

N°d'ordre : 14/2017-D/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 (U.S.T.H.B.)

FACULTE DE CHIMIE



THESE de DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Option : *Chimie*

Spécialité : Chimie et physique des matériaux inorganiques

Par : M^{elle} **BELMOKHTAR Nadia**

Sujet

**SYNTHESE D'OXYDES LAMELLAIRES, CARACTERISATION ET ETUDE
DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES**

Soutenue publiquement le 15/03/2017, devant le jury composé de :

Mme B. BOUTEMEUR	Professeur	à l'U.S.T.H.B	Présidente
Mme R. NEDJAR	Professeur	à l'.U.S.T.H.B	Directrice de thèse
Mme F. KELLOU	Professeur	à l'U.S.T.H.B	Examinatrice
Mr. A. BENABBAS	Professeur	à l'U. BOUIRA	Examineur
Mr. N. HALEM	Professeur	à l'U.M.M.T.O	Examineur
Mr. Y. BESSEKHOUD	Professeur	à l'E.N.S.V.	Examineur

Dédicace

Je dédie ce travail à...

A la mémoire de mon défunt père

Que dieu l'accueille dans son vaste paradis

A ma très chère mère

A mes frères et ma sœur

A mes neveux et ma nièce

A mon beau frère et mes belles sœurs

Et à tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Le travail décrit dans cette thèse s'est déroulé au sein de laboratoire des Sciences des Matériaux (LSM) et le laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables (LSEVR) de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B.).

Tout d'abord je tiens à remercier vivement Madame R. NEDJAR Professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir assuré la direction de ce travail et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement. Je tiens à lui adresser ma profonde reconnaissance pour son aide constante et la disponibilité dont elle a fait preuve à mon égard.

Je voudrais ensuite évidemment témoigner ma plus grande gratitude à Monsieur M. TRARI, Professeur à l'U.S.T.H.B., pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Un grand merci à lui pour sa très grande disponibilité et sa contribution dans la réalisation de ce travail.

Je remercie Madame B. BOUTEMEUR professeur à l'U.S.T.H.B, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et d'en présider le jury.

Je voudrais également remercier très sincèrement Mme F. KELLOU, professeur à l'U.S.T.H.B, Mr A. BENABBAS, Professeur à l'Université de Bouira, Mr N.HALEM, Professeur à l'U.M.M.T.O, Mr Y. BESSEKHOUAD, Professeur à l'E.N.S.V., pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer au jury.

Je tiens tout particulièrement à remercier tout mes collègues et amies des laboratoires LSEVR et LSM, pour leur aide, leur sympathie et leur bonne humeur.

Merci encore à RAZIKA pour les caractérisations électrochimiques et pour sa collaboration dans l'étude des propriétés photo-catalytiques.

J'adresse mes chaleureux remerciements à WAHIBA pour les heures passées ensemble au laboratoire ou à la bibliothèque de la faculté de chimie, pour les discussions diverses sur l'avancement du travail.

Un remerciement très spécial à NASSIMA et WARDA, pour leur soutien moral, pour les excellents moments qu'on a passé ensemble, que je me souviendrai toujours avec beaucoup de bonheur.

Un grand merci à mon frère KARIM, Chargé de projet en génie électrique dans 'Techno Center éolien' pour les nombreuses relectures finales du manuscrit.

Remerciements

Pour conclure, je me dois également de citer et de témoigner toute ma reconnaissance, mon amitié et mon amour à tous mes proches. Tout d'abord à mon très cher père, qui n'est pas parmi nous aujourd'hui...il est toujours en moi, pour m'avoir tout donné, pour avoir fait de moi la personne que je suis aujourd'hui, jamais je ne pourrai assez le remercier...

A ma très chère mère, tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je te porte, ni la profonde gratitude que je te témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que tu n'as jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.

A ma sœur et mes frères, je tiens à dire que sans eux je ne suis rien et à leur témoigner mon amour fraternel. Mes pensées vont également à mes neveux CHEMES-EDDINE, ADEL et AKRAM. Quelques modestes mots ne suffiront jamais de vous remercier. Vous êtes la joie qui me donne toujours l'inestimable. Ces remerciements seraient incomplets sans citer mes petits anges ANIS, LOUNES et ma princesse ANAIS.

Nadia BELMOKHTAR

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralité sur les oxydes lamellaires	3
I.2. La structure de l'oxyde KNb_3O_8	5
I.3. Propriétés physico-chimiques des niobates lamellaires	6
I.4. Notions théoriques sur les semi-conducteurs	7
I.4.1. Formation de bandes d'énergie dans les solides	7
I.4.2. Niveau de Fermi dans les matériaux semi-conducteurs	8
I.4.3. Types de semi-conducteur	9
I.4.3.1. Semi-conducteurs intrinsèques	10
I.4.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques.....	10
I.4.4. Conductivité d'un semi-conducteur	12
I.4.5. Propriétés optiques d'un semi-conducteur	12
I.4.6. Région de charge d'espace d'un semi-conducteur.....	14
I.4.7. Interface semi-conducteur/électrolyte	16
I.5. La photocatalyse hétérogène	18
I.5.1. Introduction	18
I.5.2. Principe	19
I.5.3. Matériaux utilisés en photocatalyse.....	19
I.5.4. Mécanisme d'oxydation et de réduction photocatalytique.....	21
I.5.5. Application spécifique à la photocatalyse	22

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Synthèse chimique	23
II.1.1. Synthèse par réaction l'état solide.....	23
II.1.2. Synthèse par chimie douce.....	23
II.2. Techniques de caractérisations	24
II.2.1. Diffraction des rayons X par les poudres	24
II.2.1.1. Chambre GUINIER de WOLF.....	24
II.2.1.2. Diffractomètre de poudre	24
II.2.2. Analyses thermiques	26
II.2.3. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	27

II.2.4. Spectroscopie UV-Visible en mode de réflectance diffuse	27
II.2.5. Mesures de la conductivité électriques	27
II.2.6. Pouvoir thermoélectrique (<i>S</i>) (effet Seebeck)	27
II.2.7. Caractérisations électrochimiques et photo-électrochimiques	29
II.3. Expérimentation photocatalytique	31
II.3.1. Photo-dégradation de l'éosine	31
a- Effet de la masse de photocatalyseur	31
b- Effet de la concentration de l'éosine	31
c- Effet du pH.....	32
II.3.2. Photo-production de l'hydrogène.....	32

Chapitre III : Echange cationique partiel dans l'oxyde d'hydronium $H_3ONb_3O_8$

III.1. Introduction.....	34
III.2. L'oxyde KNb_3O_8.....	34
III.2.1. Synthèse	34
III.2.2. Caractérisation	34
III.3. Propriétés d'échange cationique de l'oxyde KNb_3O_8.....	35
III.3.1. Synthèse de l'oxyde $H_3ONb_3O_8$	35
III.3.2. Caractérisation	36
III.4. Echange cationique dans l'oxyde $H_3ONb_3O_8$.....	38
III.5. Etude pH-métrique de la neutralisation de $H_3ONb_3O_8$.....	38
III.6. Echange ionique partiel dans l'oxyde d'hydronium.....	41
III.7. Synthèse de l'oxyde $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_3O_8 \cdot H_2O$	42
III.8. Caractérisation de l'oxyde $K_{0,5}Na_{0,5}Nb_3O_8 \cdot H_2O$	43
III.8.1. Analyse thermique	43
III.8.2. Analyse par diffraction des rayons X	44
III.9. Mesure de la conductivité électrique.....	46

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de l'oxyde $Cu_{0,5}Nb_3O_8$

IV.1. Introduction	48
IV.2. Synthèse chimique du niobate de cuivre	48
IV.3. Evolution thermique de l'oxyde $Cu_{0,5}Nb_3O_8 \cdot 1,6H_2O$	49
VI.4. Caractéristiques cristallographiques	50
IV.5. Etude structurale de $Cu_{0,5}Nb_3O_8$	52
IV.6. Analyse Infra-rouge	55
IV.7. Propriété optique de $Cu_{0,5}Nb_3O_8$	55
IV.8. Propriété de transport de $Cu_{0,5}Nb_3O_8$.....	56
IV.8.1. Conductivité électrique.....	56

IV.8.2. Pouvoir thermoélectrique.....	57
IV.9. Etude photo-électrochimique de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.....	59
IV.9.1. Courbes Intensité-Potentiel (J-E).....	59
IV.9.2. Mesure de capacitance.....	61
IV.10. Diagramme énergétique	62
IV.11. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	63

Chapitre V : Application photocatalytique

V.1. Introduction	66
V.2. Dégradation photocatalytique de l'éosine sur $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.....	66
V.2.1. Processus photocatalytique	67
V.2.2. Effet de la masse de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	69
V.2.3. Effet de la concentration de l'éosine.....	70
V.2.4. Effet du pH.....	71
V.2.5. Effet des accepteurs de trous.....	72
a- Influence de H_2O_2 sur la dégradation photocatalytique.....	73
b- Effet de la concentration de Na_2SO_3	73
V.3. Photo-production de l'hydrogène.....	75
 <i>Conclusion générale</i>	 76
 <u>Références bibliographiques</u>	 79
 <u>Annexe</u>	 84

Chapitre I

Figure I.1 :	Structure idéalisée des oxydes lamellaire de titane et de niobium. (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, (b) $\text{Ti}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, (c) $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$, (d) KTiNbO_5 , (e) $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$, (f) $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	4
Figure I.2 :	Projection de la structure de KNb_3O_8 dans le plan (001)	5
Figure I.3 :	Formation de bandes dans les solides par réunion des atomes isolés	7
Figure I.4 :	Diagramme des bandes d'énergie pour un isolant, un semi-conducteur et un métal	8
Figure I.5 :	Bandes énergétiques d'un semi-conducteur	9
Figure I.6 :	Disposition des bandes d'énergie dans un SC de type n et type p	12
Figure I.7 :	Schéma de bande interdite directe et (a) et indirecte (b)	13
Figure I.8 :	Longueurs caractéristiques d'une particule semi-conductrice	15
Figure I.9 :	Appariation de trois régimes de charge à la RCS	16
Figure I.10 :	Schéma Diagramme énergétique d'une jonction SC-p/électrolyte	17
Figure I.11 :	Schéma illustrant des processus majeurs se produisant lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $h\nu \geq E_g$	19
Figure I.12:	Position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs	20

Chapitre II

Figure II.1 :	Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de poudre	25
Figure II.2 :	Dispositif de mesure de la conductivité électrique	28
Figure II.3 :	Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique	28
Figure II.4 :	Electrode de travail	29
Figure II.5 :	Dispositif de mesures électrochimiques	30
Figure II.6 :	Montage expérimental utilisé pour évaluer la photo-activité	31
Figure II.7 :	Dispositif permettant la photo-production de l'hydrogène	32

Chapitre III

Figure III.1 :	Diagramme de diffraction X de composé KNb_3O_8	35
Figure III.2 :	Courbes ATG et DTG de l'oxyde $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$	36
Figure III.3 :	Diagramme de diffraction X de l'oxyde $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$	37
Figure III.4 :	Courbe pH-métrique en fonction des fractions molaires de base ajouté	39
Figure III.5 :	Courbes ATG et ATD de $\text{NaNb}_3\text{O}_8 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	40
Figure III.6 :	Courbes ATG et DTG des oxydes $\text{A}_{0.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	41
Figure III.7 :	Courbes ATG et DTG de $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	43
Figure III.8 :	Diagrammes de diffraction de (a) KNb_3O_8 , (b) $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, (d) $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$, (e) NaNb_3O_8	44
Figure III.9 :	Variation du logarithme de la conductivité électrique (σ) en fonction de $10^3/T$ des oxydes KNb_3O_8 , $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et NaNb_3O_8	46

Chapitre IV

Figure IV.1 :	Courbes ATG-ATD de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$	50
Figure IV.2 :	Diffractogrammes de (a) KNb_3O_8 , (b) $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$, (c) $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$, (e) $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	51
Figure IV.3 :	Projection de la structure de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ - (a) dans le plan (111), (b) dans le plan (001)	53

Figure IV.4 : Specters FTIR de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	55
Figure IV.5 : Transition directe de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	56
Figure IV.6 : Variation du logarithme de la conductivité électrique $\log(\sigma)$ en fonction de $10^3/T$ de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	57
Figure IV.7 : Pouvoir thermoélectrique (S) de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	58
Figure IV.8 : Courbe intensité-potentiel (J-E) dans le noir de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	60
Figure IV.9 : Détermination de potentiel d'apparition du photo-courant V_{on} de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	61
Figure IV.10 : Mesure de capacitance de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	62
Figure IV.11 : Diagramme énergétique de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	63
Figure IV.12 : Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique effectuées en milieu neutre sur $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ dans le noir et sous illumination visible	65

Chapitre V

Figure V.1 : Spectre d'absorption et structure chimique de l'éosine	67
Figure V.2 : Mécanismes de transfert de charges dans $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ sous lumière visible en présence d'éosine	68
Figure V.3 : Rendement de dégradation de l'éosine en fonction de la masse de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	69
Figure V.4 : Rendement de dégradation de l'éosine en fonction de la concentration de l'éosine	71
Figure V.5 : Rendement de dégradation de l'éosine en fonction du pH	72
Figure V.6 : Rendement de dégradation de l'éosine en fonction de la concentration de Na_2SO_3	74
Figure V.7 : Diagramme énergétique et mécanismes de transfert de charges dans $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	74
Figure V.8 : Volume de H_2 en fonction du temps dans la solution de Na_2SO_4 (0.1M)	75

Chapitre III

Tableau III.1 : Caractéristiques cristallographiques de KNb_3O_8 et $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$	37
Tableau III.2 : Pertes de masses des oxydes $\text{A}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	42
Tableau III.3 : Caractéristiques cristallographiques des oxydes $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$	45
Tableau III.4 : Paramètres des mesures électriques des oxydes $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8$	47

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Caractéristiques cristallographiques des niobates de cuivre	52
Tableau IV.2 : Paramètres cristallographiques de l'oxyde $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	54
Tableau IV.3 : Distance interatomique du niobate $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	54
Tableau IV.4 : Propriétés de transport de l'oxyde $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	59
Tableau IV.4 : Paramètres physiques du niobate $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	63
Tableau IV.5 : Paramètres d'impédance électrochimique (SIE) dans le noir et sous illumination visible	65

Annexe

Tableau A1 : Indexation de KNb_3O_8	84
Tableau A2 : Indexation de $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$	84
Tableau A3 : Indexation de $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	85
Tableau A4 : Indexation de $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	85
Tableau A5 : Indexation de $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	86
Tableau A6 : Indexation de NaNb_3O_8	86
Tableau A7 : Indexation de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$	87
Tableau A8 : Indexation de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	87

Liste des symboles et abréviations

Symbole	Signification	Unité
B	Degré du pliage (~ champ électrique)	V
E_F	Niveau de Fermi	eV
E_g	Energie de la bande interdite	eV
$E^{\circ}_{ox/red}$	Potentiel du couple redox	V
ΔE_i	Energie d'activation intrinsèque	eV
ΔE_n	Energie d'activation pour un SC de type n	eV
ΔE_p	Energie d'activation pour un SC de type p	eV
h	Constante de Planck (6.64×10^{-34})	J.s
J_{Ph}	Photo-courant	mA
k	Constante de Boltzmann (1.38×10^{-23})	J K ⁻¹
L_D	Longueur de diffusion	nm
L	Taille de cristallite	nm
\mathcal{N}	Nombre d'Avogadro (6.023×10^{23})	mol ⁻¹
N_D	Densité effective des porteurs de charge	cm ⁻³
S_{sp}	Surface spécifique	m ² .g ⁻¹
S	Pouvoir thermoélectrique	μ VK ⁻¹
T	Température absolue	K
ΔU	Potentiel de jonction	mV
V_{bp}	Potentiel de la bande plate	V
σ	Conductivité	(Ω Cm) ⁻¹
β	Largeur du pic à mi-hauteur	rad
θ	Angle de diffraction	degrés (°)
λ	Longueur d'onde	nm
μ	Mobilité électrique	m ² .Vs ⁻¹
ϵ	Constante diélectrique du matériau	F m ⁻¹
ϵ_0	Constante diélectrique du vide (8.85×10^{-12})	F m ⁻¹
τ_r	Temps de vie des porteurs de charge	ms

Abréviation	Signification
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
BI	Bande interdite
C	Capacitance
CE	Contre électrode
DRX	Diffraction des rayons X
ET	Electrode de travail
ENH	Electrode normale à hydrogène
ECS	Electrode de référence au calomel saturé
h ν	Photon de lumière
PEC	Photo-électrochimique
Pt	Electrode de platine
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée
LUMO	Plus basse orbitale moléculaire inoccupée
RCS	Région de charge spatiale
SC	Semi-conducteur

Introduction générale

Introduction générale

Les oxydes semi-conducteurs ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. Ils résultent de leurs applications étendues dans la conversion de l'énergie et la purification de l'eau et de l'air [1,2]. Plusieurs oxydes tels que TiO_2 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 et Bi_2O_3 , ont été utilisés comme photocatalyseur pour la dégradation des polluants et la décomposition de l'eau [3-7]. L'oxyde TiO_2 avec un gap énergétique large (3.2 eV), est le semi-conducteur le plus étudié pour ce type d'application sous irradiation UV ($\ll 388$ nm). Cependant, le dioxyde de titane ne peut absorber que moins de 5% du rayonnement solaire, ce qui limite considérablement son application pratique [8]. Par conséquent, les travaux de recherches actuelles sont focalisés sur le développement d'une nouvelle génération de photocatalyseurs plus efficaces que TiO_2 et actifs sous rayonnement visible (≥ 380 nm) notamment les delafossites et les spinelles [9-14].

Les niobates lamellaires $\text{A}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ ($\text{A} = \text{K}, \text{H}, \text{Sr}, \text{Rb} \dots$) ont fait l'objet d'un vif intérêt ces dernières années, en raison de leur excellente activité photocatalytique [15-18] ou catalytique [19,20]. Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande souplesse structurale, leur permettant d'accueillir des cations et des molécules organiques de grande taille, conduisant ainsi à de nouveaux composés inaccessibles par synthèse directe [21-23].

Dans cette vaste famille de niobates, l'oxyde KNb_3O_8 , est connu depuis maintenant une trentaine d'années [24]. Cependant les propriétés photocatalytiques de cet oxyde sont beaucoup moins étudiées, comparé à d'autres oxydes lamellaires, tel que l'hexaniobate $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. La structure de KNb_3O_8 est constituée d'un assemblage compact d'octaèdres NbO_6 formant des feuillets anioniques. Les atomes de potassium sont intercalés entre les feuillets $[\text{Nb}_3\text{O}_8]^-$ assurant ainsi la cohésion de la structure. Ce composé est principalement obtenu à haute température par réaction à l'état solide [24-27]. Par conséquent, des fibres nanocristallines de KNb_3O_8 ont été

obtenues par réaction hydrothermale dans une optique d'application comme photocatalyseur pour l'oxydation des polluants organiques dans l'eau [28,29].

La plupart des travaux de recherche effectués sur le triniobate de potassium dopé se sont orientées vers sa performance luminescente [30,31] et les propriétés d'échange ionique ainsi que les réactions d'exfoliation [25]. Compte tenu de l'expérience de notre équipe dans la synthèse par chimie douce des oxydes lamellaires à éléments de transition et avec l'objectif d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques, nous avons choisi d'explorer les potentialités du triniobate de potassium KNb_3O_8 , décrit pour la première fois par *M. Gasparin* [24] et dont les propriétés d'échange cationique ont été étudiées par *R. Nedjar* conduisant à la synthèse d'un oxyde d'hydronium $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ [32].

Les résultats que nous avons obtenus au cours de ce travail sont présentés de la manière suivante :

Le chapitre I propose en première partie une revue bibliographique de la structure et des propriétés générales des oxydes ternaires lamellaires. La seconde partie est un rappel théorique sur la physique des semi-conducteurs, énonçant leurs utilités en photocatalyse hétérogène.

Le chapitre II est consacré aux techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation mises en œuvre durant la thèse.

Le chapitre III est basé sur l'étude des propriétés d'échange cationique partiel sur l'oxyde d'hydronium $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$.

Le chapitre IV s'intéresse à la préparation et à l'étude des propriétés physiques d'un nouveau niobate de cuivre $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

Le chapitre V présente une série de tests photocatalytiques pour la production d'hydrogène sous irradiation visible. Le pouvoir photo-oxydant de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ est également étudié utilisant l'éosine comme polluant modèle.

Chapitre I

Etude bibliographique

Ce chapitre débute par un état de l'art des connaissances sur les oxydes de structure en feuillets et plus particulièrement des oxydes à base de niobium, puis nous traiterons quelques propriétés et applications de cette famille de composés. Dans la seconde partie sont introduites les bases de la physique des semi-conducteurs. L'objectif est de définir les notions utilisées dans la suite de cette thèse et d'identifier les paramètres entrant en considération dans la photocatalyse.

I.1. Généralité sur les oxydes lamellaires

Les oxydes ternaires, caractérisés par une charpente octaédrique de type lamellaire, sont des matériaux potentiels pour générer de nouvelles structures par chimie douce. Ces structures présentent une grande souplesse leur permettant en effet, des réactions d'échange cationique et d'intercalation de molécules organiques de grande taille, conduisant ainsi à de nouveaux composés

Les oxydes $A_xM_yO_z$ (A : alcalin) et (M : Ti, Nb) de structure en feuillets forment une famille de composés très intéressante. Depuis une trentaine d'années, l'étude de leurs structures et de leurs propriétés connaissent un essor considérable. Les propriétés d'échange cationique et d'intercalation de molécules organiques sont les caractéristiques les plus remarquables de ces composés.

Dans leur état d'oxydation maximum, les ions Ti(IV) et Nb(V) présentent plusieurs analogies structurales en raison de leur structure électronique d^0 . Cette dernière permet une minimisation des répulsions électroniques entre atomes métalliques voisins et une distorsion notable des octaèdres MO_6 (M : Nb, Ti), en raison du caractère covalent plus marqué des liaisons Ti(IV)-O et Nb(V)-O. Cette propriété est à l'origine de la stabilité des niobates, titanates, et titanoniobates à structure lamellaire dans lesquelles de nombreux chaînons de 2×2 , 3×2 ou 4×2 d'octaèdres sont associés par les arêtes. La figure I.1 représente les différents arrangements des feuillets d'oxydes de niobium et de titane [33-38].

