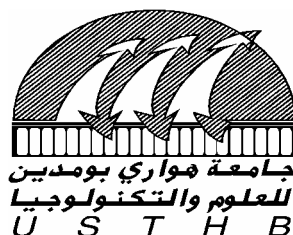


N° d'ordre : 02/2005-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

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



FACULTE DE CHIMIE

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MAGISTER**

EN : CHIMIE

Spécialité : **Chimie Physique**

Par : **M^{elle} SAADI Souad**

Thème :

**Elaboration et Caractérisation des Oxydes CuCrO_2
et CuM_2O_4 (M = Co, Fe, Cr, Mn et Al)**

Application à la Photoproduction de l'Hydrogène

Soutenu publiquement le Mardi 22 /02/2005, devant le jury composé de

M ^r M. MOUZALI	Professeur USTHB	Président
M ^r A. BOUGUELIA	Maître de Conférences USTHB	Directeur de thèse
M ^r A. AKROUNE	Professeur USTHB	Examineur
M ^r B. F. BELARIBI	Professeur USTHB	Examineur
M ^{me} Z. HANK	Maître de Conférences USTHB	Examinatrice

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Stockage et de Valorisation des énergies renouvelables de la Faculté de Chimie de L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE, dirigé par Monsieur le Professeur A. Aider, que je tiens à remercier de tout mon cœur pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire .

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

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

Je tiens à remercier vivement Madame Z. Hank Professeur à l'U.S.T.H.B. pour l'honneur qu'elle me fait de bien vouloir examiner ce travail.

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

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur B. F Belaribi pour avoir bien voulu participer au jury de cette thèse.

Je tiens particulièrement à exprimer ma profonde gratitude et ma sincère reconnaissance à Monsieur M. Trari Maître de conférence à l'U.S.T.H.B. pour son aide précieuse, ses conseils judicieux et ses encouragements permanents.

Je tiens à remercier également Monsieur le Professeur M. Aoucher, directeur du laboratoire de Physique des matériaux (équipe des Couches Minces et semi-conducteurs) à la

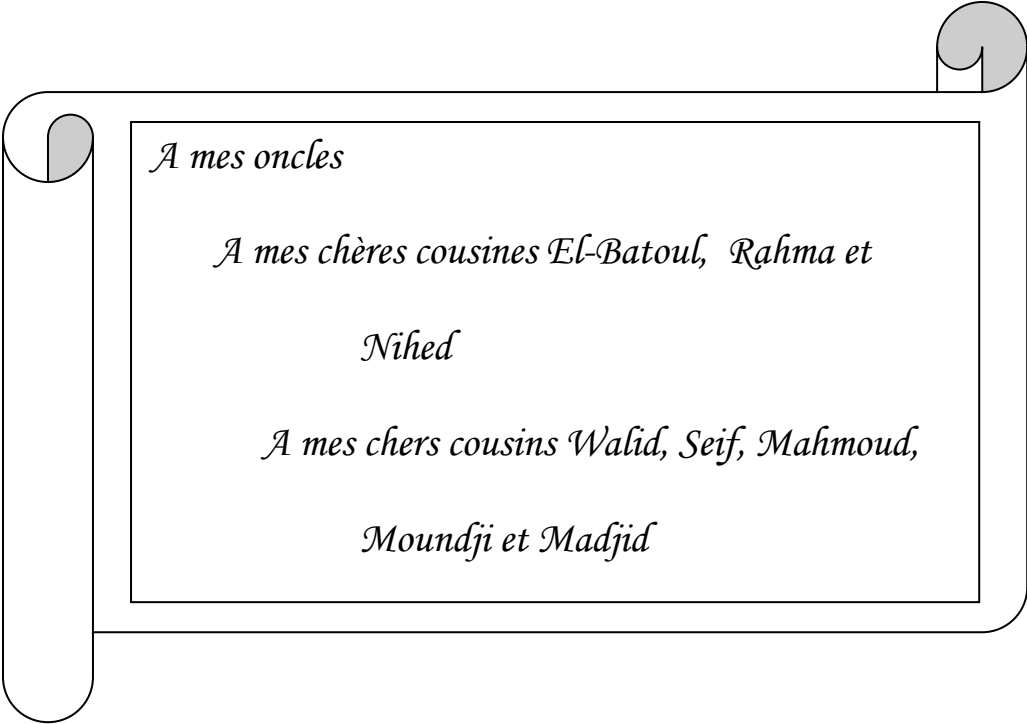
Faculté de Physique à l'U.S.T.H.B. pour avoir mis à ma disposition les moyens ayant permis de caractériser nos matériaux.

Je tiens à remercier l'équipe du CRD (SONATRACH) de Boumerdès ainsi que Monsieur A. Djadoun enseignant chargé de cours directeur du laboratoire de cristallographie à la Faculté des sciences de la terre à l'U.S.T.H.B. pour la réalisation des mesure de DRX sur poudres.

Je remercie toute l'équipe de mon laboratoire de Stockage et de Valorisation des énergies renouvelables: M^{elle} N. Koriche, Mr Y. Bessekhoud, Mr L. Benali et Mr M. Younsi qui ont su rendre le travail agréable.

Ma profonde reconnaissance est entièrement acquise aux membres de ma petite famille, ma mère ma grande mère et mon frère Karim ainsi qu'à Nacer, qui ont su à travers leurs sacrifices et leur soutien continu de m'apporter le courage nécessaire pour l'élaboration et l'achèvement de ce travail.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à mes amies S. Bennour et F. Z. Tighilt qui par leur amitié et leur complicité m'ont apportées une aide précieuse.

A decorative scroll frame with a central rectangular area containing text. The frame has a vertical scroll on the left and a horizontal scroll on the top right, both with grey circular accents.

À mes oncles

À mes chères cousines El-Batoul, Rahma et

Nihed

À mes chers cousins Walid, Seif, Mahmoud,

Moundji et Madjid

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 PARTIE THEORIQUE.....	3
CHAPITRE 2 PARTIE EXPERIMENTALE	
2.1 PRODUITS CHIMIQUES UTILISES.....	15
2.2 SYNTHÈSE DES MATERIAUX SEMI- CONDUCTEURS	
2.2.1 Synthèse de CuCrO_2	16
2.2.2 Synthèse de CuM_2O_4	16
2.3 PREPARATION DES PASTILLES.....	17
2.4 THECHNIQUES DE CARACTERISATION	
2.4.1 Analyse Radiocristallographique.....	18
2.4.2 Analyse Thermogravémétrique.....	18
2.4.3 Analyse Infra-Rouge.....	18
2.4.4 Conductivité électrique.....	19
2.4.5 Pouvoir thermoélectrique.....	20
3.4.6 Caractérisations photoélectrochimiques.....	21
2.5 PHOTOACTIVITE.....	23
CHAPITRE 3 ETUDE DE L'OXYDE DE TYPE DELAFOSSITE CuCrO_2	
3.1 CARACTERISATION STRUCTURALE DE CuCrO_2	
3.1.1 Description de la structure type Delafossite.....	26
3.1.2 Diffraction X.....	26
3.1.3 Analyse Infra-rouge (IR)	28
3.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) de CuCrO_2	28

3.2 PROPRIETES PHYSIQUES DE CuCrO_2	
3.2.1 Pouvoir thermoélectrique de CuCrO_2	30
3.2.2 Conductivité électrique de CuCrO_2	31
3.2.3 Détermination optique de la largeur de la bande interdite (Gap)	34
3.2.4 Détermination de la longueur de la région spatiale (W).....	35
3.3 ETUDE PHOTOELECTROCHIMIQUE DE CuCrO_2	
3.3.1 Courbe (I-V) de CuCrO_2	37
3.3.2 Diagramme énergétique de CuCrO_2	38
3.4 Etude de la Photoactivite De CuCrO_2	
3.4.1 Introduction.....	40
3.4.2 Influence de la méthode de synthèse.....	45
3.4.3 Effet de la trempe.....	46
3.4.4 Effet de la contre électrode	47
3.4.5 Concentration de l'espèce réductrice.....	48
3.4.6 Couples redox	49

CHAPITRE 4 ETUDE DES OXYDES DE TYPE SPINELLE CuM_2O_4

4.1 CARACTERISATION STRUCTURALE DES SPINELLES CuM_2O_4	
4.1.1 Description de la structure spinelle CuM_2O_4	52
4.1.2 Diffraction X.....	53
4.2 PROPRIETES PHYSIQUES DES SPINELLES CuM_2O_4	
4.2.1 Pouvoir thermoélectrique des spinelles CuM_2O_4	57
4.2.2 Conductivité électrique de CuM_2O_4	58
4.2.3 Largeur de la bande interdite (E_g) de CuM_2O_4	59

4.3 ETUDE PHOTOELECTROCHIMIQUE DES SPINELLES



4.3.1 Courbe (I-V) de CuM_2O_4	60
--	----

4.3.2 Diagramme énergétique de CuMn_2O_4	63
--	----

4.4 ETUDE DE LA PHOTOACTIVITE DES SPINELLES



4.4.1 Photoactivité des spinelles CuM_2O_4	64
--	----

4.4.2 Influence de la méthode de synthèse.....	65
--	----

4.4.3 Effet de la trempe.....	66
-------------------------------	----

4.4.4 Concentration de l'espèce réductrice.....	67
---	----

4.4.5 Influence du Couple redox.....	68
--------------------------------------	----

CHAPITRE 5 PROCEDE DE PHOTOPRODUCTION D'HYDROGENE

5.1 Saturation de la solution.....	70
------------------------------------	----

5.2 Amélioration du dispositif de production d'hydrogène.....	72
---	----

CONCLUSION.....	74
-----------------	----

BIBLIOGRAPHIE.....	76
--------------------	----

Introduction générale

La croissance de la population mondiale et ses activités industrielles, les efforts des pays en voie de développement pour combler leur retard économique font que la demande d'énergie poursuit sa croissance. Cette énergie provient essentiellement des trois grandes sources primaires : le fossile, le nucléaire et le renouvelable. La première satisfait aujourd'hui 90 % des besoins mondiaux [1], cependant elle est en grande partie responsable de la pollution atmosphérique par émission de CO_2 à effet de serre et de gaz toxiques (SO_2 , NO_x , CO , CH_4).

En remplacement des hydrocarbures, l'hydrogène représente un vecteur énergétique de choix à cause de ses nombreuses qualités entre autres son pouvoir calorifique 120 MJ/kg soit 2,2 fois plus grand que celui du gaz naturel, sa combustion qui ne produit aucun polluant (seulement l'eau), sa capacité de stockage à long terme et surtout ses différents modes de production.

L'hydrogène est essentiellement obtenu à partir du vaporéformage du gaz naturel ou encore par électrolyse de l'eau. La première méthode a l'inconvénient de produire en parallèle le CO_2 , et la deuxième nécessite un apport d'énergie électrique ce qui la rend trop coûteuse.

La conversion directe de l'énergie solaire, qui arrive sur terre sous forme de photons, en hydrogène peut se réaliser selon les deux procédés suivants :

- la biophotolyse, qui produit de l'hydrogène à partir de la photosynthèse sur des microalgues ou des bactéries,
- la photoélectrolyse, qui produit de l'hydrogène par illumination d'un semi-conducteur.

Le présent travail concerne ce dernier procédé. De nombreuses recherches ont été entreprises dans ce domaine [2,3]. La photoelectrolyse consiste à décomposer l'eau en hydrogène et oxygène dans une cellule constituée d'une électrode semi-conductrice soumise à un rayonnement lumineux approprié et d'une contre électrode, plongeant toutes les deux dans une solution.

Notre travail présente un double intérêt à savoir la photoproduction de l'hydrogène et la transformation des ions sulfures S^{2-} polluants en ions polysulfures

mois polluants (S_n^{2-}). La photodégradation des produits polluants a fait l'objet de récents travaux [4-6].

Les semi-conducteurs choisis pour notre étude sont de deux types : la Delafossite $CuCrO_2$ et les Spinelles CuM_2O_4 ($M = Co, Fe, Cr, Mn$ et Al) ; ils présentent une bonne stabilité chimique en milieu alcalin, une faible largeur de la bande interdite (gap) leur permettant d'absorber le maximum du spectre solaire. Leur méthode de synthèse est simple et ne nécessite que des produits bon marché.

Aucune application de la photoproduction de l'hydrogène utilisant des composés de type delafossite n'a été reportée dans la littérature à l'exception des travaux entrepris dans notre laboratoire [7-9]. En ce qui concerne les spinelles, à notre connaissance seuls les spinelles $ZnFe_2O_4$ [10], MMn_2O_4 ($M = Cu$ et Zn) [11] et la solution solide $Zn_{1-x}Ni_xMn_2O_4$ [12] ont fait l'objet d'études relatives à la photoproduction de l'hydrogène.

CHAPITRE 1 : PARTIE THEORIQUE

1.1 Introduction

L'expérience a toujours montré l'existence de matériaux conducteurs et de matériaux isolants. D'autres matériaux se trouvent dans une situation intermédiaire, on peut les qualifier à la fois de mauvais isolants et de mauvais conducteurs : ce sont les semi-conducteurs.

On classe ces matériaux, selon leur résistivité.

La figure suivante donne la résistivité de différents matériaux.

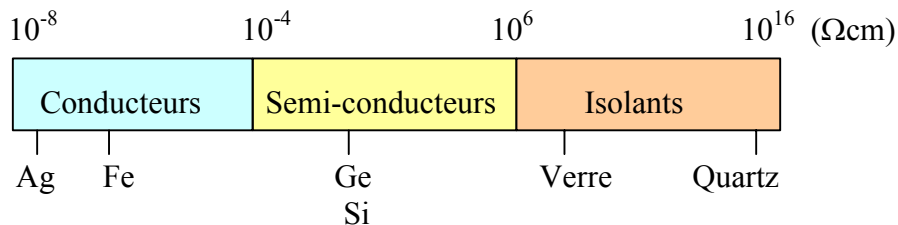


Figure 1.1: résistivité des différents matériaux

Par ailleurs, dans les solides, les porteurs de charge électrique sont principalement les électrons et les trous. Dans les métaux, seuls les électrons libres mobiles sont les porteurs de charge réels, par contre les ions métalliques sont immobiles.

1.2 Niveau d'énergie

Dans un solide, un électron peut être à l'état fondamental ou dans un état lié c'est-à-dire possédant un niveau d'énergie discret (une énergie potentielle bien définie) or en réalité il est soumis à l'action de plusieurs noyaux, ainsi le niveau discret devient une bande d'énergie.

Trois bandes sont caractéristiques :

- La bande de valence (BV) : c'est une zone d'énergie potentielle qui correspond à l'état fondamental de chacun des électrons de valence (toujours lié à un noyau donné).
- La bande de conduction (BC) : c'est une zone d'énergie potentielle qui correspond à l'état non lié de l'électron (n'est lié à aucun atome sans toutefois quitter le solide).
- La bande interdite (BI) : c'est la zone qui sépare les bandes de valence et de conduction ; sa hauteur est appelée gap (E_g).

Pour chaque matériau on peut calculer la position et la largeur des bandes de valence et de conduction. Trois cas se présentent :

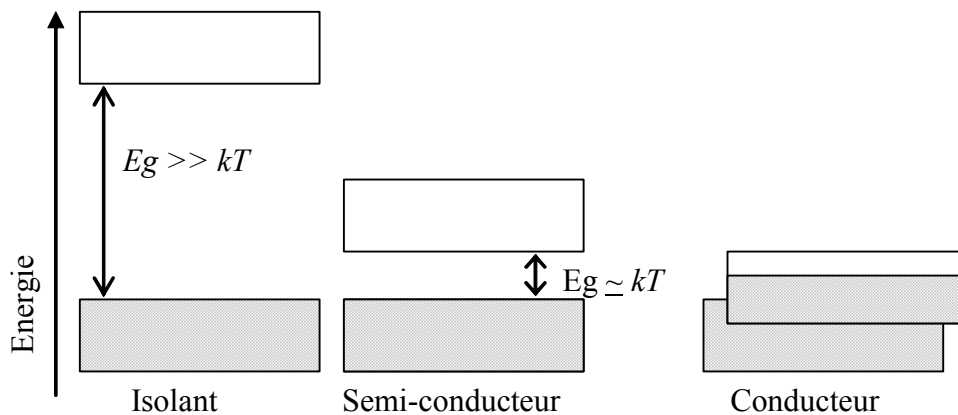


Figure 1.2 : Position des bandes de valence et de conduction dans les différents matériaux

(k) est la constante de Boltzman et (T) la température

- Dans le cas des isolants, la bande d'énergie la plus faible (BV) est entièrement pleine. La hauteur de la bande interdite est grande (≈ 5 eV). Il n'y a pas de niveaux d'énergie accessibles et pas de conduction. Par exemple, la résistivité du mica est de l'ordre de 10^{10} à $10^{15} \Omega m$
- Dans le cas des conducteurs, la bande de valence est entièrement pleine et la bande de conduction est partiellement remplie, ces deux bandes se recouvrent partiellement. Dans ce cas les électrons sont libres de se déplacer sous l'effet

d'une différence de potentiel appliquée aux bornes du métal. Pour les métaux bons conducteurs, on obtient : $\rho_{\text{Ag}} = 1,6 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$; $\rho_{\text{Cu}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$.

- Pour les semi-conducteurs, la bande de valence est presque pleine et la bande de conduction est vide. La hauteur de la bande interdite est faible ($\approx 1 \text{ eV}$). La conduction est faible et varie beaucoup avec la température.

Quand un semi-conducteur reçoit une énergie appropriée sous forme thermique (kT) ou sous forme d'une radiation lumineuse ($h\nu$), un électron (e^-) de la bande de valence passe à la bande de conduction et laisse un emplacement vide de charge positive appelé trou (t^+). Un autre électron de la bande de valence se déplace pour occuper la place vacante et créer ainsi un autre trou. Ce déplacement d'électrons suivi par la création de trous est équivalent à un déplacement de trous dans le sens opposé.

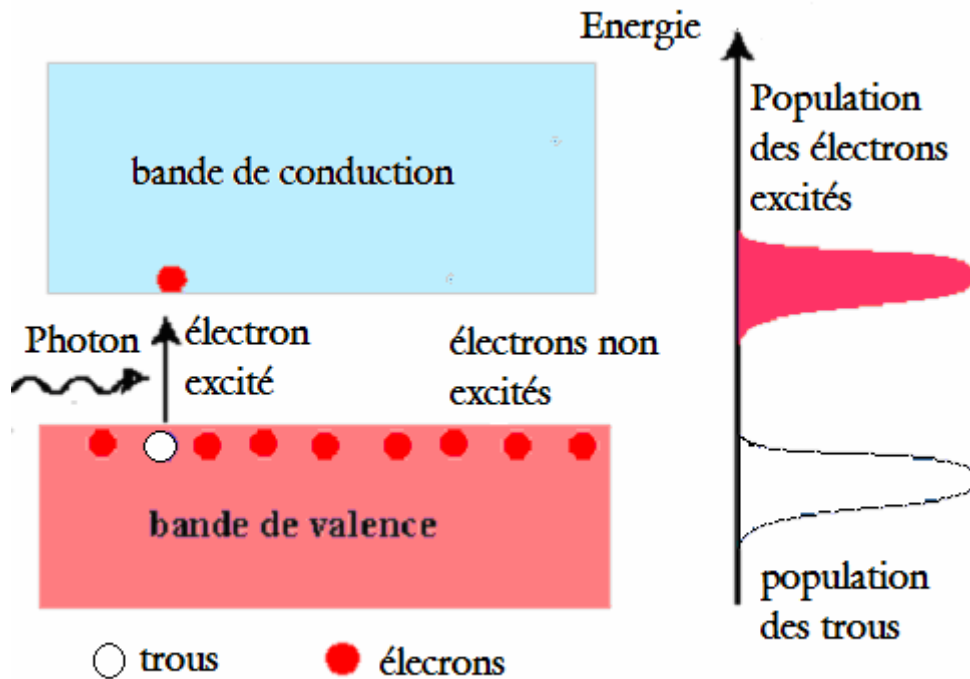


Figure 1.3 : Interaction entre lumière et semi-conducteur

La création d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur peut être obtenue en éclairant le matériau avec une lumière de longueur d'onde suffisamment courte.

L'énergie des photons doit être supérieure au gap ($h\nu > E_g$) d'où $\lambda < \frac{hc}{E_g}$

1.3 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est intrinsèque si la densité (ou concentration) de trous est égale à la densité d'électrons. $N_e = N_t = N_{int}$ ou (N_t) est la densité de trous positifs et (N_e) la densité d'électrons négatifs en cm^{-3} .

La concentration des porteurs de charge libres (N_{int}) , dans un semi-conducteur intrinsèque à l'équilibre thermique, est donnée par l'expression suivante [13] :

$$N_{int} = K \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad \text{où } K = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ à } 298\text{K} \quad (\text{eq 1.1})$$

(T) est la température en Kelvin, (E_g) l'énergie de la bande interdite (gap), et (k) ($= 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$) la constante de Boltzmann. On obtient (N_{int}) de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} [14], cette faible concentration conduit à une faible conductivité électrique.

1.4 Semi-conducteur extrinsèque

Pour améliorer la conductivité du semi-conducteur, il faut augmenter le nombre de porteurs de charge; on réalise ceci en incorporant des impuretés (dopage) dans le semi-conducteur. On peut changer les propriétés électriques du semi-conducteur en lui incorporant différents types d'impuretés.

Si le nombre d'électrons de valence de l'impureté est supérieur à celui du semi-conducteur, on parlera de semi-conducteur de type (n) . Dans le cas où le nombre d'électrons de valence de l'impureté est inférieur à celui du semi-conducteur, on parlera de semi-conducteur de type (p) . Dans le type (n) la conduction est assurée par le déplacement des électrons et dans le type (p) elle est assurée par les trous qui se déplacent en sens inverse.

La présence de ces impuretés dans un semi-conducteur déséquilibre les densités d'électrons et de trous ($N_t \neq N_e$). Un semi-conducteur est de type (n) , lorsque la densité d'électrons est plus grande que celle des trous. Au contraire, il est de type (p) si la densité des trous est plus grande que celle des électrons.

Dans un semi-conducteur de type n le niveau de Fermi E_F , qui représente le premier niveau accepteur d'électron, est proche de la bande de conduction tandis que dans le type (p) le niveau de Fermi est proche de la bande de valence.

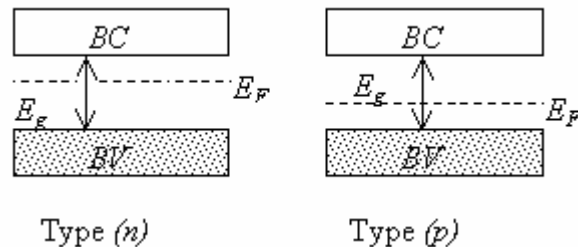


Figure 1.4 : Types (n) et (p) du semi-conducteur

1.5 Mécanisme de conduction dans les semi-conducteurs

Dans les semi-conducteurs la dérive est le mécanisme principal de la conduction. Nous décrirons les propriétés électriques du semi-conducteur en termes de quelques grandeurs caractéristiques telles que la vitesse de dérive (v_d), la mobilité (μ), la conductivité (σ) et la résistivité (ρ).

En présence d'un champ électrique, les porteurs sont accélérés dans la direction du champ entre chacune des collisions qu'ils subissent. En régime stationnaire, les forces agissantes sur les porteurs de charge sont la force électrique et la force de frottement (collisions sur les atomes et entre les électrons). Dans ces conditions, les porteurs de charges dérivent à vitesse constante. La vitesse de dérive et la mobilité des porteurs caractérisent ce mode de conduction.

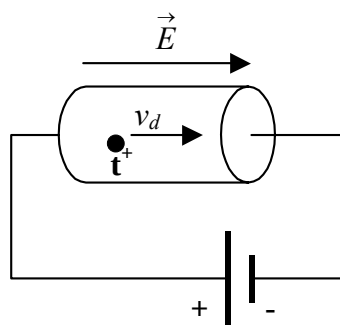


Figure 1.5 : Schéma du circuit électrique permettant la dérive des porteurs de charge libres

On appelle vitesse de dérive (v_d), la vitesse moyenne des électrons (ou des trous) dans la direction du champ électrique, en régime stationnaire. La mobilité (μ) des porteurs est définie comme la constante de proportionnalité entre la vitesse de dérive (v_d) et le champ électrique (E) [15].

$$v_d = \pm \mu E \quad (\text{eq 2.1})$$

La densité de courant d'électrons (J_n) traversant le semi-conducteur est donnée par :

$$J_e = -eN_e v_d = -eN_e (-\mu_e E) = eN_e \mu_e E \quad (\text{A/m}^2) \quad (\text{eq 3.1})$$

Où (N_e) est la densité d'électrons négatifs en cm^{-3} et (e) la charge de l'électron en Coulomb.

La densité de courant de trous (J_p) traversant le semi-conducteur est donnée par :

$$J_t = eN_t v_d = eN_t (\mu_t E) = eN_t \mu_t E \quad (\text{A/m}^2) \quad (\text{eq 4.1})$$

Où (N_t) est la densité des trous positifs en cm^{-3} .

La conductivité (σ_e) est une autre grandeur caractéristique du semi-conducteur. Elle est définie comme la constante de proportionnalité entre la densité de courant (J_e) et le champ électrique (E).

$$J_e = \sigma_e E \quad (\text{eq 5.1})$$

Si on tient compte à la fois des densités d'électrons et des densités de trous, la densité de courant total et la conductivité totale du semi-conducteur s'écrivent de la façon suivante :

$$J = J_e + J_t = e(N_t \mu_t + N_e \mu_e) E \quad (\text{eq 6.1})$$

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_t = e(N_t \mu_t + N_e \mu_e) \quad (\Omega \text{ m})^{-1} \quad (\text{eq 7.1})$$

Dans la formule précédente, le terme lié au porteur de charge minoritaire peut souvent être négligé devant l'autre terme :

- Dans le cas des semi-conducteurs intrinsèques où $N_e = N_t = N_{int}$, on doit tenir compte des deux termes de l'équation : $\sigma = N_{int} e(\mu_t + \mu_e)$ (eq 8.1)
- Dans le cas des semi-conducteurs extrinsèques de type (p), la densité des électrons est négligeable devant celle des trous : $\sigma = N_t e \mu_t$ (eq 9.1)

- Dans le cas des semi-conducteurs extrinsèques de type (n), la densité des trous devient négligeable devant celle des électrons : $\sigma = N_e e \mu_e$ (eq 10.1)

1.6 Méthodes de mesure du gap

Pour déterminer le gap, on dispose principalement de deux méthodes de type optique ou de type électrique.

