la température.

Les principaux paramètres physiques de nos composés CuMO_2 préparés par les deux voies sont rassemblées au tableau 4 avec les oxydes donnés dans la littérature pour un but comparatif. La surface spécifique S_{sp} est évaluée à partir de la taille des cristallites, calculée à partir des pics intenses à mi-hauteur L dans les spectres de diffraction X en utilisant la relation :

$$d = 0.94 \lambda / L \cos \theta$$

où θ est l'angle de diffraction et λ est la longueur d'onde de l'anticathode en cuivre. La taille moyenne d permet de remonter à la valeur de S_{sp} (tableau 4), grâce à la relation :

$$S_{sp} = (6/d_{exp} \cdot L)$$

d_{exp} . étant la valeur de la densité

Tableau 4. Paramètres physiques des oxydes CuMO_{2+x}

Oxyde CuMO_2	d (nm)	Surface spécifique ^a $S_{sp} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	ρ_{300K} ($\Omega\text{-cm}$)	E_g (eV)	V_{bp} (V_{ECS})	U_l (V_{ECS})
$\text{CuAlO}_{2.03}\text{-S}$	40 ^a	15 ~ 2 ^b	25x10 ³	1.53 ^c	0.05	-0.375
$\text{CuAlO}_{2.03}\text{-H}$	33 ^a	18 ~20 ^b	1.2x10 ³	1.34 ^d	-0.11	-0.564
CuAlO_2 [25]	-	-	590	1.7	~ 0.1	-
$\text{CuLaO}_{2.02}$	~ 61	-	> 10 ⁶	2.34 ^e	-0.2 ^f	-
$\text{CuLaO}_{2.62}$	~ 31	-	2485	1.03 ^d	0.16	
$\text{CuLaO}_{2.62}\text{-}\phi$	~ 24	-	> 10 ⁷	1.07 ^d	-	-

^a à partir des pics intenses à mi-hauteur ^b à partir de la taille du cristallite

^c par l'équation $(h\nu\eta)^n = f(h\nu)$ ^d à partir du spectre IR ^e à partir de la reflectance diffuse ^f calculé à partir de l'électronégativité des atomes constitutifs.

Chapitre IV

Etude Photoélectrochimique

Les courbes intensité potentiel $I(V)$ des composés CuMO_{2+x} permettent la détermination de paramètres physiques nécessaires à l'établissement du diagramme énergétique de la jonction solide/solution et la prévision des réactions électrochimiques.

L'allure de la courbe sous illumination permet de confirmer le comportement semi-conducteur type p c'est à dire une augmentation du photocourant I_{ph} dans la direction cathodique; le potentiel où I_{ph} commence à se manifester, appelé potentiel de la bande plate V_{bp} est caractéristique du matériau et, pour des oxydes fortement dopés, donne la position de la bande BV dans l'échelle électrochimique. La position P de la bande BC est donnée par :

$$P = V_{bp} - \{E_g + \Delta E\}(1/e)$$

Les électrons sont localisés dans la bande BC et la valeur de P permet de prévoir si le dégagement d'hydrogène est possible thermodynamiquement sur l'oxyde considéré. Pour des valeurs de P plus négatives que le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, la libération de H_2 se produit spontanément. Notons que le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ dépend du pH de la solution et la pression partielle de H_2 . V_{bp} peut être obtenu par des mesures de capacités C_{SC} à partir de la formule de Mott-Schottky [5]:

$$1/C_{SC}^2 = [2 k T / \varepsilon \varepsilon_0 e^2] \{(e B/kT) - 1\} \text{ avec } B = V_{bp} - V$$

$$\text{pour } 1/C_{SC}^2 = 0 \text{ pour } V = V_{bp}$$

les constantes ont leur signification habituelle (voir chap. I). La grandeur B représente le pliage des bandes à l'obscurité et le potentiel V_{bp} est obtenu par extrapolation de la droite $1/C_{SC}^2 = 0$. En effet, en polarisant l'électrode anodiquement le pliage des bandes électroniques s'affaiblit et s'annule au potentiel V_{bp} et qui correspond à une capacité nulle. V_{bp} peut être simplement obtenu à partir des courbes $I(V)$. pour CuAlO_2 , V_{bp} est donné par la séparation des deux courbes $I(V)$ dans le noir et sous illumination (fig.18), la valeur de -0.11 V déduite est proche de celle reportée par d'autres (0.1 V)

[25]. Quand au composé $\text{CuLaO}_{2.62}$, la valeur de V_{bp} en milieu KOH 1 M est de 0.16 V (Fig. 19).

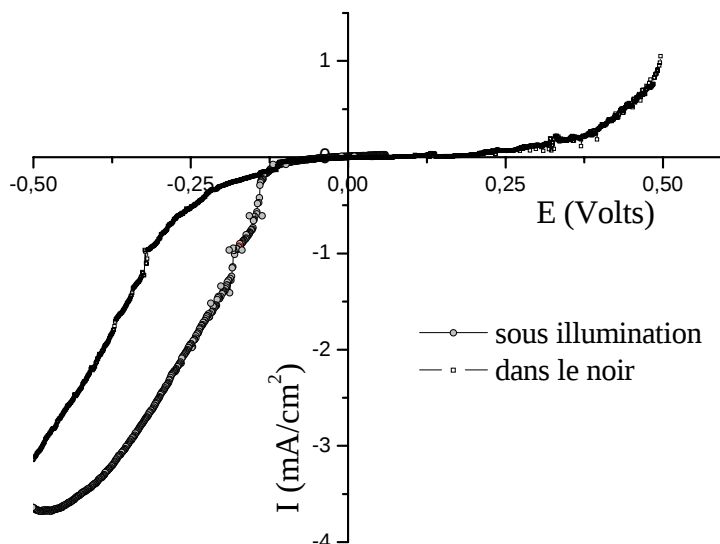


Fig. 18. Courbe $I(V)$ de CuAlO_2 dans 1 M KOH (pH 13.72) /Pt sous N_2 . Vitesse de balayage 5 mV/sec, 25°C.

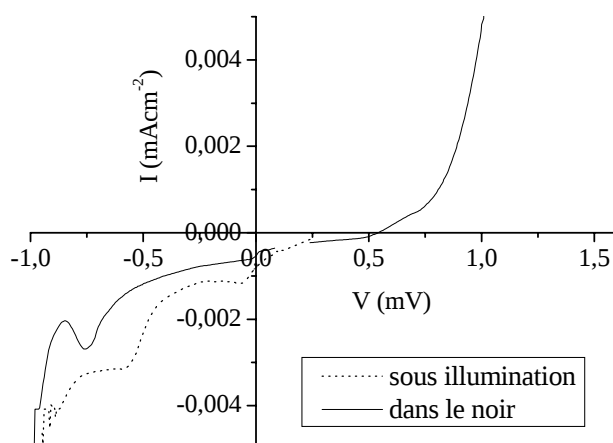


Fig. 19. Courbe $I(V)$ de $\text{CuLaO}_{2.62}$ dans KOH (pH 13.72) /Pt;même conditions que pour CuAlO_2 .

Pour CuAlO_2 , l'augmentation de I_{ph} dans la direction négative est caractéristique d'un comportement semi-conducteur de type p confirmant le signe positif de α . Une valeur maximale de I_{ph} est atteinte à - 0.45 V avec une région plateau

de ~ -0.6 V, un comportement attribué à une perte par recombinaison des paires ($e^- - h^+$) quasi nulle. La hauteur du plateau, proportionnelle à la concentration des espèces réductrices X^{2-} est pratiquement inchangée par agitation de la solution impliquant que le processus photoélectrochimique global est contrôlé par le flux d'électrons dans la phase solide à cause de leurs faibles mobilités et non pas par les réactions interfaciales ou par la diffusion des X^{2-} dans l'électrolyte. On peut alors anticiper que lorsque le système sera étendu à la poudre dans le réacteur, une agitation vigoureuse n'améliore pas de manière significative la production d'hydrogène aussi longtemps que le flux d'électrons est l'étape déterminante. En dessous de -1.4 V, le courant cathodique augmente considérablement en raison de la décharge des molécules de H_2O en hydrogène. Précisons que dans ces conditions (lampe à tungstène 200 W), le gain de voltage appelé communément photovoltage, donné par la différence des dégagements d'hydrogène dans le noir et sous la lumière, est de 0.13 V sous une puissance de 200 W (lampe à tungstène).

Le mérite de ces oxydes réside dans l'invariance du potentiel des bandes électroniques BV et BC avec le pH et cette propriété a été exploitée pour positionner adéquatement la bande BC par rapport au potentiel du couple H_2O/H_2 qui varie avec le pH à raison de -0.059 V/pH; pour un pH fortement basique, le potentiel de H_2O/H_2 s'approche de la bande BC tout en restant légèrement supérieur et un dégagement spontané d'hydrogène se produit car l'échange électronique se produit iso énergiquement; sur la base des résultats obtenus, nous proposons un diagramme énergétique de la jonction $CuAlO_2$ /électrolyte ($X^{2-} = 0.1$ M S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$) dans KOH 1 M, donné à la fig.20. Un schéma énergétique pourra être proposé pour $CuLaO_{2.62}$.

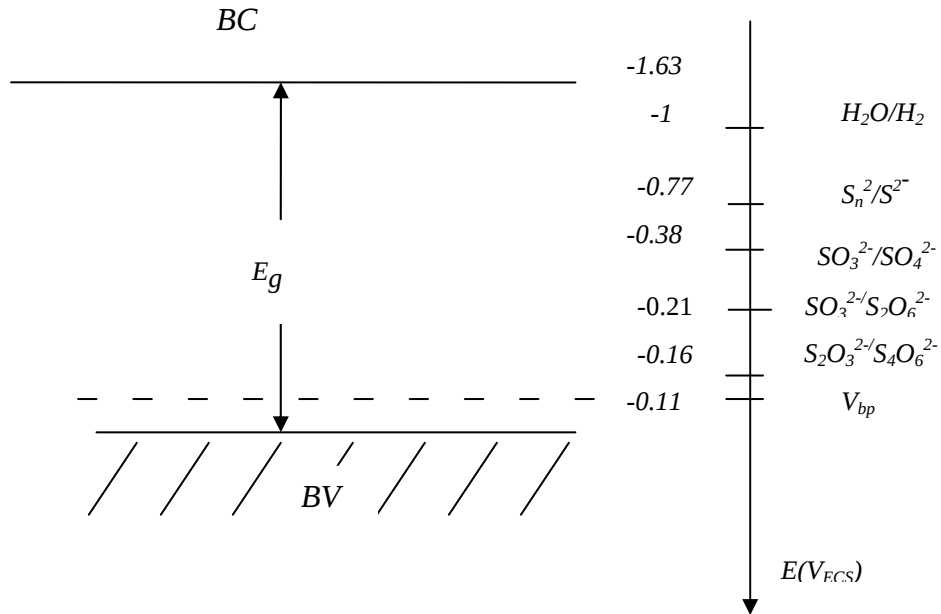


Fig. 20 . Diagramme énergétique de la jonction $\text{CuAlO}_2/\text{KOH}$ (1 M) en présence de quelques couples rédox X^{2-} .

Les composés de formule générale CuMO_2 sont habituellement de type- p et la réduction de l'eau dépend du potentiel libre U_l par rapport au potentiel V_{bp} . Un pouvoir réducteur fort de l'espèce X^{2-} équivalent à une électrode polarisée plus négativement que V_{bp} avec un courant I_{ph} cathodique dominant. Dans notre cas, une valeur U_l de -0.564 V a été mesurée pour CuAlO_2 synthétisé par voie humide. U_l est situé dans la région plateau et I_{ph} maximal s'observe sans une polarisation cathodique intense. De plus, B étant le degré de pliage son augmentation à travers le potentiel E_{red}^0 conduit à une extraction de la longueur W de (RCS)

$$W = \{2 \varepsilon \varepsilon_0 B/e N_A\}^{0.5}$$

où N_A la concentration de trou.

Tableau 5 quelques paramètres physiques de CuMO_2

Oxyde	Couple rédox	$E_{\text{red.}}^{\circ}$ (V/ECS)	B (V)	Rend. %
CuAlO_2	$\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$	-0.77	0.66	1
	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	-0.22	0.11	0.41
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-0.16	0.06	0.30
$\text{CuLaO}_{2.62}$	$\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$	-0.77	0.61	3.12
	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	-0.22	0.06	1

Le photovoltage maximale est $\sim E_g/e$ et ceci peut être atteint quand CuAlO_2 est combiné avec un couple, dont le potentiel rédox est proche de la bande BC.

Jusqu'à ici les électrons et les trous situés respectivement dans BC et BV ont été supposés libres de se mouvoir à l'intérieur du SC. Il arrive cependant que dans la bande interdite E_g existent des niveaux d'énergie accepteurs dus à la présence d'atomes adsorbés ou à des défaut cristallins générés lors du processus de synthèse.

Pour la poudre en suspension formée d'une infinité de cristallites, la polarisation n'a pas été faite dans des conditions identiques que pour une électrode classique et le pliage des bandes est moins prononcé; la valeur mesuré avec S^{2-} (0,26 V) est considérablement plus petite que celle prévue théoriquement 0,66V ($E_{\text{red}}^{\circ} - V_{\text{bp}}$) et suit la tendance prévue avec les autres réducteurs ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et SO_3^{2-}) contrairement à l'oxyde isotype CuFeO_2 [8], ceci en l'absence d'état de surface (ES) dans la bande interdite. L'eau est en excès ($\sim 55 \text{ M}$) et la concentration de polarisation ne se produit pas à l'interface, le processus cathodique, en termes de courant électrique, peut être représenté par $I_c = -e K_c C_{\text{ox}}$ où la concentration en eau est incluse dans la constante K_c .