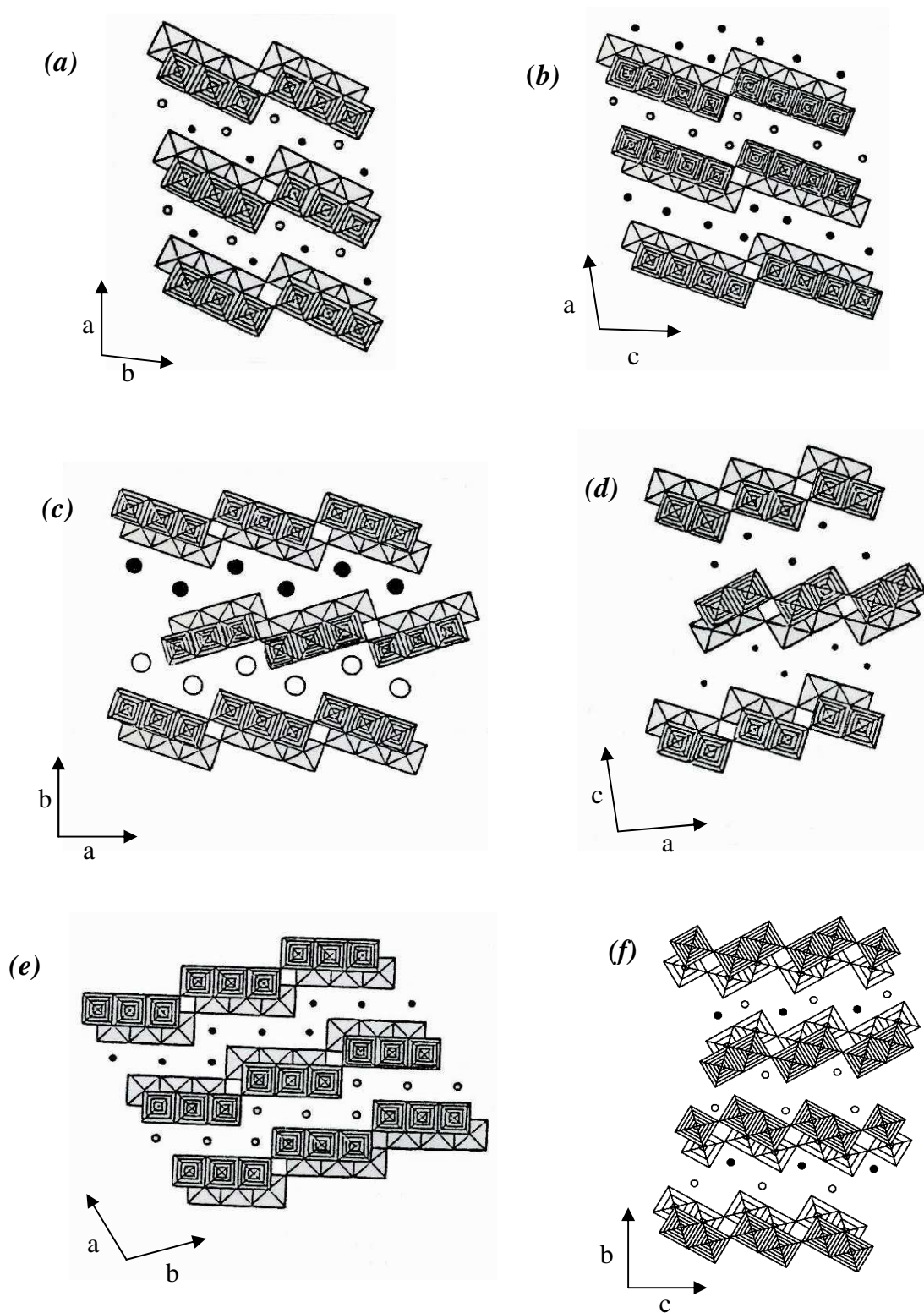


Figure I.1 : Structure idéalisée des oxydes lamellaires de titane et de niobium.

(a) $Na_2Ti_3O_7$, (b) $Tl_2Ti_4O_9$, (c) $CsTi_2NbO_7$, (d) $KTiNbO_5$, (e) $K_3Ti_5NbO_{14}$,

(f) $K_4Nb_6O_{17}$.

Dans le cadre de la recherche de nouveaux enchaînements d'octaèdres NbO_6 , *M. Gasperin* a résolu, sur monocristal, la structure de deux niobates de potassium [24, 38] : le triniobate KNb_3O_8 présentant une nouvelle structure qui ne semble être apparentée à aucun composé connu, et l'hexaniobate $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ qui appartient à la famille $\text{A}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dont la structure est déjà connue et s'apparente à celle des titanoniobates (Figure I.1).

I.2. La structure de l'oxyde KNb_3O_8

Le composé KNb_3O_8 a été signalé par *Riesman et Holtzberg* [39] en 1955 dans le diagramme d'équilibre $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$. *Nassau, Shiever et Bernstein* [40] ont obtenu des monocristaux de KNb_3O_8 pour lesquels ils ont fait une étude sommaire des propriétés physiques. *M. Gasperin* [24] a résolu, sur monocristal, la structure de ce niobate.

Le niobate de potassium KNb_3O_8 cristallise dans le système orthorhombique, dans le groupe spatial *Amam*, avec comme paramètres de maille $a = 8,903 \text{ \AA}$, $b = 21,16 \text{ \AA}$, $c = 3,799 \text{ \AA}$. Une projection de la structure sur le plan 001 est donnée sur la figure I.2.

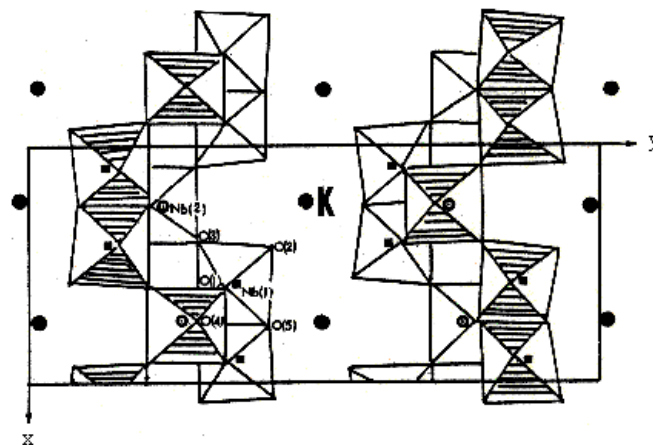


Figure I.2 : Projection de la structure de KNb_3O_8 dans le plan (001).

La structure est constituée de rubans d'octaèdres NbO_6 où alternent deux octaèdres joints par une arête et un octaèdre lié par deux sommets opposés. Au-dessus et en dessous de ce ruban dans le plan $z = 1/2$ s'imbrique un autre ruban

d'octaèdres, lié au premier par les arêtes. Cet assemblage compact constitue un feuillet $[\text{Nb}_3\text{O}_8]$. La maille en contient deux, distants de $b/2$ se déduisant l'un de l'autre par le plan a . Les atomes de potassium sont intercalés entre les feuillets et assurent la cohésion de la structure.

I.3. Propriétés physico-chimiques des niobates lamellaires

Les possibilités offertes par les niobates lamellaires, sont extrêmement étendues dans le domaine de la chimie douce. De telles structures sont susceptibles d'accueillir des cations [41-44] et des molécules organiques de grande taille [45-48] conduisant à de nouveaux composés inaccessibles par synthèse directe [49-50]. Les propriétés d'échange cationique de certaines de ces phases, ainsi que la possibilité de synthèse, par thermolyse, de structures originales sont en effet très prometteuses [51].

L'intérêt des niobates ne se limite pas seulement à leurs propriétés d'échange et d'intercalation. Ces dernières années, une attention particulière a été portée envers cette nouvelle classe de matériaux due à leurs remarquables propriétés photocatalytiques. Dans la vaste famille des niobates, les oxydes KNb_3O_8 et $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ainsi que leurs phases protoniques HNb_3O_8 et $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ont fait l'objet de nombreuses études dans le domaine de la dépollution de l'eau [52-56] ainsi que la décomposition de l'eau [57-59]. Par ailleurs, ces oxydes sont massivement étudiés pour leurs propriétés photo-électrochimiques [60-64].

En outre, l'intercalation d'ions de dodecyl ammonium (C_{12}N) et de dioctadecyl dimethyl ammonium ($2\text{C}_{18}2\text{MeN}$) dans l'hexaniobate $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ conduit à la formation de matériau hybride poreux susceptible d'adsorber des polluants organiques tels que le phénol et le 2,4- dichloro phénol [65,66]. Cependant, certaines études ont montré la capacité d'adsorption du Chrome Cr(VI) sur le triniobate de potassium KNb_3O_8 [67].

I.4. Notions théoriques sur les semi-conducteurs

I.4.1. Formation de bandes d'énergie dans les solides

Les propriétés électroniques des solides sont habituellement décrites en termes de modèles de bandes qui traitent le comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons.

Lorsque des atomes isolés, qui sont caractérisés par des orbitales atomiques vides et des orbitales atomiques remplies sont assemblés en un réseau, de nouvelles orbitales moléculaires se créent : *l'orbitale moléculaire liante* et *l'orbitale moléculaire antiliante*. Ces orbitales sont si voisines qu'elles forment essentiellement des bandes continues ; les orbitales liantes remplies, forment la Bande de Valence (BV) et les orbitales antiliantes vides, forment la Bande de Conduction (BC) (Figure I.3). Ces bandes sont séparées par une région interdite ou gap d'énergie E_g de l'ordre de quelques électrons-volts.

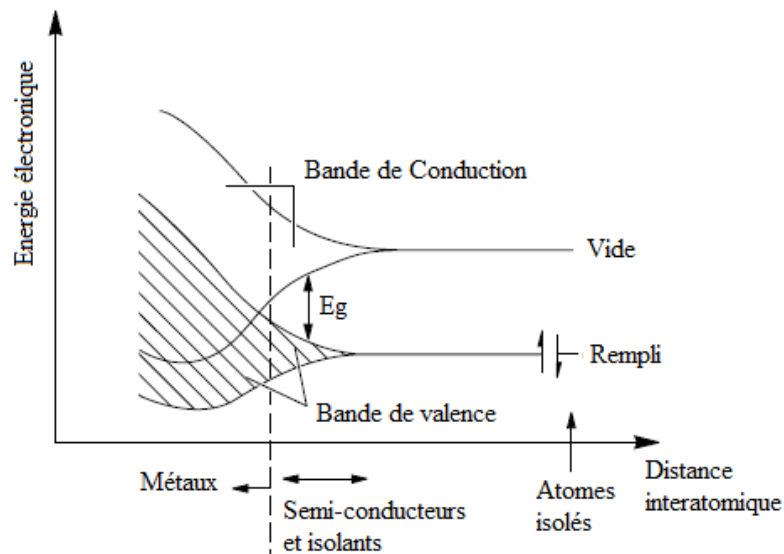


Figure I.3 : Formation de bandes dans les solides par réunion des atomes isolés [68].

Si la bande de valence contenant des électrons n'est que partiellement remplie à $T = 0$ K, le solide est un métal. Si la bande de valence est complètement remplie à $T = 0$ K, le solide est soit un semi-conducteur, soit un isolant selon la largeur de la bande interdite E_g (séparation entre le haut de la BV et le bas de la BC) :

le solide est considéré comme un isolant si $E_g \sim 4 \text{ eV}$ et comme semi-conducteur si $E_g \leq 4 \text{ eV}$ [69-71].

I.4.2. Niveau de Fermi dans les matériaux semi-conducteurs

Sous l'effet de la température, les électrons de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction laissant des trous dans la bande de valence. La distribution des électrons et des trous dans les deux bandes obéit à la statistique de Fermi-Dirac; la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E est donnée par la fonction de Fermi $f(E)$. Soit:

$$F(E) = [1 - \left[\frac{\exp(E - E_F)}{kT} \right]^{-1}] \quad (\text{I.1})$$

Où E_F désigne le niveau d'énergie de Fermi, k la constante de Boltzman et T la température absolue.

Les états libres et occupés d'un métal ont une grande énergie proche de Fermi; E_F est alors situé dans la bande de valence. Pour les matériaux semi-conducteurs E_F est compris entre: $1 \leq E_g \leq 4 \text{ eV}$ (Figure I.4).

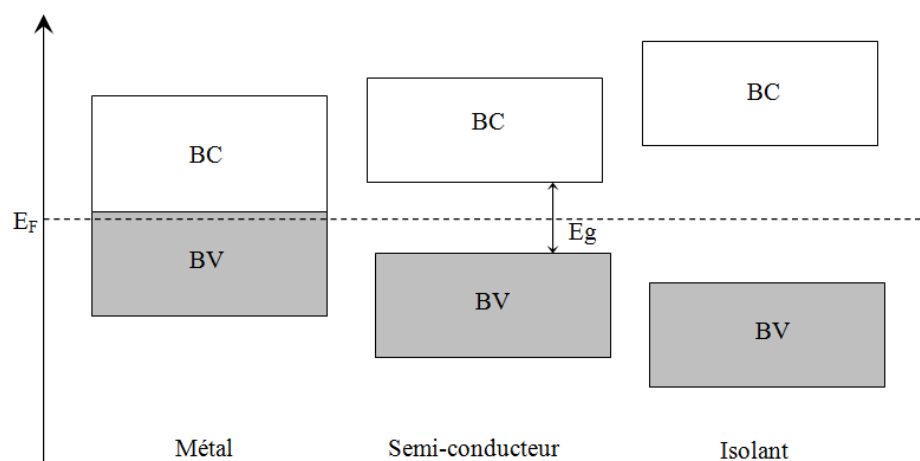


Figure I.4 : Diagramme des bandes d'énergie pour un isolant, un semi-conducteur et un métal.

Les semi-conducteurs (SC) possèdent une résistivité (ρ) intermédiaire entre celle des métaux ($< 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) et celle des isolants ($> 10^{+6} \Omega \text{ cm}$). Ils sont caractérisés par une bande de valence pleine et une bande de conduction vide séparées par une bande interdite qui s'étend de 0,1 à 3 eV.

Le semi-conducteur est donc considéré comme isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction (Figure I.5).

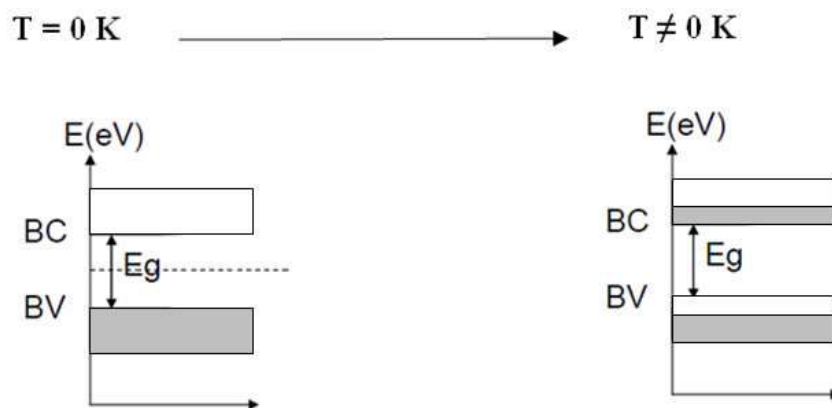


Figure I.5: Bandes énergétiques d'un semi-conducteur.

I.4.3. Types de semi-conducteur

Dans le métal, il existe des porteurs susceptibles de se déplacer librement d'un point à un autre du réseau par simple agitation thermique. Dans un semi-conducteur (SC) il existe deux types de porteurs: les trous positifs, représentés par le symbole p et les électrons négatifs, représentés par le symbole n . Lorsque ces porteurs coexistent en concentration identique, le SC est intrinsèque si non le SC est extrinsèque ; cette nature (à deux porteurs) des SCs s'oppose à celle des métaux et classent généralement les SCs en deux groupes distincts:

- Les semi-conducteurs intrinsèques.
- Les semi-conducteurs extrinsèques de type n ou p .

I.4.3.1. Semi-conducteurs intrinsèques

On appelle généralement semi-conducteurs intrinsèques des matériaux de très haute pureté. Sous l'effet de l'excitation thermique les électrons de la BV peuvent passer dans la BC, laissant des trous dans la BV, il y a alors conduction; le passage des électrons se produira d'autant plus facilement que E_g sera faible. Il se crée alors un chassé-croisé perpétuel entre les électrons et les trous, donnant une possibilité de conduction dans le semi-conducteur intrinsèque par création des paires électrons-trous; celles-ci en présence d'un champ électrique se séparent ; les trous se dirigent dans le sens du champ (sens des potentiels décroissants) et les électrons en sens inverse (sens des potentiels croissants). Dans ce cas les concentrations d'électrons n_i et de trous p_i sont données par la relation suivante:

$$n_i = p_i = A \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (\text{I.2})$$

Où 'A' est une constante spécifique du matériau.

I.4.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques

Le nombre de porteurs dans le semi-conducteur intrinsèque n'assure pas une conductivité suffisante pour en tirer profit. Pour augmenter la conductivité des matériaux SC intrinsèques, on modifie la proportion relative des trous et des électrons, soit par dopage en introduisant des impuretés d'atomes (dopants) en faible concentration, dans le réseau cristallin intrinsèque, soit en modifiant la stœchiométrie du SC intrinsèque. Ce dopage augmente considérablement la conductivité du SC extrinsèque de type n ou de type p .

-Semi-conducteurs extrinsèques type n

L'addition dans le réseau cristallin d'impuretés d'atomes donneurs, engendre des niveaux donneurs, très proches de la bande de conduction, de sorte que sous l'action d'une faible énergie, ils fournissent des électrons à la BC améliorant ainsi la conductivité. En effet, l'atome donneur perd son ou ses électrons libres en devenant un ion positif ou trou. La plupart des trous du réseau intrinsèque disparaissent

en piégeant un électron de sorte que les électrons deviennent majoritaires et les trous-minoritaires ($n \gg p$).

-Semi-conducteurs extrinsèques type p

L'addition dans le réseau cristallin d'un SC_{in} d'impuretés d'atomes accepteurs engendre des niveaux accepteurs très proches de la BV de sorte que sous l'effet d'une très faible excitation, ils captent un électron de la BC en y créant un trou. Ainsi à chaque atome accepteur introduit correspond une particule positive qui peut se déplacer au même titre qu'un autre porteur.

La conductivité extrinsèque de type p se trouve ainsi améliorée car elle s'est enrichie en trous. Les trous constituent alors les porteurs majoritaires et les électrons les porteurs minoritaires ($p \gg n$). D'une manière générale et à température ambiante, les impuretés introduites sont ionisées. Il en résulte une augmentation de la concentration en porteur (électrons dans la BV pour un SC type n et trous dans la BC pour un SC type p). Les concentrations d'électrons n et de trous p dans un SC_{ext} sont données par les relations suivantes:

$$n = N_c \exp \left[- \left(\frac{-\Delta E_n}{kT} \right) \right] \quad (I.3)$$

$$p = N_v \exp \left[- \left(\frac{-\Delta E_p}{kT} \right) \right] \quad (I.4)$$

Avec : N_c , N_v , sont respectivement les densités des états d'énergie respectivement dans les BC et BV.

L'incorporation d'une très faible proportion d'atomes étrangers dans un cristal conduit à l'apparition de deux niveaux permis l'un aux électrons (proche du bas de BC : niveau donneur) et l'autre relatif aux trous (proche du haut de BV : niveau accepteur) dans la bande interdite (BI), ces deux niveaux ne sont effectivement occupés qu'aux basses températures (Figure I.6).

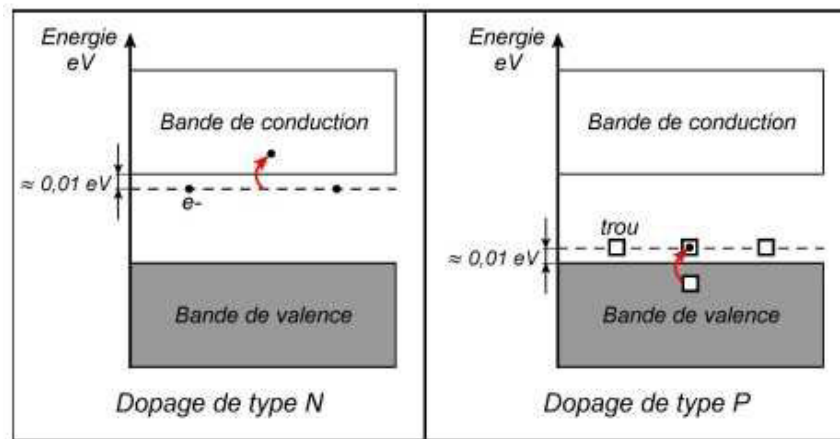


Figure I.6 : Disposition des bandes d'énergie dans un SC de type n et type p.

I.4.4. Conductivité d'un semi-conducteur

La conductivité électrique (σ) dans un SC présentant n électrons libres, de mobilité μ_n et de p trous de mobilité μ_p est donnée par la relation générale ci-après.

$$\sigma = q (n \mu_n + p \mu_p) \quad (\text{I.5})$$

q représente la charge d'un électron.

I.4.5. Propriétés optiques d'un semi-conducteur

Les propriétés optiques d'un SC font intervenir non seulement la répartition des états d'énergie (niveaux discrets ou bandes) permis pour les électrons, mais également divers processus par lesquels les électrons peuvent changer de niveaux d'énergie. On distingue des transitions radiatives dans lesquels l'énergie gagnée (ou perdue) par un électron est amenée (ou emportée) sous forme de rayonnement donnant lieu à une absorption (ou émission) de photons, et des transitions non radiatives dans lesquelles l'énergie est échangée avec le réseau cristallin sous forme de phonons (*quantum de vibration du réseau*), ou avec d'autres porteurs libres. L'absorption de photons incidents par un semi-conducteur obéit à la relation de Bouguer- Lambert [72]:

$$I(x) = I_0 \exp (- \alpha x) \quad (\text{I.6})$$

I_0 : Intensité du flux incident, $I(x)$: Intensité du flux au point x , α : Coefficient d'absorption.

L'excitation d'une particule semi-conductrice par une lumière d'énergie appropriée, nécessite plusieurs mécanismes d'absorption dont les plus importants sont :

- L'absorption intrinsèque permettant le passage direct d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction où leurs maximum et minimum respectivement se situent à une valeur voisine du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$.
- L'absorption extrinsèque résultant à l'ionisation d'impuretés.

Pour l'absorption intrinsèque, la transition électronique dans un SC est représentée par l'énergie d'électrons en fonction du vecteur d'onde k qui dérive de la structure de bande du SC. La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un SC: Diagramme Energie $\{E= f(k)\}$ qui permet de définir les extrema de BV et BC qui représentent, dans un SC à l'équilibre, des domaines énergétiques où la densité des porteurs pour BV (type- p) et pour BC (type- n) est importante (Figure I.7).

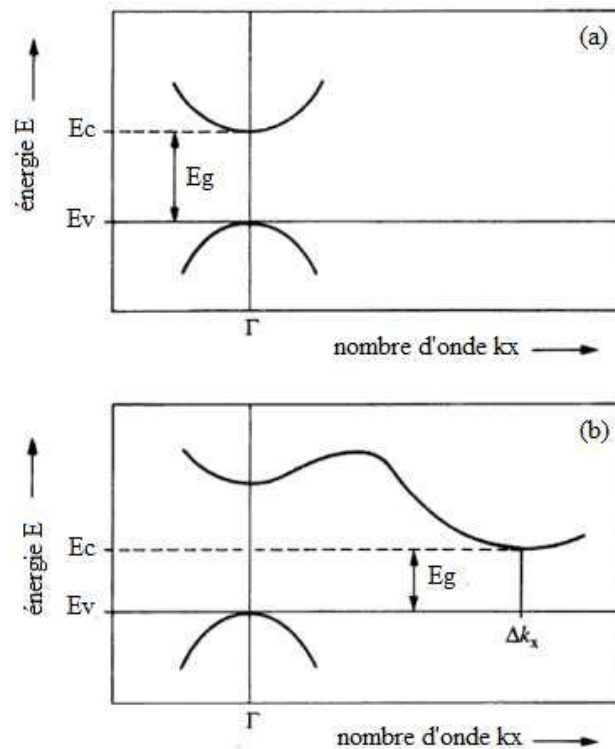


Figure I.7 : Schéma de bande interdite directe (a) et indirecte (b).

Dans le cas d'un SC à gap direct, le maximum de BV et le minimum de BC se situent à la même valeur du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$. Pour un SC à gap indirect, le maximum de BV et le minimum de BC se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde k . Une transition électronique entre ces deux valeurs nécessite moins d'énergie qu'une transition directe mais nécessite également l'apport d'un phonon (kT).

Pour les transitions optiques, le coefficient d'absorption (α) peut s'écrire de la manière suivante :

$$\alpha = (h\nu - E_g)^{0.5} \quad (\text{I.7})$$

$$\alpha = (h\nu - E_g)^2 \quad (\text{I.8})$$

$h\nu$ représente l'énergie du photon, E_g représente le gap optique, les exposant (0.5 et 2) caractérisent le type de la transition optique, respectivement direct et indirect.

I.4.6. Région de charge d'espace d'un semi-conducteur

Si un semi-conducteur ayant une taille (d) est illuminé par une lumière d'énergie appropriée ($h\nu \geq E_g$), les photons incidents pénètrent sur une longueur de pénétration (l) égale à (α^{-1}) qui est fonction de la longueur d'onde λ . Les paires (électron, trou) (e^- , t^+) générées, seront séparées par le champ électrique de jonction dans une zone appelée région de charge spatiale (RCS), au-delà de cette région, les paires (e^- , t^+) se recombinent après avoir parcouru une longueur (L_D) dite longueur de diffusion des porteurs (Figure I.8).