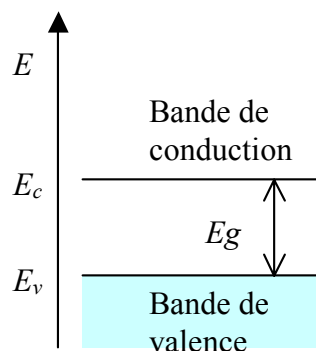


Figure 1.6: hauteur de la bande interdite où gap ($E_g = E_c - E_v$)

1.6.1 Méthode optique

La méthode optique pour la détermination du gap d'un échantillon semi-conducteur consiste à tracer la courbe $(h\nu\eta)^n$ en fonction de $h\nu$ où η est le rendement quantique, il est défini par le rapport du nombre d'électrons générés par le photocourant au nombre de photons atteignant l'électrode polarisé. Cette même courbe nous renseigne sur la nature de la transition optique :

- La transition directe ($n = 2$) fait intervenir uniquement les photons ; les extremums des bandes de valence et de conduction coïncident sur la même verticale.

- La transition indirecte ($n = 1/2$) fait intervenir en plus des photons, les phonons¹. Les extremums des bandes de valence et de conduction sont décalés par rapport à la verticale.

Pour cela on utilise une cellule électrochimique classique à trois électrodes. L'électrode de référence est au calomel saturé (ECS), la contre électrode est en platine et l'électrolyte est une solution 1M de KCl.

L'électrode de travail est illuminée par un dispositif comprenant une lampe Xénon de 450 W, un monochromateur à réseau Oriel permettant d'ajuster la longueur d'onde entre 300 et 1000 nm.

1.6.2 Méthode électrique

On étudie la variation de la conductivité donc le nombre de porteurs de charges électriques avec la température. On suppose que la conduction est entièrement due au semi-conducteur intrinsèque, à l'exclusion des impuretés de dopage extrinsèque. La densité d'électrons de conduction est égale à la densité des trous dans la bande de valence $N_e = N_t = N_{int}$. Nous avons vu que pour un semi-conducteur intrinsèque :

$$N_{int.} = 2,510^{19} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (\text{eq 11.1})$$

La conductivité est la somme de la conductivité due aux électrons et de la conductivité due aux trous:

$$\sigma = (N_e \mu_e + N_t \mu_t) e = N_{int} (\mu_e + \mu_t) e \quad (\text{eq 12.1})$$

$$\sigma = 2,5 \cdot 10^{19} e (\mu_t + \mu_e) \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (\text{eq 13.1})$$

(μ_e) et (μ_t) sont les mobilités des électrons et des trous, (e) la charge élémentaire. Il en résulte que la conductivité (σ) est proportionnelle à $\exp[-E_g/2kT]$. E_g est alors obtenu à partir de la pente de la droite $\ln \sigma = f(1/T)$.

Cette méthode de détermination du gap reste approximative et ne s'applique que dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque.

¹ Le phonon caractérise le quantum de l'énergie de vibration du réseau cristallin.

Interface semi-conducteur – électrolyte :

Le semi-conducteur est caractérisé par ses niveaux d'énergies par rapport au vide tandis que l'électrolyte en solution est caractérisé par son potentiel redox par rapport à une référence (Electrode en calomel saturé). Pour pouvoir établir un diagramme énergétique de jonction, il est important de relier les deux échelles énergétiques. D'après Gerisher [16] elles sont reliées par l'équation :

$$E_F = - (4,75 + E_{ox/red}) \quad (\text{eq 14.1})$$

E_F : représente l'énergie du niveau de Fermi

$E_{ox/red}$: représente le potentiel du couple redox déduit de l'équation de Nerts :

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[ox]}{[red]} \quad (\text{eq 15.1})$$

Quand une électrode semi-conductrice est mise en contact avec un électrolyte, le niveau de Fermi et le potentiel ($E_{ox/red}$) de l'électrolyte s'égalisent. Ceci s'accompagne d'un pliage des bandes énergétiques du semi-conducteur (Figure 1.7). Un champ électrique de jonction est ainsi créé dans une région dite région de la charge spatiale (RCS) de longueur (W) donnée par la relation [17] :

$$W = \left[\frac{2 \varepsilon \varepsilon_0 B}{e N_A} \right]^{1/2} \quad \text{avec } B = |E_{ox/red}^0 - V_{bp}| \quad (\text{eq 16.1})$$

ε_0 : permittivité du vide

ε : permittivité du semi-conducteur.

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

N_A : concentration effective des trous participants à la conduction.

e : charge de l'électron.

B : potentiel de jonction (égale au degré de pliage)

Un important champ électrique de jonction ($\mathcal{E}$) permet la séparation des paires (e^- - t^+). Ce champ est défini par le rapport du potentiel de jonction B (≈ 1 V) à la longueur W ($\approx 1 \text{ Å}$) :

$$\mathcal{E} = B/W \quad (\approx 10^{10} \text{ V/m}) \quad (\text{eq 17.1})$$

La figure suivante montre le diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur- électrolyte dans le cas d'un semi-conducteur de type p . Il faut noter que pour un semi-conducteur de type n , le pliage des bandes se fait vers le haut.

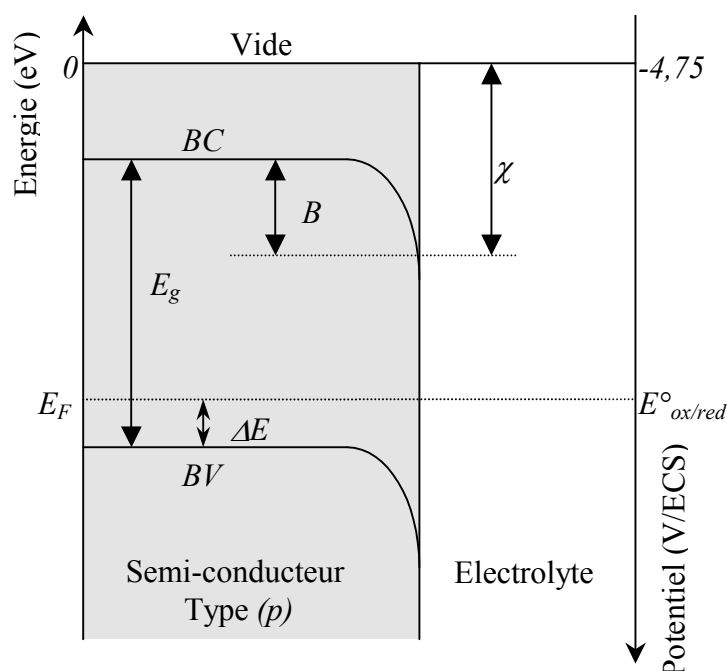


Figure 1.7 : Diagramme énergétique d'une jonction semiconducteur-électrolyte.

BV : Bande de Valence.

BC : Bande de Conduction.

E_g : Energie de la bande interdite (gap).

ΔE : Energie d'activation.

χ : Electronégativité du semi conducteur.

E° : Potentiel standard du couple rédox.

Quand on illumine l'électrode semi-conductrice par une lumière de fréquence ($h\nu > E_g$), des paires ($e^- - t^+$) sont générées sur une longueur (l) dite longueur de pénétration de la lumière :

$$l = 1/\alpha \quad (\text{eq 18.1})$$

(α) représente le coefficient d'absorption optique qui est proportionnel à la longueur d'onde.

Les paires générées seront séparées par le champ électrique de jonction dans une région de charge spatiale, au delà de cette région les paires se recombinent après avoir parcourues une longueur (L_D) dite longueur de diffusion des porteurs (figure 1.8). La recombinaison des paires (e^- , t^+) est accompagnée d'un dégagement d'énergie par effet radiatif ou par effet thermique [18]. Dans l'effet radiatif, l'énergie perdue par la paire (e^- , t^+) est sous forme de rayonnement lumineux donnant lieu à l'émission d'un photon. Dans l'effet thermique l'énergie est transmise au réseau cristallin sous forme de chaleur. Afin d'éviter la recombinaison des paires électrons-trous, il faut que la longueur (W) de la région de charge spatiale soit plus grande que la longueur (ℓ) de la pénétration de la lumière pour permettre à toutes les paires générées d'être séparées par le champs électrique de jonction.

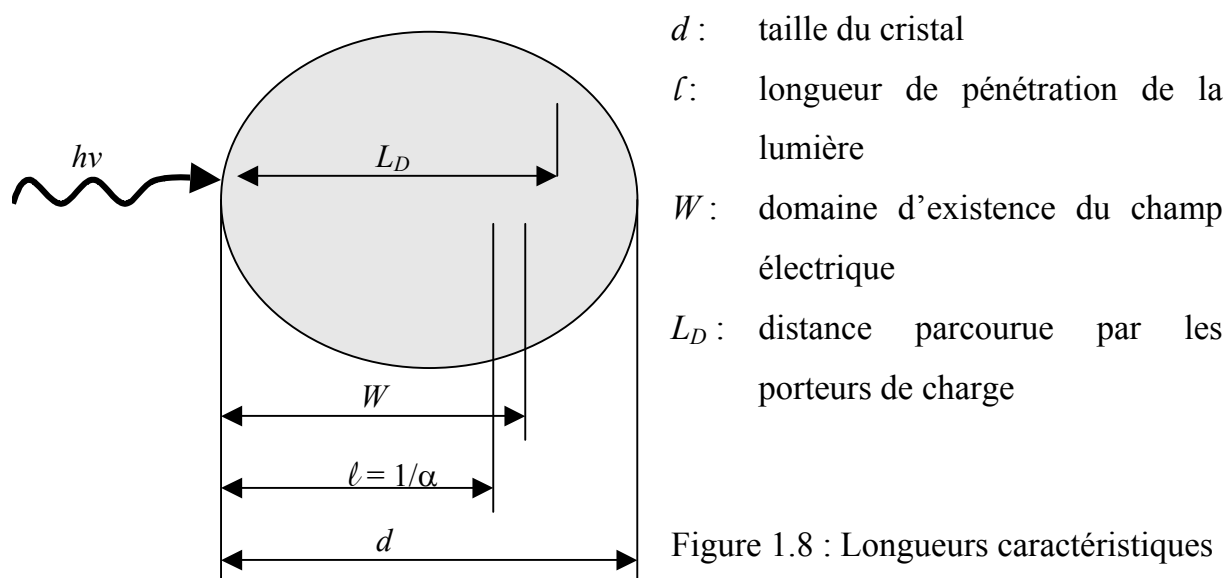


Figure 1.8 : Longueurs caractéristiques dans le cristal semi-conducteur

Après séparation des paires (e^- - t^+), les électrons migrent vers l'interface semiconducteur-électrolyte pour réduire la molécule d'eau tandis que les trous se déplacent dans le sens opposé pour oxyder l'espèce réductrice X^{2-} . Les réactions se résument comme suit :

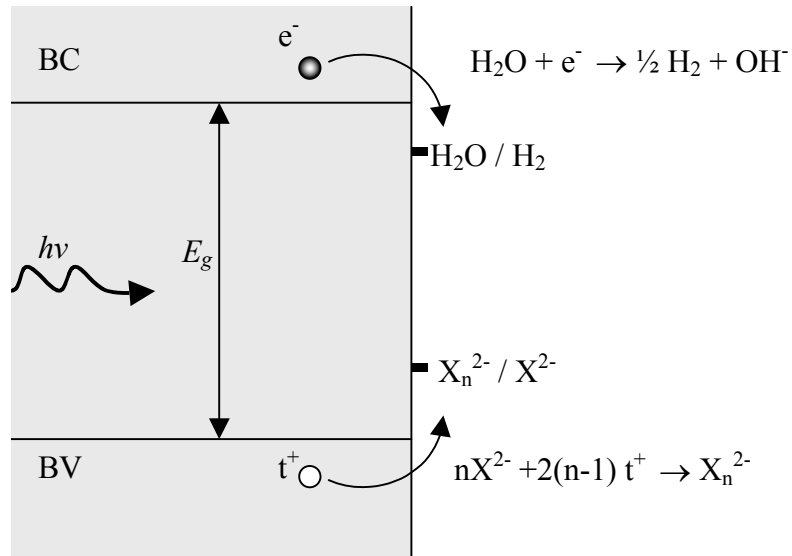
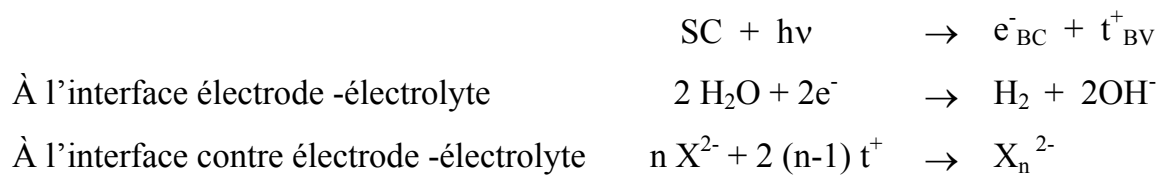


Figure 1.9 : Diagramme énergétique montrant la réduction de l'eau par les électrons et l'oxydation de X^{2-} par les trous.

En absence d'agent réducteur (X^{2-}) ayant un potentiel plus négatif que celui de la bande de valence le semi-conducteur subit une photocorrosion par attaque des trous.

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Produits chimiques utilisés

Les oxydes de départ utilisés dans la préparation des différents échantillons étudiés dans ce présent travail ont été préalablement séchés. Le tableau (1) donne les conditions de séchage ainsi que la marque et la pureté de tous les produits.

Tableau 1 : Produits chimiques utilisés

Produit	Marque	Pureté (%)	Conditions de séchage (°C)
CuO	<i>Riedel et Haem</i>	98	400
Cr ₂ O ₃	Fluka	99,9	600
Co ₃ O ₄	Darck Darm Staradt	99,5	400
Fe ₂ O ₃	Fluka	99	500
Mn ₃ O ₄	Merck	99	300
Al ₂ O ₃	Fluka	99	500
Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Merck	98	
Co(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	BDH laboratory reagents	99	
KOH	Merck	98,5	
K ₂ S, 9H ₂ O	Prolabo	99.96	
Na ₂ S ₂ O ₃	Prolabo	99,5	
Na ₂ SO ₃	Merck	99,5	
N ₂	Air liquide	99,99	
HNO ₃	Merck	65	

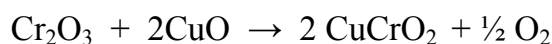
2.2 Synthèse des matériaux semi-conducteurs

Deux types de synthèse à l'air ont été utilisés pour la préparation de nos échantillons :

- réaction à l'état solide (voie sèche).
- réaction à partir d'une solution de nitrate (voie humide).

2.2.1 Synthèse de CuCrO_2 (type delafossite)

a) L'oxyde de structure delafossite CuCrO_2 est préparé à partir de CuO et de Cr_2O_3 par réaction à l'état solide selon le schéma réactionnel suivant :



Les produits de départ soigneusement broyés dans des proportions stœchiométriques, subissent un traitement thermique à 1050 °C (chauffage et recuit). L'échantillon obtenu est à nouveau broyé avant de subir un recuit à la même température. Cette opération est répétée jusqu'à l'obtention de la phase pure confirmée par la diffraction des RX.

b) dans le but d'améliorer sa surface spécifique, CuCrO_2 est synthétisé par voie humide à partir de CuO et $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ selon le schéma réactionnel suivant :



Un mélange stœchiométrique de CuO et de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est dissout dans de l'acide nitrique concentré, la solution obtenue est déshydratée dans un bain de sable et les nitrates sont complètement éliminés à 500°C. La poudre ainsi obtenue est homogénéisée par broyage avant de subir un traitement thermique à 950 °C (chauffage et recuit). Deux recuits sont nécessaires pour l'obtention de la phase pure confirmée par la diffraction des RX.

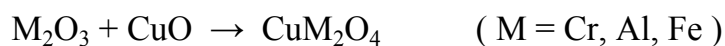
Pour étudier l'effet de la trempe sur la photoactivité, une partie de CuCrO_2 préparée selon la dernière voie a subi une trempe à l'air.

Afin d'étudier l'influence de Cu_2O utilisé comme contre électrode sur la photoactivité, une quantité de CuCrO_2 préparée selon la voie humide est dissoute dans NH_4OH pendant 48 h afin d'éliminer le Cu_2O incorporé dans CuCrO_2 .

2.2.2 Synthèse de CuM_2O_4 (type spinelle M= Cr, Al, Co, Mn et Fe)

Comme pour CuCrO_2 de structure delafossite, les spinelles CuM_2O_4 sont synthétisés selon deux voies.

a) les différents oxydes de structure spinelle sont préparés par voie sèche à partir de CuO et des oxydes M_2O_3 ou M_3O_4 correspondants, suivant les schémas réactionnels suivants:



Après broyage, le mélange stœchiométrique ($\text{CuO} + \text{M}_x\text{O}_y$) subit un traitement thermique à 1000°C . La phase pure est formée après plusieurs recuits.

b) L'étude préliminaire de la photoactivité des cinq spinelles étudiés a montré que CuCo_2O_4 produit la plus grande quantité d'hydrogène (chapitre 4) c'est pourquoi ce dernier catalyseur est également synthétisé par voie humide à partir d'un mélange stœchiométrique de CuO et $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissout dans HNO_3 concentré. La solution bleu ainsi obtenue est déshydratée dans un bain de sable suivi d'une dénitrification à 500°C . La poudre obtenue subit alors un traitement thermique à 900°C (chauffage suivit d'un recuit). Deux recuits successifs sont nécessaires pour l'obtention de la phase.

Dans le but d'étudier l'effet de la trempe sur la photoactivité, une quantité de CuCo_2O_4 est préparée par voie humide puis trempée à l'air.

2.3 Préparation des pastilles

La mesure de la conductivité électrique, la détermination du pouvoir thermoélectrique ainsi que le tracé des courbes (I–V) nécessitent des pastilles

frittées. L'échantillon finement broyé est compacté sous une pression de 200 bars, en forme de pastille de 13 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur environ. Les pastilles sont ensuite frittées à des températures proches de celles de la synthèse.

La compacité des pastilles préparées, exprimée en (%), est calculée à partir de la relation:

$$C = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{th}}} 100 = \frac{m/v}{M_m/V} 100 \quad (\text{eq 1.2})$$

m : masse de la pastille (g)

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

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

M_m : masse de la maille (g)

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

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

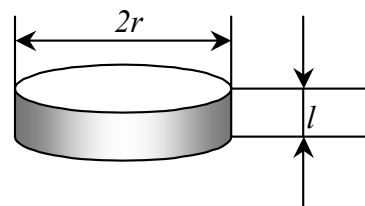


Figure 2.1 : pastille

La masse de la maille est calculée par la relation suivante : $M_m = n \left(\frac{M}{\mathcal{N}} \right)$ où M est la masse molaire, $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro et n le nombre de motifs par maille.

2.4 Techniques de caractérisation

2.4.1 Diffraction X

Les diverses phases étudiées au cours de ce travail ont été identifiées par diffraction X sur poudre en utilisant un rayonnement K_α d'une anticathode en cuivre. Les paramètres de la maille ont été affinés par la méthode des moindres carrées.

2.4.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

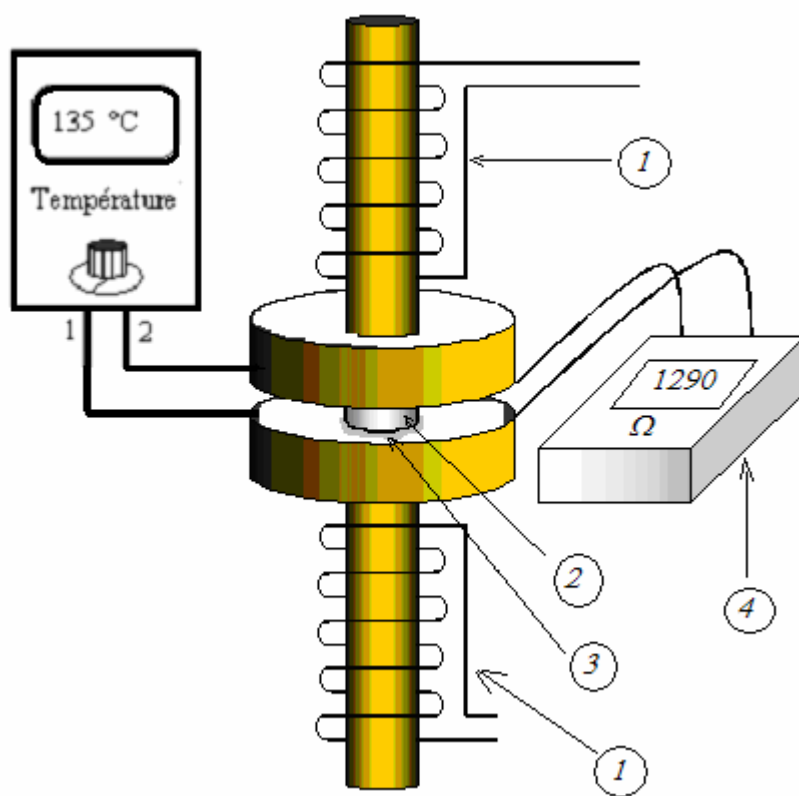
L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur un appareil Mettler Toledo (Laboratoire de chimie et applications Metz France) avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Cette analyse a pour but de tester la stabilité du composé lorsqu'on élève la température.

2.4.3 Analyse infrarouge

Les spectres infrarouges (FTIR) ont été enregistrés sur un spectromètre (Bruker type Vector 22) dans le domaine $350\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. La technique nécessite une pastille constituée de 1,3 g de KBr auquel on ajoute une petite quantité de l'oxyde traité.

2.4.4 Conductivité électrique

Les conductivités électriques de tous les oxydes, sous forme de pastilles frittées, sont déterminées à partir de la mesure de la résistance (R) au moyen d'un Ohm-mètre type Prolabo CD6N, dans un domaine de température variant de 300 à 520 K selon la méthode des deux pointes alignées. La température des deux « pointes » est mesurée au moyen de thermocouples type K (chromel - alumel). Le dispositif de mesure est représenté par la figure 2.2.



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

Figure 2.2 : dispositif de mesure des résistances entre 300 et 550 K

2.4.5 Pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique (α) des matériaux est mesuré en fonction de la température au moyen du dispositif par la figure (2.3.2). L'échantillon sous forme de pastille est serré entre deux blocs métalliques en cuivre. L'une des jonctions est maintenue à la température (T_f) au moyen d'une circulation d'eau froide, l'autre à la température (T_c) plus élevée grâce à une résistance électrique. Une différence de potentiel (ΔV) est ainsi créée (effet Seebeck). Le pouvoir thermoélectrique (α) de l'échantillon est donné par la relation: $\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ (en $\mu\text{V/K}$) où ΔT est la différence entre T_c et T_f . La valeur de (ΔV) s'affiche sur l'écran LCD d'un millivoltmètre. Les températures (T_c) et (T_f) sont mesurées grâce à deux thermocouples de type K. L'utilisation d'une source froide (azote liquide) à la place de la résistance permet d'étendre la mesure du coefficient de Seebeck aux basses températures.

La figure (2.3.1) montre le mode de conduction par rapport aux polarités du millivoltmètre et à la nature des sources chaude et froide au contact de la pastille.

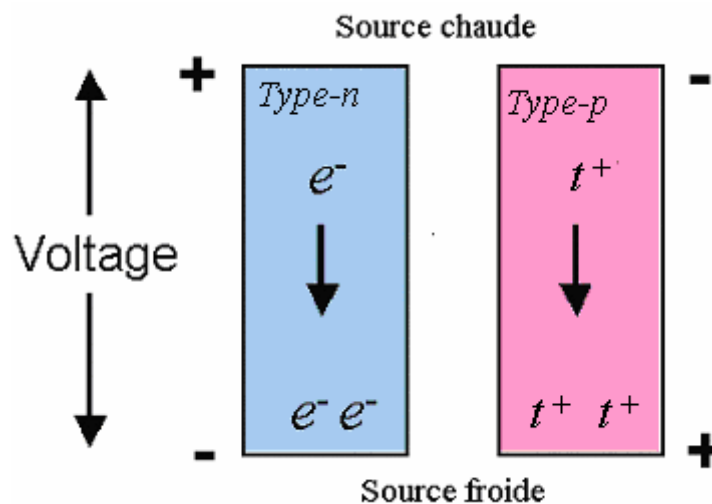


Figure 2.3.1 : Détermination du type n ou p du semi-conducteur.