Pour l'oxyde $\text{CuLaO}_{2.62}$ avec un gap de 1,03 eV et une bande BC légèrement inférieure au potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, le transfert se produit de manière iso énergétique et ne nécessite pas des (ES). La photoactivité peut être expliquée en partie par de pliage des bandes BV et BC qui est fonction du champ électrique ΔE de jonction. Une séparation efficace nécessite une valeur de ΔE au moins égale à 0,3 V [15] pour lequel les pertes par recombinaison sont à un niveau bas. La présence des états (ES) à l'intérieur du gap E_g augmente la durée de vie des porteurs où ils peuvent

effectuer simultanément les réactions anodiques et cathodiques. Le comportement de type p est confirmé par la valeur positive de α . Le potentiel zeta ($pzzp$), où la charge adsorbée est nulle, est lié à l'affinité d'électron EA par la relation empirique [26]:

$$EA = 4,75 + e V_{bp} + 0,056 (pzzp - pH) = 4,79 \pm 0,05$$

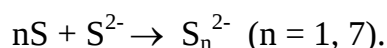
Une telle valeur indique que les bandes sont de caractère cationique à base d'orbitales Cu-3d comme l'oxyde de départ CuLaO₂ [27].

CHAPITRE V

CHIMIE DU SOUFRE

La conversion photoélectrochimique de S^{2-} en polysulfures S_n^{2-} par les trous t^+ dans la bande BV de $CuAlO_2$ se fait en suspension dans une solution aqueuse. A cause du gap E_g (1,53 eV), l'absorption de la lumière visible ($\lambda < 810$ nm) entraîne la formation des paires (e^-t^+) séparés par le champ électrique de jonction $\Delta\psi$ ⁶.

La formation de S_n^{2-} se fait par dissolution du soufre élémentaire sous atmosphère de N_2 dans l'électrolyte de KOH 1 M selon la réaction :



La coloration jaune des solutions de sulfure S^{2-} s'intensifie par addition de soufre (fig.21). La courbe de l'absorbance A en fonction de n suit une loi polynomiale de type : $A = 0.0071 n^2 + 0.0648 n$.

Notons que la dissolution de S_n^{2-} est complète jusqu'à $n= 5$, de la quelles les solutions deviennent saturées et un dépôt noirâtre apparaît.

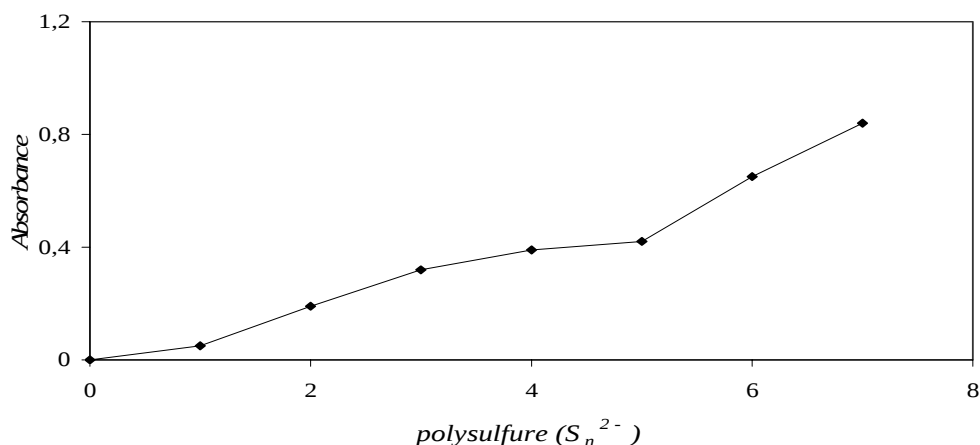


Fig. 21. Absorbance en fonction de n des polysulfures (S_n^{2-}) dans KOH 520 nm sous atmosphère d'azote.

⁶ Le champ $\Delta\psi$ provient de l'égalisation des potentiels électrochimiques des deux phases $CuMO_{2+x}/$ solution S^{2-} qui se traduit par un pliage des bandes BV et BC.

à l'air, S^{2-} s'oxyde successivement en $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-} , $S_2O_6^{2-}$ pour aboutir finalement au sulfate SO_4^{2-} [17,28], ces résultats ont été confirmés par voltammétrie linéaire et mesure statique des potentiels rédox des mélanges équimolaires à cause de l'irréversibilité des systèmes électrochimiques (systèmes lents) comparés à des étalons. La complexité des mécanismes réactionnels dans la chimie de soufre nous a incité à étudier la cinétique de disparition de S^{2-} par la vitesse, seule espèce colorée, par absorptiométrie à $\lambda_{\max}$. (520 nm). On a remarqué que l'oxydation de l'espèce S_4^{2-} est plus rapide que pour les autres valeurs de n , résultat confirmé par absorption et par potentiométrie à l'air et sous azote (fig.22).

Sous N_2 entre -800 et -400 mV, une tendance linéaire du potentiel E°_{red} de mélanges S_{n+1}^{2-}/S_n^{2-} en fonction de n est trouvée sous N_2 et non observée à l'air. A l'air, l'entité S_4^{2-} s'oxyde plus rapidement que les autres espèces comme en attestent les figures 21 et 22, résultat reproductible sur trois expérimentations. En revanche, toutes les autres espèces sont stables en milieu anaérobie, les valeurs de potentiel E°_{red} des couples S_{n+1}^{2-}/S_n^{2-} sont en bon accord avec celles annoncées dans la littérature [18].

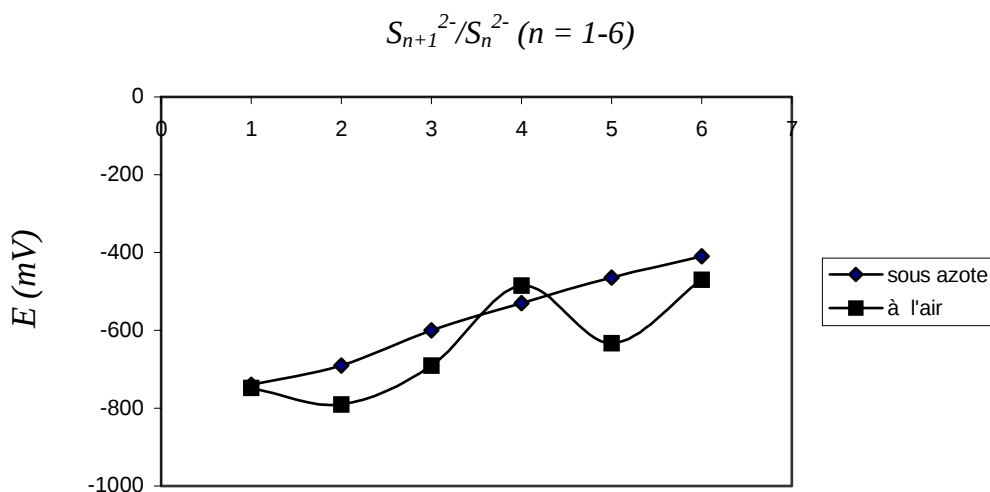


Fig. 22. Potentiel en fonction de n du couple redox X^{2-} .

L'absorbance pourra être traitée comme une mesure indirecte de la formation de S_n^{2-} moyennant un étalonnage en fonction de la longueur de la

chaîne n , les ions S_n^{2-} ont une forte bande d'absorption à 520 nm (fig.22).

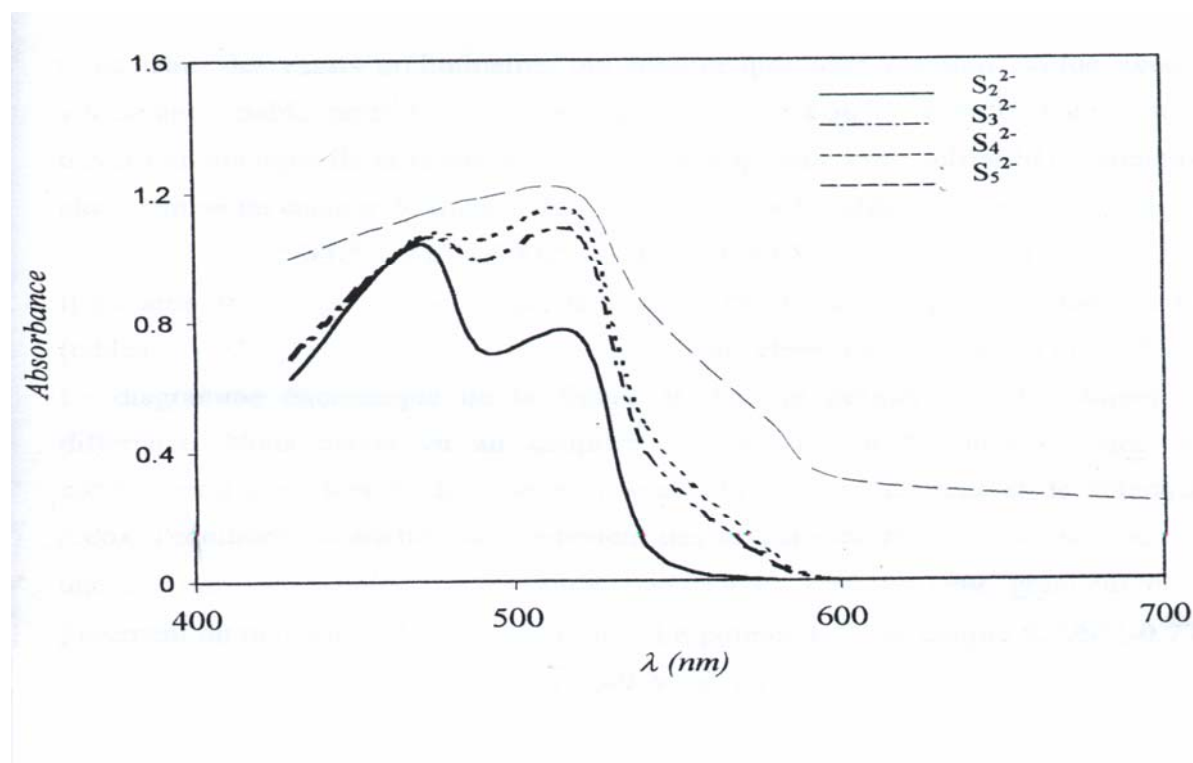


Fig. 22. Spectre d'absorption des polysulfures S_n^{2-} ($n = 2, 5$)
0.1 M/ KOH 1 M.

Par conséquent, la valeur de la concentration $[S^{2-}]$ convertie ne peut pas être déterminée directement et avec exactitude uniquement à partir de la courbe d'étalonnage en raison de la proximité des potentiels de demi vague $E_{1/2}$ des couples S_{n+1}^{2-}/S_n^{2-} et des longueurs d'onde maximales $\lambda_{max..}$

Pour la détermination de $E_{1/2}$, nous avons utilisé la voltamétrie $I(V)$ à une électrode tournante de Pt (1000 tr/min) avec une vitesse de balayage très faible (0.2 mV sec^{-1}) pour différencier les étapes en raison de la proximité des $E_{1/2}$ (fig.24). Les paliers de S_n^{2-} sont observables sur cette courbe et pour S_2^{2-}/S^{2-} , la valeur de -0.77 V trouvée est en bon accord avec celle calculée à partir des données thermodynamiques (-0.76 V) [18]. Cependant, le pourcentage concentration de S_n^{2-} a été estimé sur la base de la relation ampérométrique $I = K_a [S_n^{2-}]$ où K_a est une constante qui englobe les paramètres physiques tels que la température, la vitesse de rotation de l'électrode, la viscosité de la solution etc. Nous avons trouvé pour S_2^{2-} , S_3^{2-} et S_4^{2-} /respectivement 29, 11 et 7%. Ces

résultats ont été corroborés par les paramètres électrochimiques donnés au tableau où les résistances de polarisations vont en augmentant respectivement au (tableau 7) .

Les potentiels de demi vague des couples S_{n+1}^{2-}/S_n^{2-} sont bien différenciées par une valeur moyenne de 25 mV et donnés empiriquement par la relation $E_{1/2} = n-12$ [29].