La recombinaison des paires (e^- , t^+) est accompagnée d'un dégagement d'énergie par effet radiatif (émission de rayonnements) ou par effet thermique (dégagement de chaleur) [73]. Afin d'éviter la recombinaison de paires (e^- , t^+), il faut que la longueur (W) de RCS soit plus grande que la longueur de pénétration de la lumière (α^{-1}). La séparation de paires (e^- , t^+) s'effectue toujours dans la zone de charge spatiale (RCS), cette dernière est donnée par la relation suivante [74]:

$$W = \left[\frac{(2\varepsilon_0 \varepsilon B)^{0.5}}{ne} \right] \quad (I.9)$$

ε : Constante diélectrique du matériau,

ε_0 : Constante diélectrique du vide ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$),

n : Concentration effective des porteurs de charges,

B : Degré de pliage des bandes, $B = |V_{fb} - E_{ox/red}|$.

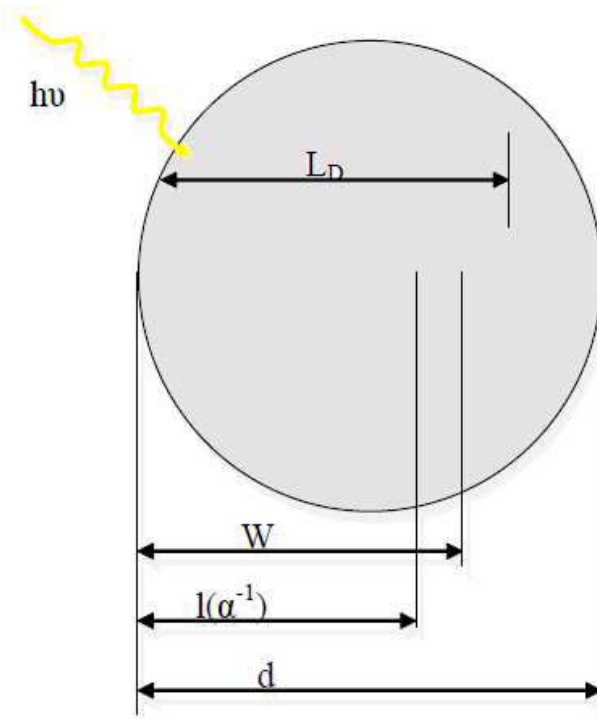


Figure I.8 : Longueurs caractéristiques d'une particule semi-conductrice.

L'action d'un champ électrique sur une particule semi-conductrice entraîne une courbure de bande d'énergie sur la longueur de RCS vers le haut, si cette zone s'appauvrit en électrons ou vers le bas, si elle s'enrichit en électrons. En l'absence d'un champ électrique, les bandes d'énergie restent plates. La charge d'espace se présente donc sous trois régimes : *accumulation*, *déplétion*, *inversion* (Figure I.9).

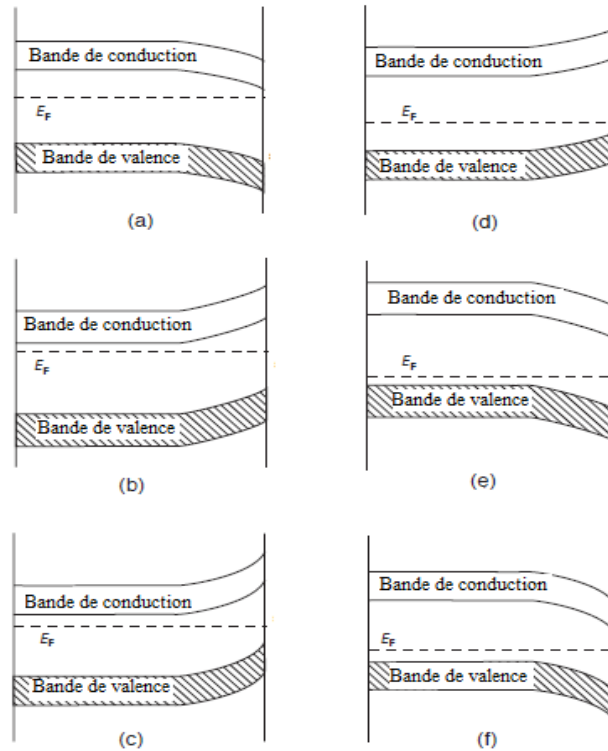


Figure I.9 : Appariation de trois régimes de charge à la RCS ; (a)-(c) SC de type n : (a) couche d'accumulation, (b) couche de déplétion, (c) couche d'inversion ; (d)-(f) SC de type p : (d) couche d'accumulation, (e) couche de déplétion, (f) couche d'inversion.

I.4.7. Interface semi-conducteur / électrolyte

L'électrolyte en solution est caractérisé par son potentiel redox par rapport à une échelle électrochimique (exemple : électrode au calomel saturé (ECS)), tandis que dans les solides, un semi-conducteur est caractérisé par des niveaux énergétiques (E_V , E_C et E_F) par rapport au vide. *Gerisher* [75] a été le premier à avoir relié les deux états solide et liquide dans la même échelle électrochimique, le niveau de Fermi (E_F) est équivalent au potentiel électrochimique des électrons et des trous. Pour établir un diagramme énergétique, il faut relier les deux échelles énergétiques selon la relation suivante (ECS est considéré comme référence dans toute notre approche):

$$E_F = - (4.75 + E_{ox/red}) \quad (I.10)$$

$E_{ox/red}$: représente le potentiel du couple redox.

Après mise en contact du semi-conducteur avec un couple redox, un équilibre électrochimique s'établit, le niveau de Fermi E_F dans le semi-conducteur et celui du couple redox s'égalisent. Un champ électrique de jonction (ΔU) résultant d'un transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte redox apparaît sous forme d'un pliage de bandes (Figure I.10). Ce champ permet la séparation des paires (e^- , t^+) et est défini par la relation suivante :

$$\Delta U = \frac{B}{W} \tag{I.11}$$

B et W représentent respectivement le degré de pliage et la longueur de la région de charge spatiale.

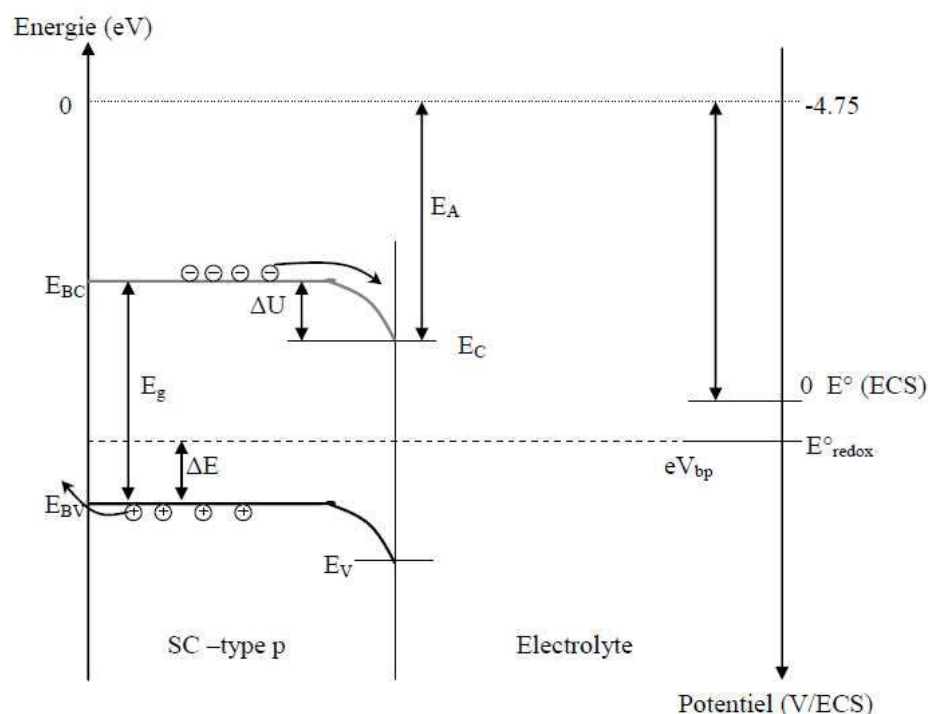


Figure I.10 : Diagramme énergétique d'une jonction SC-p / électrolyte.

Dans un électrolyte, les ions peuvent s'approcher de la surface du semi-conducteur jusqu'à une distance qui correspond au rayon de leurs sphères de solvation. Cependant, pour des concentrations ioniques élevées, la région diffuse de la double couche ionique est rétrécie et les charges sont localisées dans le plan extérieur (couche d'Helmholtz). Par conséquent, la différence de potentiel $\Delta\phi_H$ à travers cette couche peut être déterminée par la mesure de capacité de l'interface semi-conducteur / électrolyte.

L'interface est équivalente à deux condensateurs en série, l'une étant due à la couche d'Helmholtz C_H et l'autre à la zone de charge spatiale C_{SC} , cette dernière exprime la chute de potentiel à travers la RCS ($\Delta\phi_{SC}$), et elle peut être exprimée suivant la relation de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \pm \left[\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_{D/A} S^2} \right] \left(V - k \frac{T}{e} V_{fb} \right) \quad (I.12)$$

N_D : la densité effective des porteurs de charge (cm^{-3}), ϵ : constante diélectrique du matériau et ϵ_0 : constante diélectrique du vide ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$).

Le tracé de C^{-2} en fonction du potentiel permet de déterminer un potentiel d'électrode pour lequel les bandes d'énergie ne sont plus incurvées. Il correspond au potentiel de la bande plate (flat band potential) caractéristique du matériau SC (V_{bp}), il est équivalent au niveau de Fermi dans le solide.

I.5. La photocatalyse hétérogène

I.5.1. Introduction

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo-réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [76] :

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2 - Adsorption d'au moins un réactif.
- 3 - Réactions en phase adsorbée.
- 4 - Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux.
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface vers la phase fluide.

I.5.2. Principe

Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur absorbe des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite. Cette excitation photonique donne lieu à une transition électronique de la bande de valence (qui est remplie), vers la bande de conduction. Il en résulte la création de paires électrons/trous (e^-/t^+). La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des électrons de la bande de conduction par un accepteur (A) adéquat via un transfert interfacial, ainsi que le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur (D) adsorbé à la surface du semi-conducteur (Figure I.11).

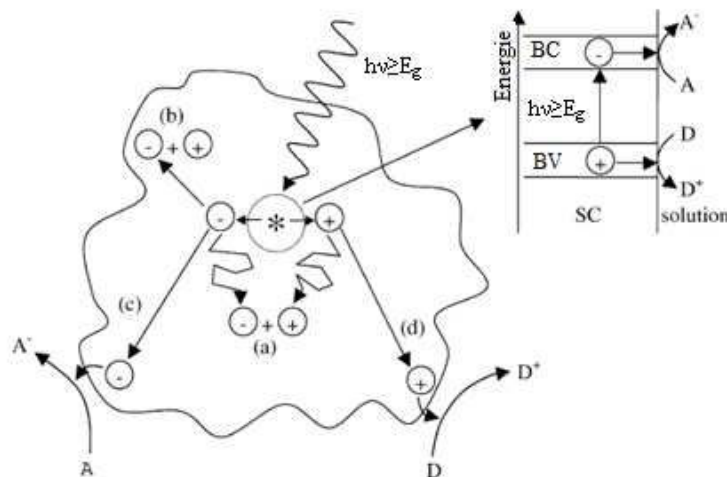


Figure I.11 : Schéma illustrant des processus majeurs se produisant lors de l'excitation d'un semi-conducteur par une énergie $h\nu \geq E_g$ [77].

I.5.3. Matériaux utilisés en photocatalyse

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS [78-84]. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO_2 une fraction plus importante du spectre solaire. Cependant, certains d'entre eux sont dégradés pendant le processus photocatalytique. Instables en milieu aqueux, les semi-conducteurs tels que ZnO , CdS , PbS , ZnS sous irradiation sont sujets à la photo-corrosion. L'oxyde de titane TiO_2 est le plus étudié, car il constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité.

Le principal verrou technologique réside dans la nature de TiO_2 à cause de son gap électronique relativement élevé ($\sim 3\text{eV}$). En effet, son activation se fait à très haute énergie et seule une très faible fraction à la lumière solaire dans la région UV peut être exploitée (2 à 3%). Ceci provient du fait que la bande de valence dérive de O^{2-} : orbitale $2p$ tandis que la bande de conduction est constituée de l'orbitale du métal. Cet inconvénient peut être surmonté en augmentant l'énergie de la bande de valence par l'introduction d'une impureté cationique ou anionique qui permet par conséquent de réduire la largeur de la bande interdite [85]. A cet égard, les travaux de recherches actuelles sont particulièrement orientés vers la préparation de nouveaux matériaux optiquement actifs dans la région du visible avec un gap inférieur à 3 eV.

Pour qu'une réaction d'oxydo-réduction se produise entre un semi-conducteur et un composé organique, il faut que [86]:

- La bande de valence soit suffisamment positive pour créer des radicaux OH^\bullet .
- La bande de conduction soit suffisamment négative pour réduire l'oxygène adsorbé.

La figure I.12 montre la position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs. Il est clair que pour TiO_2 et ZnO l'énergie potentielle des porteurs de charges photo générés dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques des couples redox (O_2 , H_2O , OH^\bullet et composés organiques). Ceci rend les réactions d'oxydo-réduction thermodynamiquement possible.

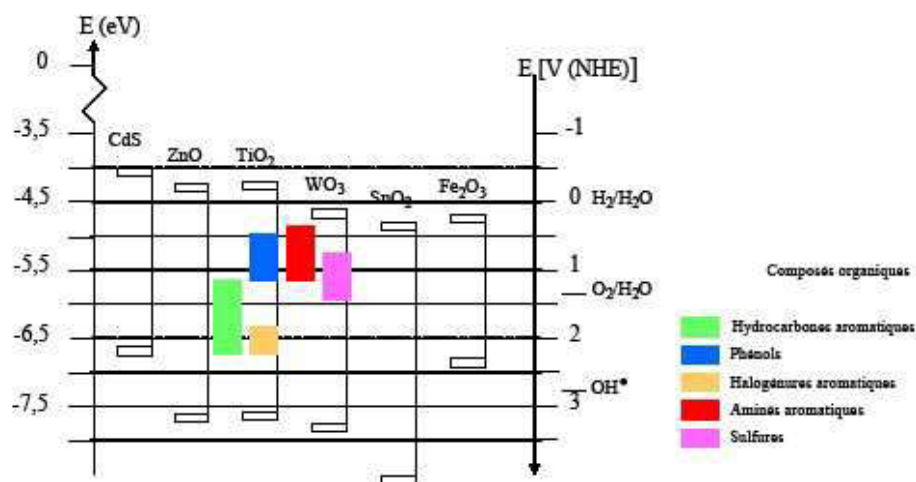


Figure I.12: Position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs.

I.5.4. Mécanisme d'oxydation et de réduction photocatalytique

Nous allons citer le mécanisme réactionnel de dégradation pouvant se produire en présence d'un matériau semi-conducteur. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un SC par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 385 nm, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite. Après la génération des paires (e^-/t^+) par absorption des photons selon la réaction :



Les charges peuvent soit se recombiner entre elles au sein du matériau, soit diffuser vers la surface où elles peuvent se recombiner, être piégées ou capturées par des molécules adsorbées (Figure I.11).



Sur la surface et selon un processus très rapide, les électrons de la bande de valence peuvent être piégés par des défauts au niveau du volume du semi-conducteur ou par des espèces oxydantes adsorbées à la surface. Le plus souvent, une réaction photocatalytique s'effectue en milieu aéré ; l'oxygène adsorbé est le principal accepteur d'électron formant des radicaux superoxydes O_2° .

Selon *Gerischer et al.* [87], la réaction de l'oxygène adsorbé avec les électrons générés, après irradiation, du semi-conducteur est plutôt lente et pourrait devenir l'étape limitante. Il est clair que cette réaction est importante pour réduire significativement la recombinaison entre électrons et trous, améliorant de ce fait l'efficacité du pouvoir oxydant avec la participation de trous. D'autres espèces oxydantes, telles que H_2O_2 ou des espèces 'A' adsorbées à la surface du photocatalyseur peuvent servir d'accepteurs d'électrons.



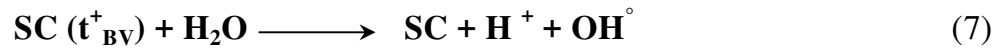
Les trous de la bande de valence peuvent être captés par des donneurs d'électrons, D, adsorbés à la surface de la particule :



Lorsque la surface est fortement hydratée ou hydroxylée, le piégeage des t^+ donne lieu à la formation de radicaux OH° liés à la surface :



En solution aqueuse, l'eau est le principal piègeur de trous. La réaction de photo-oxydation mettant en jeu H_2O et les trous générés par l'irradiation est la suivante:



Le radical hydroxyle OH° est un agent oxydant très puissant ($E = + 2.8\ V_{/ENH}$), il peut alors oxyder la grande majorité des composés organiques jusqu'à la minéralisation.



I.5.5. Application spécifique à la photocatalyse

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier :

- Application dans les revêtements autonettoyants de surfaces (verre, métaux, bétons, etc...).
- Purification de l'eau et de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industriel textiles).

Chapitre II

Techniques expérimentales

Les travaux réalisés dans le cadre de ce travail de thèse font appel à des techniques expérimentales variées. Les descriptions des appareillages utilisés ainsi que les protocoles expérimentaux adoptés sont décrits ci-dessous.

II.1. Synthèse chimique

La chimie du solide offre divers modes de préparation des oxydes ternaires à structure lamellaire. Les propriétés physicochimiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes lamellaires. Nous résumons dans ce qui suit les deux méthodes utilisées dans ce travail.

II.1.1. Synthèse par réaction à l'état solide

C'est le mode opératoire le plus classique, très utilisé dans l'industrie, il consiste à faire un mélange de plusieurs réactifs solides à une température inférieure à leur température de fusion respective, de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Ce protocole peut se décomposer en trois étapes : le mélange, broyage et calcination, les précurseurs solides sont mélangés et dans des conditions stœchiométriques du composé que l'on veut préparer, broyés dans un mortier en agate de très haute dureté afin d'éviter l'abrasion par les précurseurs. Le mélange placé dans un creuset en platine est porté au four, à des températures de synthèse.

II.1.2. Synthèse par chimie douce

L'étude des voies de recherche actuelles vers la synthèse de nouvelles structures ou de nouveaux matériaux est constituée par le développement de techniques de synthèses originales « chimie douce ». Ces voies de synthèses mettent en jeu l'édifice solide en milieu aqueux, via des réactions d'échange d'ions. On aboutit ainsi à des solides présentant des structures nouvelles inaccessibles par synthèse à haute température.

L'un des atouts majeurs de cette méthode de synthèse réside dans la mise en œuvre de température de synthèse relativement basse (inférieure à 300°C), tout en bénéficiant d'une réactivité optimisée des réactifs grâce au milieu liquide. D'autre part, de nombreux paramètres expérimentaux peuvent être facilement modifiés et contrôlés (pH, concentration, température etc...).

II.2. Techniques de caractérisations

II.2.1. Diffraction des rayons X par les poudres

La méthode des poudres consiste à étudier la diffraction des rayons X par les solides cristallisés à l'état de poudre. Cette technique est la plus utilisée pour une étude préliminaire des matériaux. Son usage très courant réside dans le fait qu'elle soit une méthode parfaite d'identification non destructive des matériaux polycristallins.

II.2.1.1. Chambre GUINIER de WOLF

Tous les échantillons préparés ont été systématiquement soumis à l'analyse radiocristallographique à l'aide d'une chambre de « GUINIER de WOLF » munie d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). Les spectres obtenus nous ont permis de déterminer la nature cristallographique, de vérifier la bonne cristallisation et la pureté des composés.

II.2.1.2. Diffractomètre de poudre

L'échantillon en poudre très fine, comprimé dans un support de façon à avoir une surface plane est fixe sur le goniomètre. L'échantillon et le compteur sont animés d'un mouvement de rotation autour de l'axe du goniomètre (Figure II.1). Lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le compteur tourne d'un angle 2θ . Dans ce mouvement de rotation piloté par un micro-ordinateur, à chaque fois que l'angle θ est égal à l'angle de Bragg pour une famille de plans réticulaires, le compteur enregistre un signal proportionnel à l'intensité du faisceau diffracté. On récupère un spectre qui donne les variations de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction θ .

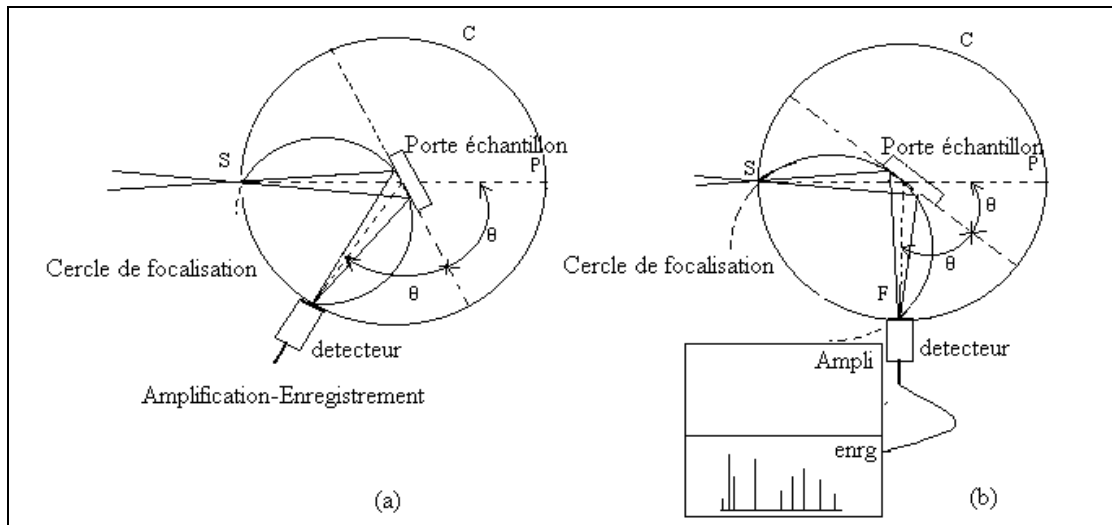


Figure II.1 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de poudre.

Relation de Bragg

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\text{II.1})$$

λ : Longueur d'onde de la radiation incidente.

d : Distance entre plans réticulaire.

θ : Angle de diffraction.

λ étant fixée, il est possible, en mesurant θ , de déterminer la distance entre les plans réticulaires d'un cristal.

Le diffractogramme de poudre permet d'atteindre une grande précision sur la mesure de l'angle de diffraction θ par le biais de spectres qui peuvent jouer le rôle d'empreinte digitale dans l'identification des substances. On se sert, à cet effet, d'un répertoire de base de données établi pour de nombreuses substances cristallines.

Les spectres de diffraction de rayons X obtenus sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS (PW 1710) muni d'une anticathode en cuivre, avec une radiation $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme *CELREF* [88].

La taille des cristallites (L) a été déterminée à partir de la relation de Scherrer. Le pic le plus intense relatif à la phase concernée est considéré pour mesurer la largeur à mi-hauteur.

$$L = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{II.2})$$

Où : β représente la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense exprimé en (rad).

II.2.2. Analyses thermiques

Les analyses thermiques sont des méthodes permettant d'avoir des renseignements sur l'évolution d'un matériau en fonction de la température, leurs utilisations en chimie du solide sont nombreuses. Elles concernent particulièrement les réactions à l'état solide, la décomposition thermique, les transitions de phases et la détermination des diagrammes de phases. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée pour étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physicochimiques qui se traduisent sous l'effet de la température, par une variation de masse. Elle permet d'étudier la stabilité thermique de l'échantillon. L'analyse thermique différentielle (ATD) mesure les capacités calorifiques des transitions mises en jeu lors des pertes de masse associées. Elle permet d'identifier les événements exothermiques ou endothermiques lors de la montée en températures : évaporation, fusion, oxydation...

Les mesures thermogravimétriques associées aux analyses thermiques différentielles ont été réalisées au moyen d'une thermobalance NEIZSCHSTA 409 PC/PG sur des échantillons de 10 à 20 mg. Cette étude a été effectuée de la température ambiante jusqu'à 900°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. L'exploitation des courbes nous renseigne sur l'évolution structurale en fonction de la température.

II.2.3. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les spectres de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été effectués sur un équipement Bio-Rad-FTS 3000MX. Le domaine de fréquence est $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Les échantillons sont utilisés sous forme de pastilles constituées de 150 mg de KBr (qualité spectroscopique) auquel nous avons ajouté 3 mg de produit préparé.