Source	Polarité	Signe de ΔV	Type
Chaude	+	} +	} n
Froide	-		
Chaude	-	} +	} n
Froide	+		

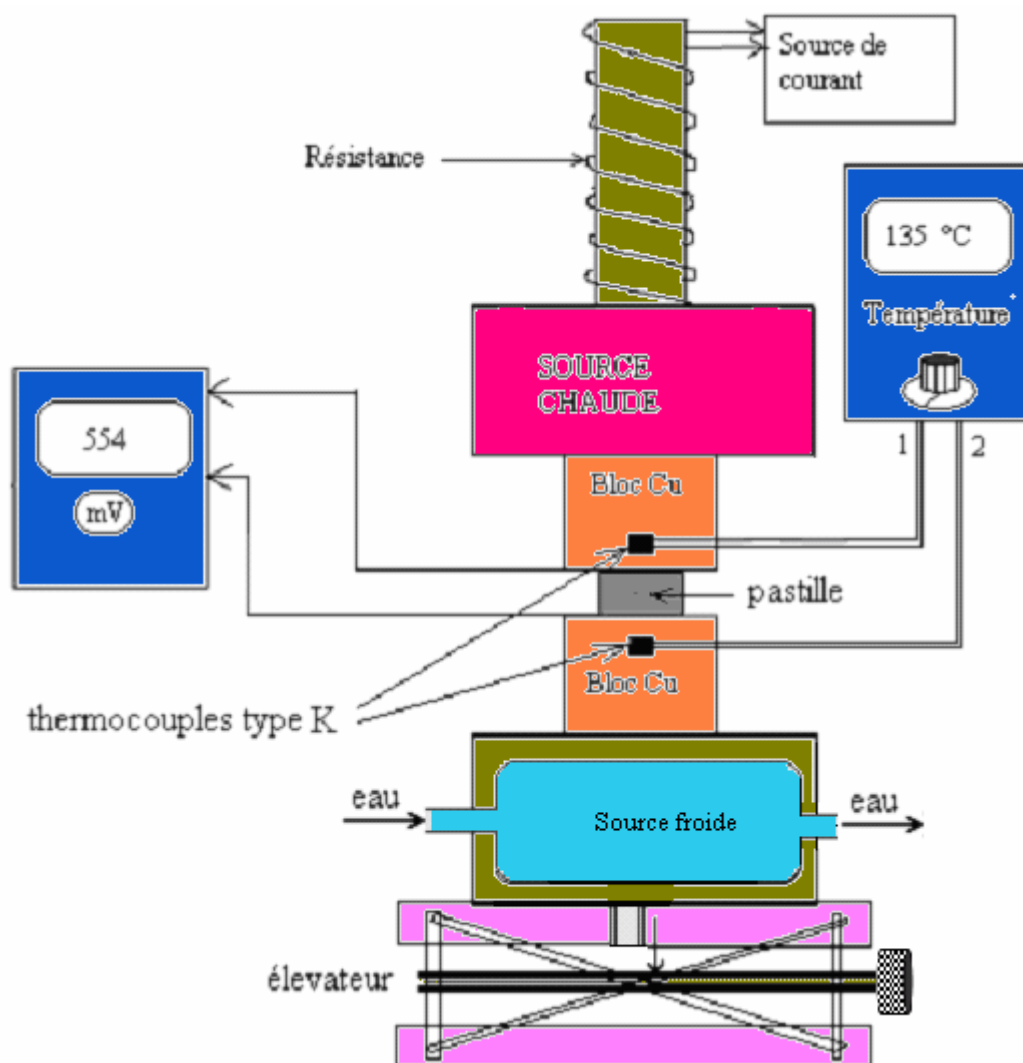


Figure 2.3.2 : dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique
entre 300 et 550 K

2.4.6 Caractérisations photoélectrochimiques

La cellule électrochimique est un ballon tri-col en verre. Le montage utilisé est un montage classique à trois électrodes:

- Electrode auxiliaire ou contre électrode: La contre électrode (CE) utilisée est en platine de type Radiomètre Analytical XM140.
- Electrode de travail (ET): l'électrode de travail est une pastille frittée de l'échantillon à étudier. Le contact ohmique de la pastille avec un fil en cuivre est assuré par une soudure à l'étain sur de la laque d'argent déposée sur la face de l'électrode. L'ensemble (pastille – fil conducteur) est isolé au moyen d'un tube en verre (figure 2.4.1) et d'une colle époxy.

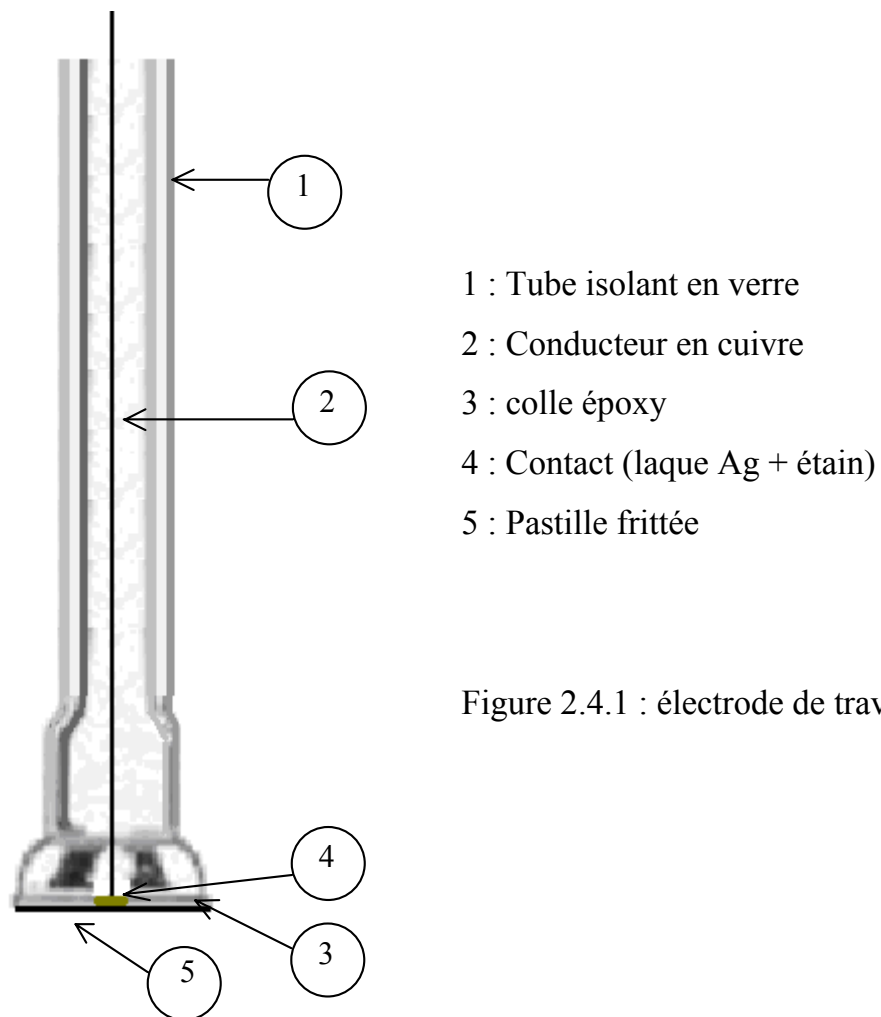


Figure 2.4.1 : électrode de travail

-Electrode de référence: l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (E.C.S) stable en milieu fortement basique. Tous les potentiels seront donnés par rapport à cette électrode au calomel saturé.

Les courbes ($I-V$) ont été tracées au moyen du montage représenté par la figure (2.4.2). Un potentiostat type Voltalab 102 permet de donner le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode saturée en calomel en fonction du courant. La vitesse de balayage est de 10 mVmn^{-1} .

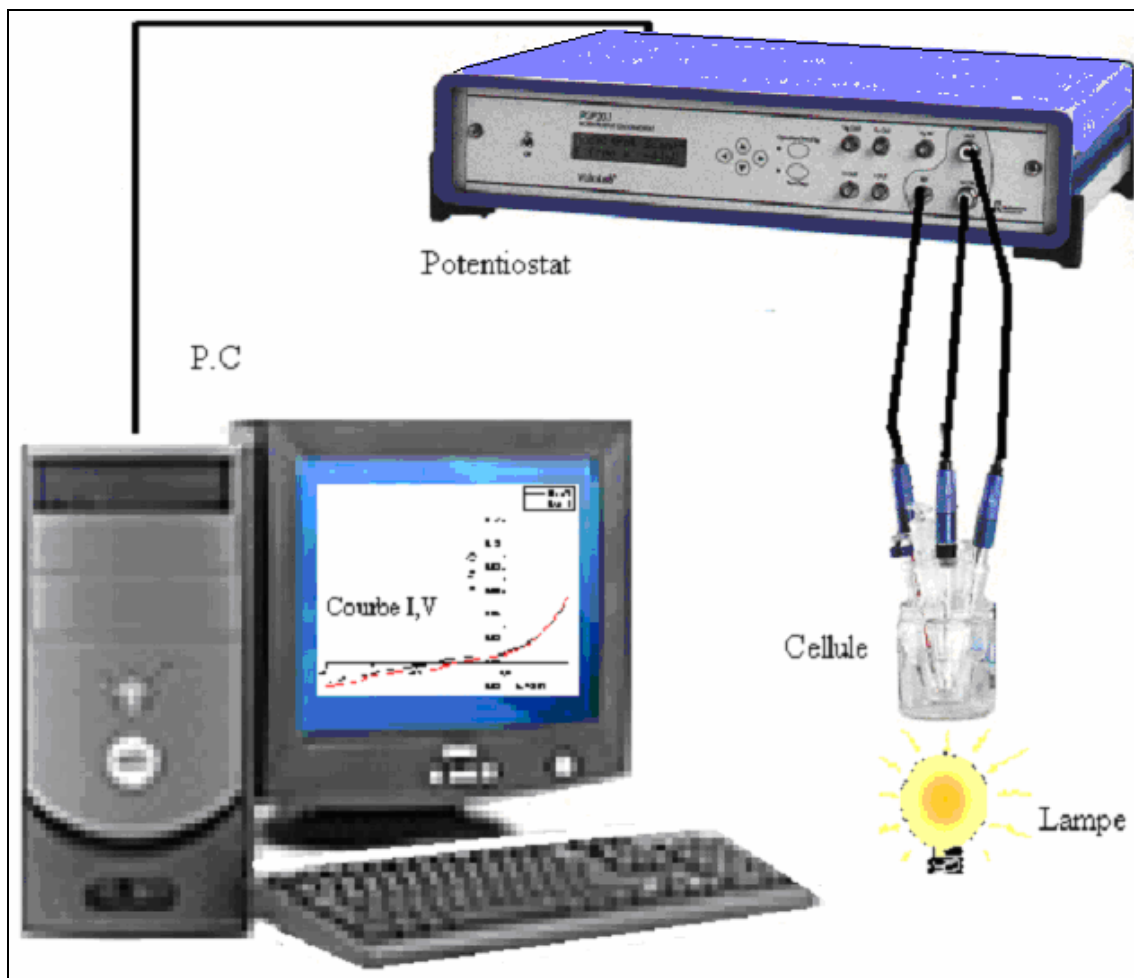


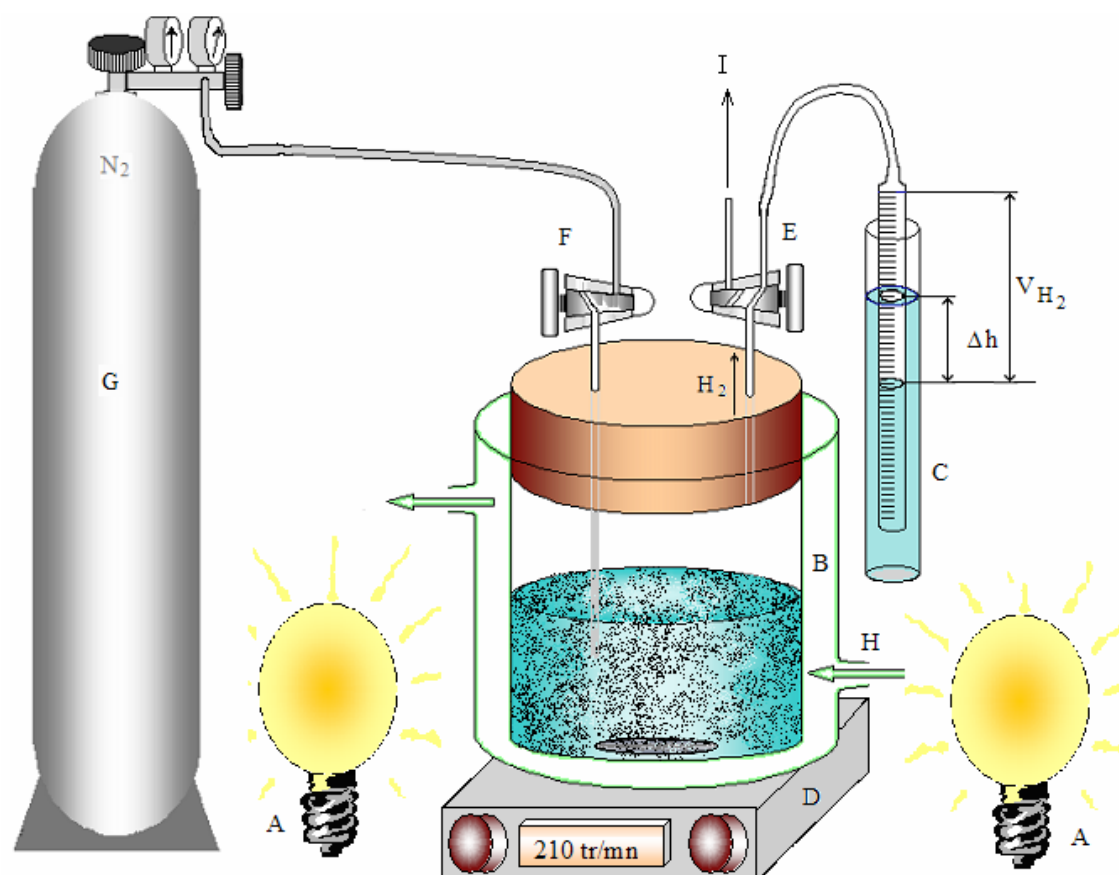
Figure 2.4.2 : Dispositif de mesures électrochimiques

2.5 Etude de la photoactivité

La production de l'hydrogène est suivie au moyen d'un montage représenté par la figure (2.5). Ce montage comprend essentiellement un réacteur à double parois en verre (B) fermé par un bouchon. Un tube muni d'un robinet à trois voies (E) permet au réacteur de communiquer soit avec l'atmosphère lors du barbotage par l'azote, soit avec

un système de mesure des volumes gazeux, constitué de deux burettes concentriques (C). Un deuxième robinet (F) permet de relier le réacteur à la bouteille d'azote (G). Le catalyseur est maintenu en suspension dans la solution grâce à un agitateur magnétique (D). L'éclairage du réacteur est assuré au moyen de lampes en tungstène (A) dont la puissance globale est de 600 W.

La température du milieu réactionnel est maintenue à 50 °C [8]² grâce à une circulation d'eau (H) à travers la double paroi du réacteur.



- | | |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| (A) lampes en tungstène | (E) robinet à trois voies |
| (B) réacteur à double parois en verre | (F) robinet à deux voies |
| (C) burettes concentriques | (G) bouteille d'azote |
| (D) agitateur magnétique | (H) circulation d'eau à 50°C |
| | (I) sortie vers chromatographe |

Figure 2.5 : dispositif de mesure du volume d'hydrogène produit

² Cette température a été optimisée par d'autres membres de notre équipe.

L'hydrogène est produit par illumination de 600 mg [9]³ de catalyseur en suspension dans 200 ml d'une solution basique KOH 1M en présence d'un réducteur X^{2-} ($X^{2-} = S^{2-}, SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}$). L'eau bi-distillée est utilisée pour la préparation des solutions.

Notons que le soufre est sous forme de S^{2-} en milieu fortement basique car la deuxième constante d'acidité de H_2S est de 11,92.

Afin de chasser l'oxygène, avant chaque manipulation un barbotage à l'azote est effectué pendant 35 mn. Dans les mêmes conditions expérimentales des tests à blanc sans présence du catalyseur sont réalisés. Le volume d'hydrogène produit est obtenu en retranchant le volume indiqué lors du test à blanc du volume donné dans les mêmes conditions en présence du catalyseur. Compte tenu de la solubilité de l'hydrogène dans l'eau (15 ml/l à 25 °C) [19], l'incertitude sur la mesure du volume d'hydrogène est estimée à 7 %. L'hydrogène est identifié par chromatographie en phase gazeuse.

³ La concentration massique de 3 mg/ml a été optimisée par d'autres membres de notre équipe.

CHAPITRE 3 : ETUDE DE L'OXYDE DE TYPE DELAFOSSITE CuCrO_2

3.1 Caractérisation structurale de CuCrO_2

3.1.1 Description de la structure type Delafossite

CuCrO_2 cristallise dans la structure type delafossite formée à partir de couches d'octaèdre CrO_6 à arrêtes communes. Les couches sont liées entre elles par des ions Cu^+ . Chaque Cu^+ est associé à deux atomes d'oxygènes de deux couches consécutives formant des groupements CuO_2^{3-} dans des sites linéaires parallèles à l'axe c .

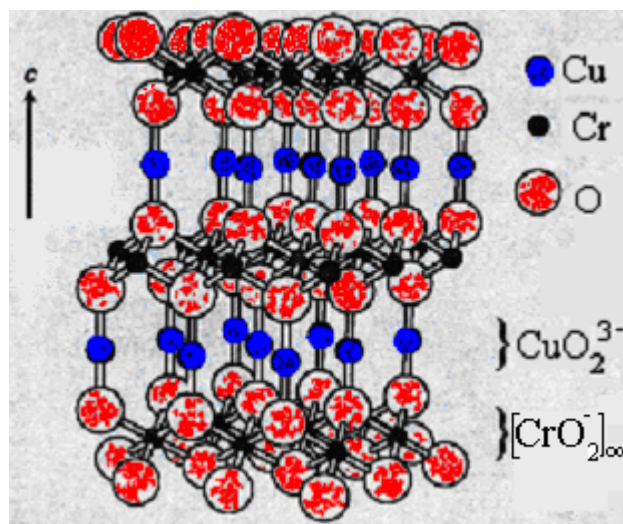


Figure 3.1 : structure cristalline de CuCrO_2 [20]

Les bandes électroniques sont définies par les orbitales $\text{Cu-}3d$. Les niveaux t_{2g} non liants les plus bas forment la bande de valence (BV) par contre la bande de conduction (BC) est formée à partir de l'orbitale $\text{Cu-}3d$ hybridée avec l'orbitale $\text{Cu-}4s$. Ce schéma est conforme à celui du diagramme énergétique proposé par Rogers et al. [21].

3.1.2 Diffraction X

La figure 3.2 représente le spectre de diffraction X sur poudre de l'oxyde CuCrO_2 préparé à partir des nitrates. Il révèle l'existence d'une phase pure, aucun pic ne correspond aux produits de départ ou à la phase CuCr_2O_4 .

Le spectre a été indexé selon la symétrie hexagonale ($SGR\bar{3}m$), les paramètres de maille $a = 0,298(2)$ et $c = 1,710(0)$ nm sont en bon accord avec ceux donnés par Doumerc et al. [22].

Les pics sont similaires pour CuCrO_2 préparé par voie humide et par réaction à l'état solide ; ils ne diffèrent que par leur largeur.

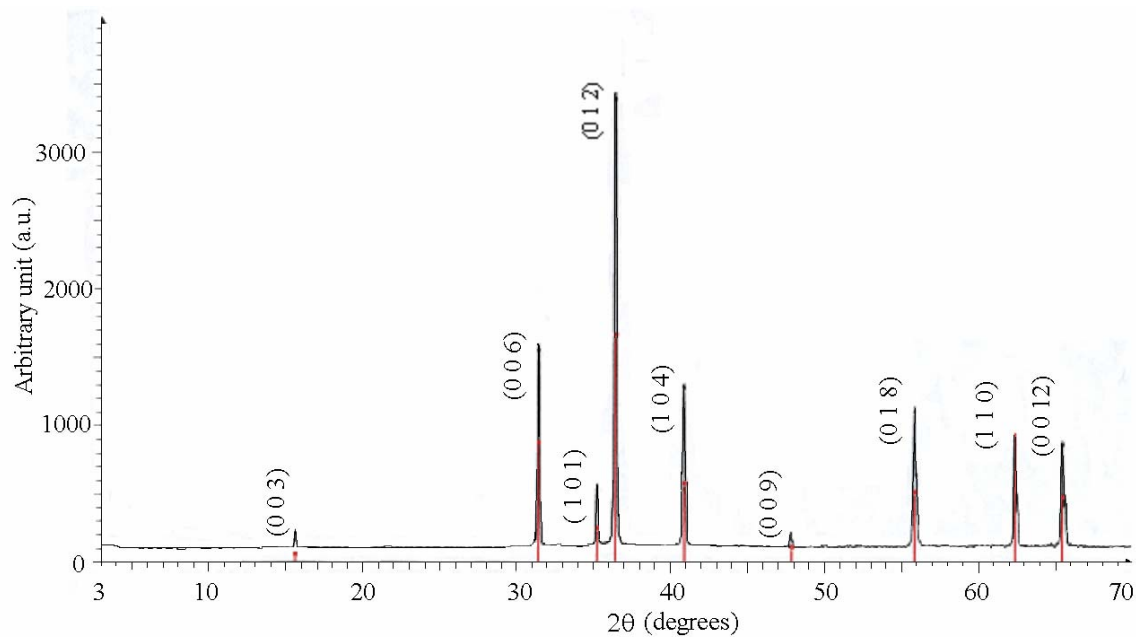


Figure 3.2 : Spectre de diffraction-X de CuCrO_2 synthétisé à partir des nitrates

La taille (d) du cristallite est déterminée à partir de l'équation [23] :

$$d = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{eq 1.3})$$

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ anticathode en cuivre.

β (rad): largeur à la mi hauteur du pic intense (012).

θ (rad) : angle de diffraction correspond au pic intense 012.

La surface spécifique S_{sp} de l'oxyde est estimée à partir de la relation :

$$S_{sp} = \frac{6}{\rho_{exp} d} \quad (\text{eq 2.3})$$

où ρ_{exp} est la masse volumique expérimentale de l'oxyde ($5,5 \text{ g/cm}^3$) [1].

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (3.1). La plus petite taille trouvée, correspond à l'oxyde préparé à partir des nitrates et conduit à une surface spécifique (S_{sp}) plus élevée.

Tableau 3.1: taille des grains et surface spécifique de CuCrO_2

Oxyde CuCrO_2	d (nm)	S_{sp} (cm^2/g)
R.E.S *	38	28,70
R.N **	32	34,09

* Réaction à l'état solide

** Réaction à partir des nitrates

3.1.3 Analyse Infra-rouge (IR)

Le spectre IR de CuCrO_2 est enregistré dans le domaine $350\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (figure 3.3), il est essentiellement sans pics caractéristiques jusqu'à 2500 cm^{-1} . Les deux bandes d'absorption à 709 et 542 cm^{-1} sont attribuées à l'octaèdre CrO_6 [24], par contre la bande localisée à 385 cm^{-1} est associée aux sites linéaire CuO_2^{3-} .

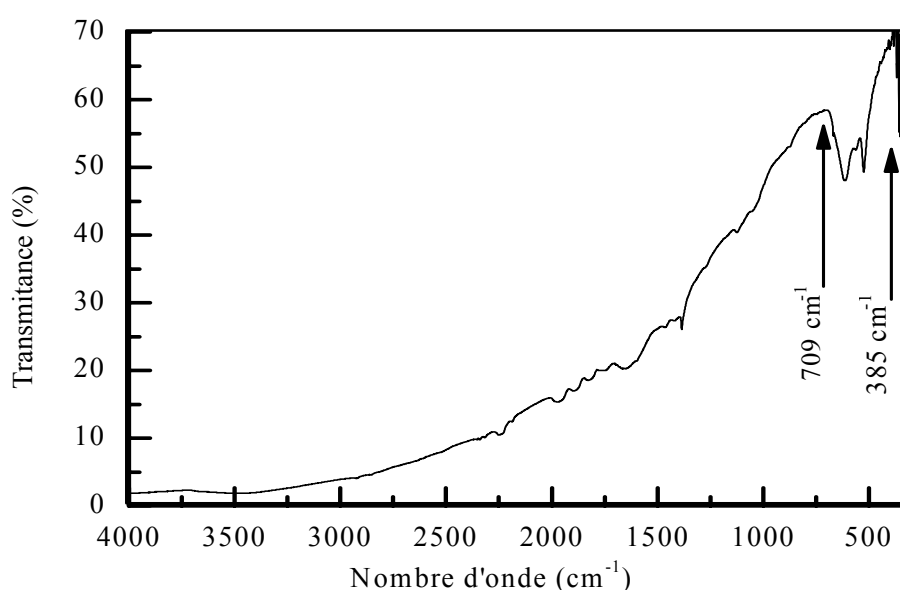


Figure 3.3 : Spectre Infra-rouge de CuCrO_2

3.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) de CuCrO_2

La figure 3.4 représente l'ATG de CuCrO_2 effectuée à l'air et montre que cet oxyde est stable jusqu'à 900°C . La courbe ATG montre un gain progressif de masse

dû à l'insertion de l'oxygène dans le réseau cristallin, cette faible augmentation de masse est d'environ 0,6 %.

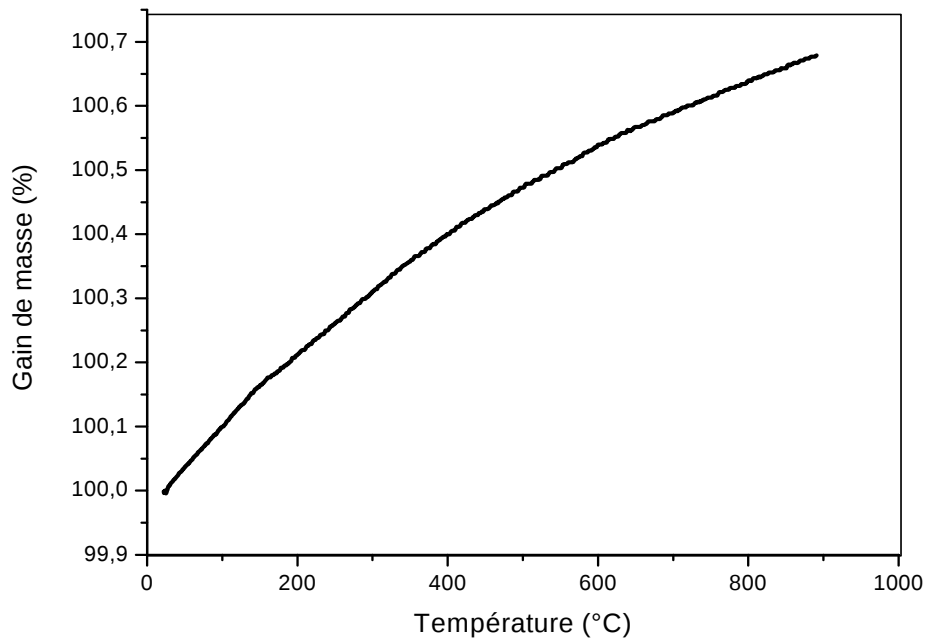


Figure 3.4 : Analyse thermogravimétrique à l'air de CuCrO_2

La masse (Δm) d'oxygène inséré dans une mole de CuCrO_2 est : $\Delta m = \frac{0,6M}{100}$, où (M) représente la masse molaire de CuCrO_2 (= 147,54 g/ mole). Le nombre de mole d'atomes (x) d'oxygène inséré par une mole de CuCrO_2 est : $x = \frac{\Delta m}{16} = 0,05$

Sachant qu'il se forme deux ions Cu^{2+} par insertion d'un ion⁴ O^{2-} et en tenant compte de l'électroneutralité, l'oxyde aura pour formule $\text{Cu}^{+}_{0,9}\text{Cu}^{2+}_{0,1}\text{Cr}^{3+}\text{O}^{2-}_{2,05}$.