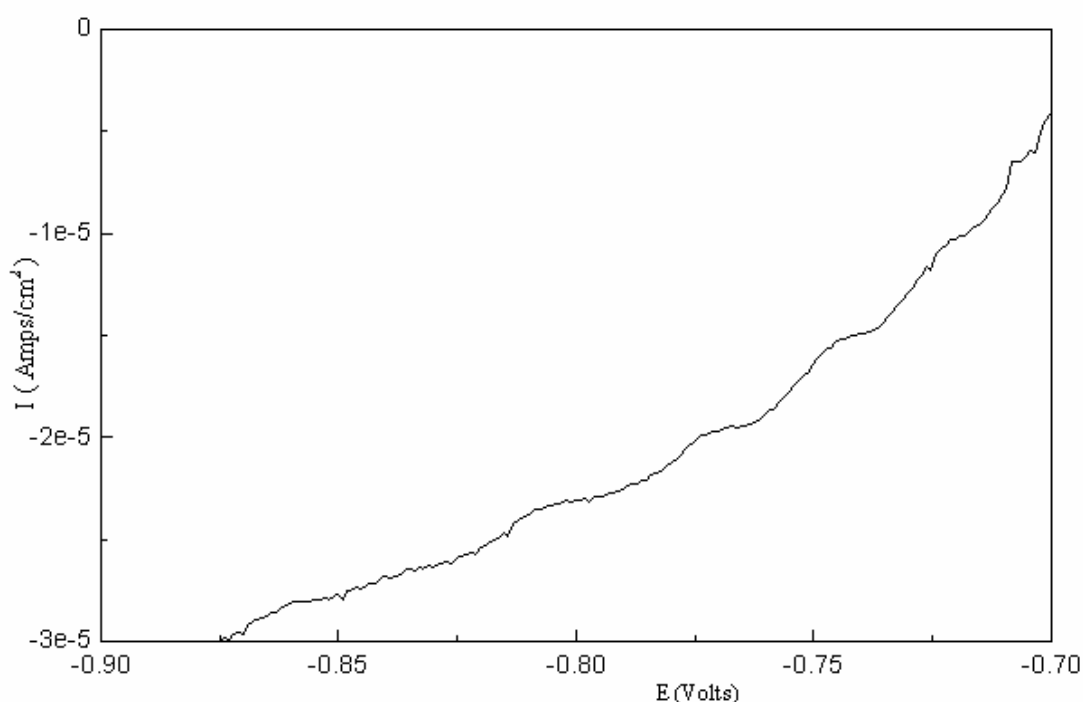


Fig. 24. Courbe I(V) après 5 h d'illumination dans une solution (S^{2-} 0.1 M, KOH 1 M) sur $CuAlO_2/Pt$ (0.2 mV/sec) pour la formation de S_n^{2-} .

La cinétique de l'oxydation à l'air de S^{2-} est suivi par colorimétrie à 520 nm. Le temps de demi-réaction moyen $t_{1/2}$ pour les concentrations $0.1 \rightarrow 1$ M est de l'ordre de 16 heures avec une constante de vitesse de 0.06 heure^{-1} (les solution sont stockés sous N_2). L'absorbance A varie avec la concentration C_S selon la loi : $A = 0.218 C_S + 0.0089$. A titre d'exemple, pour une concentration 0.25 M, l'oxydation est complète après 3 jours dans la limite des erreurs expérimentales. Pour des concentrations inférieures à 0.1 M la technique spectrophotométrique n'est pas sensible.

Temps (jour)

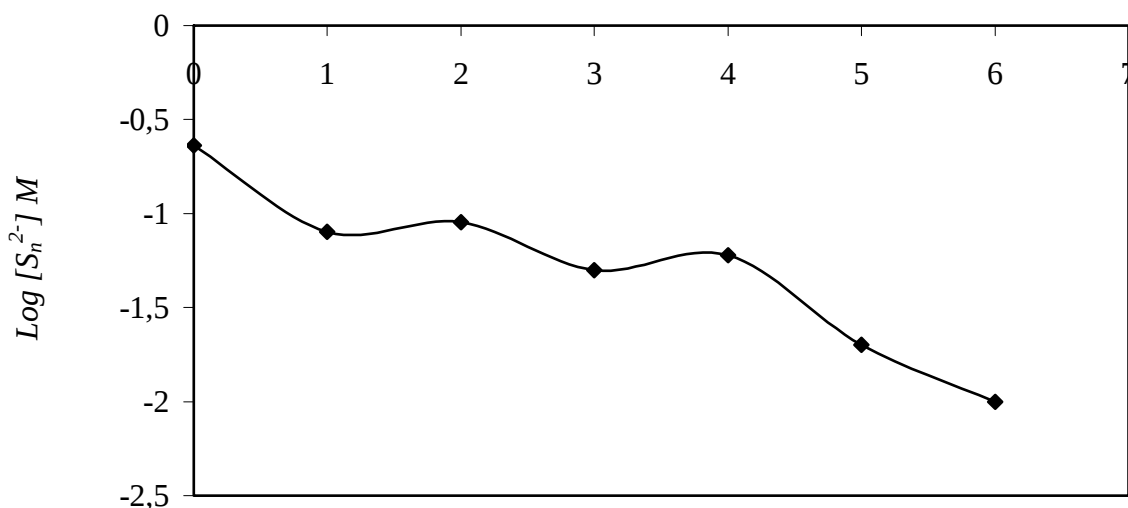


Fig. 25. Courbe de l'absorbance en fonction du temps pour une solution S^{2-} 0.25 M/KOH 1 M.

Dans le but de déterminer les espèces générées par oxydation de S^{2-} à l'air, l'analyse qualitative d'une solution de S^{2-} 0.25 M laissée 20 jours a été effectuée par voltammétrie linéaire. Le sulfure a pratiquement disparu au delà de 3 jours (figure 26, 27), résultat confirmé par l'absence du palier de S^{2-} dans la courbe $I(V)$ initiée à partir du côté anodique qui laisse apparaître deux vagues de réduction. La première localisée à +0.88 V est relative au couple $S_2O_6^{2-}/SO_3^{2-}$. La deuxième vague positionnée à +0.56 V est attribuée au couple SO_3^{2-}/S^{2-} , notons à ce propos que la solution vire subitement au jaune témoin de la présence de S^{2-} , seule espèce colorée dans les espèces sulfurées. Pour des potentiels plus négatifs que -1.2 V, l'hydrogène se dégage (des bulles sont observable sur l'électrode de Pt).

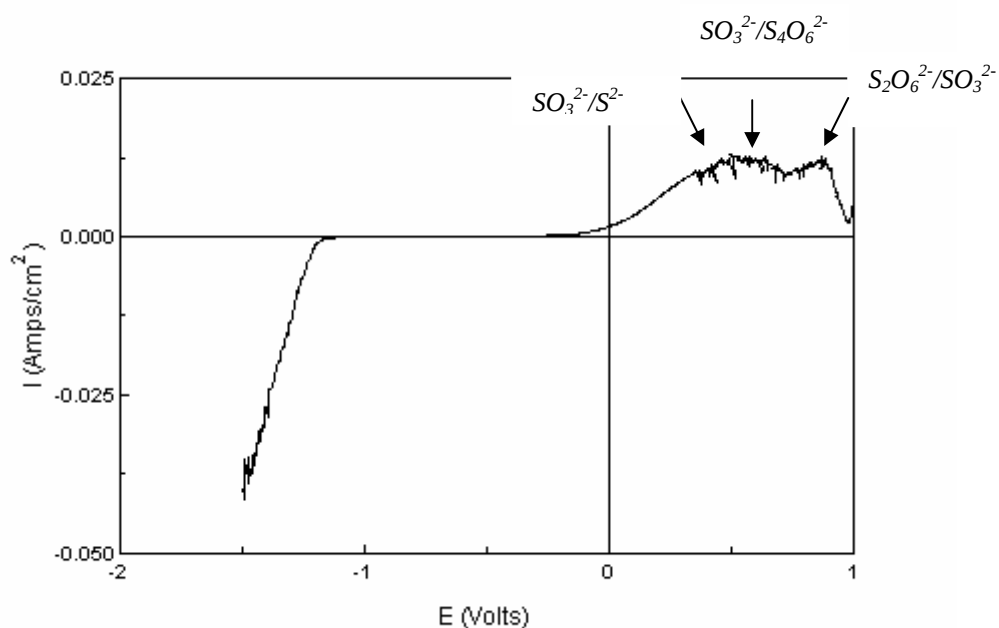


Fig. 26. Courbe $I(V)$ de S^{2-} 0.1 M laissée 20 jours à l'air, montrant la disparition de S^{2-} . Vitesse de balayage 2 mV/sec.

Pour confirmer notre hypothèse, un barbotage de O_2 pendant 10 min permet de réoxyder S^{2-} généré en SO_3^{2-} comme l'atteste l'augmentation du palier d'oxydation (fig.27). Les vagues positives des potentiels semblent paradoxaux, probablement à cause de la lenteur du système électrochimique $S_2O_3^{2-}/S^{2-}$ (système lent).

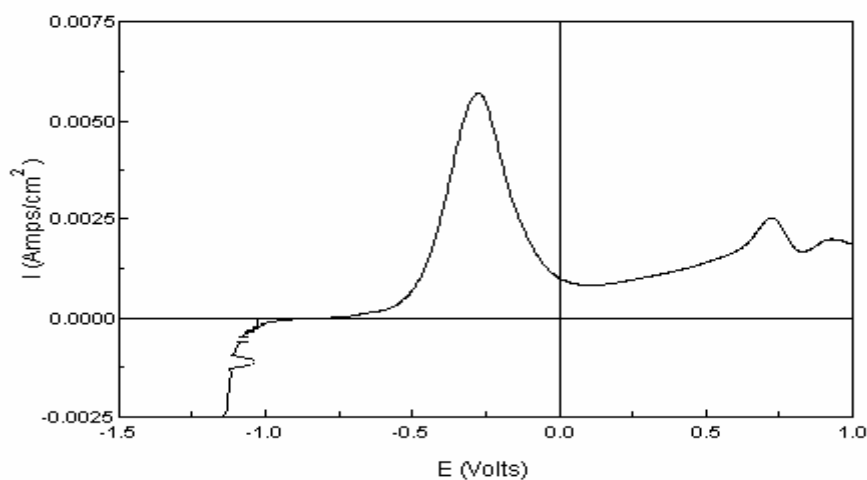


Fig.27 . Courbe $I(V)$ de S^{2-} sous O_2 (10 min). Vitesse de balayage 2 mV/sec.

CHAPITRE VI

PHOTOACTIVITÉ

L'objet de cette partie est de mettre au point un système photoélectrochimique pour la production d'hydrogène en tenant compte des propriétés physiques et électrochimiques de nos oxydes. Chaque fois qu'un paramètre physique sera optimisé, les expériences ultérieures seront conduites avec la valeur optimale de ce paramètre.

L'énergie solaire peut être convertie en énergie chimique sur des matériaux SC dispersés dans des électrolytes aqueux. Le processus est techniquement simple et ne nécessite aucun dispositif spécial; le même cristallite se comporte alors comme une microcellule photoélectrochimique formant l'anode et la cathode [30].

Pour des applications solaires, un matériau SC type-*p* doit avoir un gap < 2 eV et un potentiel de bande plate V_{bp} suffisamment positif pour générer un champ électrique de jonction ΔE , fonction des potentiels électrochimiques des deux phases en présence. La stabilité chimique est un autre facteur qui doit être pris en considération et CuAlO_2 est stable dans toute la gamme du pH (chap. III). Cependant à cause des surtensions électrochimiques sur les SC, généralement grande, la photoélectrolyse de l'eau en O_2 et H_2 ne peut être conçue sur des oxydes à faible gap et les recherches ont été orientés vers l'hydrogène, l'oxygène n'étant qu'un sous produit. De plus, le dégagement d'oxygène se fait en cinq étapes allant de la diffusion des molécules d'eau vers l'électrode, à leur adsorption, à leur activation, à la désorption et enfin à l'évolution de O_2 à partir des atomes d'oxygène adsorbés. Ces étapes font que la surtension anodique η sera beaucoup plus élevée (~ 1 V), particulièrement sur les oxydes SC. Notons que l'utilisation de différents couples rédox est équivalent à une polarisation de l'électrode.

Les photoélectrons migrent vers l'interface oxyde/solution où ils réduisent l'eau en hydrogène gazeux, alors que les trous, sorte d'électrons positifs, circulent dans la direction opposée pour oxyder le réducteur X^{2-} , le circuit électrique est ainsi

fermé. Notons que l'utilisation de différents couples rédox est équivalente à une polarisation de l'électrode.

VI-1 Le composé CuAlO_2

Tout l'étude précédente a été entreprise dans le but de tester nos oxydes pour la photoproduction de H_2 et l'oxydation de réducteurs X^{2-} (S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et SO_3^{2-}) qui se produisent simultanément sur les pôles opposés du cristallite CuMO_{2+x} . Les deux premiers sulfures sont stables en milieu KOH 1 M alors que le dernier donne une meilleure performance à $\sim \text{pH } 8$. En effet S^{2-} ne peut être piégé qu'en milieu fortement basique et pour des pH supérieures à 12, pour des valeurs inférieures des pertes croissantes sous forme de gaz toxique de H_2S , détectable à son odeur caractéristique. Cet effet préliminaire indique que l'ion S^{2-} est une espèce prédominante (voir plus bas) pour un meilleur rendement. Le fait que le gaz est détecté en milieu KOH 1 M implique que la seconde constante d'acidité du diacide H_2S est plus grande que celle donnée dans la littérature ($\text{pK}_{a2} = 11.92$) [18].