II.2.4. Spectroscopie UV-Visible en mode de réflectance diffuse

Les spectres de réflectance diffuse (RD) des matériaux synthétisés ont été réalisés sur un spectrophotomètre Cary 500 UV-VIS-NIR équipé d'une sphère d'intégration. Le sulfate de barium est utilisé comme référence, les mesures sont effectuées dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 300-1100 nm. Le tracé de la réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde permet de déterminer la largeur de la bande interdite (E_g) à partir des coordonnées du point d'inflexion de cette courbe.

II.2.5. Mesures de la conductivité électriques

Les propriétés de transport ont été étudiées par la mesure de la variation thermique de la conductivité (σ) (Figure II.2). Les oxydes sont utilisés sous forme de pastilles. Les contacts sont réalisés avec de la laque d'argent appliquée directement sur les pastilles. Ces dernières subissent une pression de 2 bars avant d'être portées à 400°C pendant 1h. Un balayage de température est effectué à partir de la température ambiante.

II.2.6. Pouvoir thermoélectrique (S) (effet Seebeck)

Le pouvoir thermoélectrique (S) est mesuré à partir d'un montage conçu au laboratoire (Figure II.3). Ce montage est constitué de deux sources l'une chaude (résistance) et l'autre froide (circulation d'eau). L'échantillon sous forme de pastille, est mis entre ces deux sources. La variation de la température est suivie à l'aide d'un thermocouple, alors que la différence de potentiel créée est mesurée au moyen d'un millivoltmètre.

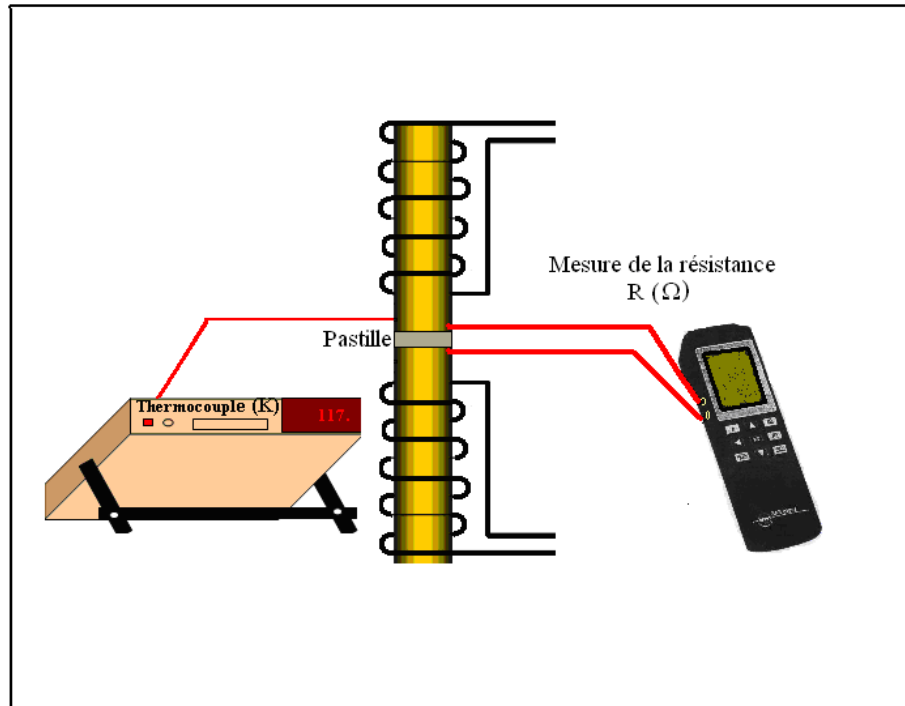


Figure II.2 : Dispositif de mesure de la conductivité électrique.

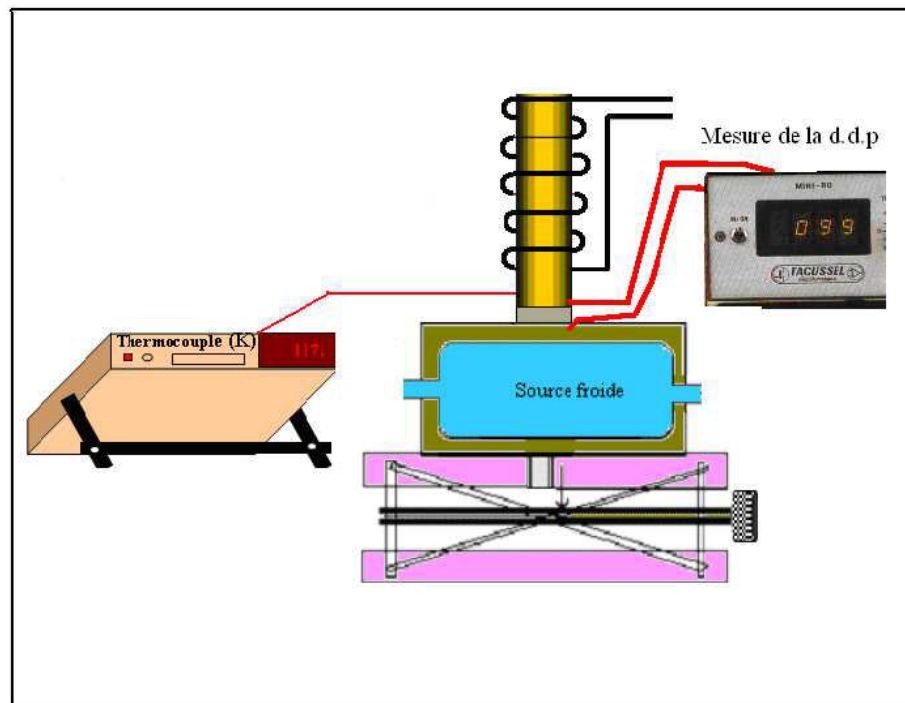


Figure II.3 : Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique.

II.2.6. Caractérisations photo-électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont effectuées en utilisant une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes :

- Une contre électrode de platine (Pt) (Radiometer Analytical XM140).
- Une électrode de référence au calomel saturée de KCl (notée par la suite 'ECS' dont le potentiel est de $E_0 = + 0.24 \text{ V}/_{\text{ENH}}$.
- Une électrode de travail, constituée d'une pastille de l'échantillon à étudier. Le contact entre la pastille et le fil de cuivre est assuré par une soudure à l'étain sur de la laque d'argent déposée sur l'une des faces de la pastille.

L'électrode est enrobée dans un tube en verre et une résine électriquement isolante et chimiquement inerte en prenant soin de laisser la surface opposée au contact métallique (Surface active $\sim 1.33 \text{ Cm}^2$). C'est elle qui sera mise en contact avec la solution électrolytique (Figure II.4).

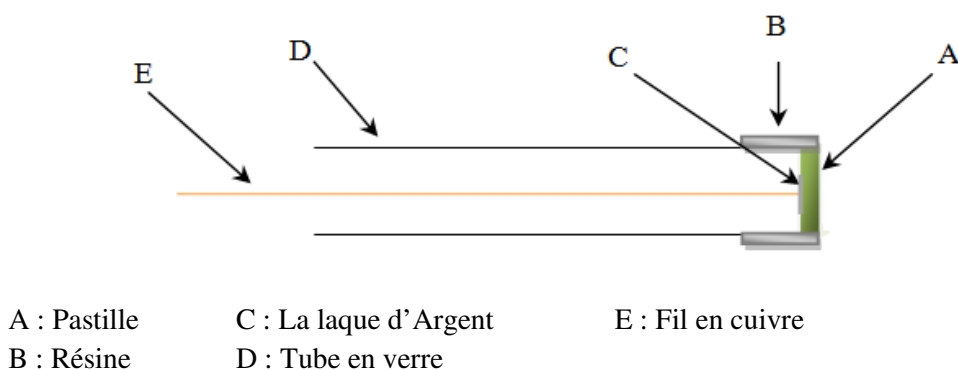


Figure II.4 : *Electrode de travail.*

Les électrodes sont reliées à un potentiostat de type Voltalab PGP201. Les courbes intensité-potentiel (J-E) sont réalisées dans le noir et sous irradiation par une lampe de tungstène. Le dispositif de mesures électrochimiques est représenté sur la figure II.5. (Domaine de balayage $-1.5\text{V} \rightarrow +1.5\text{V}$, vitesses = 10 mV/s).

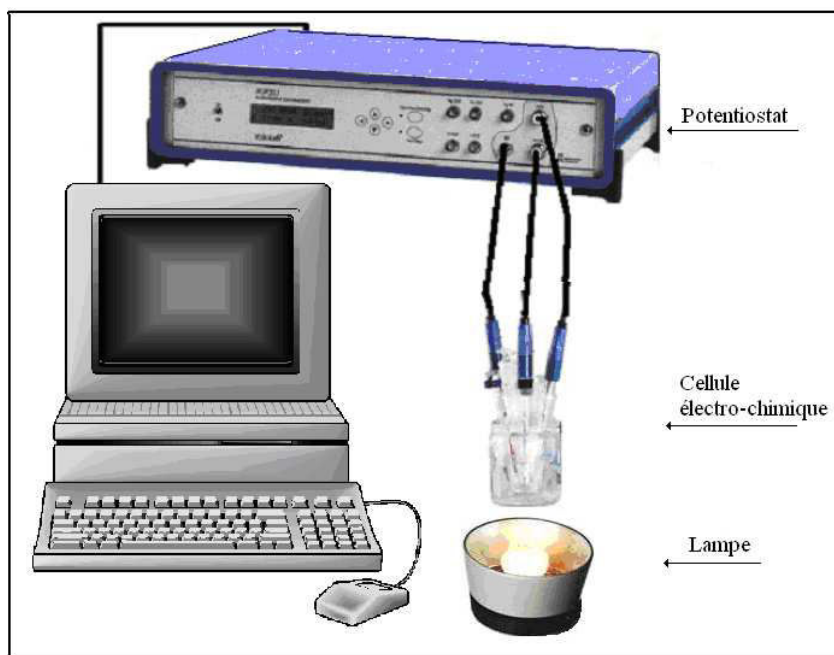


Figure II.5 : Dispositif de mesures électrochimiques.

Les mesures de capacitance (Mott-Schottky) ont été effectuées en utilisant trois électrodes (Pt, ECS et l'électrode de travail) immergées dans une solution de Na_2SO_4 (0.1M). Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par un potentiostat PGZ 301 Radiometer. Une fréquence de 10 kHz est habituellement appliquée. Un incrément de potentiel de 10 mV est utilisé.

Les mesures d'impédance ont été effectuées dans le même dispositif expérimental que celui utilisé dans le cas des mesures capacitives. Ces mesures sont faites dans la gamme de fréquences allant de 10^{-1} à 10^{-5} s^{-1} . Le système génère un voltage sinusoïdal d'amplitude 5 mV. Ces mesures d'impédance sont représentées dans le formalisme de l'impédance complexe, aussi appelé diagramme de Nyquist.

II.3. Expérimentation photocatalytique

II.3.1. Photo-dégradation de l'éosine

Les essais de dégradation sont effectués dans un réacteur à double parois en borosilicate irradié verticalement par une lampe de type tungstène-halogène (PHILIPS) (Figure II.6). Le réacteur est thermostaté à 25°C et la puissance de la lampe

est ajustée par un diviseur de tension. L'intensité lumineuse est mesurée par un luxmètre (testo 545).



Figure II.6 : Montage expérimental utilisé pour évaluer la photo-activité.

Nous avons utilisé un volume de 250 ml de la solution polluante (Eosine), un volume de 3.5 ml est prélevé toute les 15 min pendant 180 min. Les échantillons sont centrifugés puis analysés par un spectrophotomètre de type JENWAY 6305 à 516 nm.

Pour cela, plusieurs paramètres sont étudiés :

a. Effet de la masse de photocatalyseur

Pour avoir la masse optimale de notre SC, nous avons fait varier sa masse (de 25 à 225 mg) en gardant tous les autres paramètres constants. (pH ~ 7, T~ 25 °C, [Eos] = 10 mg/L).

b. Effet de la concentration de l'éosine

Afin de connaître la concentration optimale de l'éosine, nous avons utilisé la masse optimisée de SC à différentes concentrations en éosine (de 5 à 20 mg/L).

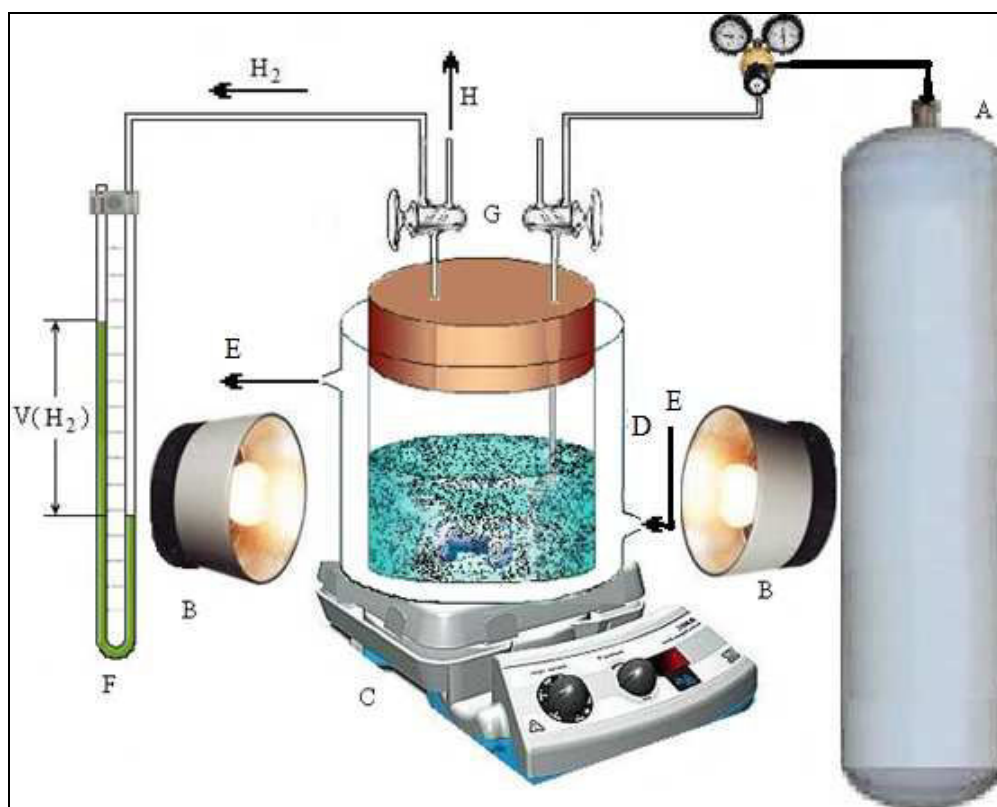
c. Effet du pH

Nous avons travaillé dans une gamme de pH compris entre 4 et 9, l'ajustement du pH de la solution s'est fait par ajout d'acide sulfurique (H₂SO₄) ou d'hydroxyde de potassium (KOH). Pour étudier ce paramètre, nous avons utilisé la masse

et la concentration optimisées du photocatalyseur et de l'éosine respectivement à 25 °C en gardant toujours la même intensité lumineuse de la lampe.

II.3.2. Photo-production de l'hydrogène

L'étude de la photo-production d'hydrogène est réalisée grâce au dispositif expérimental représenté sur la figure II. 7 [89].



- | | | |
|--------------------------|----------------------------|---------------------------|
| (A) bouteille d'azote | (D) réacteur | (G) robinet à trois voies |
| (B) lampes en tungstène | (E) circulation d'eau | (H) sortie |
| (C) agitateur magnétique | (F) burettes concentriques | |

Figure II. 7 : Dispositif permettant la photo-production de l'hydrogène.

La lecture directe sur un manomètre à eau indique le volume d'hydrogène dégagé avec le temps. Les manipulations ont été effectuées dans un réacteur fermé à double parois maintenu à une température constante (50 °C) à l'aide d'un thermostat.

Au-delà de 50°C, l'évaporation de l'eau devient importante. Le manomètre à eau a été utilisé à cause de la faible solubilité de H₂ dans l'eau (15 ml H₂/l d'eau) [90].

Le réacteur contient 250 ml d'une solution de Na₂SO₄ (0.1M) et une quantité connue du matériau SC. Un barbotage de la solution pendant 35 min est nécessaire pour éliminer l'oxygène dissous. Le système est éclairé par 3 lampes de tungstène (200W) disposées symétriquement autour du réacteur sous agitation magnétique à vitesse constante. Le volume d'hydrogène évolue rapidement durant les 40 premières minutes puis augmente lentement jusqu'à saturation presque dans toutes les manipulations.

Chapitre III

**Echange cationique partiel
dans l'oxyde d'hydronium $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$**

III.1. Introduction

Le point de départ de cette étude est le composé KNb_3O_8 obtenu par synthèse directe [24]. Les études d'oxydes ANb_3O_8 , où A est le lithium, l'argent ou le sodium [49,50] ont montrés que les niobates ANb_3O_8 , pour lesquels A est un ion monovalent de taille inférieure à celle du potassium, ne peuvent être synthétisés par voie sèche à partir des oxydes. L'obtention de l'oxyde d'hydronium $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$, instable à haute température, laissait espérer un domaine d'application des propriétés d'échange d'ion assez étendu. C'est à cet oxyde que nous nous intéresserons pour l'étude des réactions d'échange cationique partiel.

Au cours d'une étude précédente [91], nous avons pu mettre en évidence l'existence de nouvelles phases $\text{A}_x(\text{H}_3\text{O})_{1-x}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Na}$ et $x = 0.25 ; 0.5 ; 0.75$) qui possèdent la structure lamellaire. Pour cela, nous avons donc entrepris, à partir de $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$, d'intercaler partiellement le potassium et le sodium, dans le but de préciser le rôle de chaque cation dans la stabilité de ces diverses phases. La possibilité d'échange d'ions de différentes tailles ainsi que la présence d'élément de transition dans les sites cristallographiques nous a conduits à étudier les propriétés électriques des phases synthétisées.

III.2. L'oxyde KNb_3O_8

III.2.1. Synthèse

La réaction a été effectuée à l'air en creuset de platine, à partir du nitrate de potassium KNO_3 et de l'oxyde de niobium Nb_2O_5 pris dans les proportions. Afin d'obtenir un produit homogène, le mélange intimement broyé en mortier d'agate, est chauffé à 600°C pendant 2 heures puis à 900°C pendant 3 heures. Enfin, on vérifie que la perte de masse correspond bien à la décomposition du nitrate de potassium.

III.2.2. Caractérisation

Le diffractogramme X du produit obtenu sous forme de poudre blanche bien cristallisée (Figure III.1), est identique à celui de la phase KNb_3O_8 décrite par M. Gaspérin.

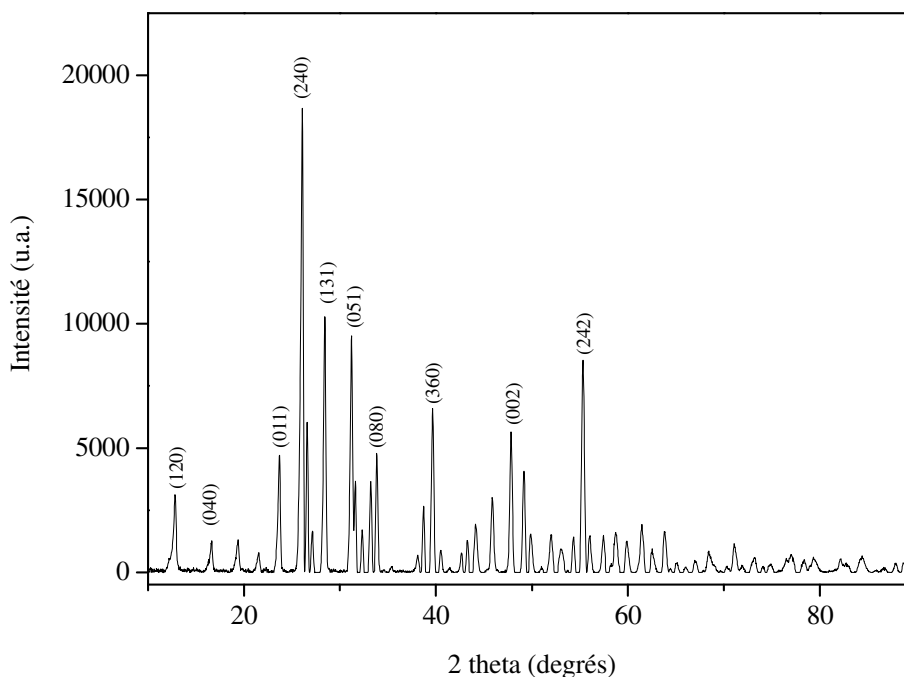


Figure III.1 : Diagramme de diffraction X de composé KNb₃O₈.

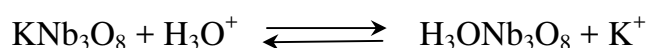
III.3. Les propriétés d'échange cationique de l'oxyde KNb₃O₈

Les propriétés d'échange cationique en milieu acide de l'oxyde KNb₃O₈ ont été étudiées par R.NEDJAR [32]. Cependant, cette étape est indispensable pour la suite de notre travail.

III.3.1. Synthèse de l'oxyde H₃ONb₃O₈

Environ 4 grammes de l'oxyde de départ KNb₃O₈ sont traités par 400 ml d'acide nitrique (7N). Le mélange est agité pendant 30 minutes, puis laissé à température ambiante pendant 3 jours. Le produit solide ainsi obtenu est filtré sur creuset de porosité 4 puis lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité du pH des eaux de lavage, le produit est séché à température ambiante. Il est ensuite soumis à l'analyse chimique et radiocristallographique.

La réaction d'échange est totalement réversible : l'oxyde de départ peut être régénéré par action d'un sel de potassium sur l'oxyde d'hydronium H₃ONb₃O₈.



III.3.2. Caractérisation

L'analyse par spectroscopie d'absorption atomique du potassium, effectuée simultanément sur le solide et le filtrat correspondant, permet de confirmer la totalité de l'échange. Afin de déterminer la composition de cette phase, une étude thermogravimétrique a été effectuée, permettant notamment de donner au composé obtenu la formule $H_3ONb_3O_8$.

La courbe ATG (Figure III.2) montre une perte de masse en deux étapes : la première étape correspond à la perte d'une molécule d'eau de l'oxyde $H_3ONb_3O_8$ pour donner l'oxyde HNb_3O_8 sans destruction de la structure. Cette première décomposition entre 120°C et 200°C est confirmée par un pic endothermique à 165°C sur la courbe DTG. La perte de masse observée dans la deuxième étape correspond à la décomposition du composé anhydre HNb_3O_8 . Le départ du proton est mis en évidence sur la courbe DTG par un pic endothermique à 250°C .

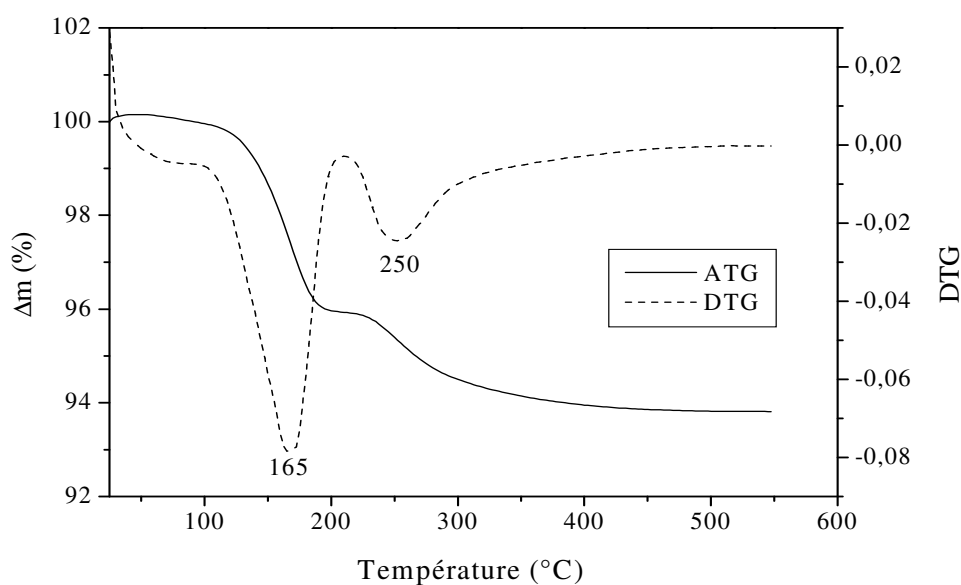


Figure III.2 : Courbes ATG et DTG de l'oxyde $H_3ONb_3O_8$.