L'insertion de l'oxygène dans le réseau génère des trous (t^+), en admettant que chaque ion O^{2-} génère au maximum deux trous et en utilisant la densité expérimentale d_{exp} (5,50 gcm⁻³) on aura un nombre maximum de trous générés égal à :

$$2 \times 0,05 = 0,1 \quad t^+/\text{molécule} = 0,1 \mathcal{N} \quad t^+/\text{mole}$$

La concentration maximale des trous effectifs est calculée comme suit :

$$N_T = \frac{0,1\mathcal{N}}{M} d_{\text{exp}} = 2,2410^{21} \quad t^+/\text{cm}^3$$

⁴ Cu^{2+} se forme à partir de Cu^+ : $2\text{Cu}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 2e^-$
 O^{2-} provient de l'oxygène inséré : $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

3.2 Propriétés physiques de CuCrO_2

3.2.1 Pouvoir thermoélectrique de CuCrO_2

La nature des porteurs de charge est déterminée à partir de la mesure du pouvoir thermoélectrique (α) au moyen du dispositif décrit au paragraphe (2.4.5). L'évolution de (α) en fonction de la température pour l'oxyde CuCrO_2 préparé selon les deux voies (RES et RN)⁵ est représentée par la figure (3.5). Nous observons qu'à toute température (α) est positif, ce qui confirme le type (p) du semi conducteur indiquant que les porteurs de charge sont des trous.

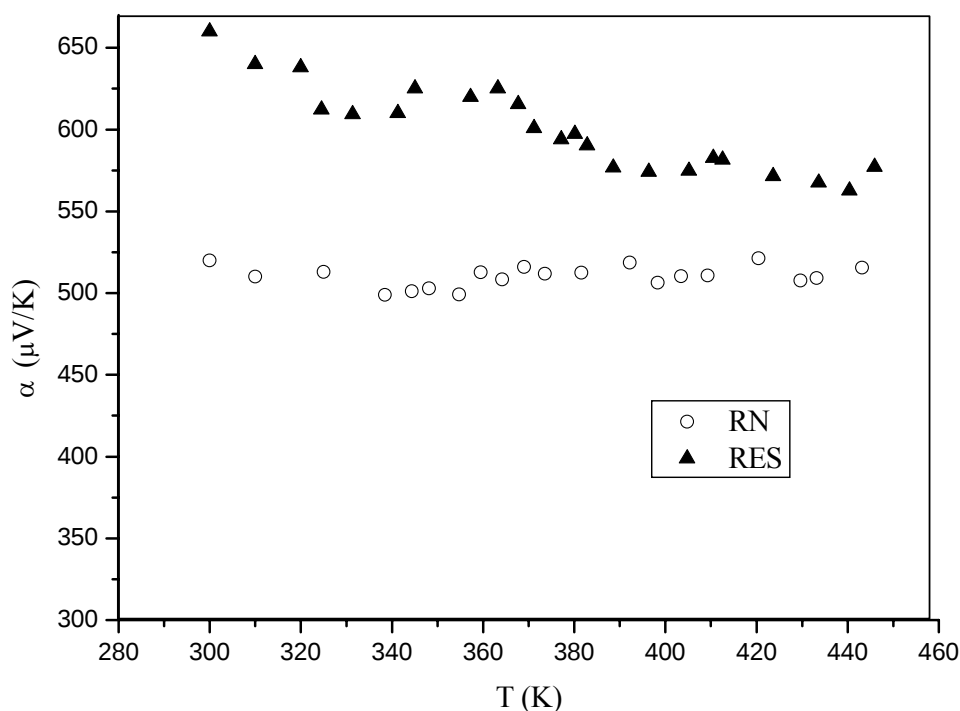
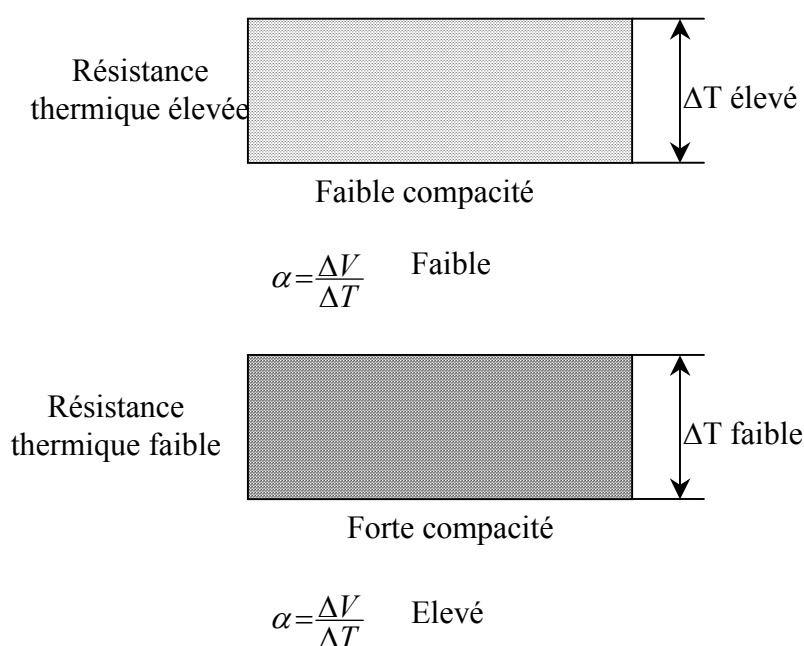


Figure 3.5 : Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température pour CuCrO_2 préparé selon deux voies

⁵ RES : Réaction à l'Etat Solide. RN : Réaction à partir des Nitrates. (voir chapitre 2)

La compacité calculée à partir de l'équation (1.2) est de 65 % pour CuCrO_2 préparé par voie humide et de 74 % pour celui préparé par réaction à l'état solide. Dans ce dernier cas, le gradient de température ΔT est plus petit à cause de la faible résistance au transfert de chaleur entre les deux faces de la pastille, ce qui implique un pouvoir thermoélectrique $\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ plus grand que celui de CuCrO_2 préparé par voie humide, néanmoins l'écart du pouvoir thermoélectrique des deux échantillons préparés selon les deux voies n'est pas très grand (13% environ).



3.2.2 Conductivité électrique de CuCrO_2

La conductivité électrique de la pastille est déduite à partir de la résistance R mesurée au moyen du dispositif décrit au paragraphe (3.4.4) comme suit :

$$\sigma = \frac{1}{R} \left(\frac{l}{s} \right) \quad (\text{eq 1.3})$$

où (l) représente l'épaisseur et (s) la surface de la section droite de la pastille.

La variation du logarithme de la conductivité électrique (σ) de l'oxyde CuCrO_2 préparé selon les deux voies en fonction de l'inverse de la température est représentée

par la figure 3.6. L'augmentation de (σ) avec la température montre un comportement semi-conducteur de l'oxyde dans tous le domaine étudié.

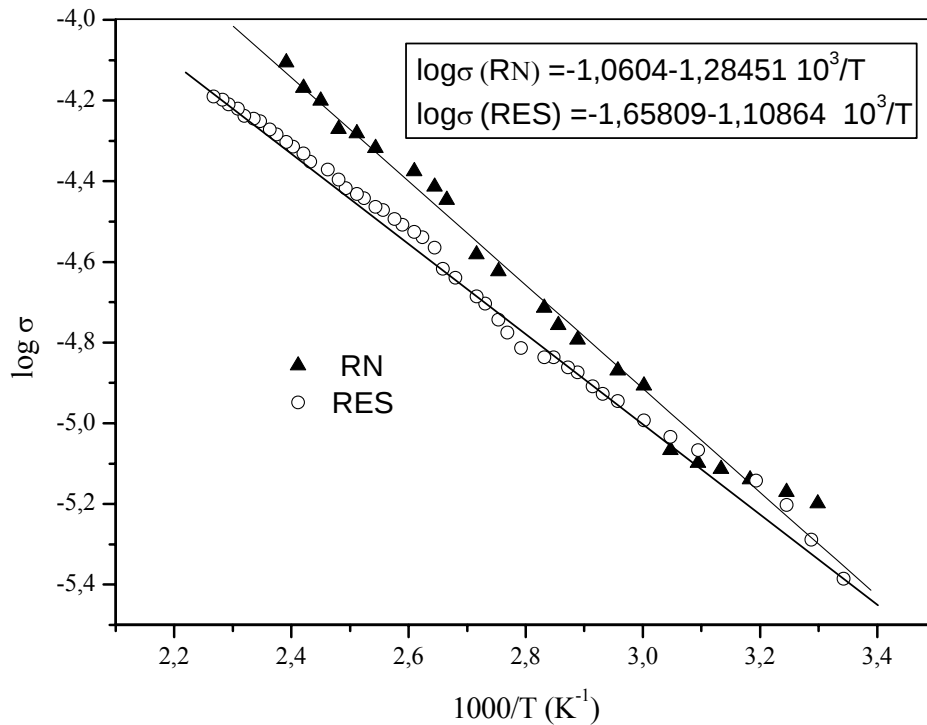


Figure 3.6 : Logarithme de la conductivité électrique σ en fonction de $10^3 T^{-1}$ pour CuCrO_2 préparé selon les deux voies

La conductivité électrique est thermiquement activée et suit la loi:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/RT) \Rightarrow \log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{\Delta E}{R10^3} \left(\frac{10^3}{T} \right) \quad (\text{eq 2.3})$$

L'énergie d'activation ΔE est déduite de la pente $\ln \sigma = f(10^3 T^{-1})$. Les valeurs de (ΔE) trouvées pour CuCrO_2 préparé soit par réaction à l'état solide soit à partir des nitrates sont très proches (tableau 3.2). L'énergie d'activation (ΔE) représente la somme de l'énergie exigée pour générer des porteurs (c'est à dire exciter les électrons

de la bande de valence jusqu'au premier niveau accepteur) et l'énergie nécessaire pour le saut intrinsèque de polarons entre Cu^+ et Cu^{2+} . Ce saut des polarons est responsable de la conduction dans le réseau.

La densité (N_A), des polarons est calculée à partir de la relation [25] :

$$\alpha = k/e (\Delta E/kT + A) = (k/e) \ln (N_0/N_A) \quad (\text{eq 3.3})$$

Pour un gap $E_g > kT$ ($\approx 26 \text{ meV}$), la constante A devient négligeable.

La concentration (N_0) en sites Cu^+ disponibles est calculée à partir de la masse volumique expérimentale ($\rho_{\text{exp}} = 5,5 \text{ g/cm}^3$) de CuCrO_2 .

$$N_0 = \frac{\rho_{\text{exp}}}{M} \mathcal{N} = 2,24 \cdot 10^{22} \text{ sites/cm}^3 \quad (\text{eq 4.3})$$

La valeur de (N_A) déduite de l'équation (3.3) est : $1,06 \cdot 10^{19} \text{ sites/cm}^3$. Nous remarquons que (N_0) est 10 fois plus grand que (N_T) qui représente la concentration maximale des trous effectifs, calculée à partir de l'ATG (voir chapitre 4). L'écart entre (N_T) et (N_0) peut être attribuée à la nature de (ou des) l'ion (s) oxygène inséré (O^{2-} , O_2^{2-} , O^- , ...) [26]

D'autre part, le rapport $N_A/N_T \approx 0,5 \%$ indique que la majorité des trous sont localisés et ne participent pas à la conduction.

La mobilité des porteurs (trous) est calculée à partir de la relation [27]:

$$\mu = \frac{\sigma}{e N_A} \quad (\text{eq 5.3})$$

Le tableau (3.2) donne les valeurs des paramètres physiques de CuCrO_2 préparé selon les deux voies.

Table 3.2: Paramètres physiques de CuCrO_2

Oxyde	Conductivité $\sigma_{300K} 10^6$ $(\Omega \text{cm})^{-1}$	Pouvoir thermoélectrique. $\alpha_{300K} (\mu\text{V/K})$	Energie d'activation $\Delta E \text{ (eV)}$	N_A/N_0 (%)	mobilité $\mu 10^6$ $(\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$
CuCrO_2^*	4,176	660	0,22	0,05	2,46
CuCrO_2^{**}	6,412	520	0,25	0,24	0,74

* : réaction à l'état solide

** : réaction à partir des nitrates.

3.2.3 Détermination optique de la largeur de la bande interdite (Gap) :

La largeur de la bande interdite E_g est déterminée à partir du tracé de $(hv\eta)^n$ en fonction de hv où η est le rendement quantique ; il est défini par le rapport du nombre d'électrons générés par le photocourant au nombre de photons atteignant l'électrode polarisé à -0.6 V. Ce même tracé nous renseigne sur la nature de la transition optique, elle est directe pour $n = 2$ et indirecte pour $n = \frac{1}{2}$ [28]. Dans notre cas la transition est indirecte et la valeur de E_g est de 1,30 eV.

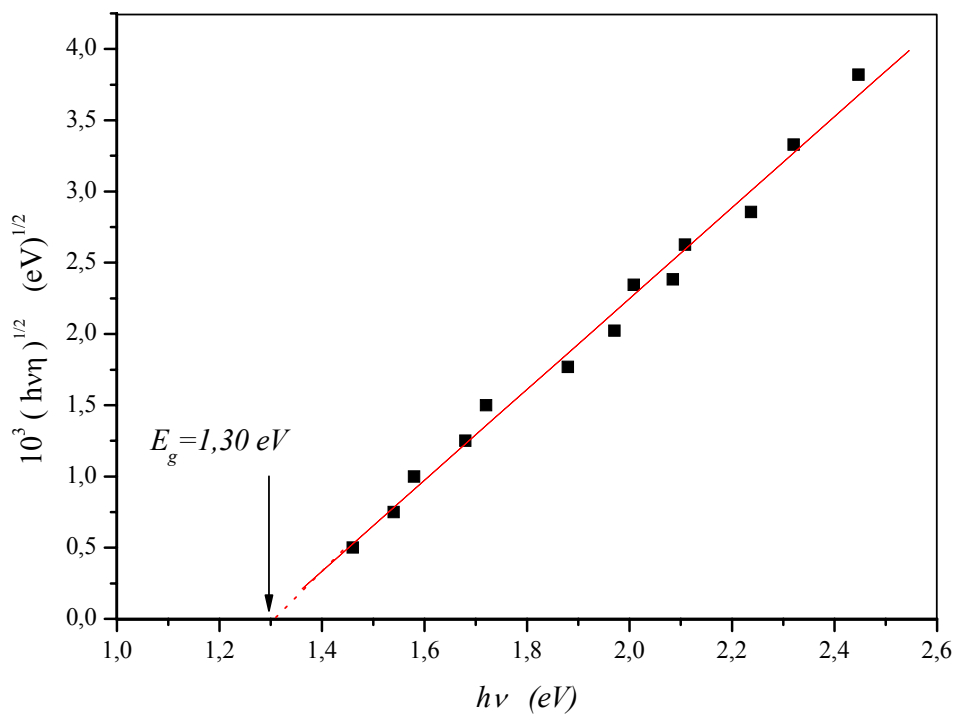


Figure 3.7: Transition optique indirecte de CuCrO₂

3.2.4 Détermination de la longueur de la région spatiale (W):

Nous avons vu au chapitre 2 que lors du pliage des bandes énergétiques d'un semi-conducteur au contact d'un électrolyte, un champ électrique de jonction, permettant la séparation des paires (e^- - t^+), est créée dans une région de charge spatiale (RCS) de longueur (W) donnée par la relation [17] :

$$W = \left[\frac{2 \varepsilon \varepsilon_0 B}{e N_A} \right]^{1/2} \quad (\text{eq 6.3})$$

La permittivité ε du semi-conducteur, est exprimée en fonction des caractéristiques géométriques de la pastille (l et S) et de ε_0 (permittivité du vide) par la relation : $\varepsilon = C / \varepsilon_0 S$, où C (= 9,05 nF) représente la capacité de la pastille assimilée à un condensateur plan et correspondant à une fréquence de 10 KHz⁶. La figure 3.8 représente la variation de la capacité en fonction de la fréquence.

D'où la relation :

$$W = \left[\frac{2 C l B}{e S N_A} \right]^{1/2} \quad (\text{eq 7.3})$$

Le potentiel de jonction B (égale au degré de pliage) est donné par la relation :

$$B = |E_{ox/red}^0 - V_{bp}|$$

V_{bp} : potentiel de la bande plate qui représente le potentiel à partir duquel les paires (e^- - t^+) se séparent, il est déterminé expérimentalement à partir des courbes (I-V) dans l'obscurité et sous lumière ; c'est le point de séparation de ces deux courbes.

$E_{ox/red}^0$: potentiel standard du couple redox.

N_A : concentration effective des trous participants à la conduction.

e : charge de l'électron.

La valeur de W obtenue est de 6.29 nm.

⁶ : On prend le point où la capacité C ne varie pas d'une manière significative avec la fréquence.

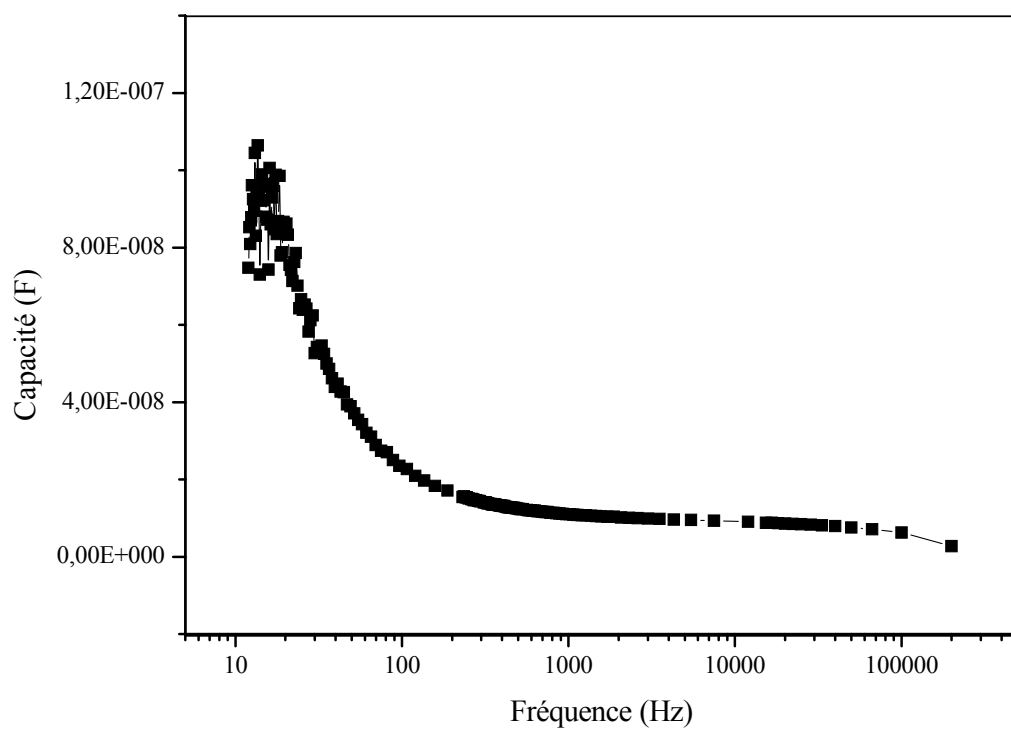


Figure 3.8 Variation de la capacité de CuCrO₂ en fonction de la fréquence.

3.3 Etude photoélectrochimique de CuCrO_2

3.3.1 Courbe (I-V) de CuCrO_2

La caractérisation photoélectrochimique des oxydes étudiés dans ce présent travail est déterminée à partir des courbes Intensité-Potentiel ($I-V$). L'allure de ces courbes nous renseigne sur le type de conduction (p ou n) et nous permet de déterminer avec précision le potentiel où le photocourant commence à se manifester (séparation des paires (e^-t^+)). Un tel potentiel appelé potentiel de la bande plate (V_{bp}) est caractéristique du matériau. Sa valeur nous permet de positionner sur un diagramme énergétique les bandes de conduction et de valence.

Les courbes ($I-V$) de CuCrO_2 , tracées dans l'obscurité et sous illumination en milieu basique ($\text{KOH } 1\text{M}$) sont représentées par la figure (3.9).

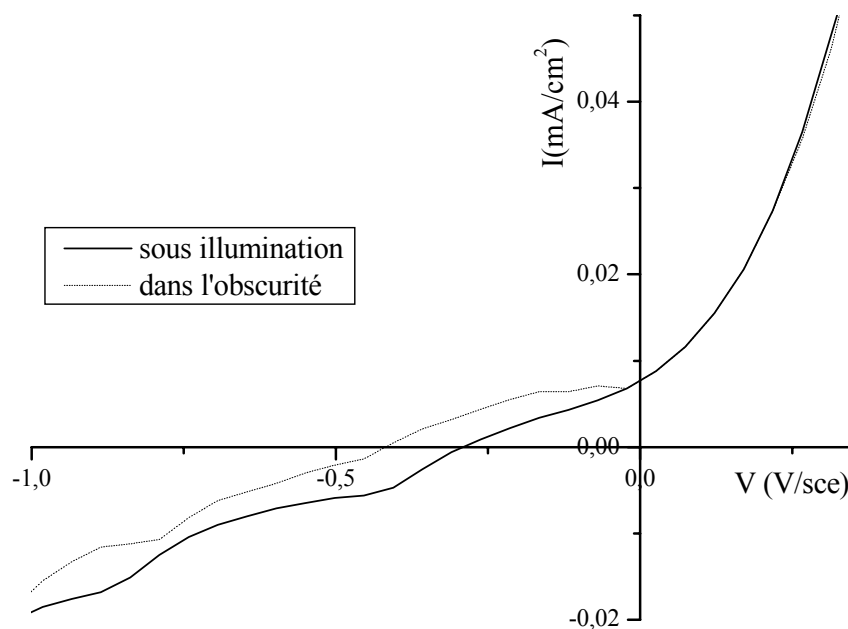


Figure 3.9 : Caractéristique (I-V) de CuCrO_2 dans $\text{KOH } 1\text{M}$.

Vitesse de balayage 10 mV/sec.

A cause de son caractère type (*p*) le balayage de potentiel est initié à partir du côté anodique.

La courbe montre que le photocourant se manifeste dans la région cathodique confirmant la semiconductivité type (*p*) de notre oxyde.

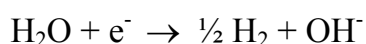
3.3.2 Diagramme énergétique de CuCrO₂

La valeur du potentiel de la bande plate ($V_{bp} = -0,02V$) nous a permis de déterminer sur le diagramme énergétique la position (D) de la bande de conduction de CuCrO₂ par rapport au niveau du vide à partir de la formule [29] :

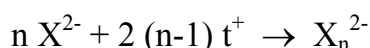
$$D = eV_{bp} + \Delta E + eV_H + 4,75 - E_g \quad (\text{eq 8.3})$$

(V_H) est une petite correction de potentiel, due à l'adsorption des ions (OH^-) et (H_3O^+) à l'interface SC-électrolyte. Ce terme est négligeable pour les oxydes CuMO₂, car les bandes de valence et de conduction (à caractère cationique Cu-3d) ne dérivent pas d'orbitales 2p de l'oxygène, ce qui implique l'absence d'une couche d'oxyde et par conséquent une faible adsorption d'ions OH^- ou H_3O^+ .

La position D de la bande de conduction, calculée à partir de l'expression précédente est de -3,64 eV/vide ce qui donne un potentiel⁷ de -1,11 V/ECS. Les électrons photoexcités à la bande de conduction ont un fort pouvoir réducteur, plus négatif que celui du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ indiquant un dégagement spontané d'hydrogène par réduction de H_2O .



Parallèlement à la production de l'hydrogène, les trous t^+ oxydent l'espèce réductrice X^{2-} en solution ($\text{X}^{2-} = \text{S}^{2-}$, SO_3^{2-} ou $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) avec un potentiel redox localisé dans la bande interdite selon le schéma réactionnel suivant :



Cette réaction est infiniment rapide pour éviter la photocorrosion du matériau par les trous.

⁷ $E_f = -(4.75 + E_{\text{red}}) \text{ eV}$

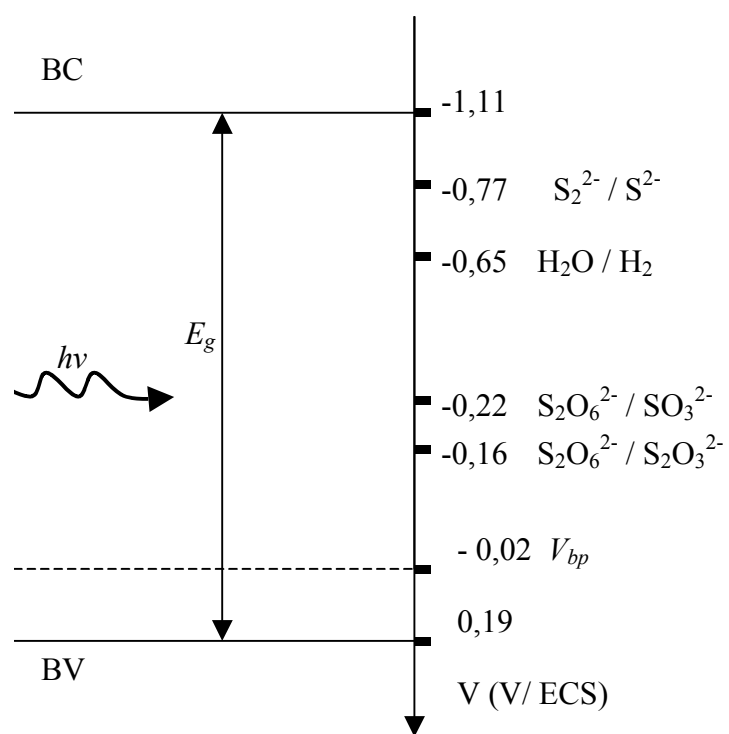


Figure 3.10 Diagramme énergétique de CuCrO_2

3.4 Etude de la photoactivité de CuCrO_2

3.4.1 Introduction

La détermination préalable des propriétés physiques ainsi que la caractérisation photoélectrochimique de nos matériaux permettent de prédire leur photoactivité.

Les réactions de réduction de l'eau et d'oxydation de (X^{2-}) nécessitent respectivement une électrode (Semi-conducteur) et une contre électrode (Cu_2O). La contre électrode en très faible quantité, sous forme divisée est incorporée au semi-conducteur ; cet ensemble fonctionne comme une micro-cellule photoélectrochimique SC / Electrolyte / CE.