CuAlO_2 a été préparé par deux méthodes différentes; la voie nitrate avec une température de synthèse d'environ 200°C plus basse que celle de l'état solide qui devrait théoriquement donner lieu à une plus grande valeur de la surface spécifique S_{sp} (voir tableau 4). En revanche, $\text{CuLaO}_{2.62}$ est préparé à partir du précurseur CuLaO_2 lui même synthétisé uniquement à haute température à 960°C donnant par conséquent une seule surface spécifique. Sous irradiation, la poudre dispersée reçoit un plus grand nombre de photons et donc un nombre croissant d'électrons et de trous qui conduisent à un volume plus important de H_2 et une quantité plus grande de X^{2-} convertie (fig. 28). Les oxydes CuMO_{2+x} sont des semi-conducteurs à petits polarons avec une faible mobilité des porteurs de charge ($\sim 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour les trous) entraînant des longueurs de diffusion L_D petites. Pour cette raison, il était pratique de synthétiser notre poudre par voie humide pour avoir des cristallites du même ordre de grandeur que L_D . Une taille de cristallite de 33 nm a en effet amélioré

la photoactivité de 25%, qui reste encore élevée par rapport à L_D ce qui nous incitera dans un proche avenir à essayer de préparer CuAlO_2 par la voie sol-gel.

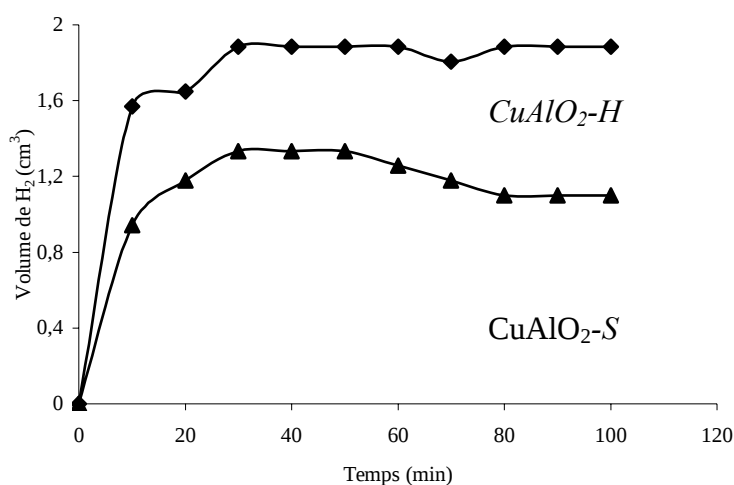


Fig. 28. Evolution de l'hydrogène en fonction du temps pour CuAlO_2 préparé selon les deux méthodes.

Les paires $(e^- - t^+)$ générées par la lumière sont séparées par le champ électrique de jonction $\Delta\psi$, ce champ s'établit dès la mise en contact de CuMO_2 et de l'électrolyte et sa valeur est fonction du potentiel de la bande V_{bp} et du potentiel standard E° du couple rédox mis en solution; pour les trois réducteurs X^{2-} testés (fig. 29), le volume d'hydrogène obtenu est plus grand pour S^{2-} à cause de la différence $|E^\circ - V_{bp}|$ plus élevée et où les paires $(e^- - t^+)$ sont séparées plus efficacement. Notons que le pliage des bandes, assimilé à un gradient de champ électrique, dans un diagramme énergétique résulte de l'égalisation des potentiels électrochimique des deux phases. Le plus faible volume d'hydrogène dégagé est alors obtenu avec le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en raison du potentiel rédox du couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (-0,16 V).

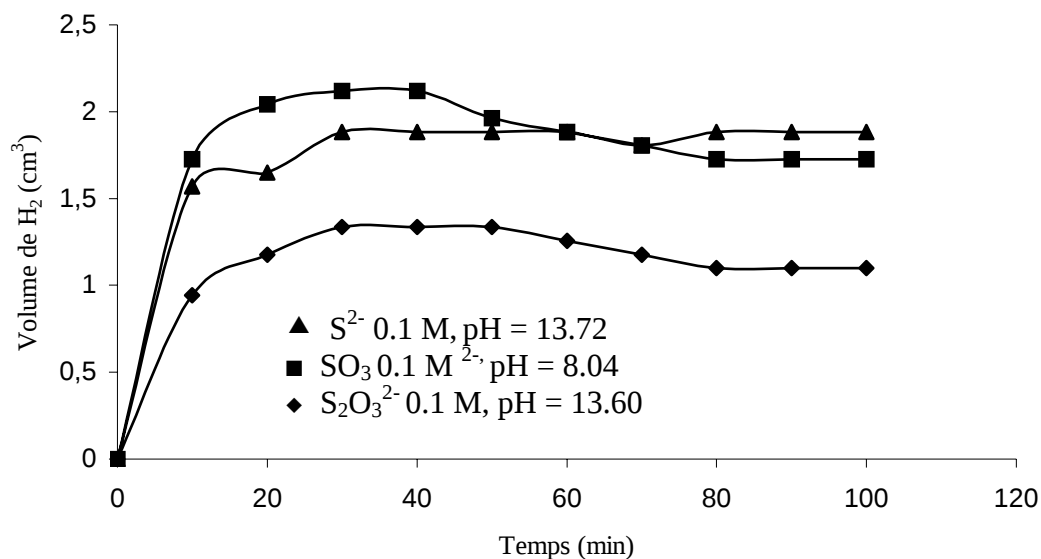


Fig. 29. Dégagement d'hydrogène en fonction du temps pour différentes couple rédox.

L'évolution d'hydrogène dans une solution de S^{2-} pour trois valeurs du pH est donnée à la fig.30. La photoactivité est déterminée par les positions relatives des états oxydants vacants de H_2O et de la bande BC qui est indépendante du pH. Le pouvoir réducteur des photoélectrons augmente indirectement avec le pH; la plus grande valeur du volume de H_2 est obtenue à pH 13.72 et diminue progressivement pour s'annuler à pH ~ 7 où la constante de la réaction ($S^{2-} + H_2O \rightarrow HS^- + OH^-$) est de 10^{-2} indiquant que l'équilibre est déplacé à gauche en milieu basique où les espèces S^{2-} prédominent. A cause d'une force ionique I grande ($=2.06$), le coefficient d'activité γ d'une valeur de 0.8 [18] entraîne une concentration effective en S^{2-} de 0.08 M. Le potentiel V_{bp} , indépendant du pH, indique l'absence de couches d'oxyde (H^+ et OH^-) et une faible interaction entre OH^- (milieu basique) et les états électroniques formant les bandes BV et BC à caractère cationique Cu-3d. Ainsi, les ions OH^- ne s'absorbent pas à la surface de $CuAlO_2$ mais leur formation à partir de la réaction (1) doit être prise en considération.

La décroissance du volume de H_2 produit est fonction de deux paramètres physiques. Etant donné que le couple H_2O/H_2 se déplace par rapport à la bande BC à raison de -0.059 V pH^{-1} , le passage du milieu basique (pH

13,72) en milieu neutre (pH~ 8) se traduit par l'augmentation de l'intervalle $|E^\circ (H_2O/H_2) - E_{BC}|$ et d'une vitesse d'échange électronique moindre car le transfert s'effectue iso-énergétiquement. Le couple en question devient moins réducteur ($\sim +0,4$ V) en même temps que la diminution de la concentration en espèce active S^{2-} . Pour un pH~ 8, la concentration effective est donnée par [31]:

$$[S^{2-}] = 7.08 \times 10^{-14} [HS^-] / 10^{pH}$$

et qui avoisine $1,3 \times 10^{-5}$ moles. Le cristallite par elle même est dans une configuration de circuit fermé où les processus anodique et cathodique ont lieu simultanément:

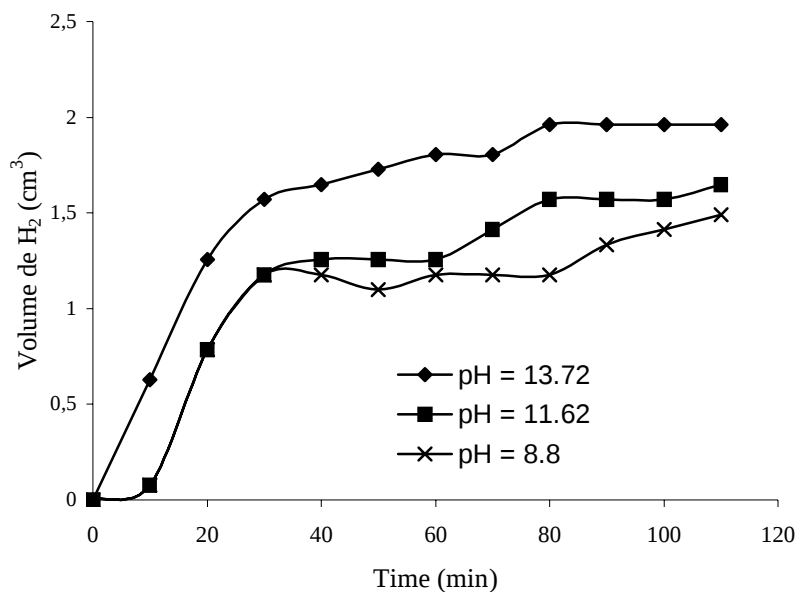
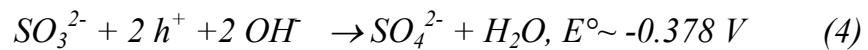
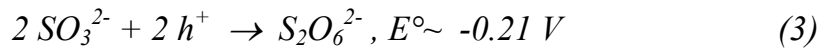
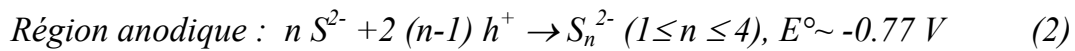
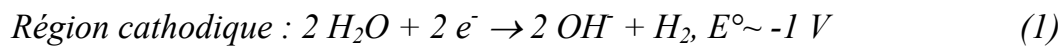
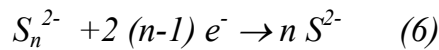


Fig. 30. Variation du volume de H_2 en fonction du pH dans une solution de (S^{2-} 0,1 M) sous illumination de $CuAlO_2$.

Sur $CuAlO_2$, S^{2-} subit des photooxydations successives pour former S_n^{2-} ($n= 1 \rightarrow 5$) et cet effet est évident par le tracé immédiat de la courbe $I(V)$ avec une très faible vitesse de balayage des potentiels (0,2 mV/sec) d'une solution

juste après illumination (5 heures) pour empêcher l'oxydation des ions S_n^{2-} par l'oxygène dissous. Rappelons que la cinétique d'oxydation de S^{2-} est du premier ordre avec un temps de demi réaction de ~ 16 h [29].

Au début, le volume de H_2 croît linéairement avec une constante de vitesse de $0,19 \text{ cm}^3 \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$. L'oxydation de S^{2-} par les trous (réaction 2), un processus à bande de valence, est ralentie par la réaction inverse dans le pôle cathodique. Avec le temps, la vitesse de formation de H_2 décroît lentement dans un système fermé et s'annule après ~ 1 heure, cette chute d'activité est due à une augmentation de la concentration de S_n^{2-} , concurrence ce dernier dans le processus de réduction de H_2O . Afin de vérifier cette hypothèse, $CuAlO_2$ était illuminé dans une solution contenant une solution du disulfure S_2^{2-} ($n=2$) $0,1 \text{ M}$ et les résultats sont reportés à la fig.31. La valeur initiale du volume de H_2 produit est presque la moitié de celle exempte de S_2^{2-} et diminue au delà de 40 min . L'addition du S_2^{2-} accuse une décroissance significative de la production d'hydrogène et après que 0.86 ml de H_2 ait été produit, la vitesse de libération de H_2 tend vers zéro et l'absorbance de la solution, mesuré à λ_{max} (520 nm), change légèrement de 0.24 à 0.26 indiquant que nous ne sommes pas loin de l'équilibre :



avec une légère prédominance de la réduction de H_2O . La coloration des espèces S_n^{2-} s'accroît avec n , la courbe de l'absorbance A en fonction n suit une loi du type : $A \approx 0.0648 n$.

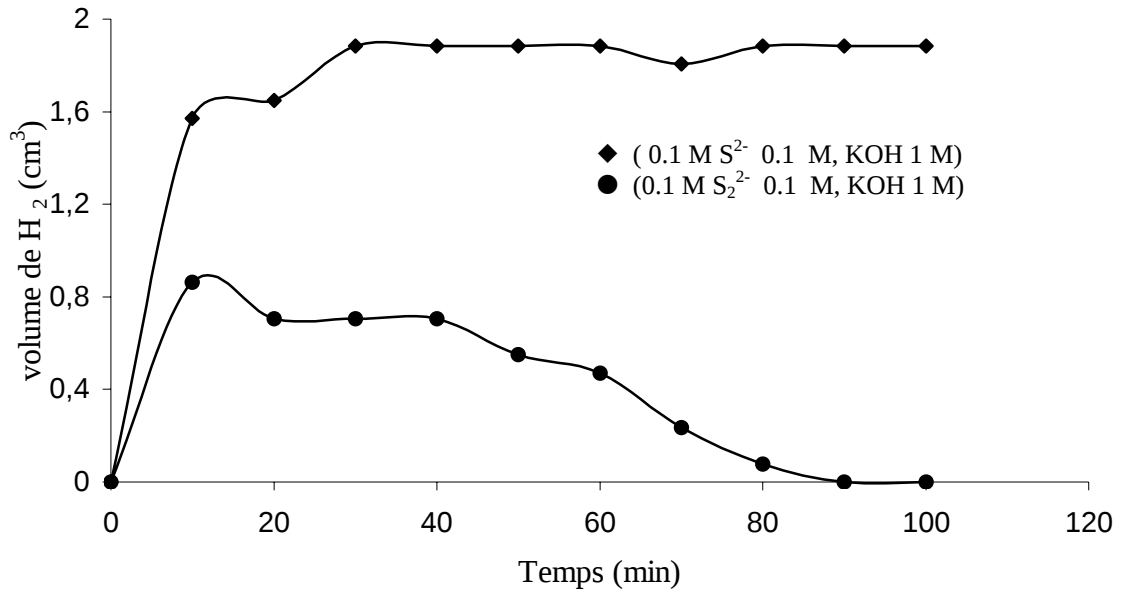


Fig. 31. Volume de H₂ dégagé en fonction du temps en présence de S²⁻ et S₂²⁻ sur CuAlO₂.