L'oxyde $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ se présente sous la forme d'une poudre blanche bien cristallisée ; le diffractogramme X (Figure III.3) de ce composé a été indexé par isotypie avec l'oxyde de départ KNb_3O_8 dans une maille orthorhombique de paramètre a et c très voisins, mais de paramètre b nettement plus grand que celui de l'oxyde KNb_3O_8 . Nous avons rassemblé dans le tableau III.1 les données cristallographiques de cet oxyde.

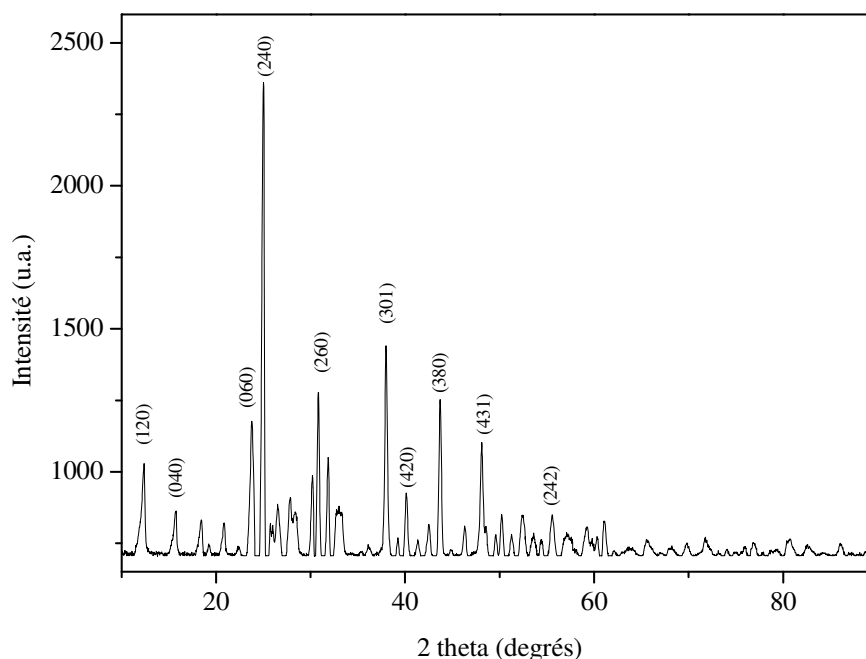


Figure III.3 : Diagramme de diffraction X de l'oxyde $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$.

Tableau III.1 : Caractéristiques cristallographiques de KNb_3O_8 et $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$.

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	d_{th}	d_{exp}
KNb_3O_8	8.903	21.160	3.799	4.14	4.10
$\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$	9.173	22.470	3.743	3.67	3.69

L'évolution des paramètres de la maille de cet oxyde s'explique facilement en considérant la taille des ions insérés entre les feuillets. Les paramètres a et c qui caractérisent uniquement les feuillets $(\text{Nb}_3\text{O}_8)^-$ varient peu, quelque soit la taille du cation en insertion. En revanche le paramètre b qui correspond à l'écartement des feuillets est susceptible de variation importante. En effet, le composé $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$

qui correspond au remplacement du cation K^+ par un ion H_3O^+ de plus grande taille, présente un paramètre b supérieur à celui du composé KNb_3O_8 .

III.4. Echange cationique dans l'oxyde $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$

Il a été reporté que lors de l'échange cationique entre les protons de $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ et les ions alcalins (NH_4 , Li, Na, Rb, Cs, Ag et Tl), la nature du cation à intercaler, sa basicité et la température du milieu réactionnel sont des facteurs déterminants dans les réactions d'échange cationique [51].

Les propriétés d'échange cationique de l'oxyde $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ ont montré la possibilité pour cette structure d'accueillir entre ces feuillets des ions et des molécules organiques de différentes tailles sans destruction de la structure ; cette souplesse structurale se traduit par un vaste domaine de variation du paramètre b , caractéristique de la distance entre les feuillets.

III.5. Etude pH-métrique de la neutralisation de $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$

Les réactions d'échange cationique en milieu aqueux semblent être liées à l'acidité de $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$; nous avons donc tenté de tracer la courbe de neutralisation de cet oxyde acide par une base forte (soude et potasse de titre voisin de 10^{-1}N). Le milieu réactionnel étant hétérogène, chaque mesure de pH a été effectuée de la façon suivante : après addition de la base, on agite la solution, on la laisse reposer et on effectue la mesure.

Il apparaît sur la courbe obtenue avec la base (NaOH ou KOH) une montée nette de pH. Tout se passe comme si $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ possédait deux acidités : une fonction acide forte et une fonction acide faible (Figure III.4).

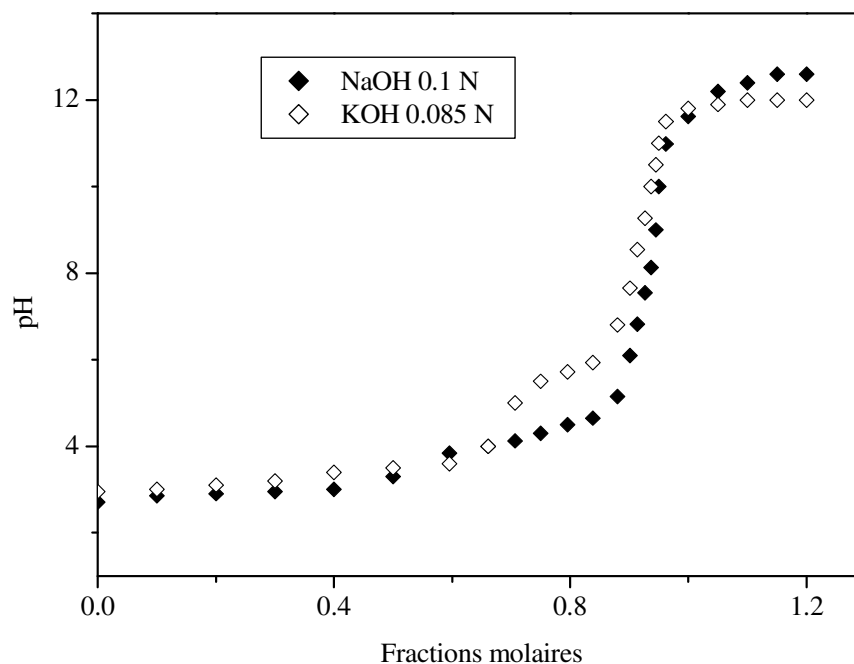


Figure III.4 : Courbe pH-métrique en fonction des fractions molaires de base ajoutée.

Nous constatons que dans ces conditions opératoires, l'échange est presque complet pour les deux bases fortes puisque le taux d'échange maximum est de 94% pour Na^+ et 88% pour K^+ . Il est à noter qu'en augmentant légèrement le temps de réaction les deux niobates $NaNb_3O_8 \cdot 2.5H_2O$ [49] et KNb_3O_8 [24] sont obtenus facilement à température ambiante avec de faibles concentrations de base. On peut donc classer cet acide niobique $H_3ONb_3O_8$ comme étant un excellent échangeur cationique, plus performant que les oxydes lamellaires $H_3Ti_5NbO_{14} \cdot H_2O$ [36] et $HTiNbO_5$ [33]. Ceci est en accord avec le fait déjà constaté que les oxydes ne contenant que du niobium sont de meilleurs échangeurs que les oxydes mixtes contenant titane et niobium.

L'échange du proton par l'ion sodium est très rapide ; la réaction d'échange est complètement achevée au bout de quelques minutes conduisant au niobate de sodium $NaNb_3O_8 \cdot 2.5H_2O$.

La réaction d'échange $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8 + \text{Na}^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{NaNb}_3\text{O}_8 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ est totalement réversible ; par action d'une solution d'acide sur le niobate de sodium, l'oxyde $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ est régénéré.

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie de l'hydrate $\text{NaNb}_3\text{O}_8 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ montre sa faible stabilité; les deux pics endothermiques dont les maximums sont observés à 50 et 130°C (Figure III.5) correspondent respectivement à la perte de 1,5 mole et 1 mole d'eau suivant la réaction:



Bien que l'hydrate $\text{NaNb}_3\text{O}_8 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ est instable à température ambiante, il présente un caractère zéolitique: il se réhydrate en atmosphère humide pour redonner l'hydrate $\text{NaNb}_3\text{O}_8 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. A l'opposé, la réhydratation de NaNb_3O_8 n'a pas été possible. A haute température, la courbe thermodifférentielle (Figure III.5) montre un pic exothermique correspondant à une transition structurale irréversible pour NaNb_3O_8 conduisant à la structure de bronze de tungstène tétragonale décrite antérieurement [102].

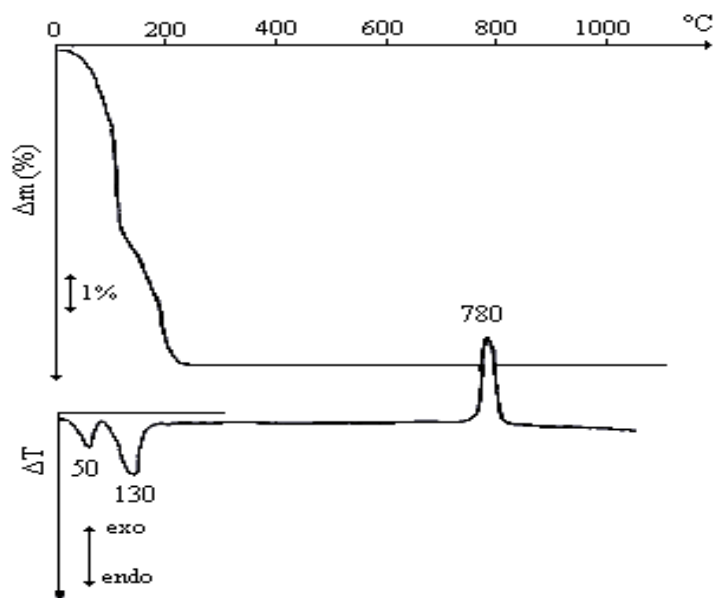


Figure III.5 : Courbes ATG et ATD de $\text{NaNb}_3\text{O}_8 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

III.6. Echange ionique partiel dans l'oxyde d'hydronium

Les réactions d'échange cationique partiel sur l'oxyde $H_3ONb_3O_8$ ont conduit aux niobates lamellaires de formulation $A_{0.5}(H_3O)_{0.5}Nb_3O_8.nH_2O$ avec $A=K, Na$. La composition de l'échangeur après réaction a été déterminée par dosage de l'acidité libérée au cours de l'échange $H^+ \rightarrow A^+$. L'étude du comportement thermique de ces deux phases révèle que le niobate de potassium est relativement stable, comparativement à celui du sodium. Les enregistrements thermogravimétriques ainsi que les courbes DTG sont reproduits sur la figure III.6.

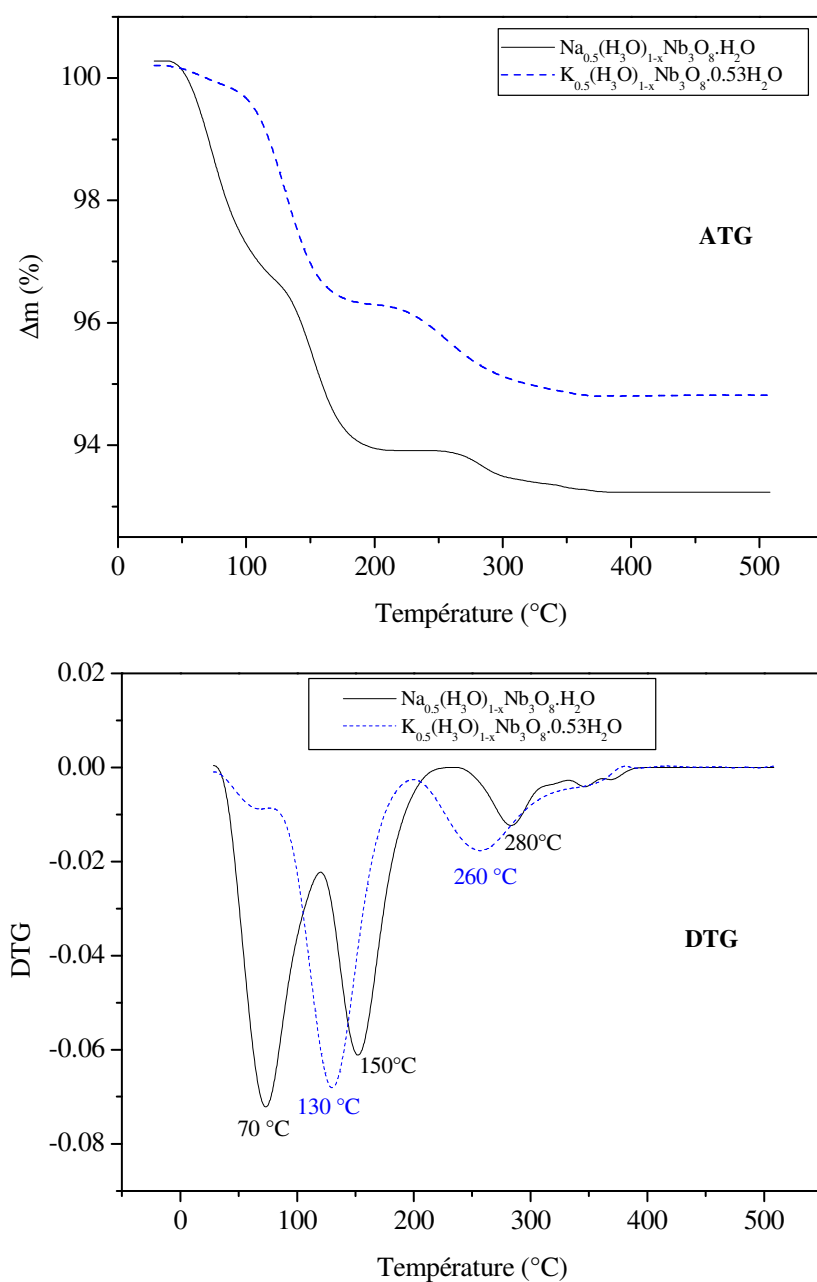


Figure III.6 : Courbes ATG et DTG des oxydes $A_{0.5}(H_3O)_{0.5}Nb_3O_8.nH_2O$.

Les courbes thermogravimétriques montrent que la déshydratation de $K_{0.5}(H_3O)_{0.5}Nb_3O_8 \cdot 0.53H_2O$ se fait en deux étapes ; elle est confirmée sur la courbe DTG par deux pics endothermiques dont les maximums sont à 130° et $260^\circ C$. Par contre, l'oxyde $Na_{0.5}(H_3O)_{0.5}Nb_3O_8 \cdot H_2O$ se décompose en trois étapes : la première perte de masse se traduit par un pic endothermique culminant à $70^\circ C$. Les pertes pondérales observées au-delà de $120^\circ C$ ont été marquées par deux signaux endothermiques maximas à 150 et $280^\circ C$. Les pertes de masses observées au cours de l'élévation de température (Tableau III.2) sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

Tableau III.2 : Les pertes de masses des oxydes $A_x(H_3O)_{1-x}Nb_3O_8 \cdot nH_2O$.

Composé	$\Delta m_{exp}(\%)$	$\Delta m_{th}(\%)$
$K_{0.5}(H_3O)_{0.5}Nb_3O_8 \cdot 0.53H_2O$	5.24	5.44
$Na_{0.5}(H_3O)_{0.5}Nb_3O_8 \cdot H_2O$	7.20	7.08

L'examen radiocristallographique des produits de décomposition montre qu'ils sont mal cristallisés ou de structure inconnue. A la suite de ces résultats, des réactions d'échange cationique de l'oxyde lamellaire $H_3ONb_3O_8$ ont été abordées, dans le but d'isoler des phases stables possédant la structure lamellaire. L'action d'une base forte AOH (A = Na, K) en quantité stœchiométrique sur $H_3ONb_3O_8$ conduit au niobate $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8 \cdot nH_2O$.

III.7. Synthèse de l'oxyde $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8 \cdot H_2O$

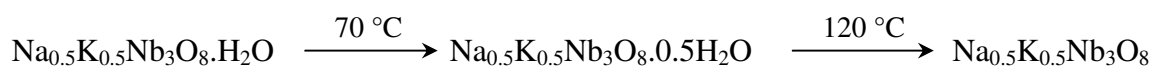
L'oxyde d'hydronium $H_3ONb_3O_8$ a été soumis à l'action des solutions basiques de soude et de potasse : 2 grammes d'hydroxyde d'hydronium sont agités avec un mélange équimolaire de NaOH (0.1M) et de KOH (0.1M). Le mélange est agité pendant 2 heures puis laissé à température ambiante pendant 48 heures ; après filtration le solide ainsi obtenu est lavé à l'eau distillée et ensuite séché à température ambiante. La composition de l'échangeur après réaction a été déterminée par dosage

de l'acidité libérée au cours de l'échange par une solution titrée de soude. La teneur en eau à été déterminée par thermogravimétrie.

III.8. Caractérisation de l'oxyde $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$

III.8.1. Analyse thermique

La courbe A.T.G de l'oxyde $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figure III.7) est différente de celles de $\text{Na}_{0.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{K}_{0.5}(\text{H}_3\text{O})_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 0.53\text{H}_2\text{O}$ (Figure III.6) montrant sensiblement l'influence de l'échange total de l'ion H_3O^+ . En effet, l'hydrate $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ n'est pas stable, la perte de la molécule d'eau se fait en deux étapes selon la réaction :



Cette décomposition est confirmée sur la courbe DTG par les deux pics endothermiques dont les maximums se situent à 70 et 123 °C. Il est à noter que le comportement thermique de $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est similaire à ceux des niobates d'ion monovalent obtenus antérieurement [51].

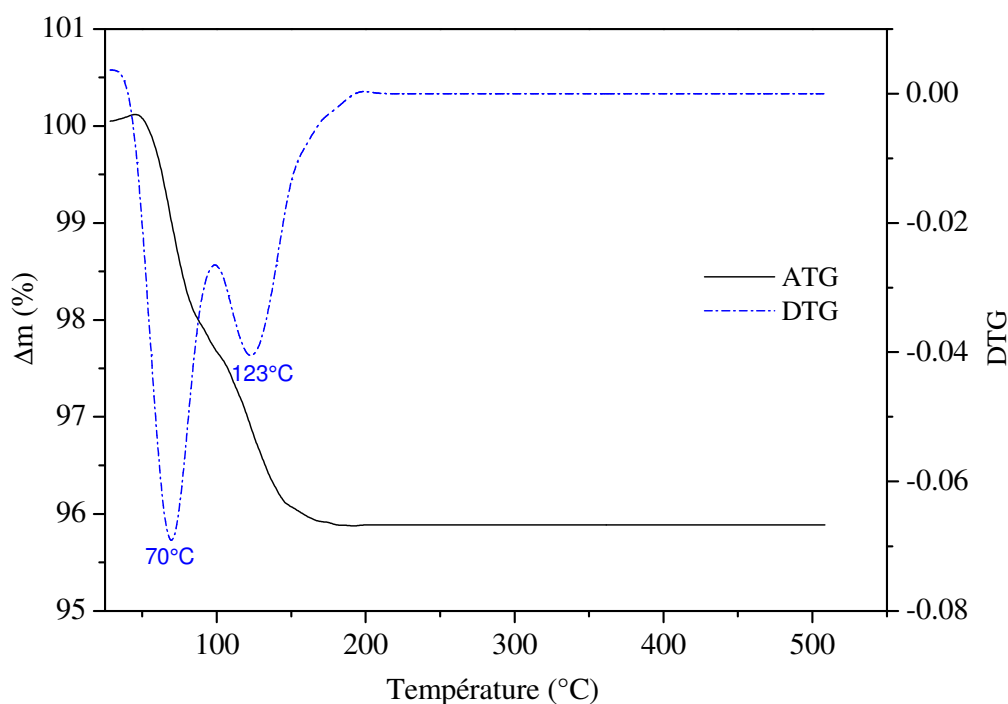


Figure III.7 : Courbes ATG et DTG de $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

III.8.2. Analyse par diffraction des rayons X

Les niobates $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8 \cdot H_2O$, $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8$, et $NaNb_3O_8$ obtenus par échange ionique se présentent sous forme d'une poudre blanche bien cristallisée. Leurs spectres de rayon X (Figure III.8) sont comparables à celui du précurseur KNb_3O_8 indiquant ainsi que la structure en feuillets est conservée. Leurs diffractogrammes X ont été indexés par isotypie, dans le système orthorhombique (Tableaux A3 à A6 annexe).

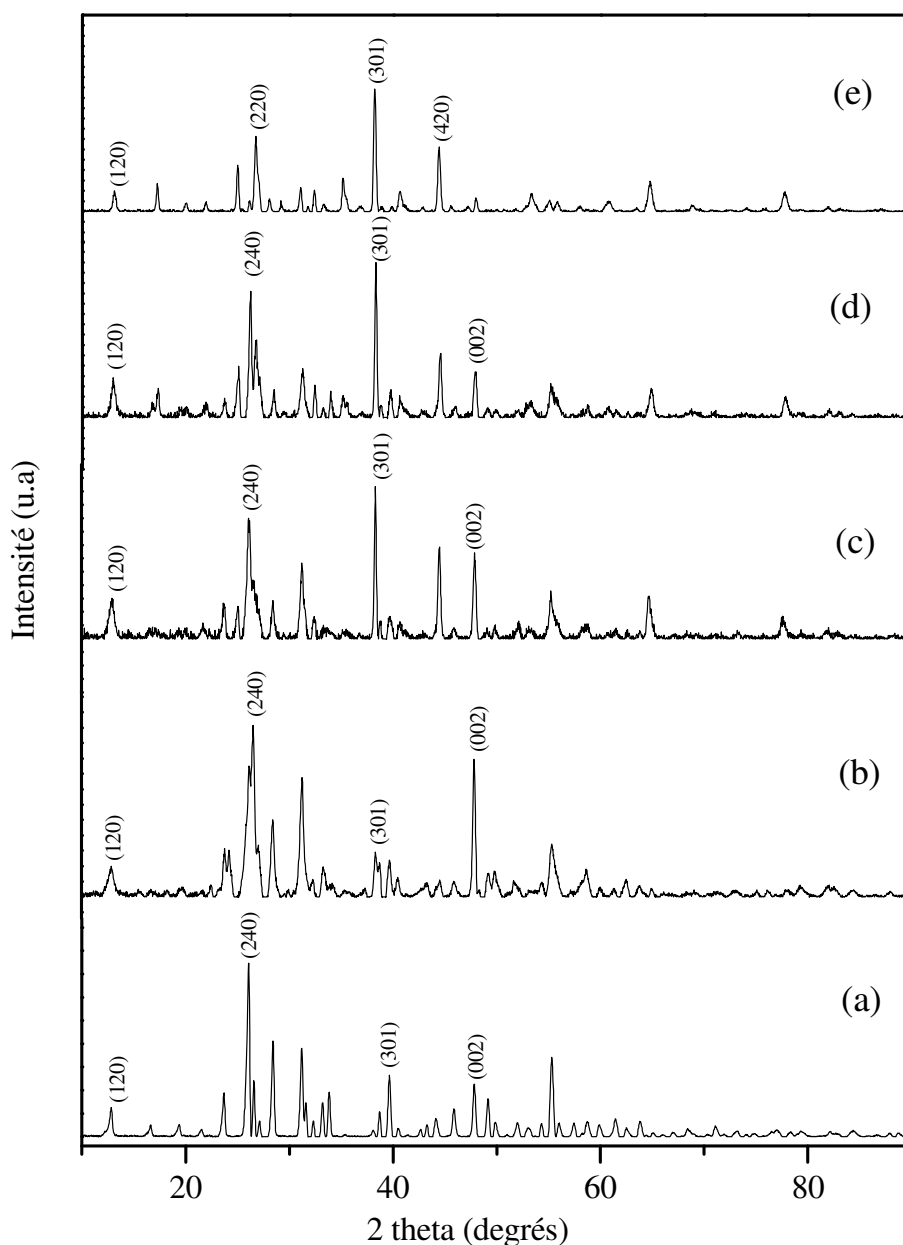


Figure III.8 : Diagrammes de diffraction de (a) KNb_3O_8 , (b) $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8 \cdot H_2O$, (c) $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8 \cdot 0.5H_2O$, (d) $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8$, (e) $NaNb_3O_8$.