La figure suivante représente le schéma équivalent de la micro-cellule :

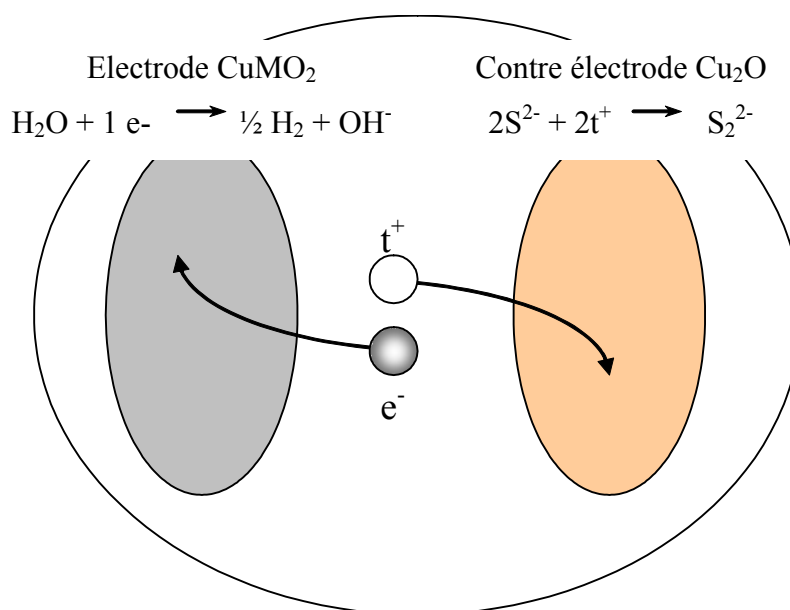


Figure 3.11 : schéma équivalent de la micro-cellule

Une étude comparative de photoactivité de CuMO_2 (M étant Fe, Cr, Al et Mn) est effectuée dans le but d'explicitier l'influence de (M) sur le volume d'hydrogène produit.

La figure (3.12) représente l'évolution du volume d'hydrogène en fonction du temps pour les différents oxydes CuMO_2 préparés par réaction en phase solide.

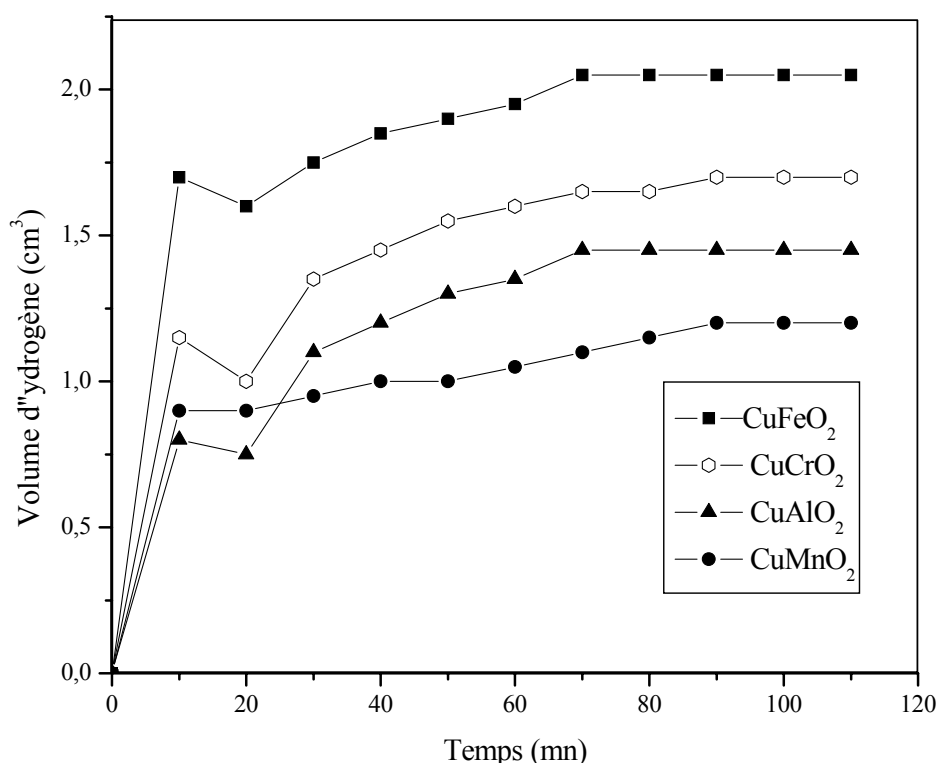


Figure 3.12 : Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour CuMO_2 (M = Fe, Cr, Al et Mn) dans une solution S^{2-} 0,025M / KOH 1M.

Un plus grand volume d'hydrogène est obtenu lorsque M représente (Fe). Ceci s'explique par l'augmentation du potentiel de jonction $B = |E_{ox/red}^0 - V_{bp}|$ avec l'électronégativité (χ) du métal (M). En effet l'affinité électronique (AE) du composé est reliée au potentiel de jonction par la relation $AE = |E_{BC}| + B$ (voir diagramme énergétique) ; cette affinité électronique est aussi reliée à l'électronégativité du semi-conducteur mesurée dans l'échelle de Mulliken par la relation [30]:

$$AE = \chi(\text{CuMO}_2) - \frac{1}{2} E_g \text{ où } \chi(\text{CuMO}_2) = (\chi(\text{Cu}) \chi(\text{M}) \chi(\text{O})^2)^{1/4} \quad (\text{eq 9.3})$$

$$\text{donc } \chi(\text{CuMO}_2) - \frac{1}{2} E_g = E_{BC} + B \text{ d'où } B = \chi(\text{CuMO}_2) - \frac{1}{2} E_g - E_{BC} \quad (\text{eq 10.3})$$

Cette dernière relation montre que le potentiel de jonction est proportionnel à $\chi (M)^{1/4}$ (tableau 3.3).

En conclusion lorsque l'électronégativité du métal augmente, le potentiel de jonction augmente ce qui entraîne un champ électrique de jonction plus fort donc une séparation des paires ($e^- - t^+$) plus efficace d'où un dégagement d'hydrogène important lorsque le métal (M) devient plus électronégatif.

Tableau 3.3: Evolution de l'électronégativité de M avec le potentiel de jonction.

CuMO ₂	$\chi (M)^8 (eV)$	$\chi (CuMO_2) (eV)$	$E_g (eV)$	$V_{bp} (eV)$	$B (eV)^9$	VH ₂ (ml)	η (%)
CuFeO ₂	4,0267	4,2907	1,27*	0,10*	0,87	2,05	0,125
CuCrO ₂	3,7163	4,2055	1,28	-0,02	0,75	1,70	0,081
CuAlO ₂	3,2134	4,0554	1,53**	-0,11**	0,66	1,45	0,089
CuMnO ₂	-	-	1,23***	0,15***	0,92	1,20	0,575

* [8] ** [9] *** [7]

Le rendement quantique (η) est défini par le rapport du nombre d'électrons (n_{e^-}) ayant servi à réduire l'eau en hydrogène au nombre de photons (n_{ph}) incidents.

$$\eta = \frac{n_e}{n_{hv}} \quad (\text{eq 11.3})$$

Le nombre d'électrons est calculé à partir du volume d'hydrogène mesuré à la saturation $n_{e^-} = 2 n (H_2)$ (eq 12.3) (car la réduction d'une mole d'eau en hydrogène nécessite 2 e^-)

⁸ L'électronégativité est calculée selon l'échelle de Mulliken : $\chi = 1/2 (A_f + I_1)$ où A_f est l'affinité électronique de l'atome et I_1 son énergie de première ionisation.

⁹ $B = |E_{ox/red}^0 - V_{bp}|$ où $E_{ox/red}^0$ (= -0.77 V/ECS) représente le potentiel standard du couple S^{2-}/S_2^{2-}

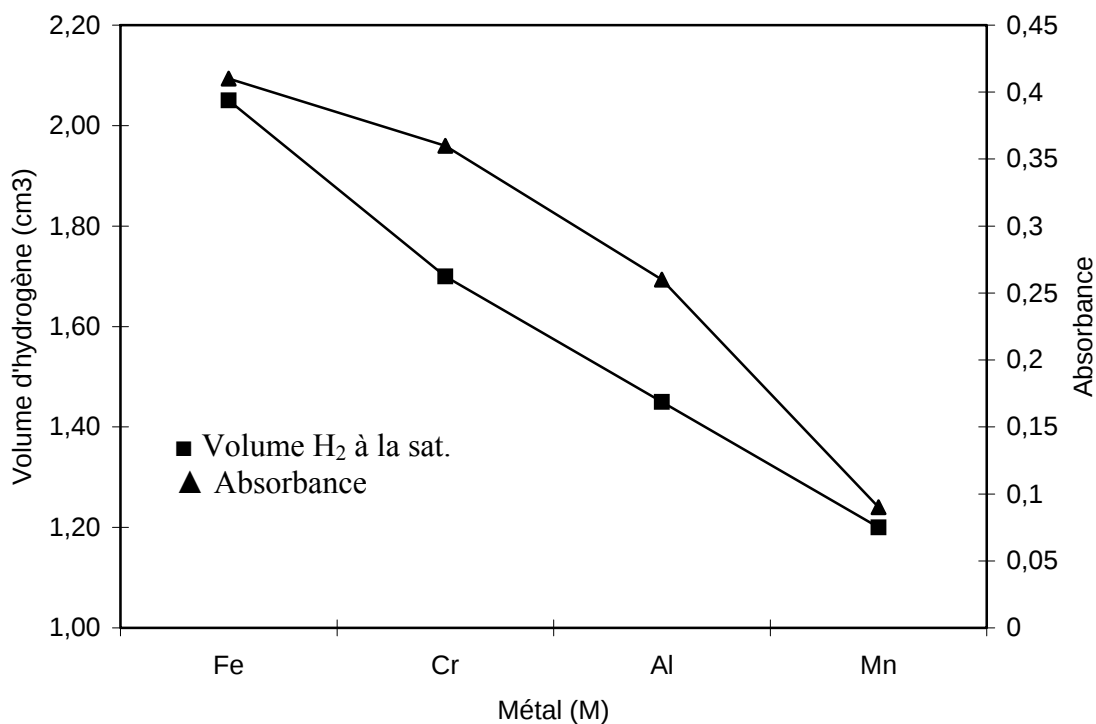
Le nombre de photons incidents est déterminé comme suit :

- A l'aide d'un luxmètre on mesure la puissance incidente (P_i) ($\text{J s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) de chaque radiation monochromatique de longueur d'onde (λ_i) en utilisant différents filtres optiques.
- On calcul le nombre de photons correspondant à chaque radiation $(n_{ph})_i = P_i/h\nu_i$ (photon $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$).
- On détermine le nombre global de photons incidents par cm^2 du réacteur et par unité de temps $(n_{ph}) = \Sigma (n_{ph})_i = \sum_i \left(\frac{P_i}{h\nu_i} \right)$ (photon $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$).
- Compte-tenu de la surface éclairée (S) et du temps (t) nécessaire pour produire la quantité d'hydrogène considérée, le nombre total de photons sera :

$$(n_{ph})_T = (n_{ph})S t = S t \sum_i \left(\frac{P_i}{h\nu_i} \right) \quad (\text{eq 13.3})$$

Les rendements quantiques des différents oxydes CuMO_2 sont donnés dans le tableau (3.3).

L'évolution du volume d'hydrogène en fonction de la nature du métal (M) est confirmée par la mesure des absorbances des solutions (S_n^{2-}). En effet la réduction de l'eau en hydrogène est accompagnée par l'oxydation de l'ion sulfure (S^{2-}) en ion disulfure (S_2^{2-}). Lors de cette oxydation la coloration jaune du sulfure (S^{2-}) s'intensifie et donc son absorbance augmente avec la quantité d'hydrogène produit; ceci est confirmé par la figure (3.13), donnant l'absorbance de la solution et le volume d'hydrogène en fonction de la nature du métal (M).



Fi

Figure 3.13 : Volume d'hydrogène et absorbance en fonction du métal (*M*) pour les composés CuMO_2

Les delafossites CuMO_2 pour lesquelles $M = \text{Fe}$, Al et Mn , ont fait l'objet d'études antérieures par d'autres membres de notre laboratoire [7-9], en ce qui nous concerne nous avons fait une étude approfondie de la photoactivité de CuCrO_2 .

Nous avons étudié l'influence de certains paramètres physiques liés, à la méthode de synthèse du catalyseur et aux propriétés de l'électrolyte en solution sur la photoproduction d'hydrogène. Chaque fois qu'un paramètre est étudié, on le prend en considération pour l'optimisation du paramètre suivant.

3.4.2 Influence de la méthode de synthèse

La figure (3.14) représente l'évolution du volume d'hydrogène en fonction du temps pour CuCrO_2 . La courbe montre que le volume d'hydrogène dégagé en présence de l'oxyde préparé à partir des nitrates (*RN*), est plus important que celui obtenu

lorsqu'on utilise l'oxyde préparé à l'état solide (*RES*). En effet pour ce dernier dont la dimension du grain est plus grande, un large domaine n'est pas atteint par la diffusion dont la longueur de diffusion¹⁰ (L_D) reste très inférieure à la taille du cristallite. Dans le cas de l'oxyde préparé à partir des nitrates la taille du cristallite se rapproche de la longueur (L_D) (figure 3.15). Pour que tout l'espace du cristallite soit atteint par la diffusion il faut que son diamètre soit comparable à la longueur de diffusion (L_D); ceci peut être réalisé par la méthode de synthèse sol-gel nécessitant une température beaucoup plus basse que 950 °C [31].

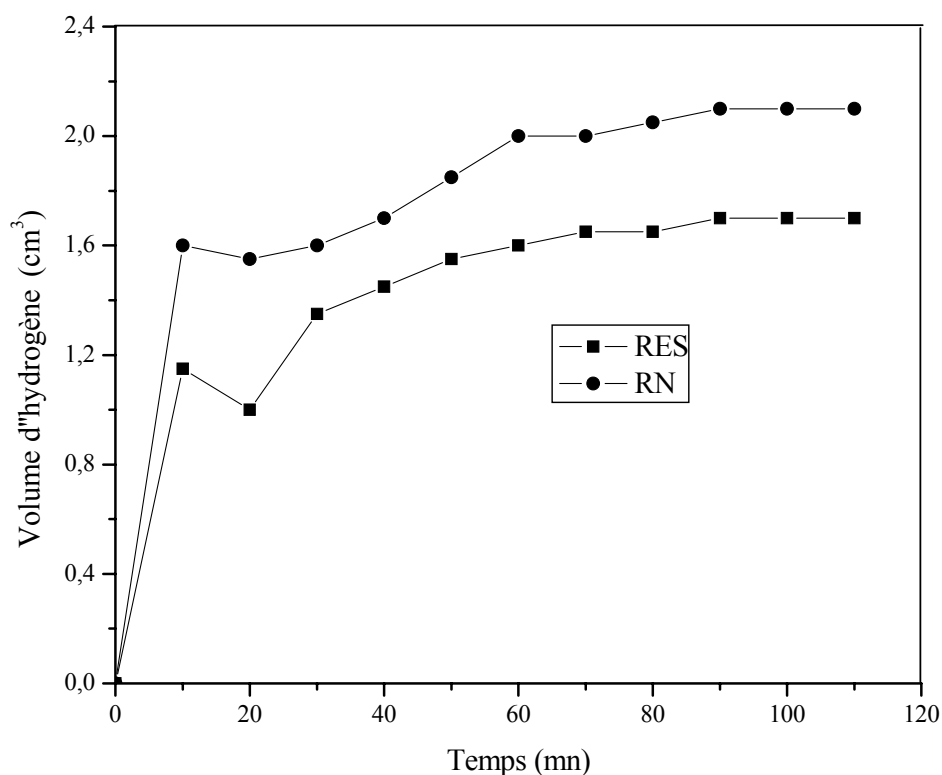


Figure 3.14 : Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour CuCrO_2 préparé selon les deux voies dans une solution S^{2-} 0,025M / KOH 1M.

¹⁰ L_D : longueur parcourue par les porteurs de charges avant de se perdre par recombinaison.

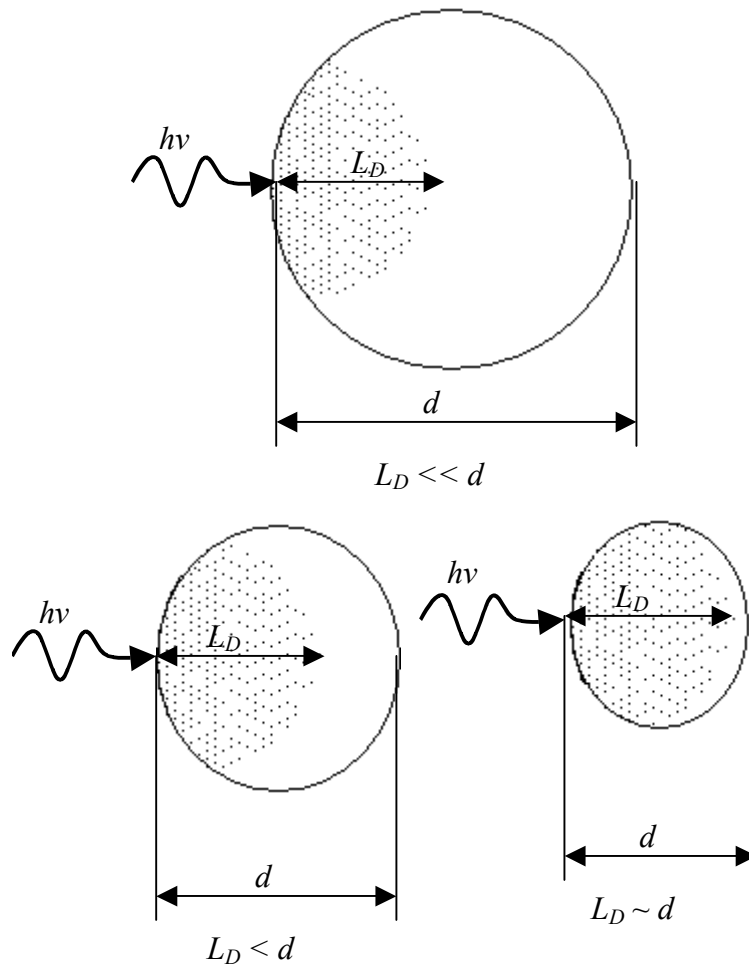


Figure 3.15 : comparaison entre la taille du cristallite et la longueur de diffusion (L_D).

3.4.3 Effet de la trempe

Afin de montrer l'effet de la trempe à l'air sur la photoactivité nous avons étudié l'évolution du volume d'hydrogène en fonction du temps pour des échantillons trempé à l'air et non trempé. La figure (3.16) montre qu'un volume d'hydrogène plus important est obtenu dans le cas de l'échantillon CuCrO_2 non trempé. Ceci s'explique par les défauts cristallins qui se créent lors de la trempe et qui sont caractérisés par des états énergétiques intermédiaires localisés dans la région de la bande interdite.

Les porteurs de charge passent d'un état à un autre en absorbant une énergie lumineuse beaucoup plus faible que celle exigée lors de leur passage direct de la bande

de valence vers la bande de conduction, d'où un spectre d'absorption plus étendu (réponse spectrale élargie). Néanmoins ces états intermédiaires retardent les porteurs de charge lors de leur transition et augmentent le risque de recombinaison des paires (e^-t^+).

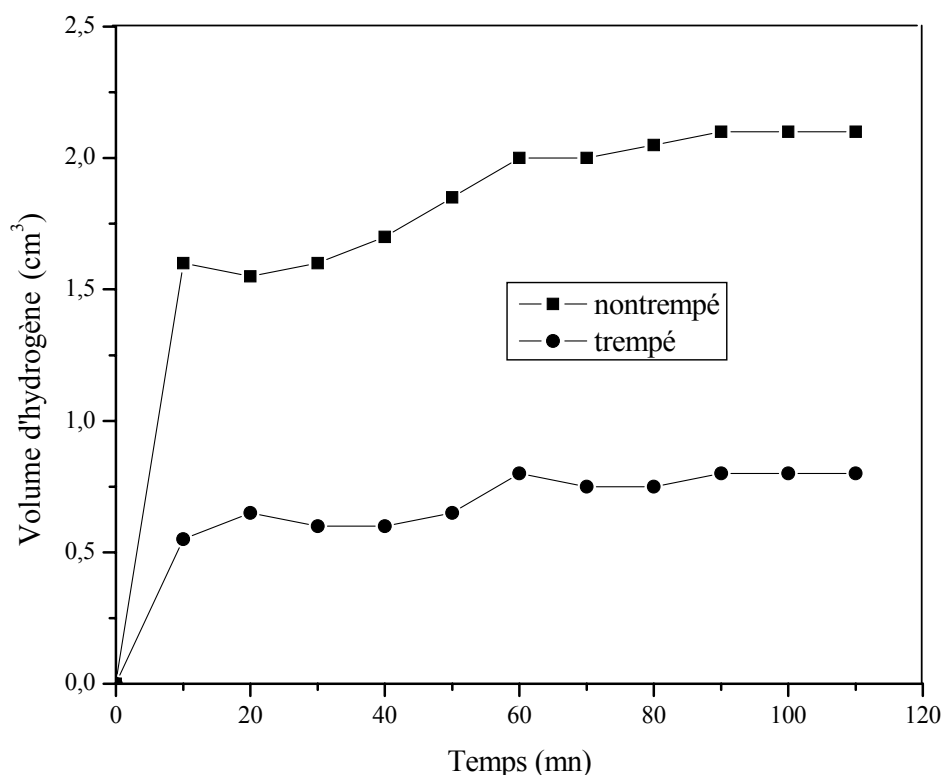


Figure 3.16 : Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour CuCrO_2 trempé et CuCrO_2 non trempé dans une solution S^{2-} 0,025M / KOH 1M.

3.4.4 Effet de la contre électrode

Nous avons testé la production d'hydrogène sur CuCrO_2 non trempé en présence et en absence d'une contre électrode constituée de Cu_2O . La figure (3.17) montre l'influence de cette contre électrode sur la quantité d'hydrogène produit et souligne la nécessité d'une contre électrode Cu_2O formée in situ.

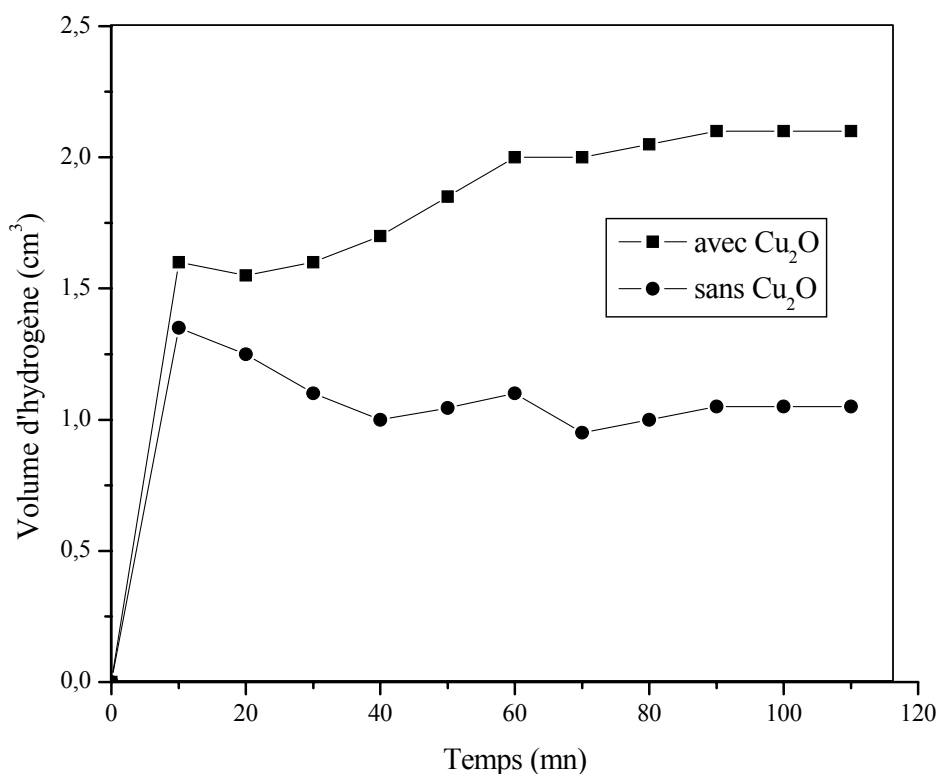


Figure 3.17 : Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour CuCrO₂ avec et sans contre électrode dans une solution S²⁻ 0,025/ KOH 1M.

3.4.5 Influence de la concentration de l'espèce réductrice

Nous avons étudié l'effet de la concentration de l'espèce réductrice (S²⁻) sur la photoproduction de l'hydrogène en présence de l'oxyde CuCrO₂. La figure (3.18) représente l'évolution du volume d'hydrogène en fonction du temps pour différentes concentrations en S²⁻. Cette courbe montre que pour un flux lumineux constant le volume d'hydrogène produit diminue avec l'augmentation de la concentration. Ceci s'explique par le fait que la coloration jaune de S²⁻ s'intensifie avec la concentration de la solution ce qui limite le nombre de photons pouvant atteindre la poudre en suspension dans la solution.

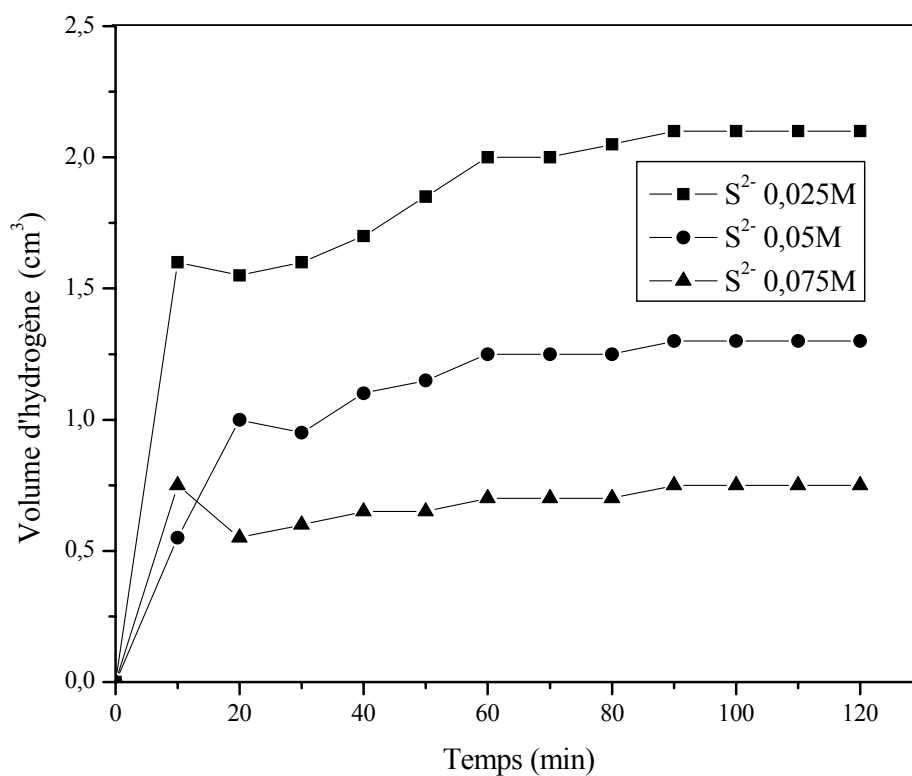


Figure 3.18 : Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour $CuCrO_2$ dans une solution S^{2-} / KOH 1M.