La fig. 32 donne l'évolution de H₂ en fonction du temps pour différentes concentrations de S²⁻ en milieu KOH. Le volume décroît avec S²⁻ résultat attendu, cette décroissance est due au fait que l'absorbance A de la solution augmente avec la concentration en S²⁻ selon la loi empirique :

$$A = 0.218 C_S + 0.0089$$

et pour un flux lumineux constant, le nombre de photons atteignant la poudre en suspension diminue et par conséquent le volume d'hydrogène libéré.

S²⁻ absorbe en dessous de 520 nm avec deux effets antagonistes, optique et concurrentiel de réduction de S₂²⁻ avec l'eau; une augmentation de la concentration de S²⁻ aura un effet négatif à cause de l'intensification de la coloration jaune des ions polysulfures S_n²⁻, qui croît avec la concentration et la longueur de chaîne n (voir chap. V), le nombre de photons diminue avec l'augmentation de S²⁻ et conduit à une décroissance de la production de H₂. Dans tous les cas, une concentration en S²⁻ 0.1 M est largement suffisante pour capter tous les photoélectrons et la concentration en électrons à l'interface, limitée par leur faible mobilité, est rapidement abaissée alors que l'inverse est vrai pour les matériaux ayant une mobilité électronique élevée et une surface S_{sp} faible comme les oxydes pérovskites. En conséquence, une augmentation de

la concentration en S^{2-} aura lieu un effet négatif en absorbant davantage de photons.

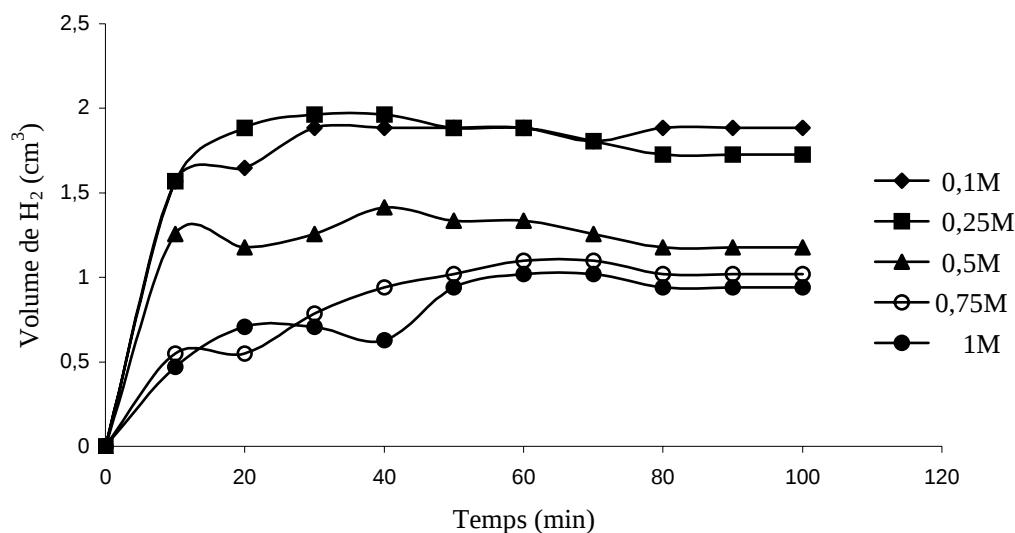


Fig. 32. Volume de H_2 en fonction du temps pour différentes concentrations en S^{2-} dans KOH 1 M.

On peut par conséquent anticiper qu'une agitation vigoureuse de la solution dans le réacteur n'augmente pas de manière significative les quantités de H_2 , résultat corroboré par une étude préliminaire sur électrode tournante de $CuAlO_2$ où le photocourant ne dépend pas de la vitesse de rotation. La réaction étant contrôlée par la vitesse d'arrivée des électrons à l'interface⁷ qui constitue l'étape déterminante du processus photoélectrochimique global et qui est accélérée par une augmentation de la température. En effet, le volume produit de H_2 augmente de 17% quand la température croît de 40 à 50°C. Une élévation de la température augmente légèrement les constantes de vitesse électrochimiques assimilées à des courants d'échange. La meilleure activité photocatalytique est due en grande partie à une croissance de la mobilité μ des porteurs de charge (e^- - t^+); l'augmentation linéaire de μ avec la température indique qu'elle est thermiquement activée plutôt que le nombre de porteurs. En effet, la résistivité électrique $\rho = (e N_D \mu)^{-1}$ décroît en augmentant soit la

⁷ La mobilité des électrons est de trois ordres de grandeur plus faible que celle des trous dans les oxydes type delafossites.

concentration des donneurs N_D soit la mobilité μ ; cependant l'énergie d'activation ΔE (0,017 eV) est très inférieure à l'énergie thermique kT à l'ambiante (26 meV) et les niveaux accepteurs sont totalement ionisés pour une température $T > 200$ K et N_D est à sa valeur maximale.

Dans tous les cas étudiés, les courbes du dégagement d'hydrogène montrent que le volume de H_2 dégagé en fonction du temps tend vers une saturation qui dépend légèrement du couple rédox en solution. Dans un système fermé, les espèces oxydantes S_n^{2-} et $S_2O_6^{2-}$ résultant respectivement de l'oxydation de S^{2-} et SO_3^{2-} concurrencent avec la réduction de H_2O et expliquent la tendance vers la saturation. Pour les sulfures, la diminution de l'activité est également attribuée à la couleur intense des espèces S_n^{2-} (Fig. 9). Cependant, avec l'utilisation de nouvelles solutions ou par barbotage d'azote pour réactiver les sites catalytiques, l'activité est presque entièrement restaurée dans les limites des erreurs expérimentales en accord avec le principe de Le Chatelier pour les déplacements d'équilibre. La légère décroissance de cette activité après barbotage est également attribuée à la couleur intense de S_n^{2-} (fig.33).

A titre d'exemple le passage de $n=1$ à $n=2$ fait augmenter l'absorbance A de 0,014 alors qu'une augmentation de 0,1 à 0,25 M la fait croître de 43%.

Une corrélation entre le volume de H_2 dégagé et A de la solution de S^{2-} a été trouvée. Comme le laisse apparaître la courbe, la différence des absorbances diminue avec la concentration et devient masquée par l'intensification de la couleur de la solution à mesure que cette dernière augmente.

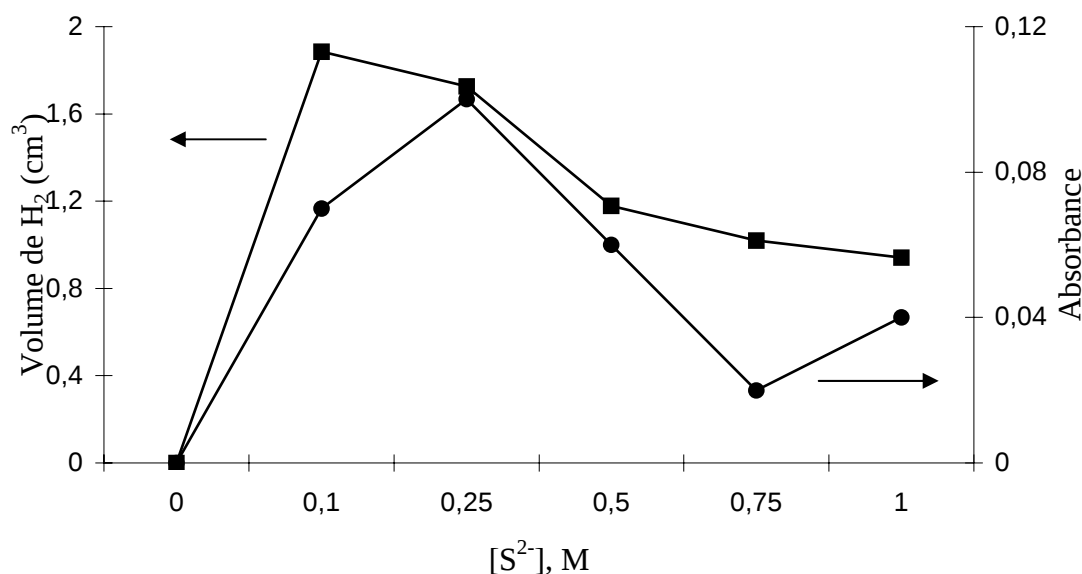


Fig. 33. Dépendance de la saturation de H₂ et de l'absorbance A à 520 nm en fonction de différentes concentrations de S²⁻ dans KOH 1 M.

VI-2 Le composé CuAlO₂ traité

Cette partie traite sur le composé CuAlO₂ modifié, dispersée dans une solution de S²⁻ et éclairée par une lampe de tungstène (160 W) c.a.d. un flux lumineux plus faible.

Plus la température de synthèse de l'oxyde est basse, plus sa surface spécifique est grande, propriété souhaitée en photocatalyse. En effet pour une puissance lumineuse constante, le nombre de photons captés par cette surface est grand et par conséquent le nombre d'électrons conduisant à un volume d'hydrogène plus élevé

Il était alors intéressant d'étudier l'évolution de H₂ sur des oxydes préparés à plus basses températures. Bien que CuAlO₂ soit préparé à partir des nitrates, la phase ne se forme en deçà de 700°C (fig.34). Tous les pics de diffraction X appartiennent à CuO (*ASTM N° 050661*) alors que l'oxyde Al₂O₃ reste sous forme amorphe; ceci implique qu'on est proche de la température de formation de CuAlO₂ et une étude par *ATG* sera nécessaire pour confirmer ce résultat. En effet, les deux pics les plus intenses, (101) et (012) positionnés respectivement à 2,42 et 2,36 sont visibles sur le spectre *XRD*. Le deuxième pic est épaulé au pic intense de CuO.

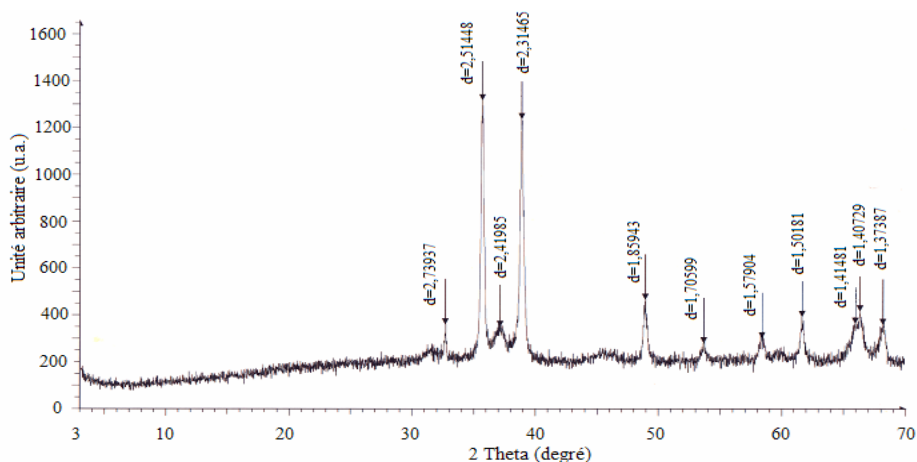


Fig. 34. Spectre de diffraction X du mélange calciné à 700°C. tous les pics appartiennent à CuO. * pic attribué à CuAlO₂.

La figure 35 montre l'évolution du volume d'hydrogène pour CuAlO₂ synthétisé à trois températures T_s conduisant à des surfaces S_{sp} différentes. Le fait que le volume de H₂ décroît avec la température T_s laisse prévoir que la taille d du cristallite qui varie inversement proportionnellement avec T_s reste toujours inférieure à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires L_D (électrons). Le cas idéal serait de synthétiser notre oxyde à une température où la taille d serait du même ordre de grandeur que la longueur L_D .