Le degré de cristallinité observé augmente avec l'élévation de la température de calcination de l'hydrate $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8 \cdot H_2O$. Les paramètres cristallins, déterminés à partir des spectres de diffraction et affinés à l'aide de programme adapté au laboratoire, sont rassemblés dans le *tableau III.3*.

Tableau III.3 : Caractéristiques cristallographiques des oxydes $K_xNa_{1-x}Nb_3O_8$.

Composé	Paramètres de maille			Taille des cristallites
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	L (nm)
KNb_3O_8	8.903	21.160	3.799	32
$K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8 \cdot H_2O$	8.907	22.550	3.798	31
$K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8 \cdot 0.5H_2O$	9.173	22.470	3.799	49
$K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8$	8.889	21.130	3.801	51
$NaNb_3O_8$	8.773	20.321	3.792	41

L'examen du **tableau III.3** montre que les paramètres a et c qui caractérisent les feuillets $(Nb_3O_8)^-$ sont pratiquement constants alors que le paramètre b diminue avec le taux d'échange x . Cette évolution était prévisible puisque b représente l'écartement des feuillets et que l'ion K^+ se trouve progressivement remplacé par l'ion sodium plus petit, quand x augmente. On observe également une diminution remarquable de paramètre b lors de la déshydratation de l'oxyde $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8 \cdot H_2O$.

III.9. Mesure de la conductivité électrique

La conductivité électrique (σ) est étudiée dans la gamme de température (300-600 K). Les valeurs obtenues à température ambiante sont données dans le tableau III.4. La conductivité a tendance à augmenter avec l'augmentation de la concentration en sodium et à devenir plus élevée que celle du précurseur KNb_3O_8 .

Le modèle d'Arrhenius a été appliqué aux données relatives à la variation thermique de la conductivité (σ). Le tracé du $\log(\sigma)$ en fonction de $10^3/T$ (Figure III.9) représente la linéarisation de l'équation d'Arrhenius :

$$\log \sigma = \log \sigma_0 \frac{E_a}{kT} \quad (\text{III.1})$$

E_a : Energie d'activation.

k : Constante de Boltzmann

T : Température absolue.

Les pentes négatives obtenues indiquent que les matériaux ont un caractère semi-conducteur. Les valeurs des énergies d'activation (E_a) calculées à partir de ces courbes varient assez peu en fonction de la composition ; elles sont comprises entre 0.08 et 0.26 eV. Les différentes valeurs calculées sont données dans le tableau III.4.

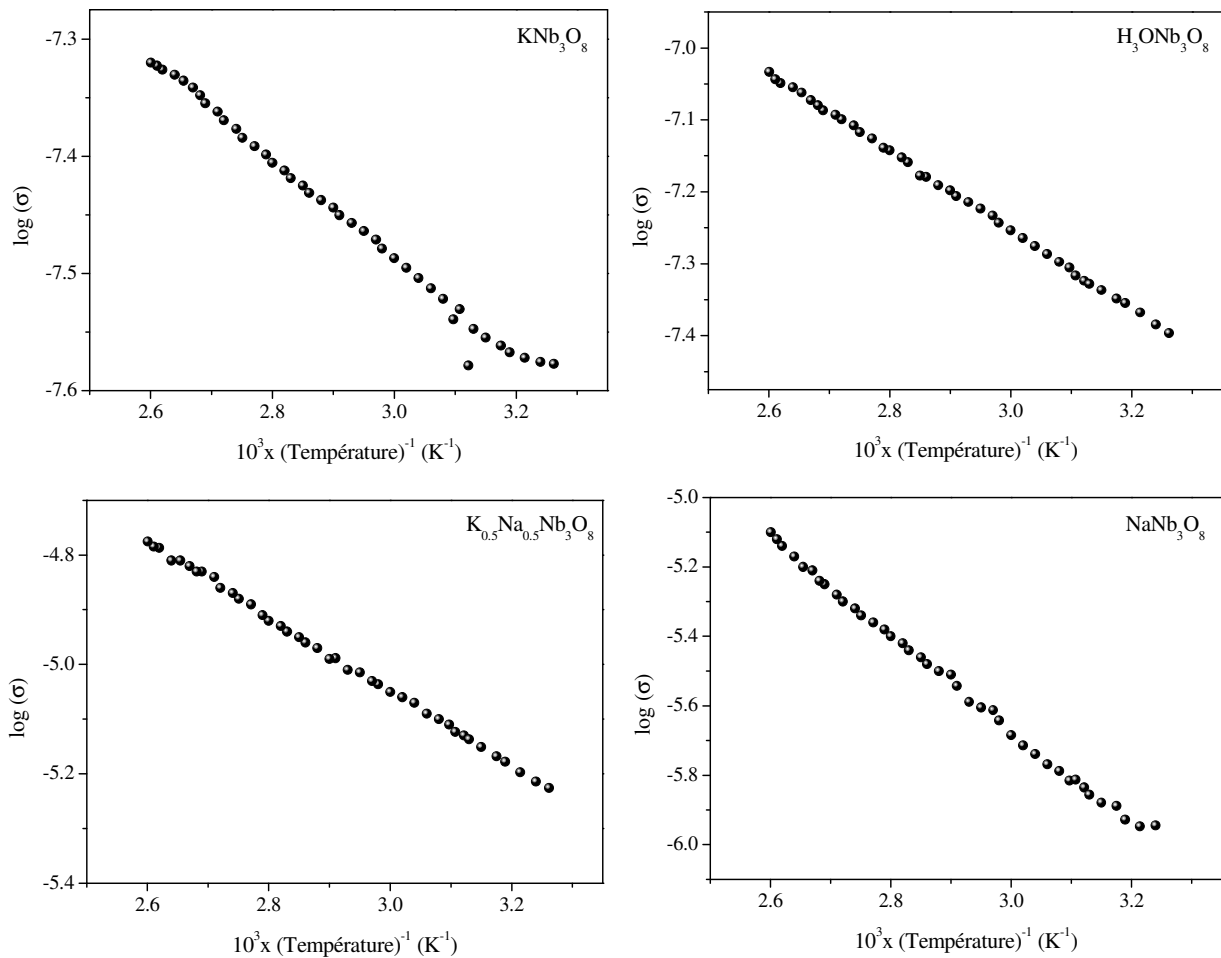


Figure III.9 : Variation du logarithme de la conductivité électrique $\log(\sigma)$ en fonction de $10^3/T$ des oxydes KNb_3O_8 , $H_3ONb_3O_8$, $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8 \cdot H_2O$ et $NaNb_3O_8$.

Tableau III.4 : Paramètres des mesures électriques des oxydes K_xNa_{1-x}Nb₃O₈.

Composé	$10^{-7} \times \sigma_{300K} (\Omega \text{ cm})^{-1}$	E _a (eV)
KNb ₃ O ₈	0.242	0.08
H ₃ ONb ₃ O ₈	0.423	0.10
K _{0.5} Na _{0.5} Nb ₃ O ₈	1.960	0.13
NaNb ₃ O ₈	22.50	0.26

Chapitre IV

**Synthèse et caractérisation de l'oxyde
 $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$**

IV.1. Introduction

Des travaux antérieurs ont étudié les propriétés d'échange cationique en milieu aqueux des composés lamellaires KNb_3O_8 et $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ [51]. Les résultats obtenus ont mis en évidence la grande souplesse de cette structure qui se traduit par un vaste domaine de variation du paramètre b caractéristique de la distance entre les feuillets. Cette propriété a été étendue à la synthèse d'autres niobates où l'ion intercalé est un ion bivalent [93]. C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant de mettre à profit des réactions d'échange d'ions et leur réversibilité, pour tenter de préparer de nouveaux niobates lamellaires $\text{A}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Zn}$ et Cu) qui ne peuvent être obtenus par voie sèche.

Dans le but d'une application photocatalytique sous lumière visible, notre intérêt s'est porté sur l'étude du niobate lamellaire $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ obtenu par échange ionique à partir de l'oxyde d'hydronium instable à haute température.

Nous nous sommes proposés alors, de poursuivre les investigations par les caractérisations habituelles ; analyse thermique, analyse radiocristallographique sur poudre, spectroscopie IR, les mesures électriques, caractérisation électrochimique et photo-électrochimique.

IV.2. Synthèse chimique du niobate de cuivre

La synthèse de ce niobate a été réalisée à partir de l'oxyde d'hydronium, très réactif.

Méthode de préparation

L'oxyde d'hydronium a été soumis à l'action d'une solution saline de nitrate de cuivre : 5 millimoles de l'oxyde protonique sont agitées vigoureusement avec 100 ml de solution 1M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, le tout est maintenu à ébullition dans un ballon en pyrex muni d'un réfrigérant à reflux. Afin d'assurer un taux maximum d'échange, la solution saline est plusieurs fois renouvelée. Il est également possible d'opérer à température ordinaire, le chauffage n'ayant d'autre but que d'accélérer le processus d'échange. La phase solide est ensuite isolée par filtration, lavée à l'eau distillée puis à l'acétone

et séchée à température ambiante. Le produit ainsi obtenu est soumis à l'analyse chimique et radiocristallographique.

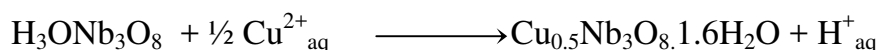
Techniques analytiques

La composition du produit final est déterminée :

- d'une part en dosant le cuivre par spectroscopie d'absorption atomique, après dissolution de la poudre dans une solution acide.
- d'autre part, en régénérant le composé de départ par action d'une solution d'acide nitrique et en dosant le cuivre ainsi déplacé. La teneur en eau a été déduite de la perte de masse enregistrée.

Résultats

Les résultats de l'analyse chimique indiquent la capacité d'échange d'une demi mole de l'ion Cu^{2+} par mole de l'oxyde d'hydronium permettant de conclure à la formation d'une nouvelle phase de formule $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ suivant le schéma de réaction :



L'oxyde $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ est obtenu par traitement thermique à 450°C de la phase $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$.

IV.3. Evolution thermique de l'oxyde $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$

L'étude des courbes thermogravimétriques (Figure IV.1) de ce composé fait apparaître le départ de 1,6 molécules d'eau comme en témoigne le bon accord entre la perte de masse observée ($\Delta m_{\text{obs}} = 6,08 \%$) et calculée ($\Delta m_{\text{calc}} = 6,16 \%$). Cette décomposition se fait en deux étapes en accord avec les pertes de masse observées sur le thermo gramme et les pics endothermiques observés sur la courbe ATD, mises en évidence par une montée très lente en température. La première perte (2,43%) qui apparaît aux environs de 120°C est caractérisée par le départ partiel de 0,6 molécule d'eau conduisant à la formation de l'oxyde intermédiaire $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Au-delà de 330°C une deuxième perte de 3,65% est observée correspondant à la déshydratation totale suivie d'un palier bien distinct à partir de 500°C attribué à l'oxyde $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

La destruction de la structure lamellaire est mise en évidence sur la courbe ATD (Figure IV.1) par un pic exothermique se situant à 690°C . Le niobate ainsi obtenu a pu être identifié [94]. Cette dernière décomposition explique bien l'impossibilité de synthèse directe du niobate de cuivre à structure lamellaire. L'ensemble de ces résultats nous permet de résumer l'évolution thermique de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ de la façon suivante :

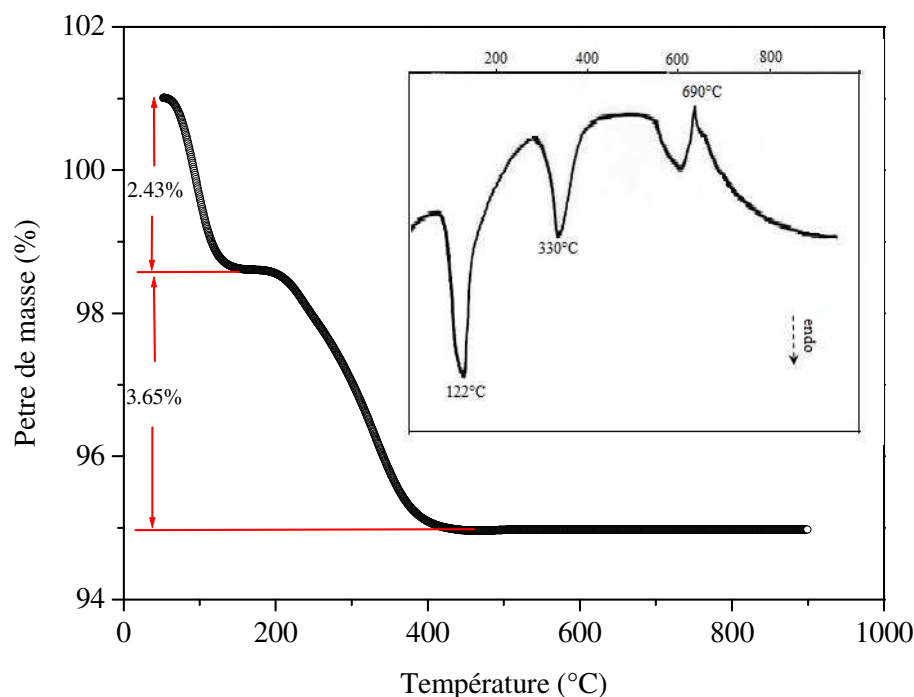
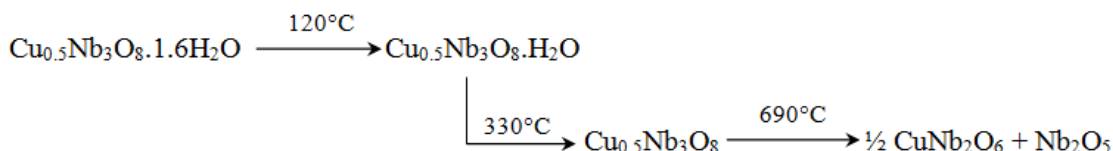


Figure IV.1 : Courbes ATG-ATD de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$.

VI.4. Caractéristiques cristallographiques

Lors de la décomposition thermique du niobate de cuivre $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$, nous avons pu isoler deux composés : l'oxyde $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ peu stable et l'oxyde $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ stable entre 400 et 700°C . L'étude radiocristallographique de ces niobates de cuivre montre qu'il y a passage continu de la phase hydraté $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ au composé anhydre $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ sans destruction de la structure en feuillet.

L'oxyde $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ se présente sous forme de poudre bleue caractéristique de l'ion cuivrique hydraté. Il est intéressant de remarquer qu'après traitement thermique de cet oxyde on obtient une poudre verte de la phase anhydre $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$. L'isotypie de ces composés avec l'oxyde de départ KNb_3O_8 a permis d'indexer leurs diffractogrammes (Figure IV.2) dans une maille orthorhombique. Les conditions d'extinction conduisent au groupe Immm (Tableaux A7, A8 annexe).

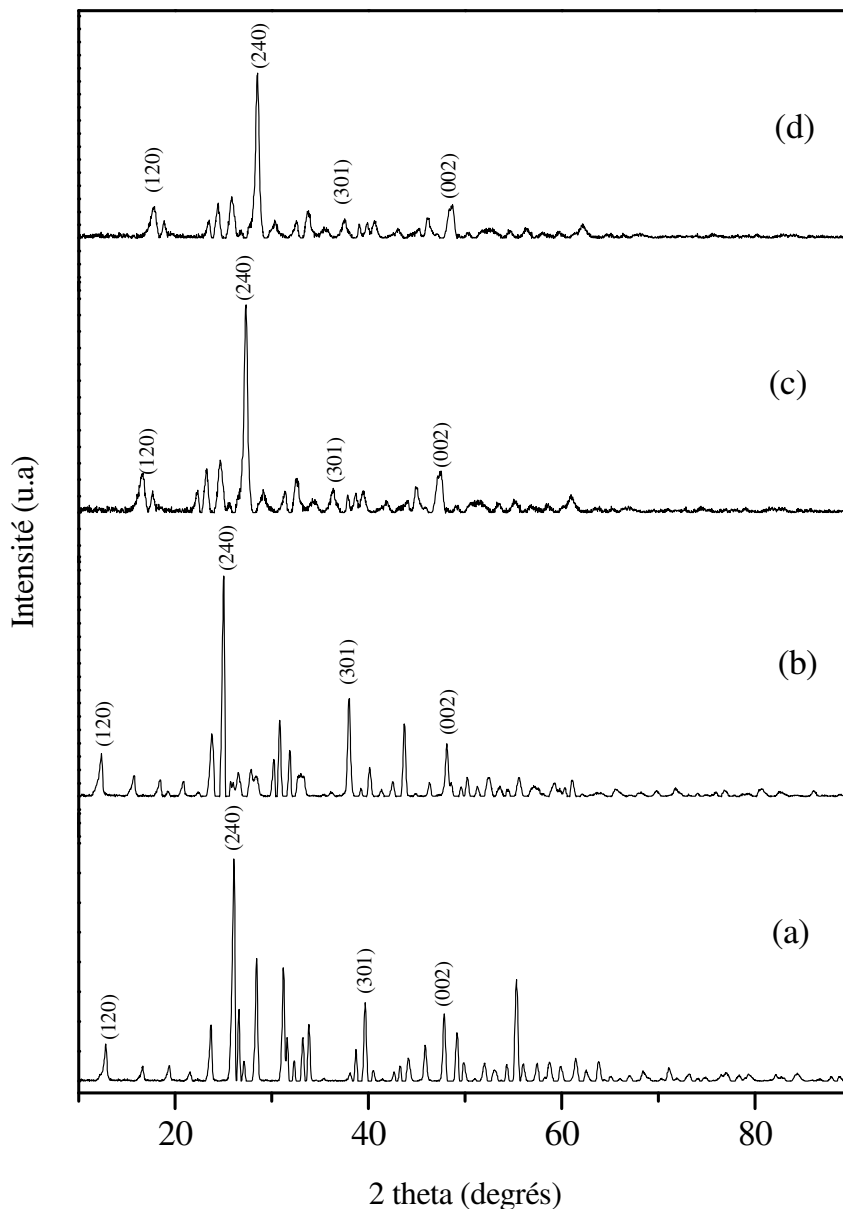


Figure IV.2 : Diffractogrammes de (a) KNb_3O_8 , (b) $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$, (c) $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$, (e) $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

La taille des cristallites est évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense du spectre DRX des oxydes $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ en utilisant la relation de Scherrer.

Les densités observées sont en bon accord avec les densités calculées sur la base de 4 motifs par maille (Tableau IV.1), confirment ainsi les résultats analytiques. Les paramètres de la maille orthorhombique de ces deux phases sont également représentés au tableau IV.1: L'oxyde hydraté du cuivre présente un paramètre b caractérisant la distance entre les feuillets nettement supérieur alors que les paramètres a et c sont pratiquement constants.

Tableau IV.1 : Caractéristiques cristallographiques des niobates de cuivre.

Composé	Paramètres de maille			Taille des cristallites L (nm)	Densité	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)		d_{th}	d_{exp}
KNb_3O_8	8.903	21.160	3.799	35	4.14	4.10
$\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$	9.173	22.470	3.743	32	3.67	3.69
$\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$	8.886	22.240	3.769	24	-	-
$\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$	8.501	19.803	3.808	28	4.55	4.48

IV.5. Etude structurale de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$

Nous avons entrepris la détermination de la structure de l'oxyde $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ par analogie à celle d'un niobate de baryum décrite antérieurement [93]. Les résultats obtenus ici doivent être considérés comme un modèle structural plus qu'une structure exacte, compte tenu du nombre limité d'information dont nous disposons. Comme les paramètres a et c caractérisant les feuillets $[\text{Nb}_3\text{O}_8]^-$ sont peu différents dans $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ et le précurseur KNb_3O_8 , nous avons supposé que les feuillets n'étaient pas affectés par l'échange cationique. Seuls leur orientation respective et leur écartement varient avec le cation intercalé, compte tenu de ces remarques nous avons disposé les deux feuillets de façon à obtenir les éléments de symétrie du groupe Immm. Sur la figure IV.3, nous avons donné la projection de la structure sur le plan (001).

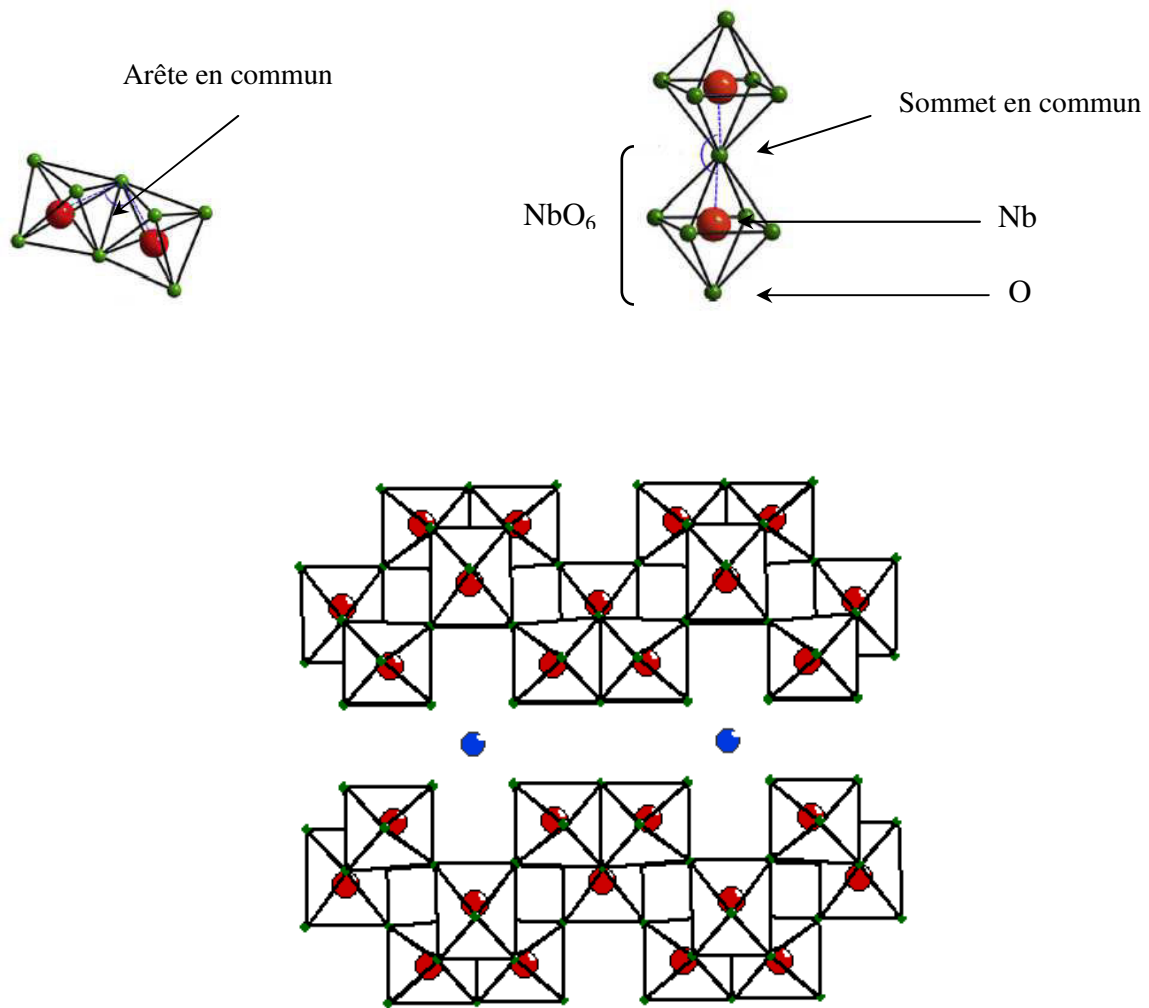


Figure IV.3 : Projection de la structure de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ dans le plan (001).