3.4.6 Couples redox

La figure (3.19) représente l'évolution du volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps pour $CuCrO_2$ en milieu aqueux pour différents réducteurs X^{2-} ($X^{2-} = S^{2-}$, SO_3^{2-} et $S_2O_3^{2-}$). Le plus grand volume est obtenu dans le cas des sulfures S^{2-} .

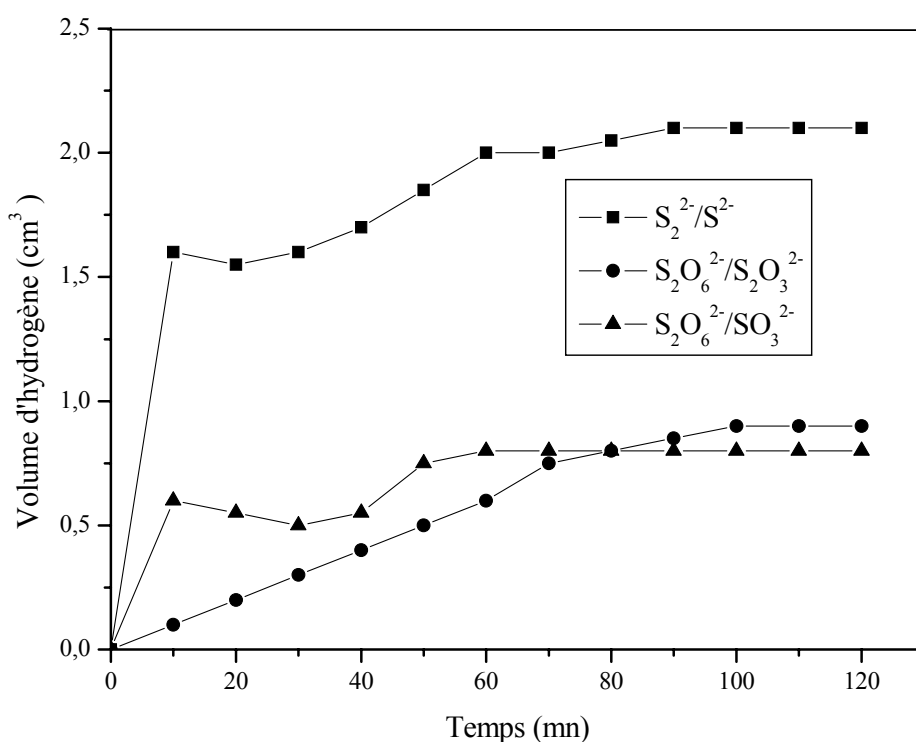


Figure 3.19 : Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour $CuCrO_2$ dans une solution X^{2-} 0.025 M/ KOH 1M.

Nous savons que le dégagement d'hydrogène dépend de la séparation des paires (e^-t^+) par le champs électrique de jonction qui est fonction du potentiel de la bande plate V_{bp} et du potentiel E° du couple redox : $B = |E_{ox/red}^\circ - V_{bp}|$.

Le potentiel de jonction calculé à partir de l'équation précédente pour les différents couples redox ainsi que le rendement quantique calculé comme décrit au paragraphe (3.4.1) sont reportés dans le tableau (3.4).

Tableau 3.4: Potentiel de jonction des différents couples redox

Couple redox	$E_{ox/red}^\circ$ (V/ECS)	B (V/ECS)	V(H ₂) (cm ³)	η (%)
S_2^{2-}/S^{2-}	-0,77	0,75	2.1	0,10
$S_2O_6^{2-}/SO_3^{2-}$	-0,22	0,20	0.8	0,05
$S_2O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	-0,16	0,14	0.9	0,04

Le calcul montre que le champs électrique de jonction ($\mathcal{E} = B / W$) responsable de la séparation ($e^- - t^+$) est plus important pour le couple (S_2^{2-}/S^{2-}) d'où un volume d'hydrogène dégagé plus important.

La figure 3.20 représente la variation du potentiel de jonction (B) ainsi que le rendement quantique (η) en fonction du potentiel standard ($E_{ox/red}^0$) des trois couples redox

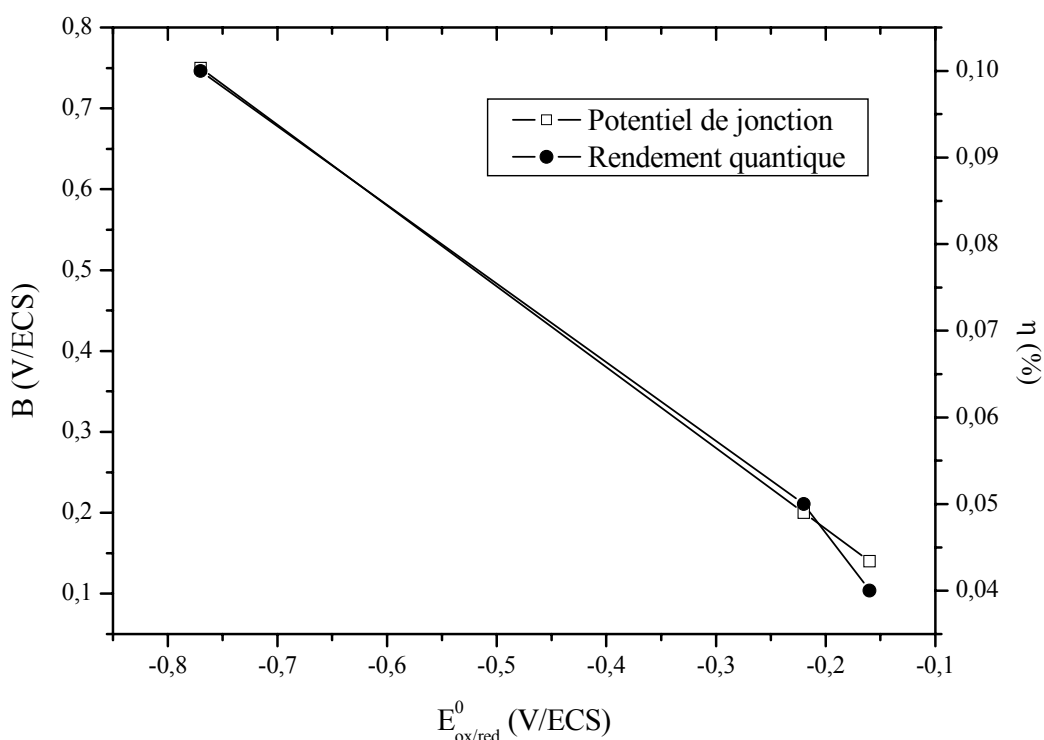


Figure 3.20 : variation du potentiel de jonction (B) et du rendement quantique (η) en fonction de $E_{ox/red}^0$ pour les trois couples redox

CHAPITRE 4 : ETUDE DES OXYDES DE TYPE SPINELLE CuM_2O_4

4.1 Caractérisation structurale des spinelles CuM_2O_4

4.1.1 Description de la structure spinelle CuM_2O_4 :

La maille spinelle contient 32 atomes d'oxygène, 16 atomes M et 8 atomes Cu ($\text{Cu}_8\text{M}_{16}\text{O}_{32}$) d'où la formule générale est CuM_2O_4 (figure 4.1).

Les anions (O^{2-}) forment un assemblage cubique compact délimitant des sites tétraédriques et octaédriques.

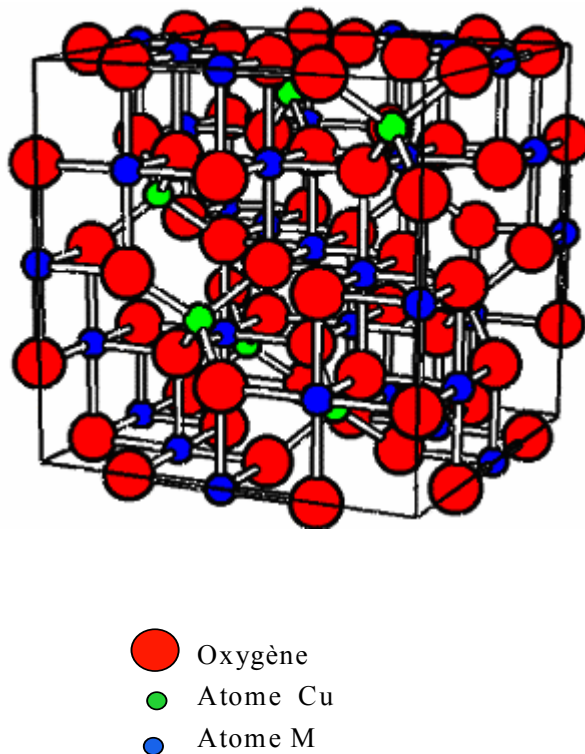


Figure 4.1 : Structure spinelle (CuM_2O_4)

Selon la distribution des atomes Cu et M dans ces sites nous différencions deux types de spinelles :

-Spinnelle normal : dans cette structure le cuivre occupent les sites tétraédriques alors que les atomes M se trouvent des sites octaédriques ($\text{Cu}^{\text{t}}\text{M}_2^{\text{o}}\text{O}_4$).

-Spinnelle inverse : la moitié des atomes M occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié avec les atomes Cu occupent les sites octaédriques ($\text{M}^{\text{t}}[\text{CuM}]^{\text{o}}\text{O}_4$).

La nature normale ou inverse du spinelle est caractérisée par le paramètre λ qui représente la fraction des atomes M occupant les sites tétraédriques. Dans le spinelle normal $\lambda = 0$ et $\lambda = \frac{1}{2}$ dans le spinelle inverse. λ peut aussi prendre des valeurs comprises entre 0 et $\frac{1}{2}$ selon le traitement thermique que subit le composé [32].

4.1.2 Diffraction X :

Les spectres de diffraction X sur poudre pour les oxydes de type spinelle CuM_2O_4 ($M = \text{Al, Co, Fe et Cr}$) sont représentés respectivement sur les figures (4.2, 4.3, 4.4 et 4.5). Tous les pics correspondent aux phases pures, et les spectres sont exempts d'oxydes de départ ou de phases secondaires (CuMO_2).

Les spinelles CuAl_2O_4 , CuCo_2O_4 et CuFe_2O_4 cristallisent dans la structure cubique alors que CuCr_2O_4 et CuMn_2O_4 cristallisent dans la structure tétragonale avec des distorsions (a/c) respectives de 1,1 et 0,69.

Le spinelle CuMn_2O_4 a été étudié par divers auteurs [33], le manganèse montre plusieurs degrés d'oxydation, il serait plus correcte de formuler l'oxyde comme suit $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$.

Les paramètres de maille sont reportés dans le tableau 4.1.

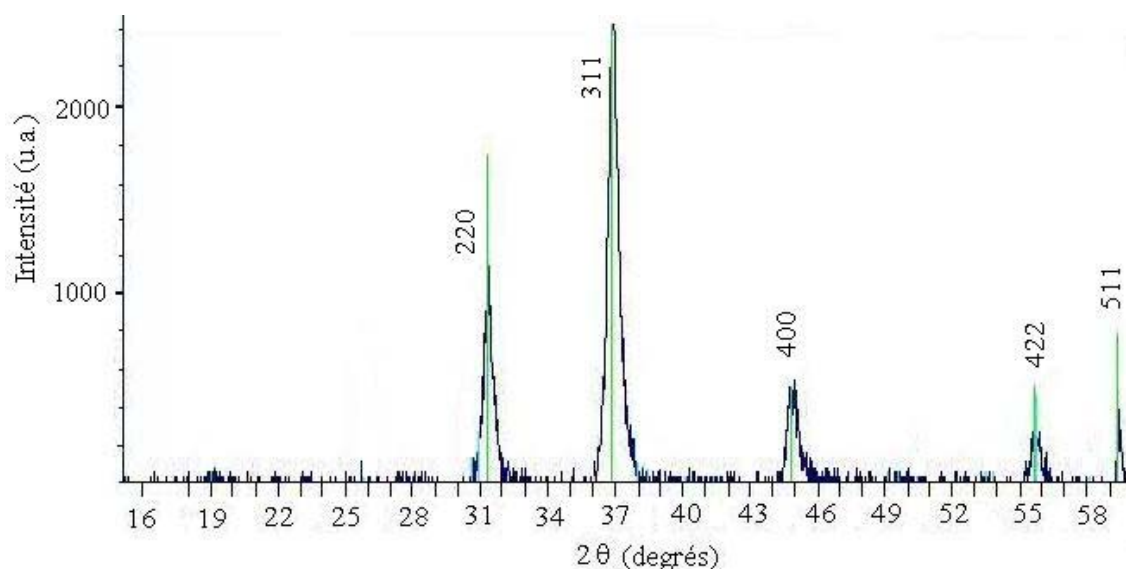


Figure 4.2 : Spectre de diffraction-X de CuAl_2O_4 .

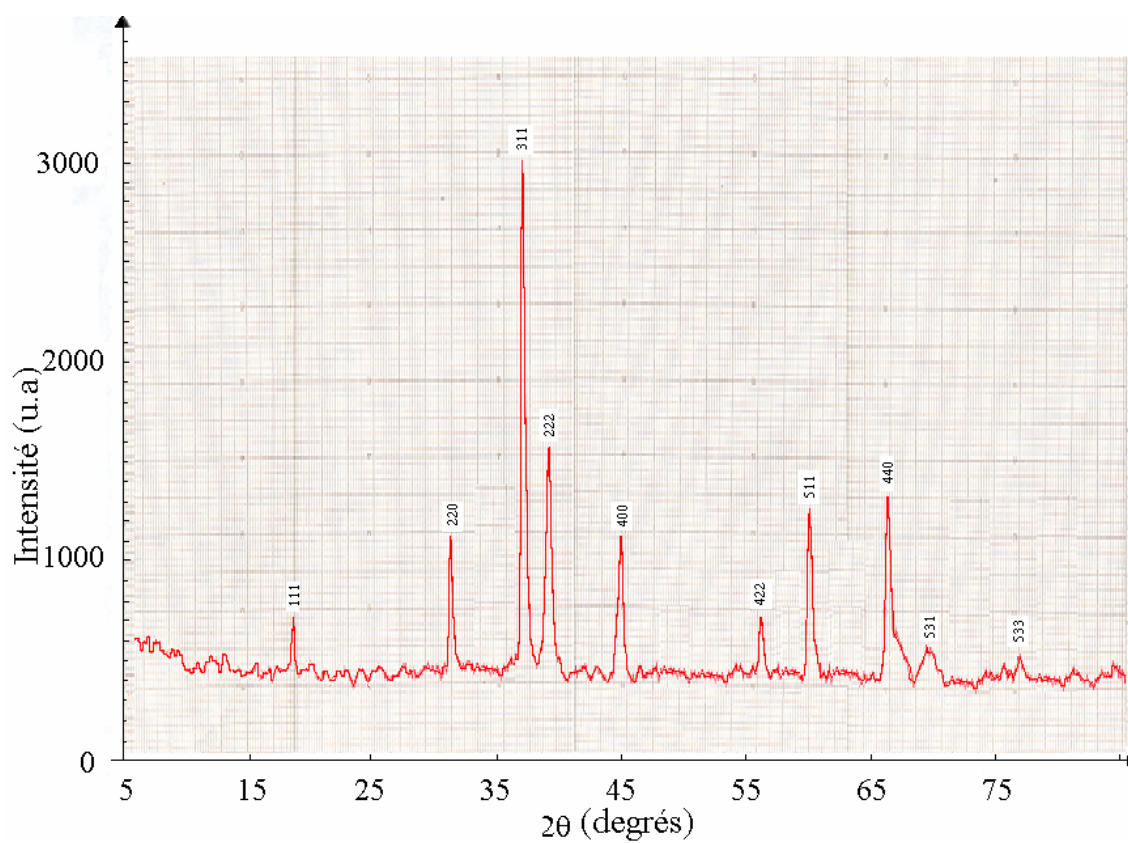


Figure 4.3 : Spectre de diffraction-X de CuCo_2O_4 .

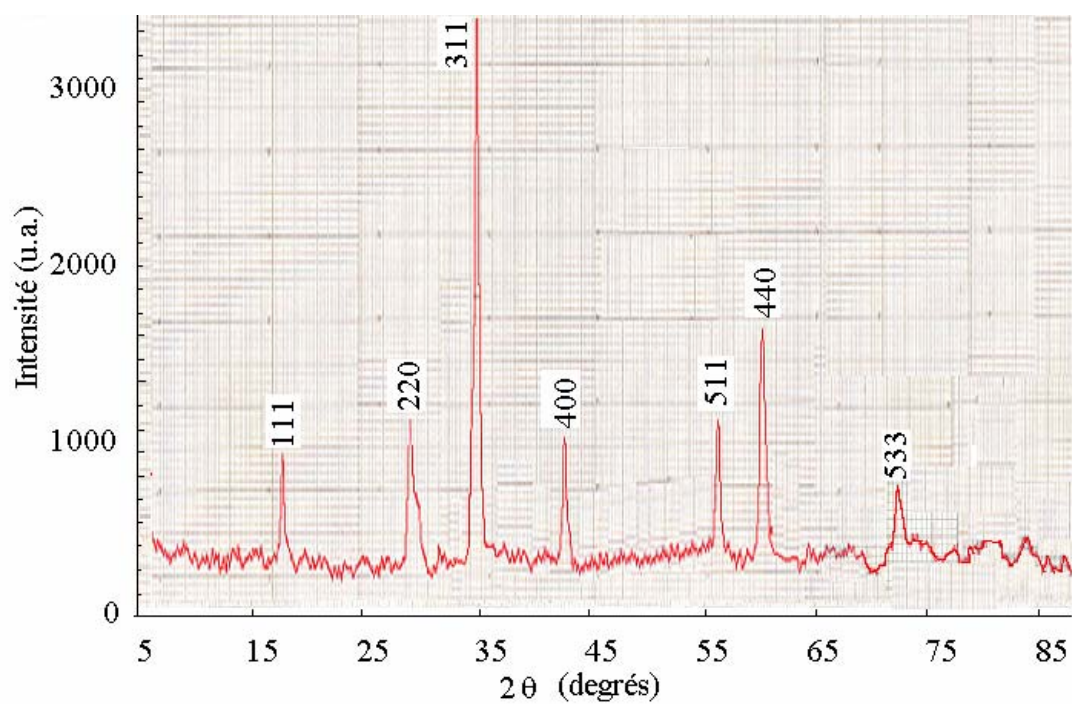


Figure 4.4 : Spectre de diffraction-X de CuFe_2O_4 .

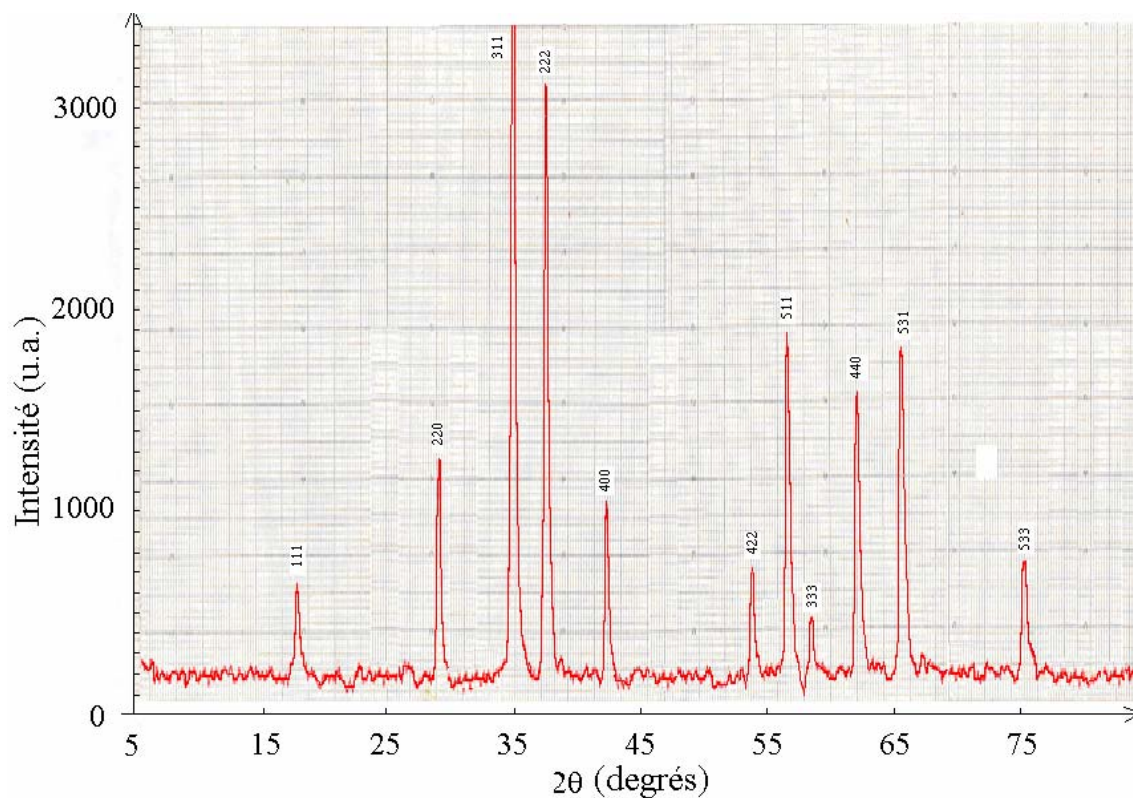


Figure 4.5 : Spectre de diffraction-X de CuCr_2O_4 .

Tableau 4.1: Paramètres de maille de CuM_2O_4 :

Oxyde	Paramètre de maille (nm)
CuCo_2O_4	$a = 0,8052$
CuFe_2O_4	$a = 0,8315$
CuCr_2O_4	$a = 0,8543 \quad c = 0,7761$
CuAl_2O_4	$a = 0,8064$
CuMn_2O_4	$a = 0,581 \quad c = 0,842$

La taille des grains d ainsi que la surface spécifique (S_{sp}) de chaque oxyde sont estimées à partir des relations : $d = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta}$ et $S_{sp} = \frac{6}{\rho_{exp} d}$

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, β (rad) largeur à mi-hauteur du pic intense, θ (rad) angle de diffraction correspondant au pic intense et ρ_{exp} masse volumique expérimentale de l'oxyde. Les

résultats obtenus sont reportés dans le tableau (4.2) et la plus petite taille trouvée correspond à l'oxyde CuFe_2O_4 .

Tableau 4.2: taille des grains et surface spécifique de CuM_2O_4

Oxyde	d (nm)	S_{sp} (m^2/g)
CuCo_2O_4	24,88	39,15
CuFe_2O_4	17,33	65,32
CuCr_2O_4	24,95	44,12
CuAl_2O_4	63,83	20

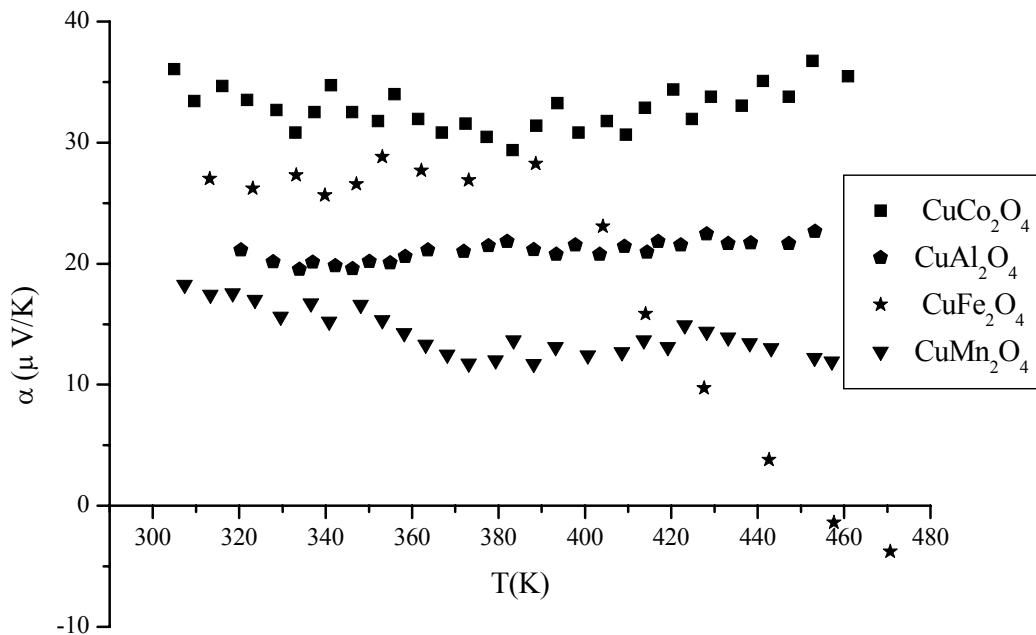
4.2 Propriétés physiques des spinelles CuM_2O_4

4.2.1 Pouvoir thermoélectrique des spinelles CuM_2O_4 :

La figure (4.6) représente la variation du pouvoir thermoélectrique (α) avec la température pour les quatre spinelles CuM_2O_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Al}$ et Mn).

Nous constatons que pour les composés CuCo_2O_4 , CuAl_2O_4 et CuMn_2O_4 , le pouvoir thermoélectrique (α) est positif dans tout le domaine de température, ce qui indique une semiconductivité de type (p). Le pouvoir thermoélectrique (α) ne variant pas beaucoup avec la température (T), indique que la mobilité (μ) n'est pas activée thermiquement et l'augmentation de la conductivité électrique ($\sigma = e N_A \mu$) est attribuée à une croissance du nombre des porteurs de charges N_A .

Cependant pour CuFe_2O_4 une transition p - n a été observée à 460K température voisine de celle trouvée par Mahajan et al. [34]. Cette transition peut être attribuée à un changement de structure [35].