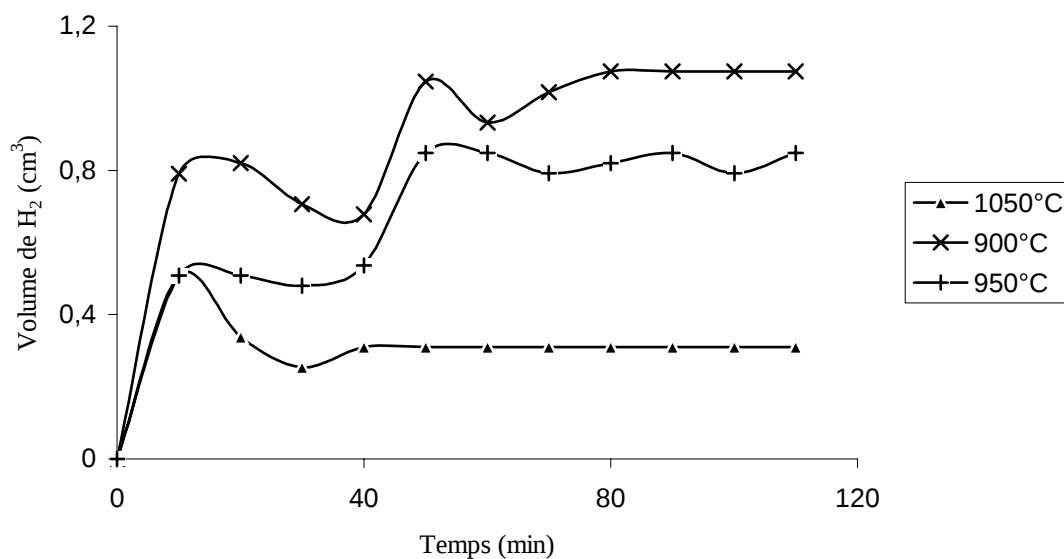
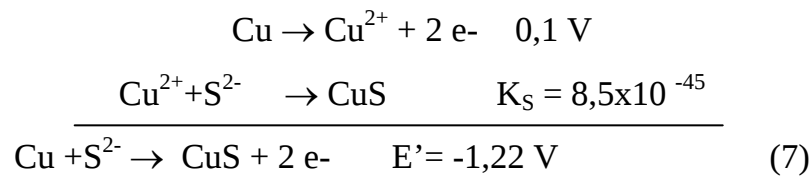


Fig. 35 . Courbe d'évolution du volume d'hydrogène en fonction du temps sur CuAlO₂ synthétisé à différentes températures.

Le cristallite peut être modifié en surface électrochimiquement, les ions cuivreux Cu^+ sont électroréduits en cuivre métal.

Un cas intéressant et attractif serait la combinaison d'un semi-conducteur type p avec un autre de type n . Le cuivre (I) monovalent dans $\text{Cu}^+\text{Al}^{3+}\text{O}_2$ peut se réduire électrochimiquement en cuivre métallique en imposant un courant cathodique faible de $-10\text{ }\mu\text{A}$ pour empêcher les réductions parasites pendant une durée de 27 heures. En effet sur la courbe $I(V)$ de CuAlO_2 immergé dans une solution KOH 1 M, on observe un pic de réduction aux environs de $-0,45\text{ V}$. Ce pic correspond dans le diagramme $E\text{-}pH$ [32] à la réduction $\text{Cu}^+ + 1\text{ e}^- \rightarrow \text{Cu}$. La quantité d'électricité ($It = 0,9\text{ C}$) correspond à un dépôt de $6 \times 10^{-4}\text{ g}$ du cuivre soit $\sim 0.03\%$. L'avantage d'une telle opération réside dans le fait que le cuivre déposé in situ donne un contact ohmique qui facilitera le transfert de charges. Dans une solution de S^{2-} , Cu est oxydé selon la réaction



le potentiel expérimental à courant nul du système électrochimique CuS/Cu est à $-1,07\text{ V}$ en bon accord avec celui calculé pour la réaction (7) à partir de $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ ($0,1\text{ V}$) et K_S (CuS , $8,5 \times 10^{-45}$), ceci a été vérifié expérimentalement par l'augmentation du volume de H_2 sur l'hétérojonction n/p $\text{CuS}/\text{CuAlO}_2$ qui s'explique par une faible surtension du couple $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$ sur le semi-conducteur n - CuS . Cependant, le fait que le composé traité dans HNO_3 donne un meilleur rendement implique la présence de défaut cristallins et des états de surface générés lors de la trempe et qui agissaient comme centres de recombinaison des paires ($\text{e}^- \text{-} \text{t}^+$).

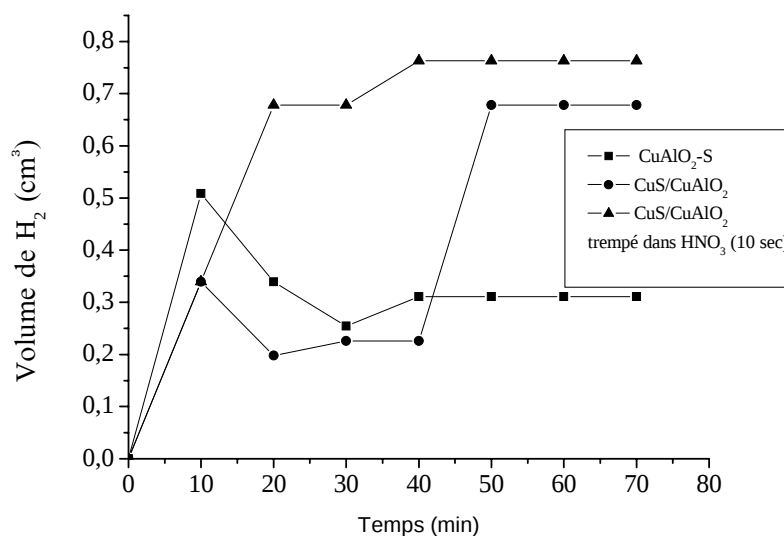


Fig. 36 . Courbe donnant le volume d'hydrogène en fonction du temps dans une solution S^{2-} 0.1 M.

Une étude comparative avec les oxydes $CuMO_2$ ($M = Al, Cr, Mn$ et Fe) a été entreprise et les résultats sont reportés à la Fig.37 et dans le tableau 6. Notons que toutes les synthèses ont été effectuées par voie humide suivies d'un traitement thermique à $\sim 950^\circ C$ ⁸. Le composé au fer donne un volume maximal de H_2 corroboré par la forte absorption finale de la solution de S_n^{2-} . les gaps E_g , les potentiels V_{bp} et les résistivités ρ sont similaires; ceci implique que la forte photoactivité obtenue est liée d'abord à un potentiel V_{bp} supérieur pour le composé $CuFeO_2$ et à la forte activité catalytique de l'élément fer.

⁸ Excepté le composé $CuMnO_2$ qui a été synthétisé en tube de quartz scellé sous vide

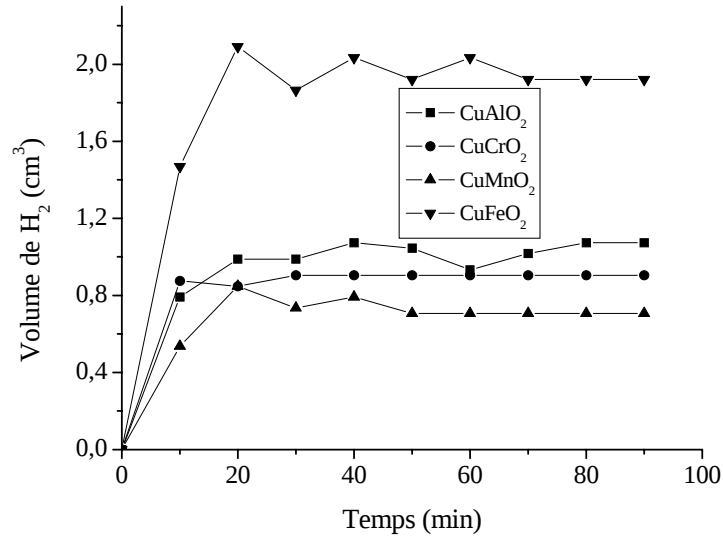


Fig. 37. Courbe d'évolution de H₂ dans une solution de S²⁻ sur différents oxydes CuMO₂.

Tableau 6 Etude comparative des différents oxydes CuMO_{2+x}

CuMO _{2+x}	x*	d _{Cu-Cu} (nm) = a	ρ _{300K} (Ω-cm)	E _g (eV)	V _{bp} (V _{ECS})	V _{H2} Saturation. (cm ³)	Absorption de S ²⁻	
							avant	après
CuAlO ₂	0.03	0.2846	1.2x10 ³	1.53	-0.11	1.07	0.03	0.16
CuCrO ₂	0.04	0.2975	2.39x10 ⁵	1.28	-0.02	0.9	0.03	0.08
CuMnO ₂	0.02	0.2885	2.9x10 ⁴	1.23	0.15	0.71	0.04	0.08
CuFeO ₂	0.04	0.3032	2.26x10 ⁴	1.34	0.10	1.92	0.04	0.20
CuYO ₂	0.03	0.3521	10 ⁵	1.26**	0.17	2.05	0.07	0.10***

* déterminé à partir des ATG ** transition indirecte *** résultats tirés de la réf. [33], CuYO₂ est illuminé avec une lampe halogène de 500 W.

VI-3 Le composé CuLaO_{2.62}

Les propriétés de transport des composés CuMO₂ souffrent d'un mécanisme de conduction par petit polarons ce qui limite la granulométrie à des faibles valeurs pour un emploi pratique. Dans le but de remédier à cet inconvénient et d'augmenter la conductivité électrique et diminuer le gap optique E_g, notre travail s'est dirigé vers un oxyde inédit CuLaO_{2.62} synthétisé à partir du précurseur CuLaO₂ sous oxygène pur .

La dépendance thermique de l'évolution du volume d'hydrogène est représentée à la fig.38. La quantité de H_2 produite dans la solution S^{2-} 0.1 M varie presque linéairement avec la température dans la gamme (30- 60°C) avec un coefficient de température de $0,017 \text{ ml h}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et une énergie d'activation de 0.25 eV/molécule calculée à partir de la droite $\text{Log } V_{H_2}$ en fonction de $1000/T$. Une croissance de la température ne change pas beaucoup les potentiels redox $\{E = E^\circ + (RT/nF) \text{Log } (Ox)/(red)\}$ de même que les positions des bandes BV et BC. Une croissance de 30°C fait augmenter le potentiel rédox seulement de $5 \times 10^{-4} \text{ V}$ soit d'un coefficient $\partial V/\partial T$ ($1,57 \times 10^{-4} \text{ V/K}$). L'augmentation de la photoactivité ne peut être alors attribuée à une croissance des constantes de vitesse électrochimique. Une mobilité μ thermiquement activée est en grande partie responsable de l'augmentation du volume d'hydrogène dégagé (chap. III). En effet, pour une énergie d'activation de 0,028 eV calculée à partir du pouvoir thermoélectrique α , tous les niveaux énergétiques sont ionisés pour une température d'environ 200 K et la diminution thermique de la résistivité ρ donnée par $(\rho = N_A e \mu)^{-1}$ ne peut être alors attribuée qu'à une croissance de μ . Une augmentation du volume de H_2 obtenu de 58% est enregistrée quand la température passe de 30 à 60 °C; ceci correspond à un coefficient de température pour la mobilité $\partial \mu/\partial T$ de $2,25 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Bien que l'amélioration de la photoactivité avec la température soit attribuée partiellement à une augmentation du courant d'échange assimilé à une constante de vitesse, le processus activé résulte du changement thermique des mobilités électriques des porteurs de charge.

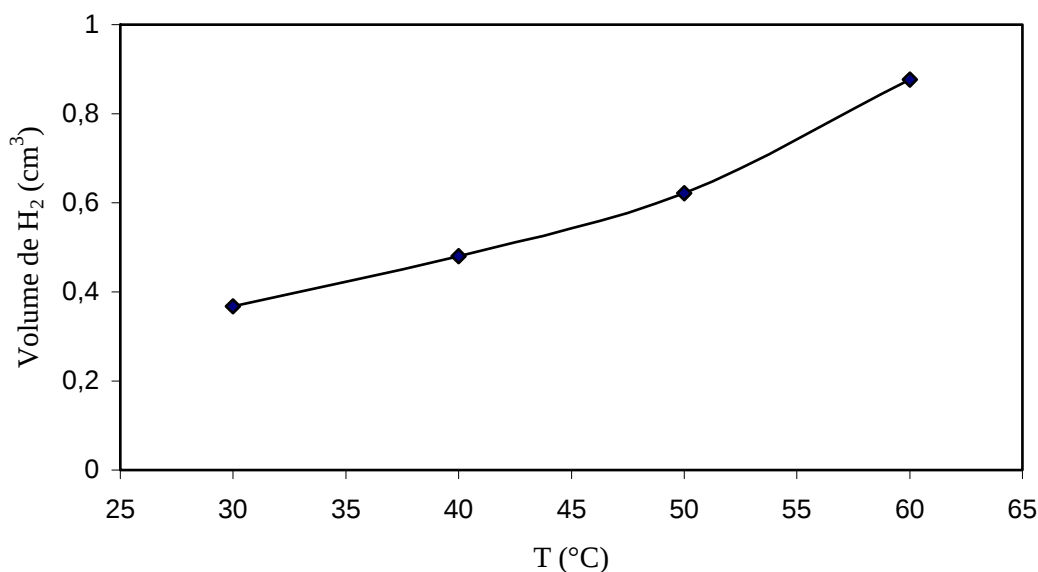


Fig. 38. Courbe donnant le volume d'hydrogène à saturation en fonction de la température dans le réacteur.