Les paramètres cristallographiques sont donnés dans le tableau IV.2 et nous avons rassemblé dans le tableau IV.3 les distances interatomiques. Le passage du groupe spatial Amam du précurseur KNb_3O_8 au groupe spatial Immm de niobate de cuivre entraîne un glissement de $a/2$ d'un feuillet. Ce glissement engendre une cavité dans laquelle s'insère très bien le cuivre qui est entouré alors de huit atomes d'oxygène en accord avec l'effet de Jhan Teller ($3d^0$).

Tableau IV.2 : Paramètres cristallographiques de l'oxyde $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

Atome	Angle (°)	Code de symétrie	Atome	Angle (°)	Code de symétrie
Nb1- O2- O3	88.969	x, y, z	Nb2- O3- O4	99.045	1-x, y, -z
Nb1- O2- O1	99.887	x, y, z	Nb2- O3- O1	99.723	1-x, y, -z
Nb1- O2- O5	99.010	x, y, z	Nb2- O3- O1	169.702	1-x, y, -z
Nb1- O2- O4	178.833	x, y, z	Nb2- O4- O4	154.175	0.5-x, 0.5-y, -0.5+z
Nb1- O3- O1	92.961	x, y, z	Nb2- O4- O1	79.451	0.5-x, 0.5-y, -0.5+z
Nb1- O3- O5	172.021	x, y, z	Nb2- O1- O1	69.979	0.5+x, 0.5-y, 0.5-z
Nb1- O3- O4	89.864	x, y, z	O1- Nb1- Nb1	159.442	x, y, 1+z
Nb1- O1- O1	159.442	x, y, z	O1- Nb1- Nb2	99.095	x, y, 1+z
Nb1- O1- O5	85.707	x, y, z	O3- Nb1- Nb2	178.905	x, y, z
Nb1- O1- O4	80.173	x, y, z	O4- Nb2- Nb1	98.984	0.5-x, 0.5-y, -0.5+z
Nb1- O5- O4	82.157	x, y, z	O4- Nb1- Nb1	91.342	-x, y, -z
Nb2- O3- O3	90.576	1-x, y, -z	O5- Nb1- Nb1	104.343	-x, y, -z

Tableau IV.3 : Distance interatomique du niobate $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

Atome	Distances (Å)
Nb1- O1 (2×)	1.9310
Nb1- O2 (1×)	1.7946
Nb1- O3 (1×)	1.8778
Nb1- O4 (1×)	2.2101
Nb1- O5 (1×)	2.0016
Nb2- O1 (1×)	2.2235
Nb2- O3 (1×)	1.9137
Nb2- O4 (2×)	1.9493

La grande distance inter-ionique Nb-Nb exclut les interactions métal-métal. La flexibilité de la structure permet d'accueillir des atomes de différentes tailles et de nature chimique, le composé pourrait être prometteur pour la photo-intercalation dans la conversion de l'énergie solaire.

IV.6. Analyse Infra-rouge

La figure IV.4 présente les spectres FTIR de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$, les pics observés entre 900 et 800 cm^{-1} sont attribués à l'octaèdre NbO_6 [95,96]. Le pic situé à 600 cm^{-1} est associé à la liaison métal-oxyde dans la structure du matériau.

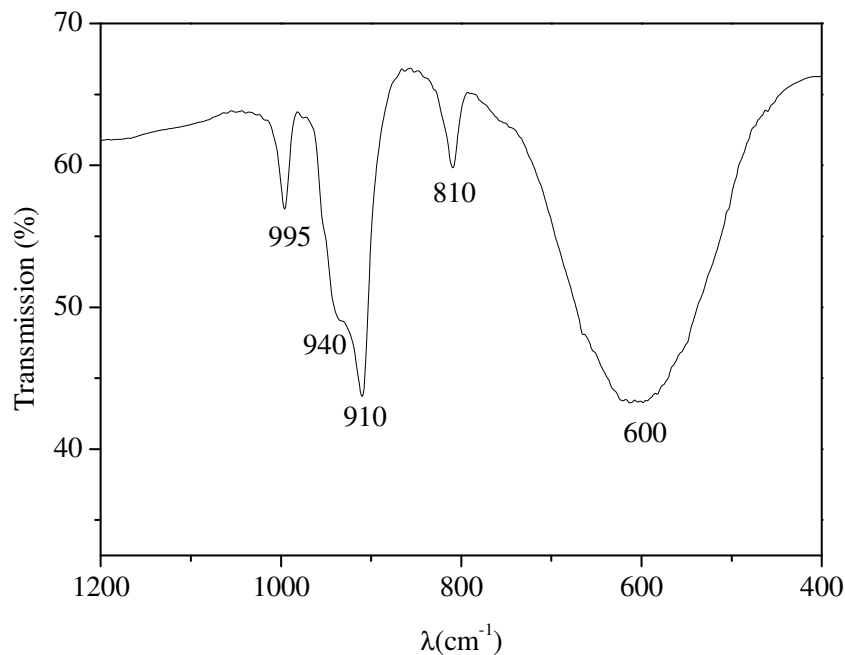


Figure IV.4 : Spectre FTIR de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

IV.7. Propriété optique de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$

L'étude des propriétés optiques a été entreprise dans le but de déterminer la nature et l'énergie des transitions optiques. La transition optique d'un semi-conducteur dépend du coefficient d'absorption optique (α) et de l'énergie incidente ($h\nu$) selon la relation de Tauc :

$$(\alpha h\nu)^n = C \times (h\nu - E_g) \quad C : \text{constante} \quad (\text{IV.1})$$

L'exposant n peut prendre respectivement les valeurs 2 et $\frac{1}{2}$ pour des transitions optiques directe et indirecte. Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ ou $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) et l'extrapolation de la partie linéaire permet de déduire la nature de la transition, ainsi que

l'énergie mise en jeu. $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ présente une seule transition optique direct (Figure IV.5) avec une énergie de ~ 1.89 eV.

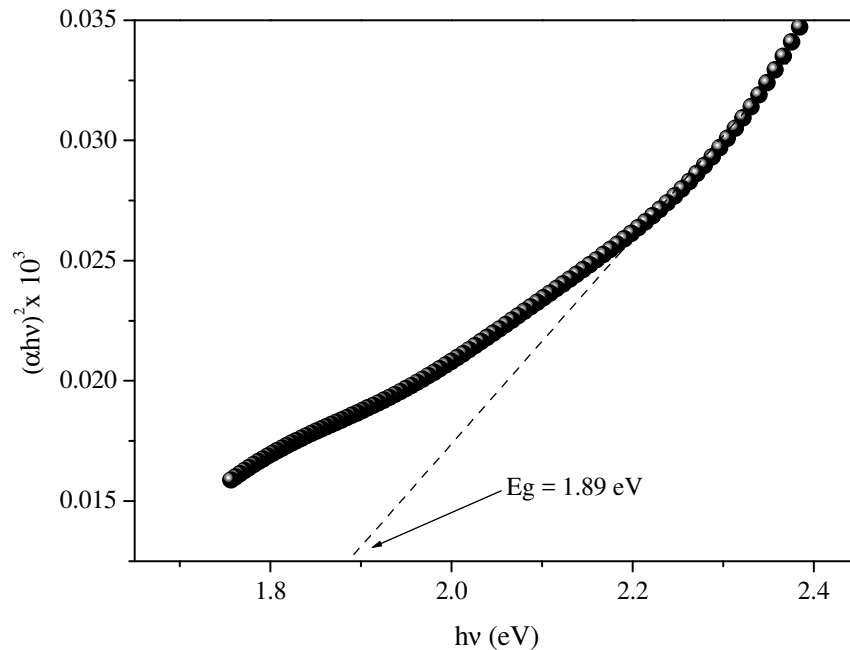


Figure IV.5 : Transition directe de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

IV.8. Propriété de transport de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$

IV.8.1. Conductivité électrique

La figure (IV.6) montre la variation du logarithme décimale de la conductivité (σ) en fonction de $(1000/T)$ de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$. L'augmentation de (σ) en fonction de la température indique un caractère semi-conducteur de ce matériau. Le tracé de $\log(\sigma) = f(1000/T)$ nous permet de déterminer l'énergie d'activation (E_a).

La linéarité de cette courbe montre que $\sigma(T)$ obéit à une loi de type Arrhenius (Equation III. 1). L'énergie d'activation (E_a) calculée à partir de la tangente de cette droite, est de 0,13 eV.

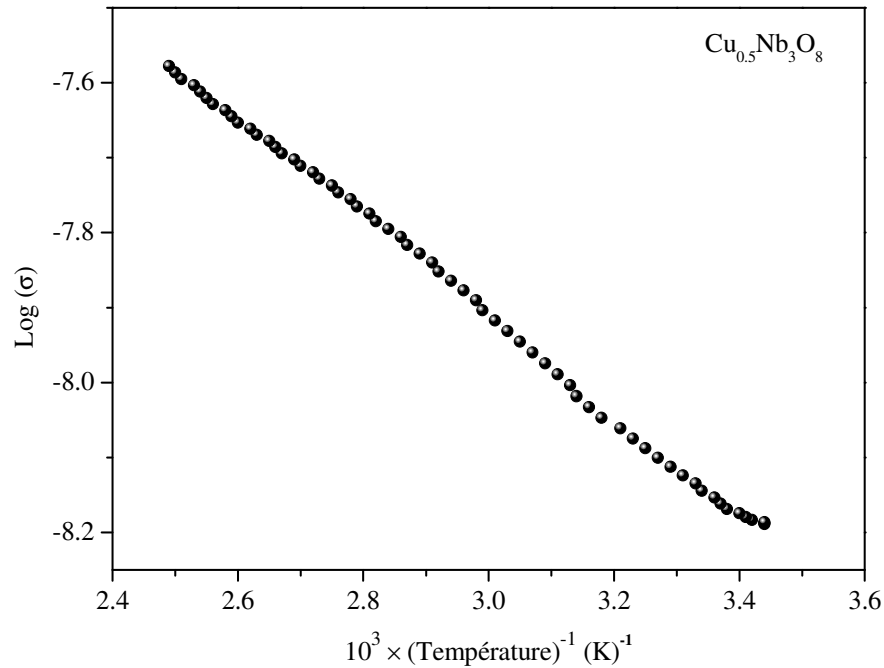


Figure IV.6 : Variation du logarithme de la conductivité électrique $\log(\sigma)$ en fonction de $10^3/T$ de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

IV.8.2. Pouvoir thermoélectrique

La nature des porteurs de charge est établie par l'étude de pouvoir thermoélectrique (effet Seebeck (S)). La variation du pouvoir thermoélectrique (S) de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ (Figure IV.7) montre des valeurs négatives dans toute la gamme de température étudiée. Ceci, indique un caractère semi-conducteur de type- n où les porteurs de charges majoritaires sont des électrons. S augmente avec la température jusqu'à $T \sim 450$ K avant de devenir constant.

Cette augmentation de S avec la température est caractéristique d'une activation thermique des porteurs de charge dans la bande de conduction, la convergence de S vers une valeur fixe peut être due à la présence de défauts cristallins ou à l'existence de centre de recombinaison.

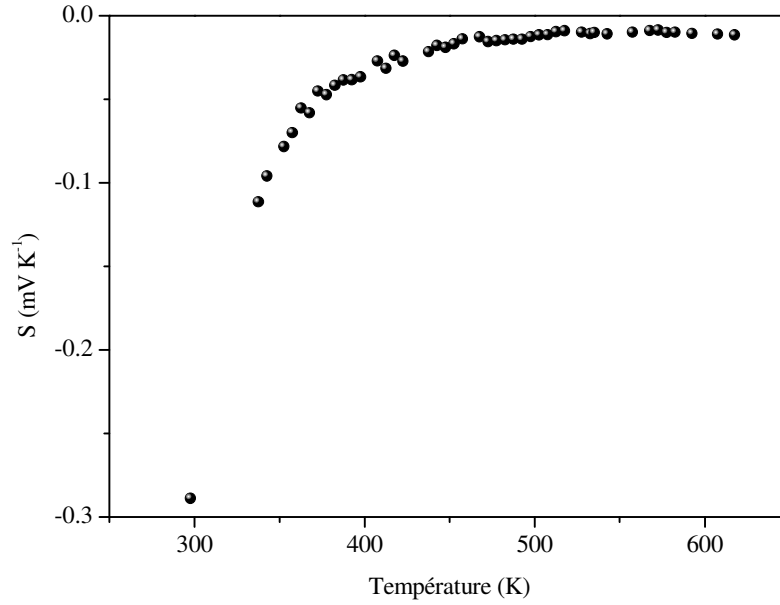


Figure IV.7 : Pouvoir thermoélectrique (S) de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

La densité des porteurs de charge effective est évaluée à partir de l'équation de Seebeck donnée ci-dessous [97]:

$$S = \left(\frac{k}{e}\right) \left(\frac{E_{\sigma}}{kT}\right) = \left(\frac{k}{e}\right) \ln\left(\frac{N_o}{N_A}\right) \quad (\text{IV.2})$$

E_a est l'énergie d'activation, elle représente la différence entre BC et le niveau de Fermi (E_F) pour un SC de type- n (différences entre BV et E_F pour un SC de type- p). (N_A/N_0) est le rapport de densité de polarons participant à la conduction et la densité de sites disponibles, assimilée à Nb^{5+} . N_0 est calculée à partir de l'équation ci-dessous :

$$N_0 = \rho_{exp} / M\mathcal{N} \quad (\text{IV.3})$$

Où ρ_{exp} est la densité expérimentale mesurée par pycnometrie ; M et \mathcal{N} étant respectivement la masse molaire et le nombre d'Avogadro.

La mobilité des porteurs de charges (μ) a été calculée à partir de la relation:

$$\mu = \frac{\sigma}{N_A e} \quad (\text{IV.4})$$

Les paramètres calculés à partir de ces relations sont consignés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Propriétés de transport de l'oxyde $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

σ (Ωm) ⁻¹	μ ($\text{V}^{-1}\text{m}^2\text{s}^{-1}$)	E_a (eV)	S ($\mu\text{V K}^{-1}$)	N_0 (m^{-3})	N_A (m^{-3})
7.2×10^{-7}	5×10^{-8}	0.13	-289	6.15×10^{27}	8.72×10^{19}

IV.9. Etude photo-électrochimique de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$

IV.9.1. Courbes Intensité-Potentiel (J-E)

Les caractérisations photo-électrochimiques nous permettent d'avoir des caractéristiques supplémentaires de notre matériau, à savoir le potentiel d'apparition du photo-courant (photo-current onset potential (V_{on})) ainsi que la nature des porteurs de charge.

La figure IV.8 représente la courbe cyclique intensité-potentiel (J-E) de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ sans irradiation effectuée dans un milieu neutre (pH ~ 7) et sans barbotage de N_2 . Cette courbe présente un pic pour un potentiel $E = -0.98 V_{\text{ESC}}$ correspondant à la réduction de Cu^{2+} en Cu^+ , il apparait un autre pic à $E = -0.28 V_{\text{ESC}}$ traduisant l'oxydation de Cu^+ . L'intersection de la partie cathodique avec l'axe des abscisses donne le potentiel du couple redox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ($-0.82 V_{\text{ECS}}$).

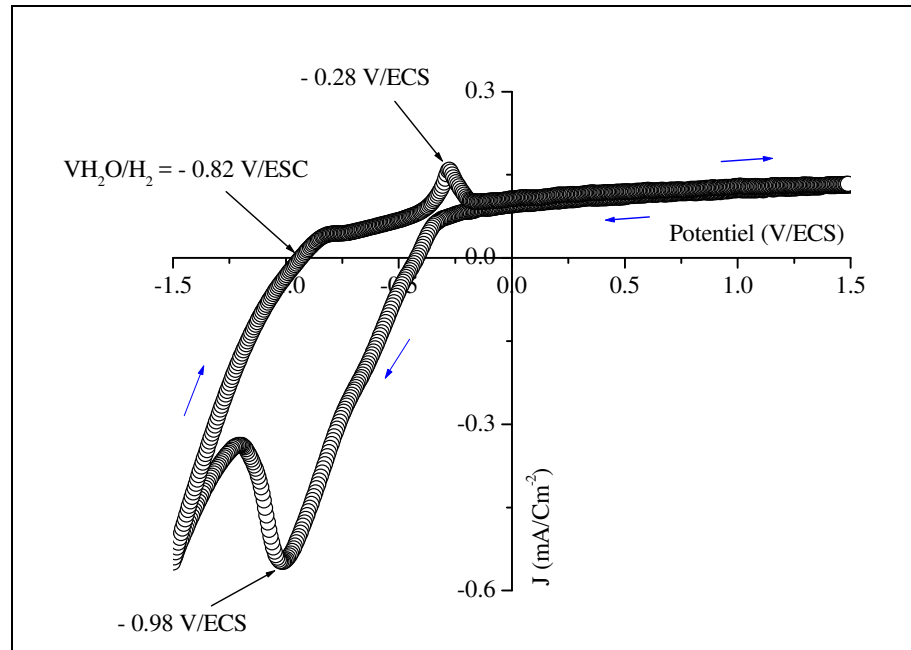


Figure IV.8 : Courbe intensité-potential (J - E) de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ sans irradiation.

Lorsque l'électrode de travail est soumise à une irradiation, des charges sont générées, la séparation des paires (e^-/t^+) s'effectue sous l'action du champ électrique de jonction développé à travers la zone de déplétion. L'évolution anodique de J_{ph} confirme la semi-conductivité de type n de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$. Le potentiel d'apparition du photo-courant onset potential (V_{on}) est calculé à partir de la relation suivante :

$$J_{ph}^2 = const \alpha^2 \delta^2 (V_{on} - V) \quad (\text{IV.5})$$

Une valeur de potentiel V_{on} de -0.47 est déduite par l'extrapolation de partie linéaire de la courbe J_{ph}^2 en fonction du potentiel E (Figure IV.9).

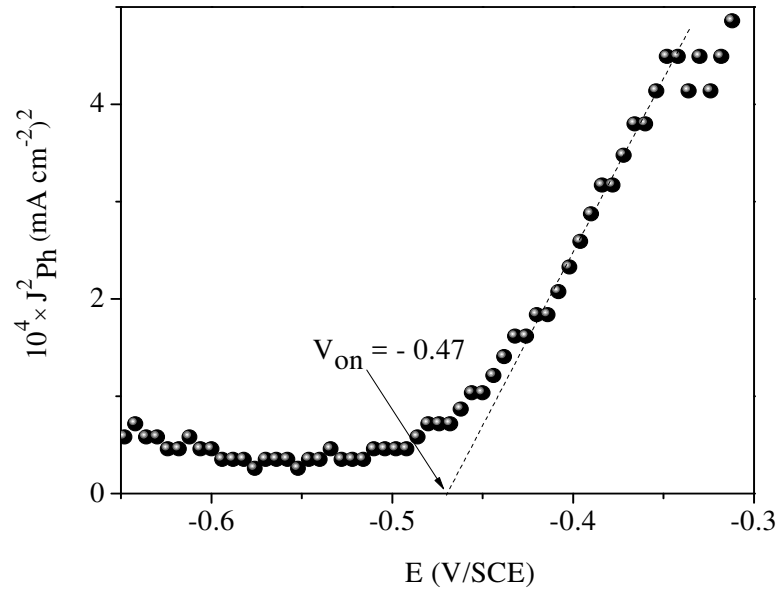


Figure IV.9 : Détermination de potentiel d'apparition du photo-courant V_{on} de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

IV.9.2. Mesure de capacitance

Afin de pouvoir positionner les niveaux des bandes électroniques du niobate de cuivre préparé dans une échelle électrochimique et dans le but de prévoir la possibilité d'induire des réactions d'oxydo-réductions, des mesures de capacitance ont été réalisées. Le potentiel de la bande plate (V_{bp}) est relié à la capacitance (C) à partir de la relation de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \pm \left[\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D S^2} \right] \left(V - V_{bp} - k \frac{T}{e} \right) \quad (\text{IV.6})$$

C_{sc} est la capacitance ; N_D la densité des porteurs majoritaires; ϵ et ϵ_0 les permittivités du matériau et du vide respectivement; S surface de l'électrode et kT l'énergie thermique (~ 25 meV à 25°C).

Le tracé de C_{sc}^{-2} en fonction du potentiel appliqué (E) permet de déduire le potentiel de la bande plate (V_{bp}) à partir de l'extrapolation de la partie linéaire. Le potentiel V_{bp} est de ~ -0.82 V (Figure IV.10). La pente positive et la conduction de type- n est une nouvelle fois confirmée.

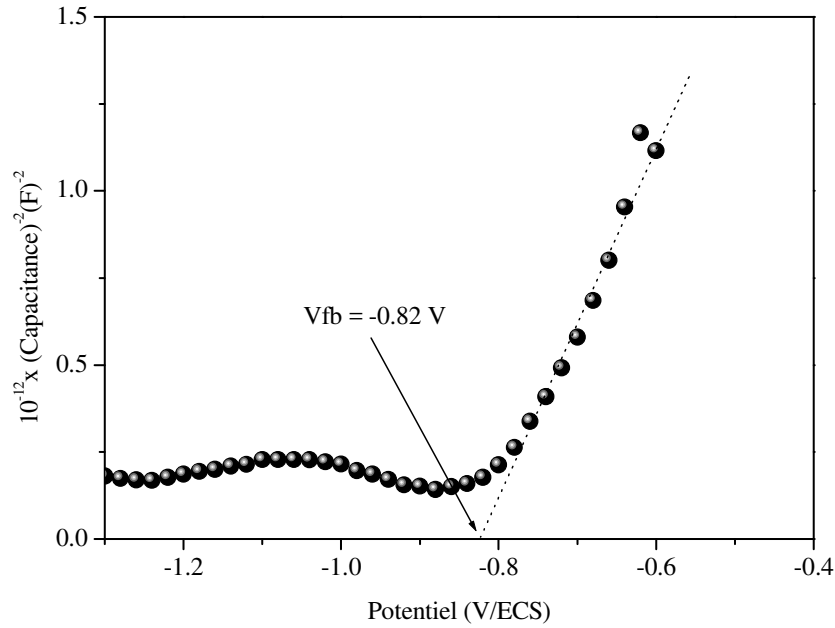


Figure IV.10 : Mesure de capacitance de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

IV.10. Diagramme énergétique

Le diagramme énergétique de structures de bandes de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ est établi sur la base des caractérisations physiques déterminées précédemment à température ambiante: optique, électriques et électrochimique.

$\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ montre une conduction de type-*n* et le positionnement de la bande de conduction est calculé par rapport au vide à partir de la relation suivante [98] :

$$D = 4.75 + eV_{bp} + 0.059 (\text{pH} - \text{pH}_{pcz}) - \Delta E \quad (\text{IV.7})$$

D représente le positionnement de la bande de conduction par rapport au vide, ΔE est l'énergie d'activation calculée à partir de la mesure de S et correspond à la séparation entre le niveau de Fermi et la bande de conduction (BC).