Fig

ure 4.6 pouvoir thermoélectrique en fonction de T pour CuM_2O_4
($M = \text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}$ et Mn)

Le pouvoir thermoélectrique de CuCr_2O_4 , n'a pas été déterminé car il nous a été impossible de préparer une pastille convenablement frittée possédant une cohésion et une rigidité suffisantes pour la maintenir entre les blocs en cuivre de l'appareil, ce composé ne se fritte pas.

4.2.2 Conductivité électrique de CuM_2O_4 :

La figure (4.7) représente la variation du logarithme de la conductivité électrique (σ) en fonction de ($10^3 T^{-1}$) pour CuM_2O_4 ($M = \text{Co}, \text{Al}, \text{Mn}$ et Fe). L'augmentation de (σ) avec la température indique un comportement semi-conducteur de tous les spinelles.

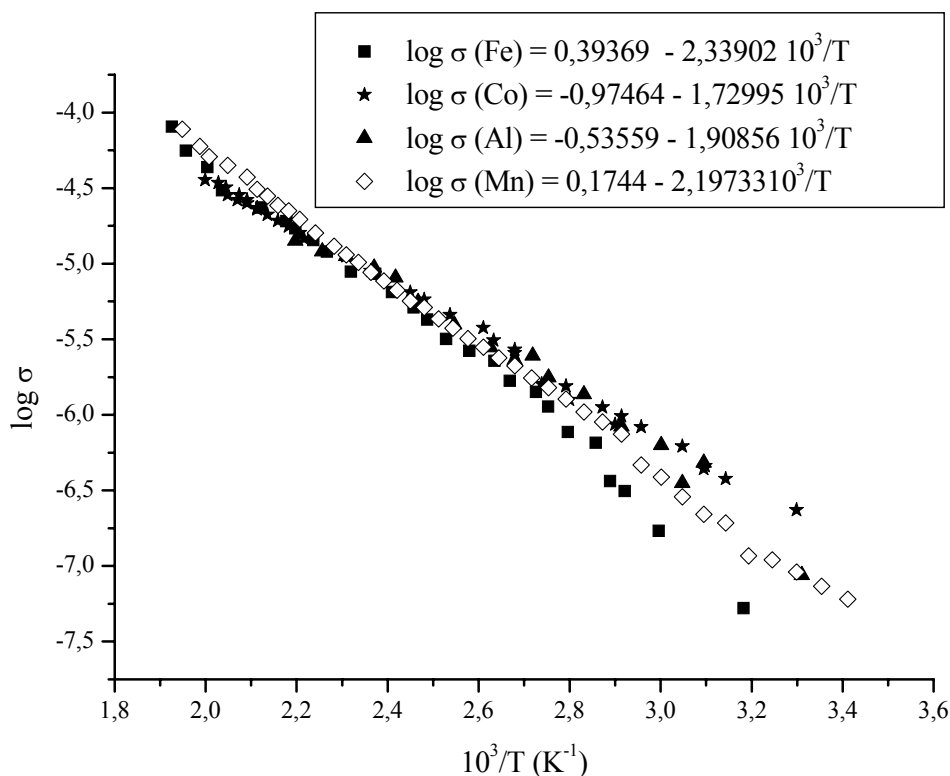


Fig 4.7 Logarithme de la conductivité électrique en fonction de $10^3 T^{-1}$ pour CuM_2O_4 ($M = \text{Co}, \text{Al}, \text{Mn}$ et Fe)

Les variations thermiques de σ sont similaires et suivent une loi de type Arrhenius et les énergies d'activation (ΔE) sont calculées à partir des pentes des droites $\ln \sigma = f(10^3 T^{-1})$. Le tableau (4.3) donne les valeurs de (ΔE) ainsi que celles des paramètres physiques de CuM_2O_4 .

La valeur élevée de (ΔE) pour CuFe_2O_4 est compatible avec la structure spinelle inverse [36] où le mécanisme de conduction par saut de polarons se fait entre des sites non équivalents (tétraédrique et octaédrique à sommet commun). Vue la valeur similaire de (ΔE) pour $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, on peut prévoir une structure inverse pour ce dernier.

Les plus petites valeurs de (ΔE) sont généralement attribuées à des spinelles normaux (directs) où le saut de polarons se fait entre des ions de valence mixte $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ entre les sites octaédriques.

Tableau 4.3 Paramètres physiques de CuM_2O_4

Oxyde CuM_2O_4	Pouvoir thermoélectrique $\alpha_{300\text{K}}$ ($\mu\text{V/K}$)	Type <i>p</i> ou <i>n</i>	conductivité $\sigma_{300\text{K}} \times 10^6$ ($\Omega\text{-cm}$) ⁻¹	Energie <i>d'activation</i> ΔE (eV)	Nature de CuM_2O_4
CuAl_2O_4	21	<i>p</i>	0,13	0,16	<i>d</i>
CuCr_2O_4	-	-	-	-	<i>d</i> [37]
$\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$	18	<i>p</i>	0,07	0,19	<i>i</i>
CuFe_2O_4	27	p	0,04	0,20	<i>i</i>
CuCo_2O_4	36	p	0.18	0,15	-

d Spinelle direct (normal)

i Spinelle inverse

4.2.3 La largeur de la bande interdite (E_g) de CuM_2O_4 :

Les oxydes de type spinelles synthétisés sont de couleur noir à l'exception de CuAl_2O_4 qui est de couleur chocolat, ils absorbent par conséquent dans l'infrarouge et possèdent des gaps égaux ou inférieurs à 1.65 eV $E_g \leq \left(\frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \right)$.

4.3 Etude photoélectrochimique des spinelles CuM_2O_4

4.3.1 Courbe (I-V) de CuM_2O_4

Pour les oxydes CuM_2O_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}$ et Al), les courbes (I-V) tracées dans l'obscurité et sous illumination en milieu basique ($\text{KOH } 1\text{M}$) sont représentées sur les figures (4.8, 4.9 et 4.10).

Le photocourant se manifeste dans la région cathodique confirmant ainsi le type (*p*) de nos semi-conducteurs.

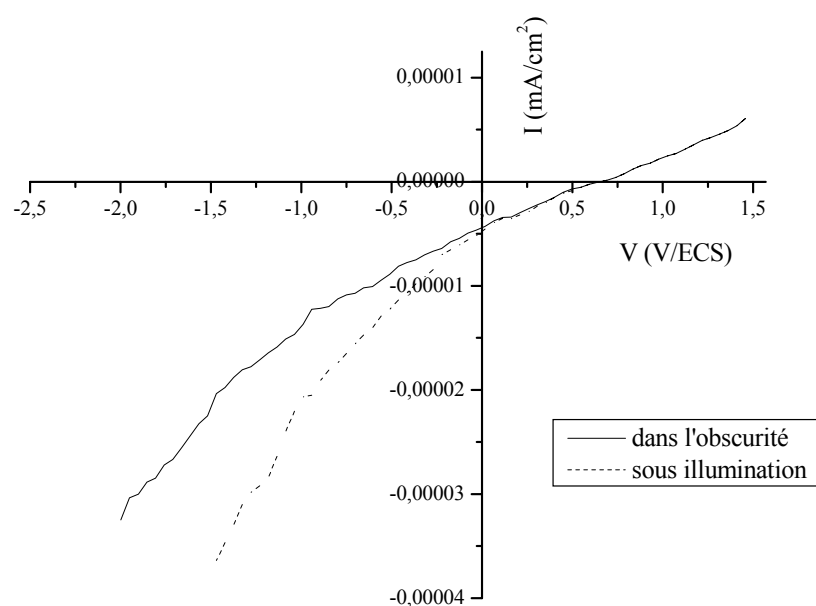


Figure 4.8 : Courbe (I-V) de CuFe_2O_4 dans $\text{KOH } 1\text{M}$ dans l'obscurité et sous illumination. Vitesse de balayage 10 mV/sec.

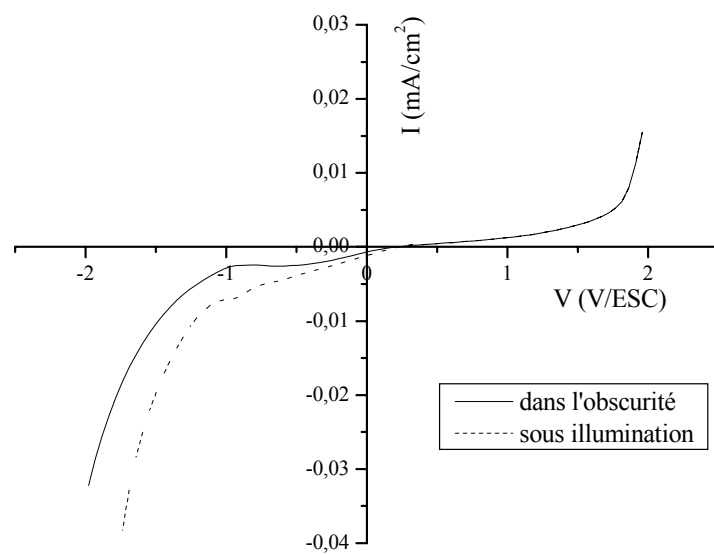


Figure 4.9 : Courbe (I-V) de CuAl_2O_4 dans KOH 1M dans l'obscurité et sous illumination. Vitesse de balayage 10 mV/sec.

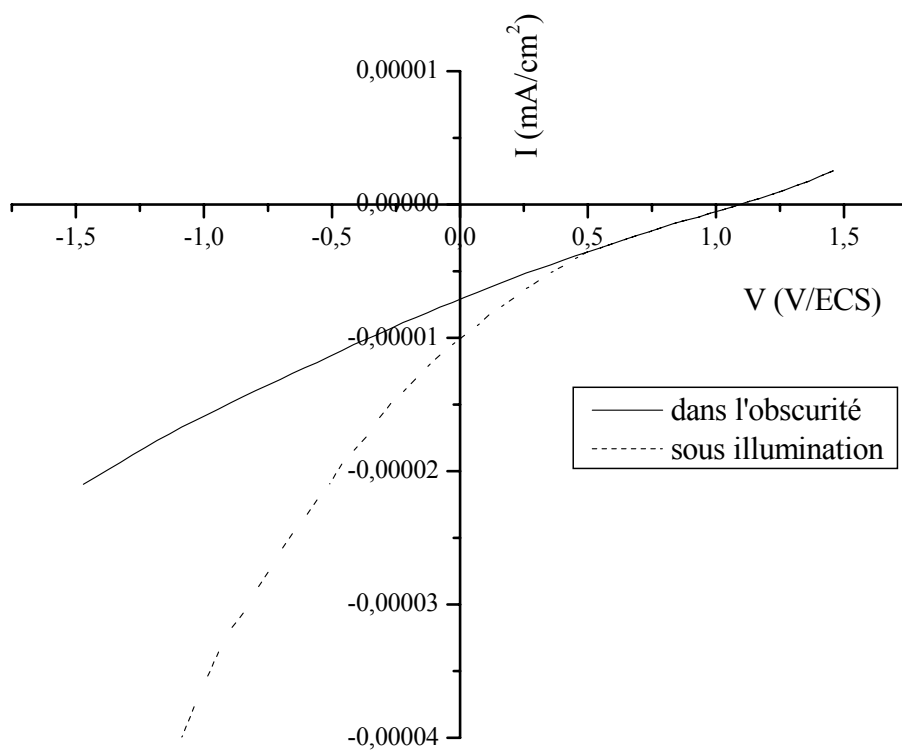


Figure 4.10 : Courbe (I-V) de CuCo_2O_4 dans KOH 1M dans l'obscurité et sous illumination. Vitesse de balayage 10 mV/sec.

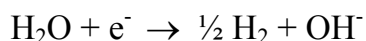
Pour les trois spinelles, le photocourant I_{ph} augmente brusquement dans la région cathodique indiquant un dégagement d'hydrogène. Pour chaque spinelle, le potentiel de la bande plate (V_{bp}) localisé par le point de séparation des deux courbes (sous illumination et dans l'obscurité) est donné dans le tableau (4.4).

Tableau : 4.4 propriétés électrochimiques de CuM_2O_4

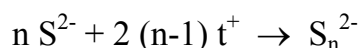
Oxyde	Energie d'activation ΔE (eV)	Potentiel de la bande plate V_{fb} (V/ECS)
$CuAl_2O_4$	0,16	0,134
$CuCr_2O_4$	-	-
$Cu_xMn_{3-x}O_4$	0,19	-0,2 [11]
$CuFe_2O_4$	0,20	0,114
$CuCo_2O_4$	0,15	0,450

4.3.2 Diagramme énergétique de $CuMn_2O_4$

La figure (4.11) représente le diagramme énergétique de $Cu_xMn_{3-x}O_4$ dont la valeur du gap est de 1,4 eV [11]. Nous remarquons que le potentiel de la bande de conduction (-1,41 V/ECS) calculé à partir de l'équation (8.3) est plus négatif que celui du couple H_2O/H_2 (-0.63 V/ESC) indiquant une production spontanée d'hydrogène par réduction de la molécule d'eau par les électrons photoexcités :



Parallèlement les trous (t^+) localisés dans la bande de valence (-0,01 V/ECS) oxydent l'espèce (S^{2-}) selon la réaction suivante :



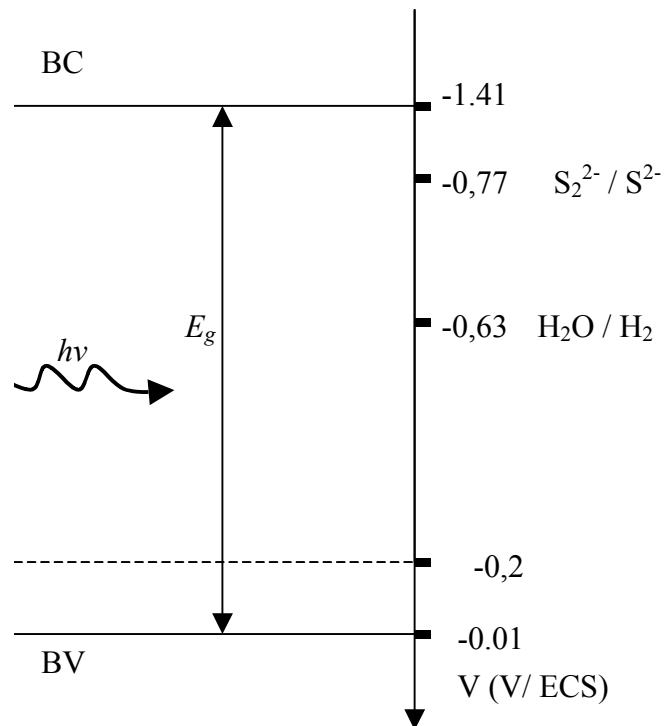


Figure 4.11 Diagramme énergétique de $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$.

Les diagrammes énergétiques concernant les autres spinelles n'ont pas pu être tracés à cause des valeurs du gap qui n'a pas pu être mesuré pour ces composés.

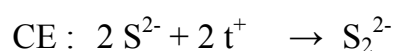
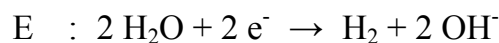
4.5 Etude de la photoactivité des spinelles CuM_2O_4

4.5.1 Photoactivité des spinelles CuM_2O_4

Ce chapitre est consacré à l'étude de la photoproduction de l'hydrogène en présence de l'oxyde CuM_2O_4 ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}$ et Mn) en suspension dans une solution aqueuse de sulfure (S^{2-}) utilisé comme agent réducteur. Le cristallite CuM_2O_4 dissymétrique joue en même temps le rôle d'électrode (E) et de contre électrode (CE) ; ceci est équivalent à une microcellule photoélectrochimique:

Electrode (CuM_2O_4) / Solution S^{2-} / Contre Electrode (CuM_2O_4)

Le dégagement de l'hydrogène se fait dans le compartiment cathodique alors que l'oxydation de l'espèce réductrice S^{2-} se produit dans la région anodique (CE).



La figure (4.12) représente l'évolution du volume d'hydrogène en fonction du temps pour les différents oxydes CuM_2O_4 préparés par réaction en phase solide dans un but comparatif.

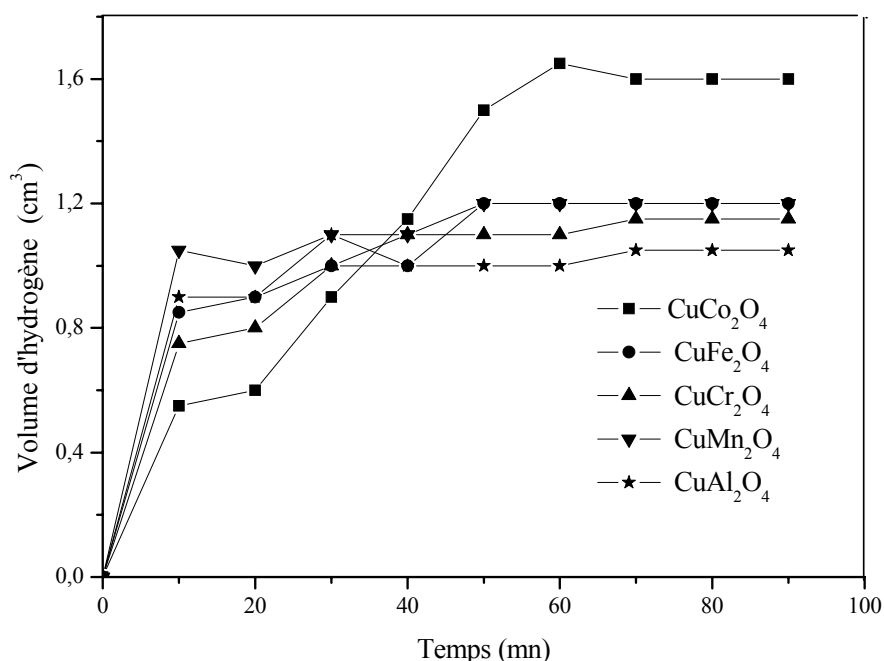


Figure 4.12 : Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour CuM_2O_4 ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}$ et Mn) dans une solution S^{2-} 0,025M / KOH 1M.

La courbe montre que le plus grand volume d'hydrogène est obtenu lorsque M représente Co qui est l'atome le plus électronégatif et auquel correspond un champ électrique de jonction plus fort.

Le tableau 4.5 suivant donne les différents paramètres relatifs aux CuM_2O_4 (M = Co, Fe, Cr, Al et Mn)

Oxyde	χ	V_{bp} (V/ECS)	$B = E^{\circ}_{\text{ox/red}} - V_{bp} $ (V/ECS)	H_2 (ml)
CuCo_2O_4	5,080	0,450	1,22	1,6
CuFe_2O_4	4,995	0,114	0,884	1,2
CuMn_2O_4	-	-0,2	0,57	1,2
CuCr_2O_4	4,882	-	-	1,1
CuAl_2O_4	4,683	0,134	0,904	1,0

Vu son importante photoactivité avec une croissance de 38 % par rapport à CuAl_2O_4 , CuCo_2O_4 est retenu pour une étude détaillée. Plusieurs paramètres relatifs à la méthode de synthèse de l'oxyde ainsi qu'aux propriétés de l'électrolyte ont été optimisés.

4.5.2 : Influence de la méthode de synthèse:

La figure (4.13) représente l'évolution du volume d'hydrogène en fonction du temps pour CuCo_2O_4 . La courbe montre que le volume d'hydrogène dégagé en présence de l'oxyde préparé à partir des nitrates est plus important que celui obtenu à partir de l'oxyde préparé à l'état solide. Ceci s'explique par le fait que la taille des grains de l'oxyde préparé à partir des nitrates se rapproche de la longueur de diffusion ce qui implique une surface active plus importante, donc un volume d'hydrogène produit plus grand. Le fait que la quantité d'hydrogène est plus grande implique que la taille du cristallite reste plus grande que la longueur de diffusion L_D . Il serait

avantageux dans un proche avenir de synthétiser notre oxyde par méthode sol gel pour augmenter la surface spécifique.

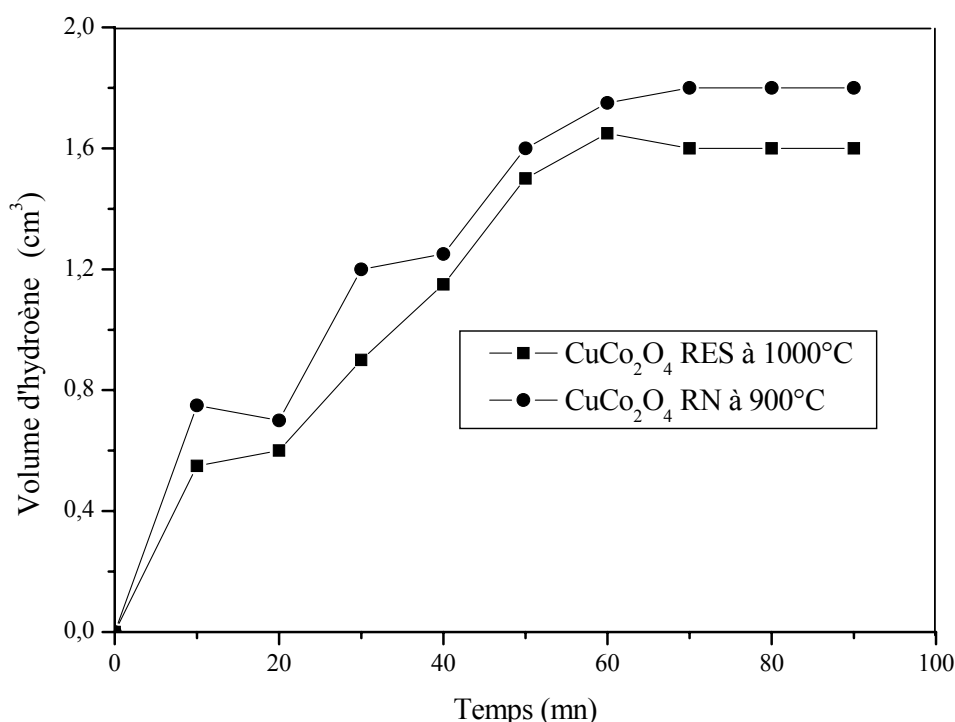


Figure 4.13: Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour CuCo_2O_4 préparé selon les deux voies dans une solution S^{2-} 0,025M / KOH 1M.

4.5.3 Effet de la trempe :

Afin de montrer l'effet de la trempe à l'air sur la photoactivité de l'oxyde CuCo_2O_4 , nous avons étudié l'évolution du volume d'hydrogène en fonction du temps pour l'échantillon trempé et non trempé. La figure (4.14) montre que la plus petite quantité d'hydrogène est produite dans le cas de l'échantillon trempé, ceci s'explique par l'existence de défauts cristallins créés lors de la trempe et caractérisés par des états énergétiques intermédiaires dans la région de la bande interdite. Ces défauts piègent les porteurs de charge en les retardant lors de leur passage de la bande de valence vers la bande de conduction ce qui augmente le risque de recombinaison des paires (e^-t^+).

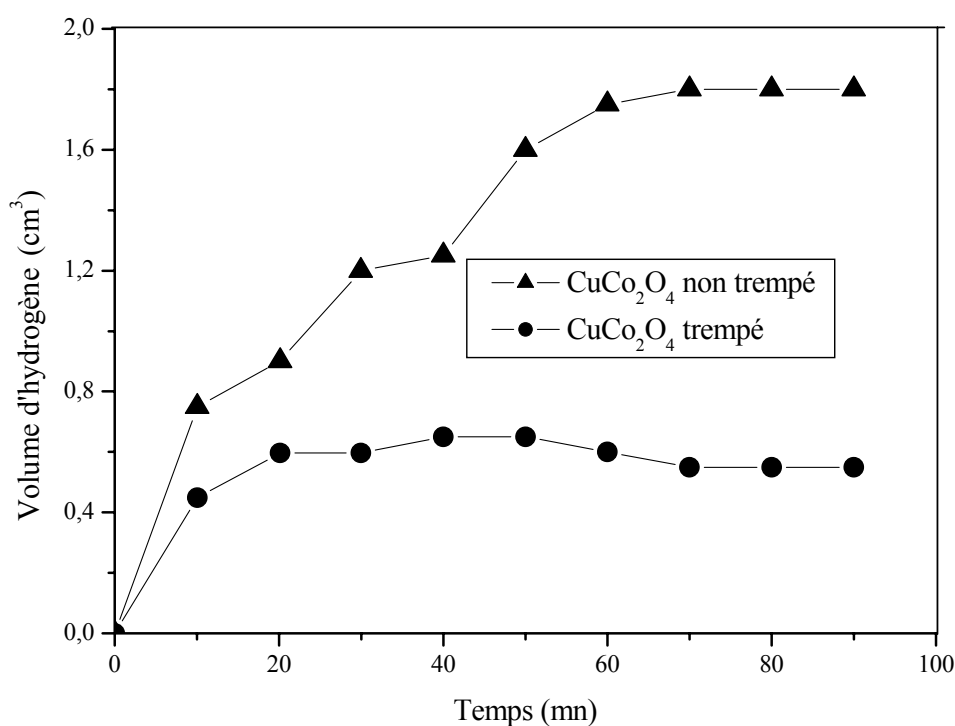


Figure 4.14 : Volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps pour CuCo₂O₄ non trempé et trempé à l'air dans une solution S²⁻ 0.025M / KOH 1M.

4.5.4 : Concentration de l'espèce réductrice :

Pour le spinelle CuCo₂O₄ (figure 4.15), le volume d'hydrogène diminue avec l'augmentation de la concentration en S²⁻. Ceci est dû au fait que l'augmentation de la concentration en sulfure intensifie la couleur de la solution et par conséquent affaiblit le flux lumineux atteignant la poudre semi-conductrice en suspension.