La figure 39, représentant le volume de H₂ dégagé sur CuLaO_{2.62} pour différentes concentrations massiques C_m , montre un minimum pour une valeur de 0,75 mg ml⁻¹ et augmente sans atteindre un plateau de saturation. Ce comportement s'explique par l'augmentation de la surface S_{sp} qui fait croître le nombre de cristallites donc l'aire réceptrice de la lumière qui, pour une puissance lumineuse constante, capte un nombre plus important de photons et par conséquent un volume plus grand d'hydrogène libéré. L'absence du plateau de saturation indique que la cinétique du processus global reste toujours contrôlée par le flux d'arrivée d'électrons vers l'interface CuLaO_{2.62}/solution, c.a.d. par un nombre de molécules d'eau adsorbées bien au dessus de la concentration en électrons limitée par la diffusion dans le solide à cause de la faible mobilité électronique.

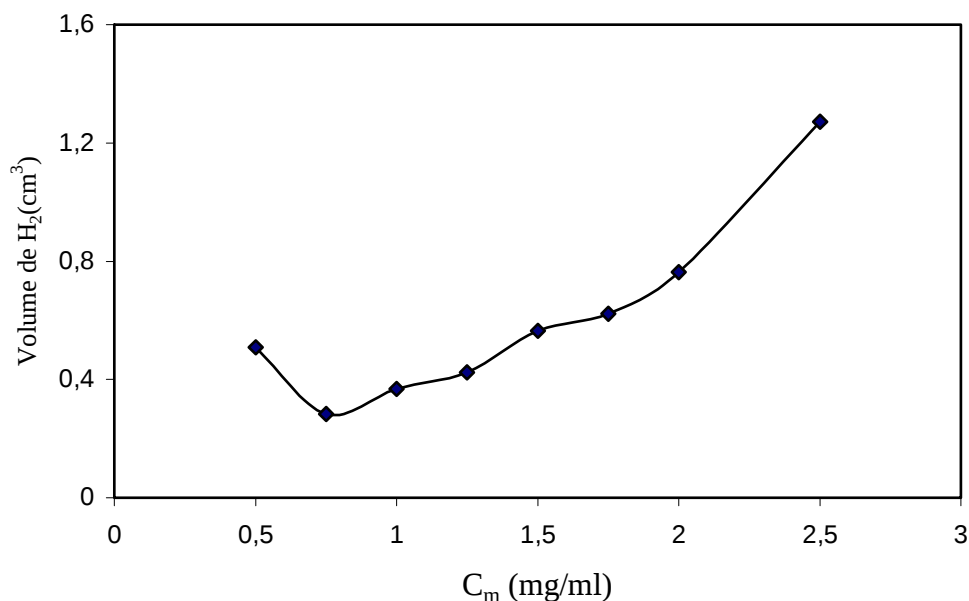


Fig.39. Volume à saturation de H_2 produit en fonction du temps pour $CuLaO_{2.62}$ à différentes concentrations massiques C_m .

Durant l'illumination, la vitesse de libération de H_2 diminue et s'annule avec le temps pour devenir nulle au-delà de ~ 1 h. Cette décroissance est due d'une part, à la formation d'ions S_n^{2-} de coloration jaune qui absorbent dans la région du visible en affaiblissant ainsi le flux lumineux en limitant le nombre des paires (e^-t^+) et par conséquent la quantité de H_2 formé et d'autre part à la réaction concurrente de S_n^{2-} qui consomme les photoélectrons destinés initialement à la réduction de l'eau. Pour corroborer cette hypothèse, nous avons procédé à un test photocatalytique de $CuLaO_{2.62}$ en présence d'une solution de disulfure S_2^{2-} . Les résultats sont donnés à la fig.40 et nous constatons que le volume de H_2 produit est presque moitié et la vitesse d'évolution est plus faible; ceci est attribuée à la réaction concurrente de réduction de S_n^{2-} par les photoélectrons.

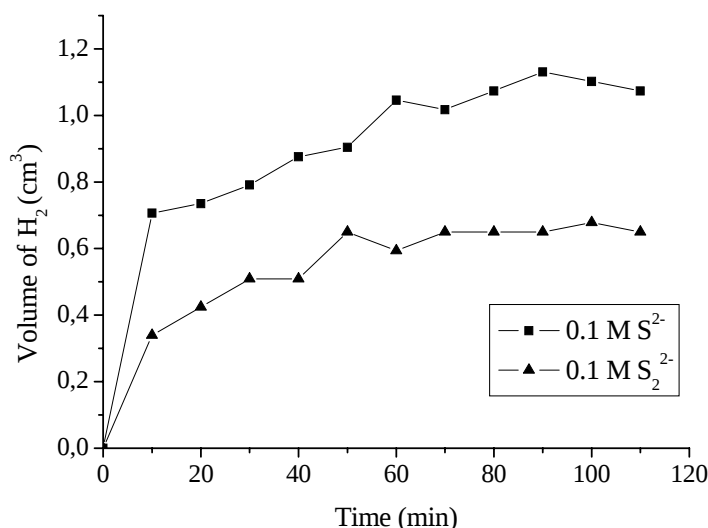


Fig.40 . Courbe donnant le volume de H₂ en fonction du temps pour CuLaO_{2.62} en présence de S²⁻ et S₂²⁻.

La figure 41 donne le volume de H₂ avec le temps pour différents capteurs de trous (réducteurs) X²⁻. Avec S²⁻, la production de H₂ tend vers une saturation et la solution devient jaunâtre à cause de la formation des polysulfures S_n²⁻. Cette coloration s'accroît à mesure que la concentration de S_n²⁻ augmente. Rappelons que le spectre d'absorption des ions S_n²⁻ présente un maximum à 520 nm qui se déplace avec les grandes valeurs de λ à mesure que n augmente (chap. V). Pour SO₃²⁻ qui est incolore, le problème de l'affaiblissement de l'absorbance ne se pose pas mais les produits résultant de l'oxydation à savoir S₂O₆²⁻ et S_n²⁻ entrent en réduction concurrentielle avec les molécules H₂O et limite le volume de H₂ libéré. Pour pouvoir redémarrer le dégagement d'hydrogène, il faut prendre de nouvelles solutions ou réactiver les sites catalytiques par barbotage d'un gaz inerte (N₂).

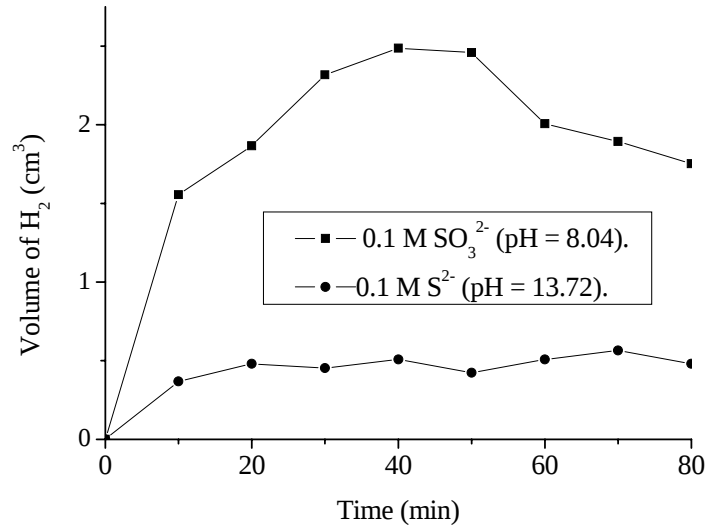


Fig. 41. Evolution du volume d'hydrogène en fonction du temps pour deux réducteurs.

Un matériau anodique performant (système électrochimique rapide) doit avoir un grand courant d'échange i_o , une grande pente de Tafel dans l'échelle semi-conducteur log i-V et une faible résistance de polarisation R_p . Dans le cas de S^{2-} , deux pentes sont observables et séparées par une valeur de ~ 30 mV attribuée à l'oxydation successive de S^{2-} en S_2^{2-} et S_3^{2-} en conformité avec le potentiel rédox trouvé empiriquement pour les ions S_n^{2-} ($E_{1/2} \approx 12 - n$). Les pentes d'oxydation (tableau. 7) décroissent avec la longueur de la chaîne n indiquant que les vitesses décroissent à mesure que n augmente. Une analyse chimique classique ne donne pas une grande précision mais les concentrations résultantes de S_n^{2-} peuvent être estimées à partir de la courbe $I(V)$ d'une de S^{2-} illuminée pendant 5 heures (voir fig. 24). Les concentrations relatives ont été déduites par ampérométrie ($I_c = k_i [S_n^{2-}]$). Cependant, une analyse précise nécessite des techniques sophistiquées comme la chromatographie ionique.

Une cinétique rapide devrait aboutir, en coordonnées semi-logarithmique, à une plus grande pente $\partial \log i / \partial V$, un forte densité de courant d'échange i_o et une faible résistance de polarisation R_p . A la lumière des résultats du tableau 7, le couple $SO_3^{2-} / S_2O_6^{2-}$ et/ou SO_4^{2-} donne une meilleur

performance. Avec S^{2-} , deux régions sont parfaitement distinctes (fig. 42) avec des pentes différentes, ceci s'interprète aisément par les oxydations successives de S^{2-} en S_2^{2-} et S_3^{2-} . Les points d'inflexion sont séparés par une valeur moyenne de ~ 33 mV qui est proche de celle déterminée par voltamétrie linéaire (~ 25 mV).

Tableau. 7 Paramètres cinétiques de $CuLaO_{2.62}$

X^{2-} (0.1 M)	i_o ($A\ cm^{-2}$)	R_p (Ω)	$\partial \log i / \partial \eta$ (dec./V)		
S^{2-}	8×10^{-6}	39	48.31	27.72	17.45
SO_3^{2-}	10^{-5}	48	35.34	24.51	-

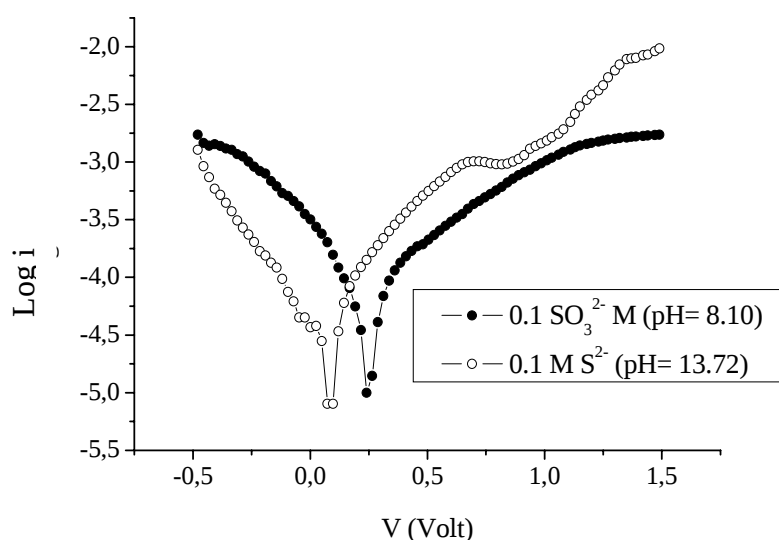
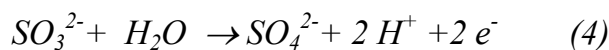
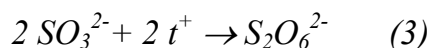
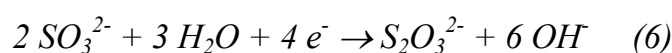


Fig.42. Courbe de Tafel de $CuLaO_{2.62}$ dans une solution tampon. Vitesse de balayage 5mV/sec.

Pour SO_3^{2-} , la valeur la plus élevée de la photoactivité a été obtenue à pH 8,04 et diminue graduellement des deux côtés. Malgré la prédominance de SO_3^{2-} à pH élevé en raison de la réaction ($HSO_3^{2-} + OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$, pK 6.8), l'ion SO_3^{2-} s'oxyde selon deux réactions parallèles .



La réaction (4) est indépendante du pH et l'écart $|E_{BC} - E^{\circ}_{red}|$ reste constant, la position de la bande BC de $CuLaO_{2.62}$ est fixe quelque soit le pH. Quand à la réaction (3) qui est fonction du pH (-0.12 pH), l'écart $|E_{BV} - E^{\circ}_{red}|$ augmente et la cinétique devient lente car un échange électronique efficace se produit iso énergiquement. La régression de la photoactivité pour des $\text{pH} > 8$ implique que la réaction (4) devient prépondérante. En revanche, pour des pH bas la réduction de SO_3^{2-} :



et concurrence la réaction du dégagement d'hydrogène [34].