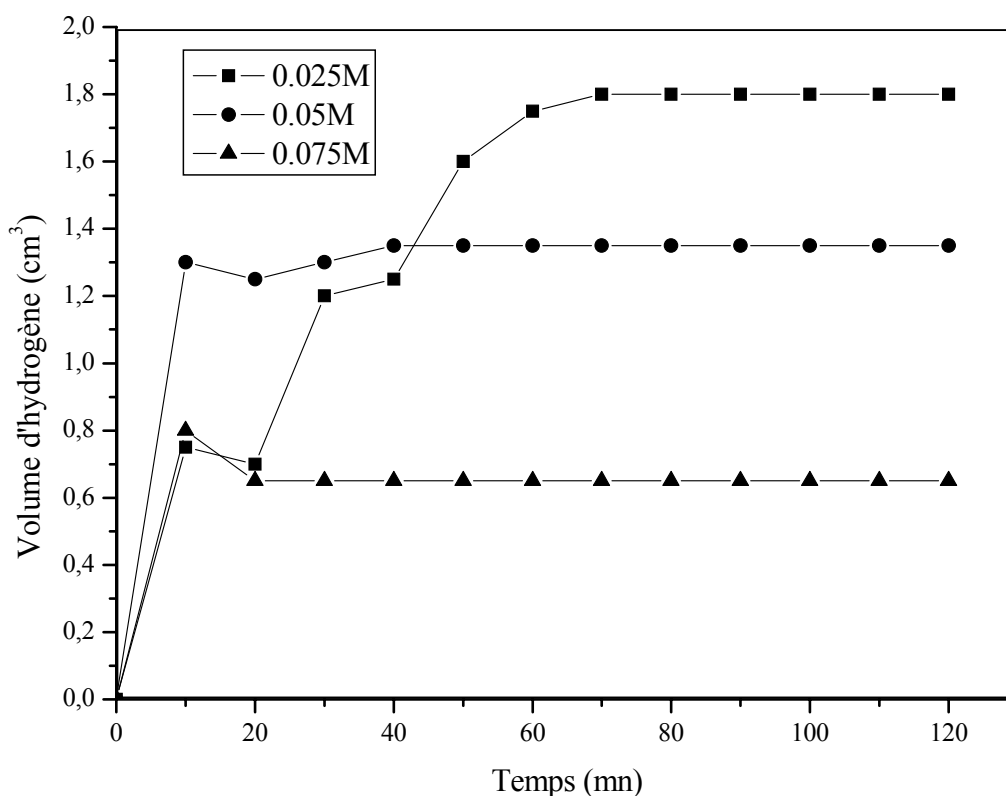


Figure 4.15 : Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour CuCo_2O_4 dans une solution S^{2-} / KOH 1M.

4.5.5 : Influence du Couple redox :

Bien que le but de notre travail est la photoproduction de l'hydrogène accompagnée par la dégradation des ions polluants S^{2-} , nous avons testé la photoactivité de l'oxyde CuCo_2O_4 en présence de deux autres électrolytes également polluants (SO_3^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

La figure (4.16) montre qu'un volume maximal d'hydrogène est obtenu dans le cas du sulfite SO_3^{2-} alors que le potentiel de jonction du couple $\text{S}_n^{2-}/\text{S}^{2-}$ prévoit un volume plus important dans le cas du sulfure S^{2-} . Ceci peut s'expliquer d'une part par le fait que les radiations lumineuses traversant la solution de sulfite incolore atteignent facilement le semiconducteur et d'autre part par la cinétique de la réaction d'oxydation de S^{2-} par les trous qui est apparemment plus lente que celle de SO_3^{2-} ce

qui implique un risque de recombinaison (e^-t^+) et une diminution du nombre d'électrons responsables de la réduction de l'eau en Hydrogène.

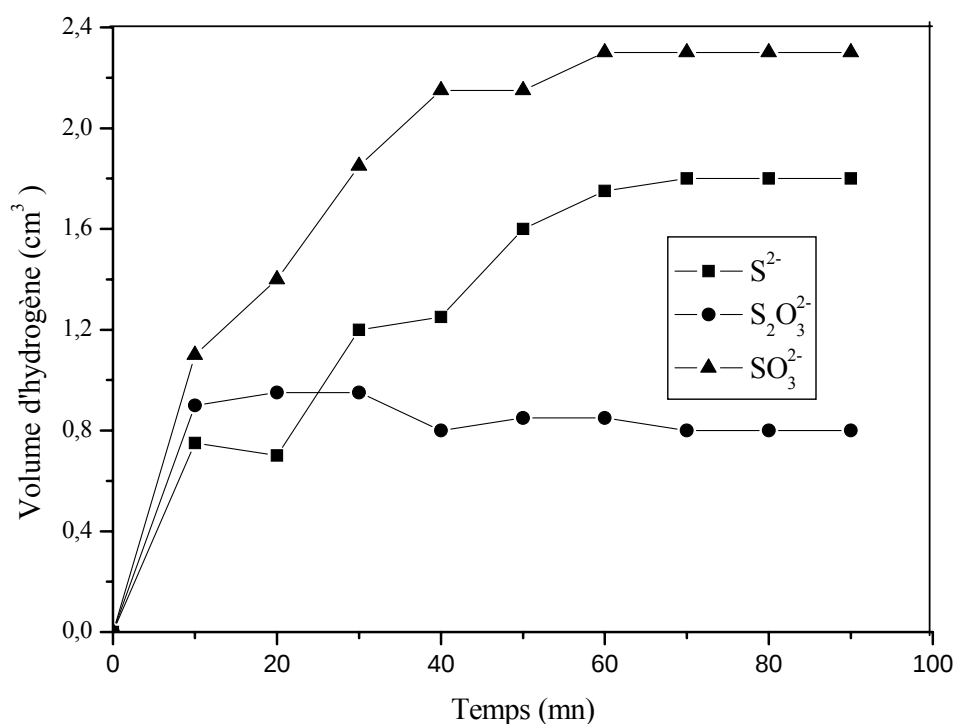


Figure 4.16 : Volume d'hydrogène produit en fonction du temps pour $CuCo_2O_4$ dans une solution X^{2-} 0.025 M/ KOH 1M.

Le tableau (4.6) donne le potentiel de jonction B des différents couples redox ainsi que les volumes d'hydrogènes obtenus dans chaque cas.

Tableau 4.6 : Potentiel de jonction et volume d'hydrogène de $CuCo_2O_4$ pour différents couples redox :

Couple redox	$E_{ox/red}^{\circ}$ (V/ECS)	$B = E_{ox/red}^{\circ} - V_{bp} $ (V/ECS))	$V(H_2)$ (cm³)
S_2^{2-}/S^{2-}	-0,77	1,22	1,8
$S_2O_6^{2-} / SO_3^{2-}$	-0,22	0.67	2,3
$S_2O_6^{2-}/ S_2O_3^{2-}$	-0,16	0.61	0,8

CHAPITRE 5 : PROCEDE DE PHOTOPRODUCTION D'HYDROGENE

5.1 Saturation de la solution :

Dans tous les cas étudiés dans le réacteur fermé, nous observons que la quantité d'hydrogène produite tend au bout d'un certain temps vers une limite. Ceci s'explique par la réaction de réduction des ions S_n^{2-} en S^{2-} considérée comme réaction concurrente en consommant les électrons destinés à réduire l'eau en hydrogène: $S_n^{2-} + 2(n-1)e^- \rightarrow nS^{2-}$

Par conséquent la vitesse de production d'hydrogène qui est maximale au début va tendre vers zéro (figure 5.1).

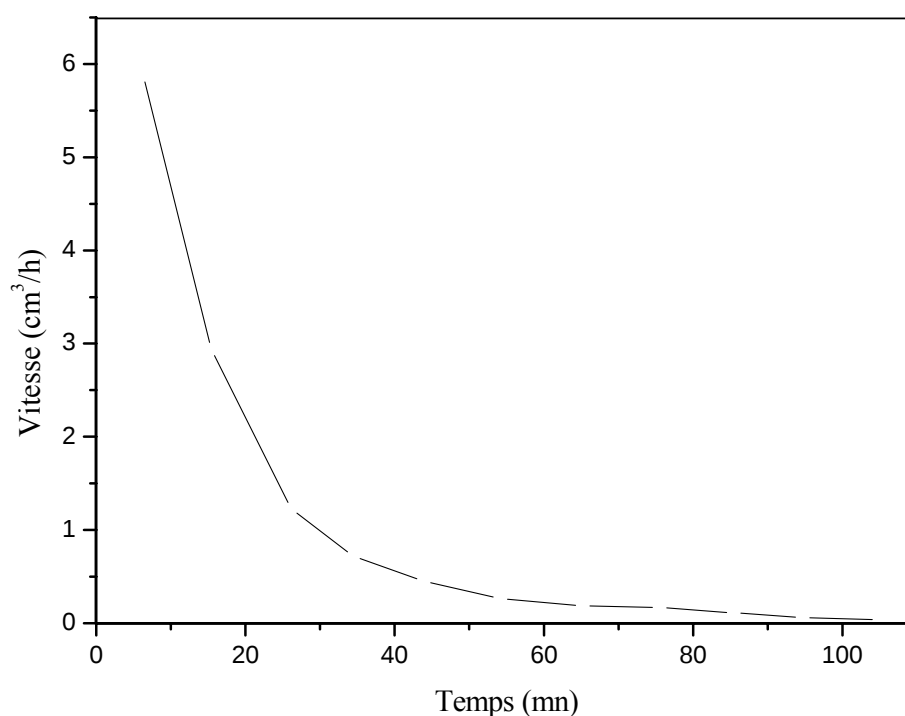
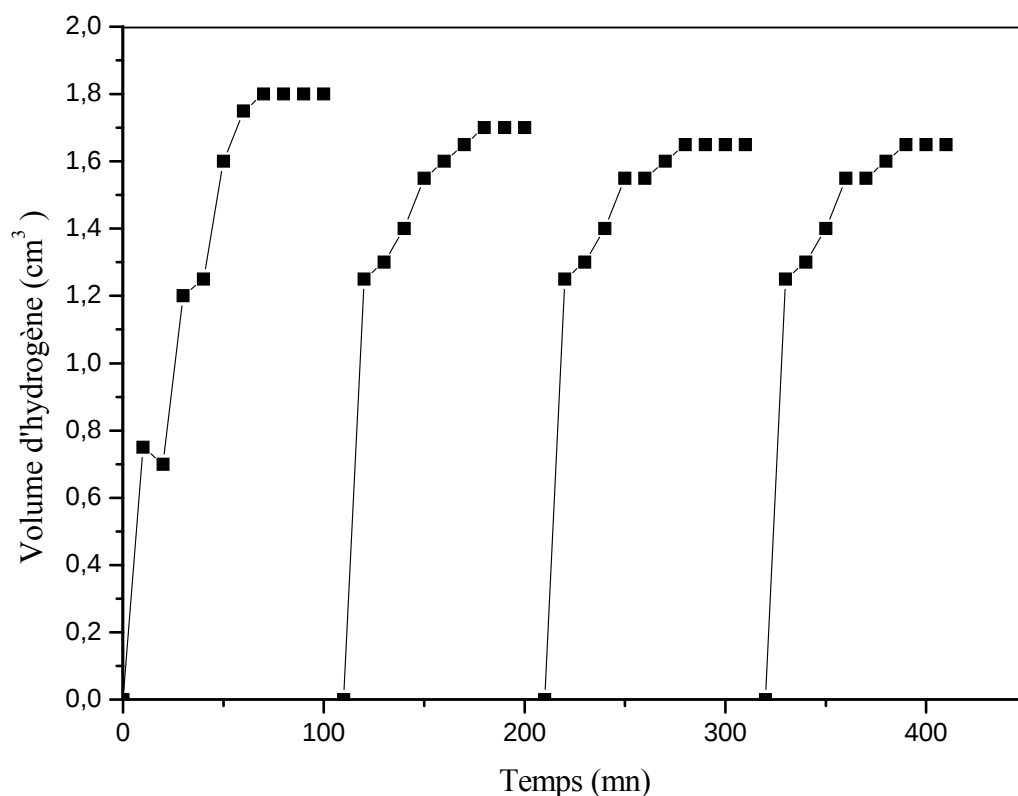


Figure 5.1 : Vitesse de production d'hydrogène en fonction du temps

Pour palier cet inconvénient, on renouvelle la solution après saturation ce qui permet à la production d'hydrogène de redémarrer (fig 5.2).



Fig

ure 5.2 : production d'hydrogène après renouvellement de solution

La vitesse de production de l'hydrogène reprend alors sa valeur maximale puis tend à nouveau vers zéro. Pour plusieurs renouvellements de solution, la vitesse de production de l'hydrogène en fonction du temps varie alors «en dent de scie » (figure 5.3). Ceci peut être obtenu avec un montage utilisant deux réacteurs fermés travaillant en alternance de phases ; pendant que le premier réacteur est en production, le deuxième est en renouvellement de solution et barbotage d'azote.

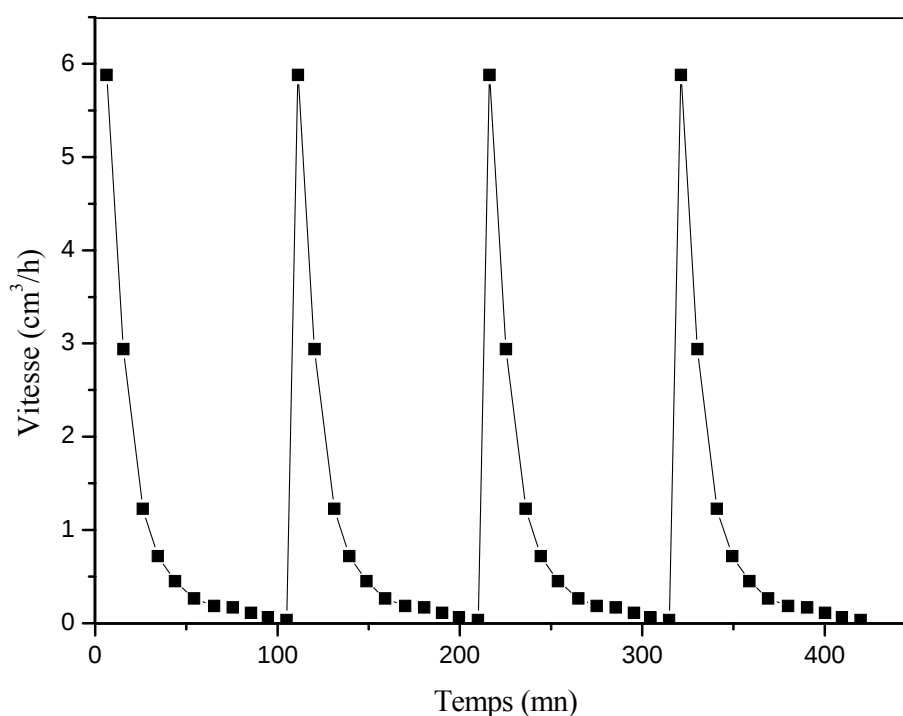


Figure 5.3 : Vitesse de production d'hydrogène en fonction du temps pour deux réacteurs travaillant en alternance de phase.

5.2 Amélioration du dispositif de production d'hydrogène

Ce montage peut être simplifié en remplaçant les réacteurs précédents par un lit fixe au fond duquel on dispose le catalyseur. Le lit constitué par une mince couche de poudre est maintenu légèrement incliné ; une fine pellicule de solution ruisselle sur le catalyseur et l'ensemble est directement éclairé par le soleil (Figure 5.4). Avec ce dispositif mieux adapté aux conditions réelles, la vitesse de production de l'hydrogène devient constante. Un tel dispositif est en cours d'étude dans notre laboratoire.

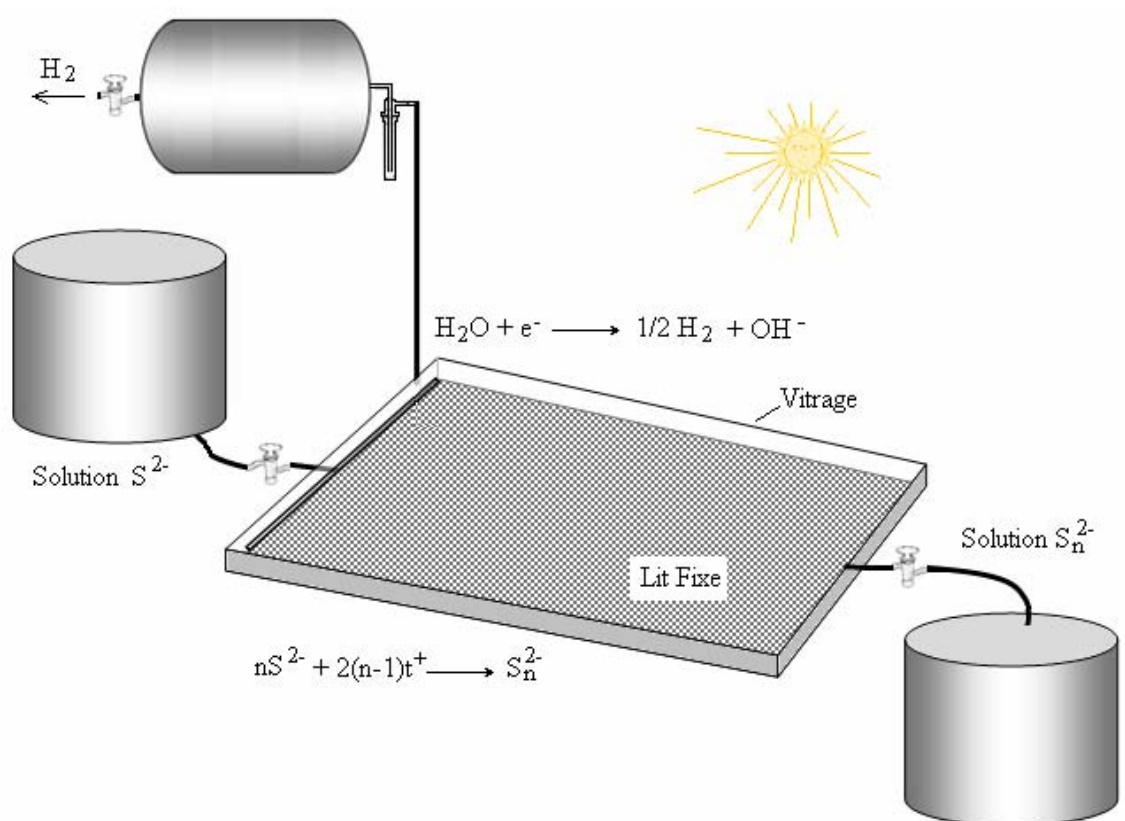


Figure 5.4 : Lit fixe pour la production continue d'hydrogène sous irradiation solaire directe.

CONCLUSION

Nous avons apporté notre contribution à l'étude de six matériaux à base de cuivre :

- CuCrO_2 cristallisant dans la structure delafossite.
- CuM_2O_4 ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$ et Mn) de structure spinelle.

Ces oxydes ont été caractérisés par des méthodes physico-chimiques en vue de leur application à la production de l'hydrogène sous irradiation solaire. Ces composés sont peu coûteux et absorbent la presque totalité du rayonnement solaire à cause de leur couleur noir.

Notre travail présente un double intérêt à savoir la photoproduction de l'hydrogène et la dépollution d'effluents industriels en transformant les ions S^{2-} polluants en S_n^{2-} moins polluants. Les ions S^{2-} proviennent par exemple du sulfure d'hydrogène présent dans les effluents de l'industrie pétrolière.

Les tests préliminaires ont montré que les oxydes cités sont stables en milieu basique. Le signe positif du pouvoir thermoélectrique (α) ainsi que la direction cathodique du photocourant (I_{ph}) montrent une semi-conductivité de type p dans tout le domaine de température considéré, pour tous les oxydes à l'exception de CuFe_2O_4 qui présente une transition $p-n$ à 460 K en accord avec la littérature.

L'étude photoélectrochimique, la détermination à partir des mesures optiques de la largeur de la bande interdite ainsi que les mesures de la conductivité électrique nous ont permis d'établir les diagrammes énergétiques de CuCrO_2 et de CuMn_2O_4 . ces diagrammes permettent la prédiction d'un dégagement d'hydrogène sous illumination.

Cette étude a montré que de la photoproduction d'hydrogène est plus importante dans le cas de CuCrO_2 et CuCo_2O_4 préparés par voie humide à partir des nitrates. La méthode de synthèse a une influence directe sur les propriétés

photocatalytiques à cause de la surface spécifique qui augmente lorsque la température de synthèse par voie humide diminue.

Pour CuCrO_2 un plus grand volume d'hydrogène est obtenu en présence de sulfure S^{2-} à une concentration optimale à 0,025 M à cause de la valeur du pliage égale à 0,75 V/ECS contre 0,20 V/ECS pour SO_3^{2-} et 0,14 pour $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ V/ECS.

La plus grande quantité d'hydrogène obtenue en présence de CuCo_2O_4 est attribuée à la plus grande électronégativité du cobalt. Les paramètres chimiques ont été optimisés sur cet oxyde.

Dans tout les cas étudiés dans le présent travail, le volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps tend vers une saturation due à la réduction concurrente des ions S_n^{2-} en ions S^{2-} en consommant des électrons destinés à réduire l'eau en hydrogène.

Pour palier cet inconvénient nous emploierons un lit fixe à la place du réacteur fermé. Ce procédé, basé sur un système thermodynamique ouvert permet d'obtenir une vitesse de production constante et est mieux adapté à l'irradiation solaire.

Ces oxydes pourront dans un proche avenir faire l'objet d'une étude consacrée au traitement des eaux polluées par les nitrates provenant des engrais utilisés dans l'agriculture et à la récupération des métaux lourds (groupe IIB : Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}) présents dans certains effluents industriels. Des tests préliminaires de dénitrification ont donnés des résultats satisfaisants.

Bibliographie

- [1] Le stockage de l'énergie : la solution hydrogène et les piles à combustible, Ecole d'Eté de Physique – Caen- Août (2001).
- [2] K.B. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Anandan, P. Maruthamuthu, Int. J. Hydrogen Energy, 26 669-674 (2001).
- [3] J. Ye, Z. Zou, M. Oshikiri, A. Matsushita, M. Shimoda, M. Imai, T. Shishido, Chemical Physics Letters 356 221–226 (2002).
- [4] M.C. Yeber, J. Rodriguez, J. Freer, N. Duran, H.D. Mansilla, Chemosphere, 41 (8), 1193-7 (2000).
- [5] J. Luo, M. Hepel, Electrochimica Acta 46 (19), 2913-22 (2001).
- [6] P.A., Christensen, T.P. Curtis, T.A., Egerton, S.A.M. Kosa, J.R. Tintin, Applied Catalysis B : Environmental, 41 (4), 371-86 (2003).
- [7] Y. Bessekhoud, M. Trari and J.P. Doumerc, Int. J. Hydrogen Energy, 28 (1) 43 (2003).
- [8] M. Younsi, A. Aider, A. Bouguelia and M. Trari, Solar Energy Journal In press (2005).
- [9] N. Koriche, A. Bouguelia, A. Aider, and M. Trari, Int. J. Hydrogen Energy. In press (2005).
- [10] G. Lu, S. Li, J. Hydrogen Energy, 17 (10), 767 (1992).

- [11] Y. Bessekhoud and M. Trari, Int. J. Hydrogen Energy, 27 (4), 357(2002).
- [12] J.L. Gautier, J.B. Brenet, F. Fuentealba, C. R Acad. Paris, t.305, Série II, 957 (1987).
- [13] A.J. Bard and L.R. Faulkner, Electrochimie, Principe, Méthode et application. Edition Masson. Paris, (1983).
- [14] J. Besson, Précis de Thermodynamique et Cinétique Electrochimie, p. 416, Paris (France) (1984).
- [15] I. Stépanenko, Principes de la Microélectronique, p. 50, Edition Mir, Moscou, (1983).
- [16] H. Gerisher, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 58, 263 (1975).
- [17] H. Gerisher, Energy Conversion with Semiconductor Electrodes, Topics in applied Physics, Solide State Physics Aspects 1978; Editor B.O. Seraphin.
- [18] P. Dordor, E. Marquestaut, C. Salducci and P. Hagenmuller, Rev. Phys. Appl., 20, 795, (1985).
- [19] Handbook of Chemistry and Physics 78th Edt. 1997-1998, Editor-in-Chief David R. lide CRC Press.
- [20] Hiroshi Kawazoe, Hiroshi Yanagi, Kazushige Ueda and Hideo Hosono, MRS Bulletin, (2000).
- [21] D.B. Rogers, R.D. Shannon, C.T. Prewitt, J.L. Gillson, Inorg. Chem. 10, 723 (1971).

- [22] J.P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai, M. Pouchard, P. Hagenmuller, Sur quelques nouveaux composés de structure de type delafossite, J. Phys. Chem. Solids 48 (14), 37-43 (1987).
- [23] K L Narayanan, K.P. Vijayakumar, K.G.M. Nair, G.V.N Rao, Chemical bath deposition of CdS thin films and their partial conversion to CdO on annealing, Bull. Mater. Sci. vol.10, N° 3, pp. 287-295, (1997).
- [24] A. Richard, Nyquist, R.O. Kagel, Infrared Spectra of Inorganic Compounds. Academic Press, New York (1971).
- [25] A.J. Bosman, H.J. Van Daal, Adv. Phys., 125, 228 (1970)
- [26] J.C. Grenier, A. Wattiaux, N. Lagueyte, J.C. Park, J. Etourneau, M. Pouchard, Physica C 173, 139 (1991).
- [27] F.A. Benko, F.P. Koffyberg, Opto-Electronic Properties of p- and n-type Delafossite, CuFeO₂, J. Phys. Chem.Solids, vol.48, N° 5, pp. 431-434, (1987).
- [28] C. Kittel, "Physique de l'état solide", Dunod Université (1988).
- [29] F.A. Benko, F.P. Koffyberg, Preparation and Opto-Electronic Properties of Semiconducting CuCrO₂, Mat. Res. Bull. 21, 753-757 (1986).
- [30] M. A. Butler and D S. Ginley, J. Electrochemical Science and Technology, 125, N° 2 (1978).
- [31] V. Stanic, T. H. Etsell, A. C. Pierre and R.J. Mikula, Materials Letters 31, 35-38, (1997).

- [32] A.F Wells, Structural Inorganic Chemistry. Clarendon Press, Oxford (1975).
- [33] B. Bernard, S. Buguet and E. Kester, J. Mater. Chem., 7(12), 2513-2517, (1997).
- [34] R. P. Mahajan, K.K. Patankar, M.B. Kothale and S.A. Patile. Conductivity, dielectric behavior and magnetoelectric effect in copper ferrite-barium titane composites, Bull. Mater. Sci., vol. 23, N° 4, pp. 273-279, (2000).
- [35] S.A. Patil, Studies on physical properties of $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ferrites, Ph.D. Thesis, Shivaji University, Kolhapur (1980).
- [36] B. T. Chang, M. Jakani, G. Campet and J. Claverie, J. Solid State Chem., 72, 201-208, (1988).
- [37] F.S. Galasso, Structure and properties of inorganics solids. P.220, Pergamon press, New York (1970).