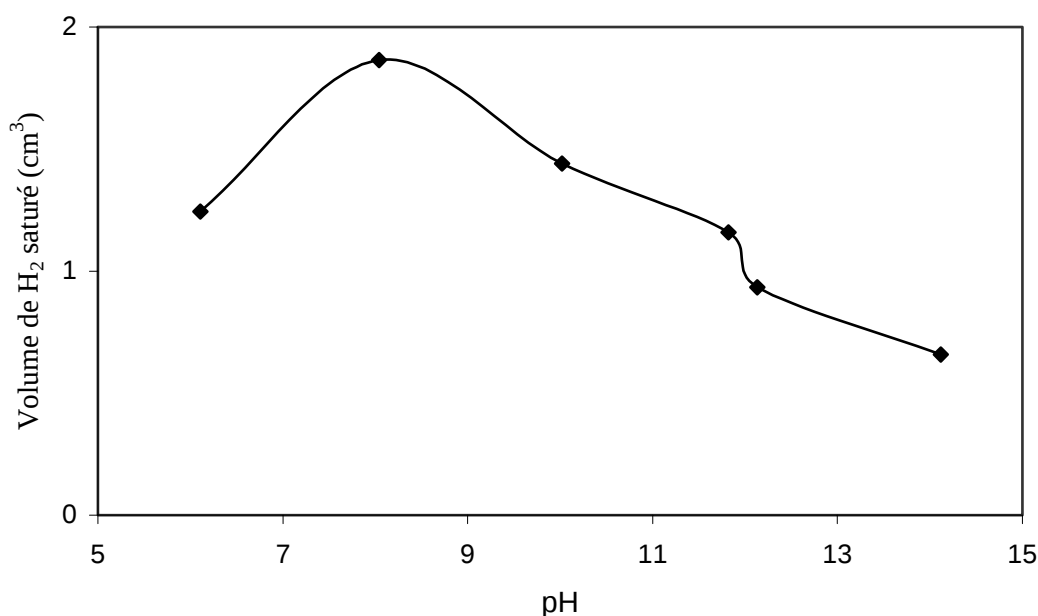
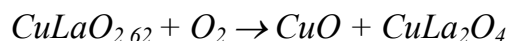


Fig. 43. Courbe donnant le volume d'hydrogène produit à saturation en fonction du pH pour SO_3^{2-} 0.1 M.

En cherchant les conditions optimales pour préparer $CuLaO_{2.62}$, nous avons synthétisé une nouvelle phase baptisée Φ de même formulation chimique $CuLaO_{2.62}$ mais dont les propriétés physiques (magnétique, de transport et photoélectrochimique) sont différentes. La phase Φ se forme pour des pressions partielles de O_2 inférieures à 1 atm et en particulier à l'air ($P_{O_2} = 0.2 \text{ atm.}$), le composé $CuLaO_{2.62}$ (synthétisé sous O_2) se transforme irréversiblement à la phase Φ stable pour des températures avoisinant $\sim 480^\circ C$.

Au delà de $\sim 600^\circ\text{C}$, elle se convertit en CuLa_2O_4 , résultat confirmé par diffraction X et ATG selon la réaction :



La différence des propriétés physiques laisse supposer que les sites de l'oxygène inséré sont différents et ceci peut se voir à l'aide des spectres IR où les fréquences de vibrations accusent un décalage des pics. Pour la phase Φ , les fréquences de vibration sont décalées vers les faibles longueurs d'ondes λ . Par conséquent, les liaisons sont plus fortes.

Il est impérative de préciser que, dans les mêmes conditions expérimentales, le volume d'hydrogène obtenue avec la phase Φ est de 58% plus élevé que celui libéré avec $\text{CuLaO}_{2,62}$ (fig. 44). Les résultats détaillés seront reportés ultérieurement. Notons également que la saturation est atteinte pour un temps plus lent (~ 60 min) et une vitesse initiale de dégagement de H_2 presque le double avec la phase Φ qu'avec $\text{CuLaO}_{2,62}$.

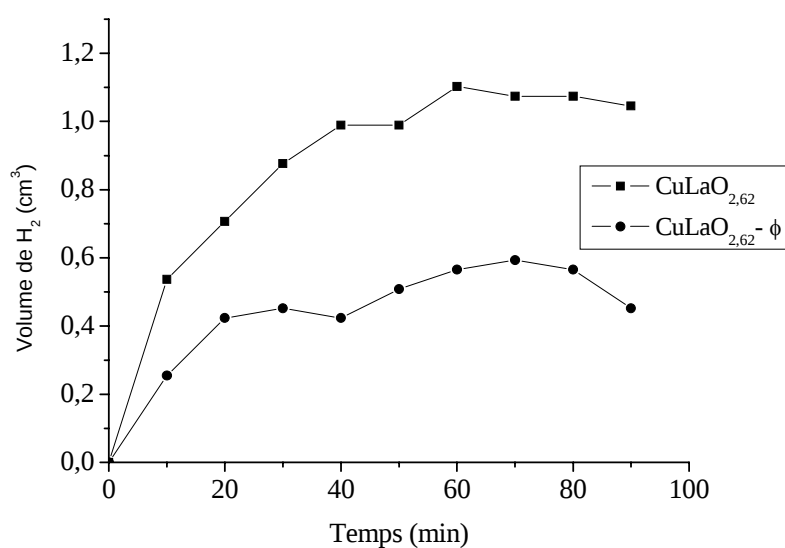


Fig. 44. Volume de H_2 dégagé sous illumination en fonction du temps.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail a porté sur la mise au point de systèmes photoélectrochimiques basés sur de nouveaux oxydes delafossites CuMO_{2+x} ($M = \text{Al}$ et La) pour la production d'hydrogène en solution aqueuse en présence de différents réducteurs X^{2-} .

Les photoélectrons, localisés dans la bande BC, réduisent l'eau en hydrogène alors que les phototrons oxydent le réducteur X^{2-} . Les deux demi-réactions électrochimiques ont lieu sur un même cristallite qui se comporte comme une microcellule photoélectrochimique. La dispersion de la poudre a l'avantage d'une jonction liquide-solution. Ces oxydes ont des gaps E_g inférieurs à 2 eV et le photovoltage généré n'est pas suffisant pour décomposer l'eau. Les études ont été concentrées sur l'hydrogène et le système devient attractif quand l'autre demi réaction consiste à dégrader un polluant inorganique; le sulfure S^{2-} représente une alternative intéressante en raison de sa forte proportion dans les énergies fossiles.

Les oxydes synthétisés CuAlO_2 et $\text{CuLaO}_{2.62}$ montrent une bonne stabilité chimique et une semi-conductivité de type- p , confirmé par les valeurs positives de α et les directions cathodiques de I_{ph} . La structure cristalline contient des couches d'octaèdres MO_6^{3-} à arêtes communes liées entre elles par le cuivre monovalent en site linéaire pour CuAlO_2 ou divalent et trivalent en plus faible proportion (24%) dans un polyèdre irrégulier dans $\text{CuLaO}_{2.62}$ qui font que les bandes BV et BC sont de caractère cationiques à base d'orbitales Cu-3d . La semi conductivité p provient de l'incorporation de l'oxygène dans le réseau cristallin pseudo lamellaire. Le comportement SC de CuAlO_2 est en accord avec le schéma de bande proposé pour AgMO_2 où le mécanisme de conduction se fait par saut d'électrons (polarons hopping). CuAlO_2 est obtenu par voie humide; une méthode originale de synthèse qui augmente la surface spécifique et par conséquent le volume d'hydrogène dégagé.

La quantité importante d'oxygène (0.62 atome d'oxygène par unité formulaire) dans $\text{CuLaO}_{2.62}$ liée à la distance interatomique Cu-Cu augmente la coordinence du cuivre. L'oxyde a été synthétisé dans le but de décroître le gap

E_g et augmenter la conductivité électrique, deux propriétés généralement contradictoires dans les oxydes. Le taux de non stœchiométrie demeure l'objet de controverses, sa valeur semble dépendre de la technique utilisée (ATG, iodométrie ...). Pour expliquer ce désaccord diverses espèces oxygènes ont été proposés telles que O_2^- , O^{2-} ou O_2 molécule absorbée.

Le positionnement des bandes électroniques est indépendant du pH de la solution, cette propriété a été exploitée pour ajuster le niveau H_2O/H_2 par rapport à la bande BC conduisant ainsi à un dégagement spontané de l'hydrogène. Quelques couples rédox ont été testés et une bonne performance a été obtenue avec le sulfure S^{2-} avec une photoactivité maximale à pH 13.72 où la concentration en ion S^{2-} est prédominante. En revanche, pour l'oxyde $CuLaO_{2.62}$ les ions sulfites SO_3^{2-} sont plus efficaces probablement à cause du système électrochimique plus rapide.

La mobilité électronique, d'environ trois ordres de grandeur plus faible que celle des trous, limite la vitesse dans le processus global, un résultat corroboré par la constance de I_{ph} à une électrode tournante de $CuAlO_2$.

La chimie du soufre est assez complexe et les ions résultants $S_2O_6^{2-}$ et S_n^{2-} ont été identifiés par potentiométrie et voltammétrie linéaire à partir d'étalons.

Les réactions photocatalytiques présentées dans ce travail ont un double avantage, la conversion des ions S^{2-} en polysulfures S_n^{2-} tout en stockant l'énergie lumineuse sous forme d'hydrogène. Dans toutes les cas, le comportement montre que le volume de H_2 dégagé en fonction du temps tend vers une saturation due à la réduction concurrente des produits finaux $S_2O_6^{2-}$ et S_n^{2-} avec H_2O et à l'augmentation de l'absorption de la lumière par les ions colorés S_n^{2-} . Dans un système fermé, l'espèce S_n^{2-} n'est pas renouvelée et explique la chute de vitesse observée. Pour faire redémarrer la réduction de l'eau, il faut faire soit un barbotage d'azote pour réactiver les sites catalytiques soit prendre une nouvelle solution de S^{2-} . L'un des oxydes, $CuAlO_2$ a été utilisé pour dénitrifier une eau synthétique; les résultats sont encourageants et seront reportés ultérieurement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Utilisation et Promesses de l'Energie Solaire, J. R. Vaillant, Eyrolles, 1978.
- [2] R. Ouzane. Thèse de Magister, USTHB (Alger), (1985).
- [3] Archer, M. D. and Bolton, J. R. J. Phy. Chem. 94, 8028 (1990).
- [4] K.Rajeshwar, J. Applied Electrochem., 15, 1 (1985).
- [5] A. J. Nozik and R Memming, J. Phys. Chem., 100, 13061 (1996).
- [6] A. J. Bard. M and A. Fox, Acc. Chem. Res., 28, 141 (1995).
- [7] M. Trari, J. Topfer, J. P. Doumerc, M. Pouchard, A. Ammar and P. Hagenmuller, J. Solid State Chem., 111: 104 (1994).
- [8] M. Younsi, A. Aider, A. Bouguelia and M. Trari, Solar Energy Journal sous presse (2004).
- [9] C. Kittel. Physique de l'Etat Solide. Dunod Université, 5^{ème} Edition (1988).
- [10] P. Gronchi, A. Kaddouni, P. Centola, R. D.Rosso, J. of Sol Gel Science and Technology, 26: 843 (2003).
- [11] S-C. Moon, Y. Mastsumura, M. Kitano, M. Matsuoka and M. Anpo, Research on Chemical Intermediates, 29(3): 233 (2003).
- [12] J. Besson. Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimique. p. 416,1984, Paris (France).
- [13] H. Gerisher, J. Electroanal. Chem. 58, 263 (1997).
- [14] A. J. Bard et L. R. Faunlknier. Electrochimie, Principe, Méthode et Application, Edition Masson (Paris), (1983).
- [15] H. Gerisher, Energy Conversion with Semi-conductor Electrodes, Topics in Applied Physics, Solid State Physics Aspects; Editor B.O Seraphin (1978).
- [16] P. Dordor, E. Marquestaut, and G. Villeneuve, Rev. Phys. Appl. 15, 1607 (1980).
- [17] V. Alexeev, Qualitative Analysis, Edition Mir, 456-460, Moscou, (1980).
- [18] Handbook of Chemistry and Physics 78th Edt., Editor-in-Chief David R. Lide CRC Press (1997-1998).

- [19] T. Ishiguro, A. Kitazawa, N. Mizutani and M. Kato, *J. Solid State Chem.* 40: 170 (1981).
- [20] Cava R.J., Peck W.F., Krajewski J.J., Cheong S.W., Hwang H.Y., *J. Mat. Res.* 9(2) : 314 (1994).
- [21] D. B. Rogers. R.D. Shannon. C.T. Prewitt et J. L. Gillson, *Inorg. Chem.* 10, 723 (1971).
- [22] A. R Nyquist and R.O Kagel. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds.* Academic Press Inc., New York. (1971).
- [23] M. Trari. Thèse de Doctorat (Bordeaux I) (1994).
- [24] J. C. Grenier, A. Wattiaux, N. Lagueyete, J. C. Park, E. Marquestaut, J. Etourneau and M. Pouchard, *Physica C* 173, 139 (1991).
- [25] F. A. Benko and F. P. Koffyberg, *J. Phys. Solid*, 45, 57 (1984).
- [25-a] Dordor P, Chaminade J.P, Wichainchai A, Doumerc JP, Marquestaut E, Pouchard M, Hagenmuller P, Ammar A., *Journal of Solid State Chemistry*, 75: 105 (1988).
- [26] M. A. Butler and D. S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.* 1978; 125: 228.
- [27] P. Boutinaud. D. Garcia. C. Parent. M. Faucher and G. Le flem., *J. Phys. Chem*, 56, 1147 (1995).
- [28] G. Charlot. *Chimie Analytique II.* Masson et C^{1ère} Editeurs (1974).
- [29] N. Koriche, A. Bouguelia, A. Aider and M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy*, sous presse.
- [30] H. Gerischer. *J. Phys. Chem.* 88 , 6096 (1984).
- [31] M. A. Butler and D. S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.*, 228, vol. 125(2), (1978).
- [32] M. Pourbaix. *Atlas d'Equilibres Electrochimiques.* Gautiers-Villars Paris, (1963).
- [33] M. Trari, A. Bouguelia, Y. Bessekhoud and A. Aider, *Solar Energy and solar cells*, under press.
- [34] M. Mastsumura. Y. Saho and H. Tsubomura. *J. Phys. Chem.* 87, 3807 (1983).