$\Delta E = |E_F - E_{CB}| = 0.13 \text{ eV}$ (spécifique pour les semi-conducteurs de type-*n*). E_g est l'énergie de la bande interdite, pH_{pcz} le pH de charge zéro. La bande de conduction de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ est alors localisée à 3.91 eV (Figure IV.11). Le potentiel de la bande de valence E_{BV} est donc déduit de la relation suivante:

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g = 5.8 \text{ V}_{ECS} \quad (\text{IV.8})$$

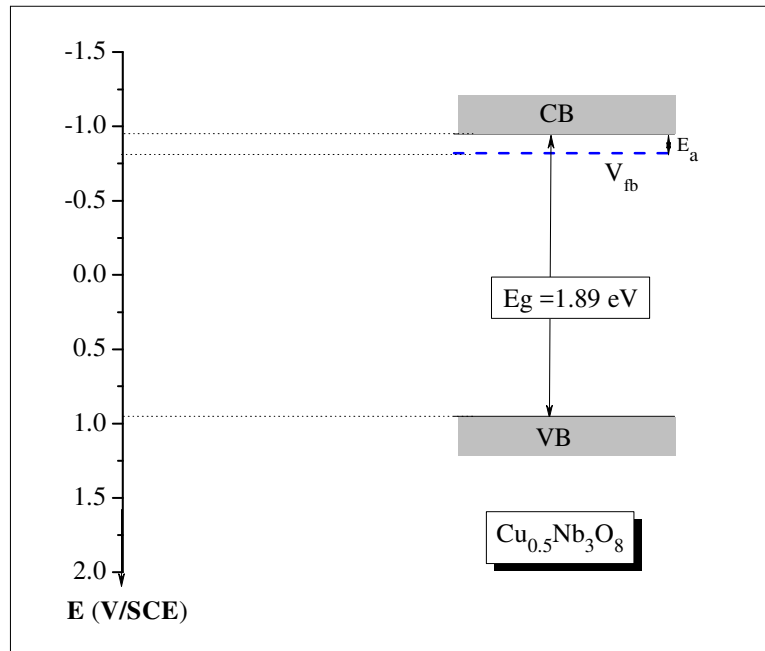


Figure IV.11 : Diagramme énergétique de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

Tableau IV.4 : Paramètres physique du niobate $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

propriétés électrochimiques		propriétés optiques	
^a $E^{\text{Cu}2+/+}$ (V)	- 0.28	E_g (eV)	1.89
^b $E^{\text{Cu}2+/+}$ (V)	- 0.98	E_{BV} (V)	0.95
V_{fb} (V)	- 0.82	E_{BC} (V)	-0.95
^c V_{on} (V)	- 0.30	D_{BV} (eV)	5.80
^d V_{on} (V)	- 0.47	D_{BC} (eV)	3.91

^a Potentiel d'oxydation, ^b Potentiel de réduction, ^c Obtenu à partir de la courbe $J(V)$, ^d Obtenu à partir de la courbe $J^2_{\text{Ph}}(V)$.

IV.11. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Il est bien admis que l'un des facteurs les plus importants limitant l'efficacité de la conversion photonique en énergie électrique (ou réactions chimiques) est le processus de recombinaison sur la photo-électrode. L'SIE s'est imposée ces dernières années comme une méthode d'analyse intéressante pour comprendre l'origine des

performances. Le spectre d'impédance de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ enregistré en circuit-ouvert est donné sur la figure IV.12.

Nous pouvons observer l'apparition d'une boucle haute fréquence suivie d'une ligne droite. Les paramètres SIE sont présentés dans le tableau IV.5. Le circuit équivalent simulant les données est reproduit également sur la figure IV.12. R_s est attribuée à la résistance de l'électrolyte, R_{ct} est la résistance au joint de grains et correspond au petit demi-cercle. L'introduction d'un *CPE* (*Elément à Phase Constante*) à la place d'une capacité pure est due à la nature poreuse et/ou rugueuse de l'interface [110]. Le facteur de rugosité n est calculé à partir de la relation :

$$n = 1 - (2\beta_2 / \pi) \quad (\text{IV.9})$$

Où β_2 est l'angle de déplétion.

Le processus de diffusion des espèces réactives est illustré par une ligne droite. Cette dernière est corrélée à l'impédance de Warburg W . La fréquence angulaire minimale (ω_{\min}) est utilisée afin de déterminer le temps de vie des électrons (τ) en utilisant la relation suivante [101]:

$$\tau = (2 \pi \omega_{\min})^{-1} = (2 \pi f_{\min})^{-1} \quad (\text{IV.10})$$

L'effet de lumière est illustré par l'augmentation de la diffusion de Warburg et de l'angle de déplétion, indiquant un grand écart par rapport à la capacité, le plus petit demi-cercle confirme la semi-conductivité de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ avec une faible résistance R_{ct} . La diminution drastique de la durée de vie des électrons τ_r vient conforter la présomption de performance photocatalytique, car la diminution de τ_r indique que les charges créées, notamment sous illumination, réagissent rapidement avec l'électrolyte.

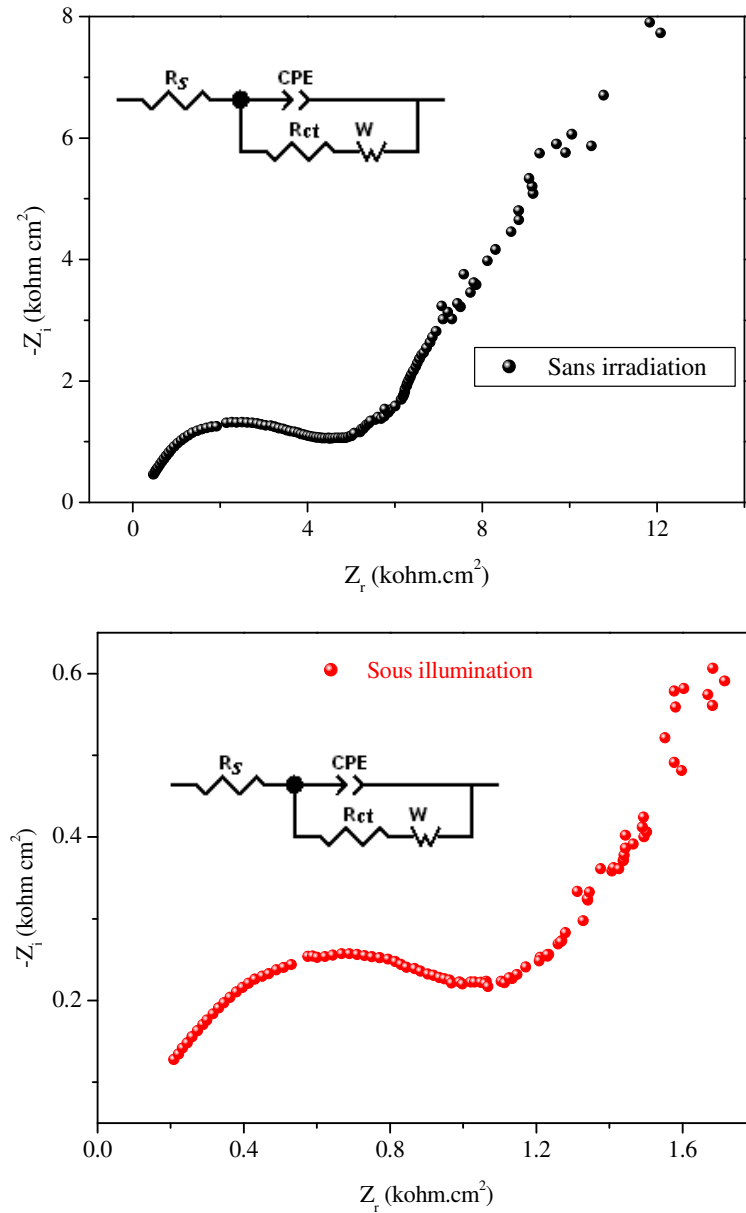


Figure IV.12 : Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique effectuées en milieu neutre sur $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ sans irradiation et sous illumination visible.

Tableau IV.5 : Paramètres d'impédance électrochimique (SIE) dans le noir et sous illumination visible.

	R_s (Ωcm^2)	R_{ct} (Ωcm^2)	β ($^\circ$)	CPE ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^n$)	n	β_w (Ωcm^2)	τ (ms)
Sans irradiation	89.12	4865	-16.1	0.14575	0.69	44.098	4.83
Sous irradiation visible	60.13	960.2	-21.3	3.5332	0.52	34.29	1.43

Chapitre V

Application photocatalytique

V.1 Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier les propriétés photocatalytiques de l'oxyde lamellaire $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ pour la dégradation d'un colorant organique (éosine) ainsi que la production d'hydrogène. La première partie est une contribution à la mise en évidence des conditions opératoires de la dégradation photocatalytique, à savoir la masse du photocatalyseur, la concentration de l'éosine, le pH de la solution et la concentration des capteurs de trous tels que H_2O_2 et Na_2SO_3 . Dans la deuxième partie, nous avons testé la production d'hydrogène à pH neutre.

V.2 Dégradation photocatalytique de l'éosine sur $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$

Les performances photocatalytiques de niobate de cuivre $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ sont étudiées sous lumière visible en utilisant l'éosine comme polluant modèle. Il est à noter que ce type de polluant organique est également caractérisé par une capacité d'excitation photonique, puisqu'il possède une longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\text{max}} = 516\text{nm}$) dans le visible. Il est aussi constitué d'un ensemble de cycles benzéniques dans lesquels des électrons π sont en résonances. λ_{max} correspond à l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour passer de la HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée) à la LUMO (la plus faible orbitale moléculaire inoccupée). Par conséquent, l'éosine peut être considérée comme étant une molécule capable d'induire un phénomène de photo-sensibilisation lorsqu'elle est adsorbée à la surface d'un semi-conducteur [102]. La structure moléculaire ainsi que le spectre d'absorption sont donnés sur la Figure V.1.

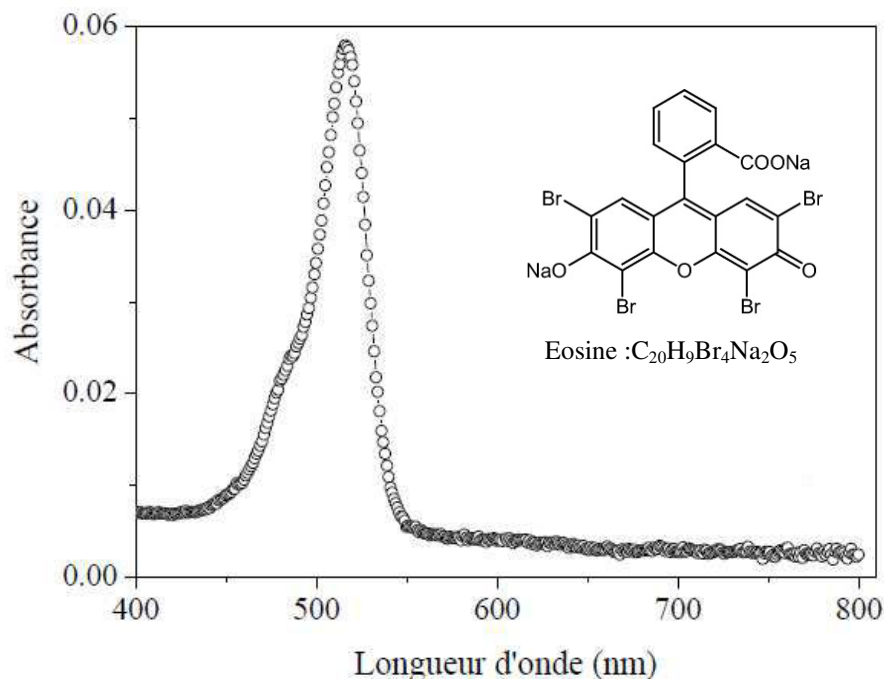


Figure V.1 : Spectre d'absorption et structure chimique de l'éosine.

V.2.1 Processus photocatalytique

En général, lorsqu'un semi-conducteur ayant une large bande interdite, est irradié par une source lumineuse d'énergie appropriée, deux réactions possibles à l'interface (semi-conducteur/électrolyte) peuvent être induites : production des radicaux $O_2^{\circ-}$ et OH° . Les électrons excités de la bande de valence du semi-conducteur à sa bande de conduction réagissent avec l'oxygène adsorbé pour former le radical $O_2^{\circ-}$ d'un côté, d'un autre côté, les trous laissés dans la bande de valence oxydent l'eau en un autre radical (OH°). Pour que ces deux réactions soient possibles, il faut que les potentiels des couples redox $O_{2ads}/O_2^{\circ-}$ et OH° / H_2O soient inclus dans la bande interdite.

Dans notre cas, et à partir de l'étude optique, nous avons trouvé un gap de 1.89 eV, cette valeur fait de $Cu_{0.5}Nb_3O_8$ un matériau sensible à la lumière visible. La valeur cathodique de la bande de valence de $Cu_{0.5}Nb_3O_8$ (0.95 V) à celle de OH°/H_2O (~ 2.5 V/ECS) rend la réaction entre H_2O et les trous de la bande de valence impossible. Par contre, l'oxydation de l'oxygène dissous par l'électron présent à la surface de $Cu_{0.5}Nb_3O_8$ peut se produire en raison de la valeur du potentiel de $O_2/O_2^{\circ-}$

(~ - 0.57 V/ECS) par rapport à celle de la bande de conduction (- 0.95 V) (Figure V.2). Donc, nous pouvons dire que le radical $O_2^{\circ-}$ est le principale responsable de la dégradation de l'éosine.

Théoriquement, lorsque l'éosine est irradiée, les électrons de la HOMO (1.06 V/ECS) s'excitent vers la LUMO (-1.34V/ECS) [102], et comme le potentiel de cette dernière est plus cathodique que la bande de conduction de $Cu_{0.5}Nb_3O_8$, les électrons provenant de la LUMO peuvent s'injecter dans la bande de conduction. Les charges photogénérées se déplacent vers l'interface en sens opposé. Les électrons vont participer à la production de radicaux $O_2^{\circ-}$. Ce dernier, très réactif, décompose l'éosine en espèces minérales et en CO_2 [103,104]. Le mécanisme réactionnel peut être décrit comme suit :

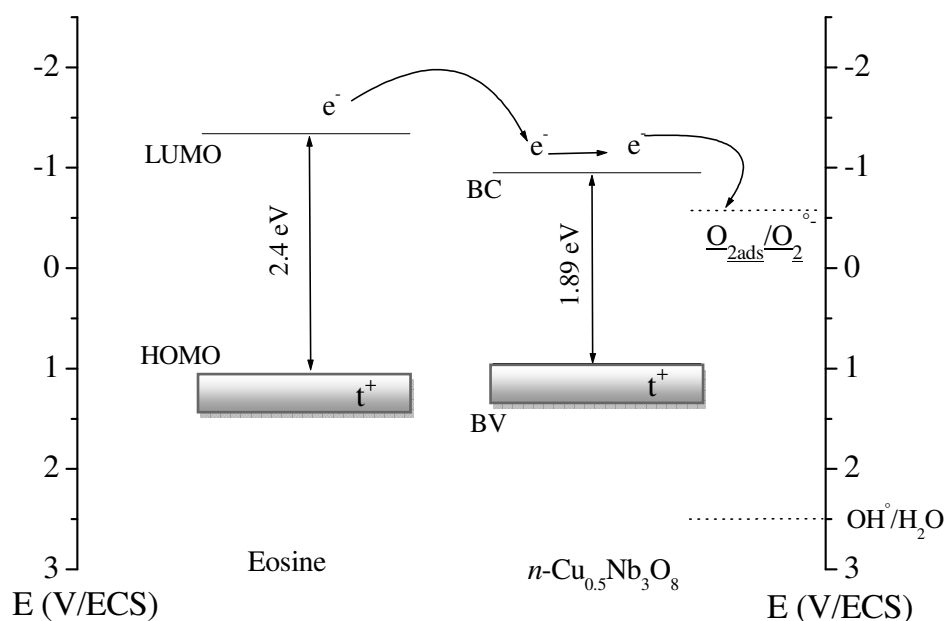
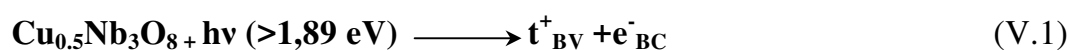


Figure V.2 : Mécanismes de transfert de charges dans $Cu_{0.5}Nb_3O_8$ sous lumière visible en présence d'éosine.

Avant toute étude, la photolyse seule de l'éosine et sous irradiation solaire a été effectuée en solution aqueuse. Elle s'est révélée être négligeable, puisque seulement 7% de décoloration de la solution est observée après 90 min. Lorsque l'éosine est en présence de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$, une adsorption de l'ordre de 10 % est observée dans le noir.

Afin d'aboutir aux meilleures conditions expérimentales de dégradation de l'éosine, différents paramètres ont été étudiés.

V.2.2 Effet de la masse de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$

Dans le but de déterminer la masse optimale de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ qui correspond à un meilleur rendement photocatalytique de dégradation sous lumière visible, nous avons soumis une solution de 10 mg/l en éosine à une dégradation photocatalytique, tout en faisant varier la masse de photocatalyseur entre 50 et 140 mg/l. Les résultats montrent que le taux de dégradation est affecté par la masse du photocatalyseur, celui-ci augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une masse en niobate de cuivre égale à 60 mg /l, puis diminue au-delà de cette valeur (Figure V.3).

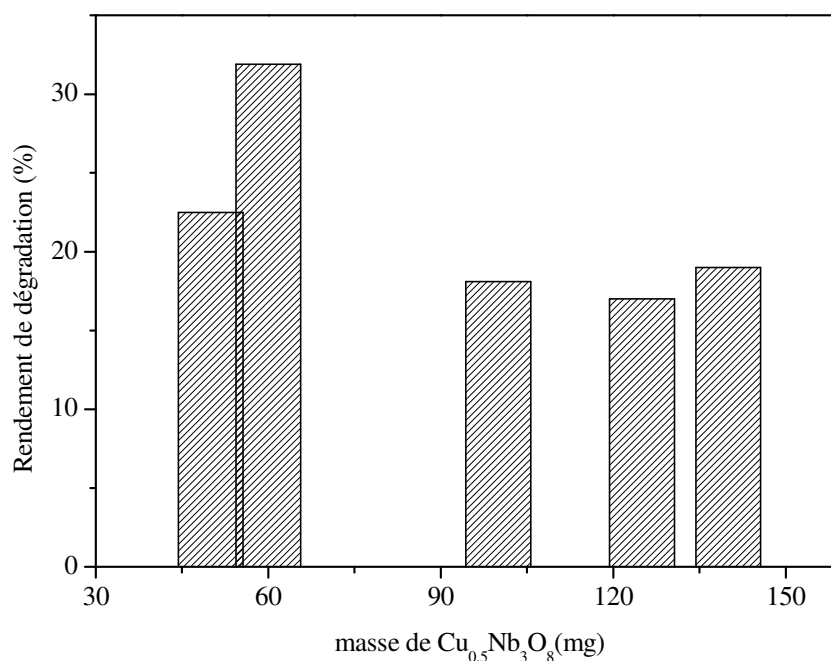


Figure V.3 : Rendement de dégradation de l'éosine en fonction de la masse de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

Théoriquement l'augmentation de la masse devrait améliorer l'activité photocatalytique, car ceci induit une forte concentration en électrons dans la bande de conduction de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ donc une forte concentration en O_2^\ominus . Sous lumière visible, l'activité photocatalytique augmente avec la quantité de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ jusqu'à 60 mg dû à l'augmentation de la surface réceptrice, un ajout supplémentaire de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ diminue la performance photocatalytique. Au-delà de 60 mg, la diminution de la photo-activité revient à l'excès en $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ qui joue le rôle d'un centre de recombinaison de charges.

V.2.3 Effet de la concentration de l'éosine

L'effet de la concentration initiale [éosine] $_i$ a été étudié dans le domaine 5-25 mg / l (Figure V.4). L'augmentation de la photo-activité avec l'augmentation de la concentration de l'éosine confirme le phénomène d'injection d'électrons de la HOMO vers la BC du photocatalyseur [105]. Au-delà de 10 mg/l, une diminution de rendement de dégradation est observée.

Ce résultat bien connu dans la littérature provient du fait qu'une forte concentration en colorant engendre un effet d'écran qui empêche les radiations de pénétrer la suspension aqueuse et d'atteindre la totalité du semi-conducteur. Par conséquent une quantité importante de lumière sera davantage absorbée par les molécules de colorant plutôt que par le photocatalyseur, réduisant ainsi son activité [106,107].

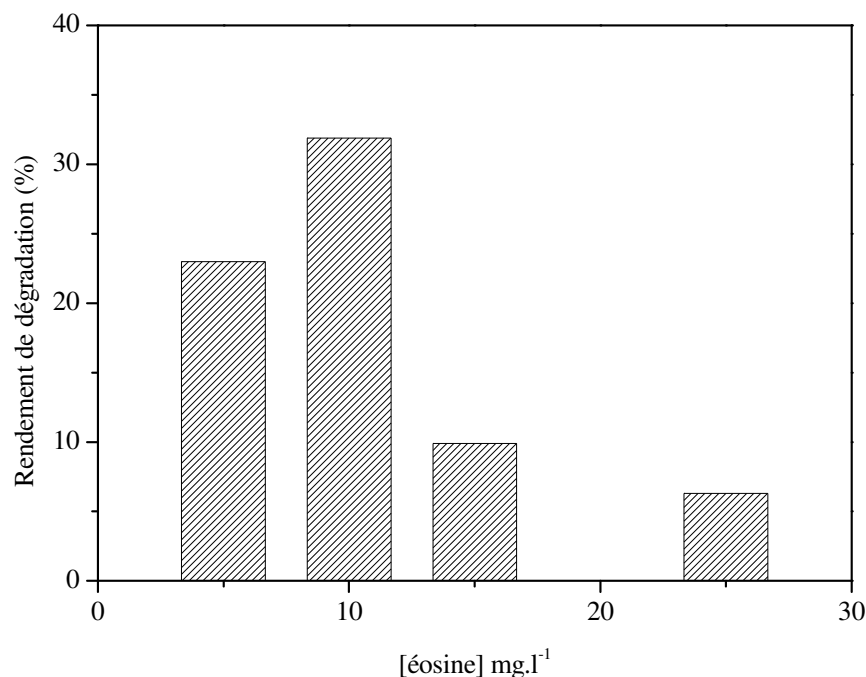


Figure V.4 : Rendement de dégradation de l'éosine en fonction de la concentration de l'éosine.

V.2.4 Effet du pH

L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portée par $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$, à l'état ionique des molécules de colorant et à l'adsorption du colorant. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur.

Pour cela, nous avons étudié la dégradation de l'éosine en milieu acide (pH 4,46), naturel (pH~ 7) et en milieu basique (pH 10). L'éosine est un colorant organique anionique et stable dans le domaine étudié [108], donc, toute modification de la photo-activité ne peut être attribuée qu'aux variations obtenues aux niveaux de surface de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

En milieu alcalin, la performance photocatalytique diminue drastiquement par rapport à celle obtenue à $\text{pH} \leq 7$ (Figure V.5), ceci est due à la forte adsorption des ions OH^- à la surface de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$, cet effet rend la surface de ce dernier négativement chargée. Et comme l'éosine est un colorant anionique, une répulsion

électrostatique va être induite entre la surface de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ et les molécules de l'éosine susceptibles de s'adsorber, ce comportement a été confirmé expérimentalement par les très faibles quantités adsorbées de l'éosine.

A pH ~ 7 , la meilleure performance photocatalytique obtenue est due à la diminution de la charge négative de la surface de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$, cet effet favorise l'adsorption de l'éosine et par conséquent sa dégradation.

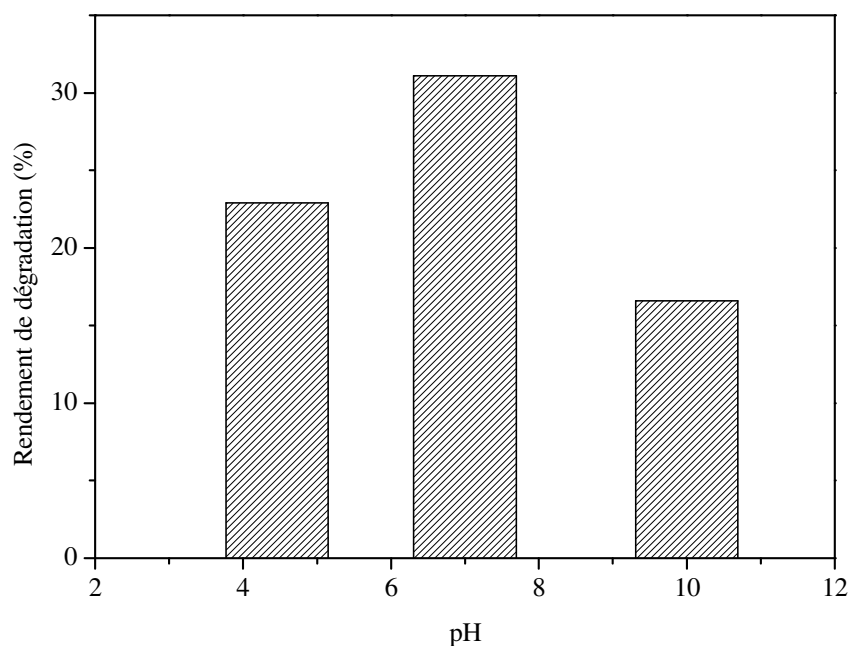


Figure V.5 : Rendement de dégradation de l'éosine en fonction du pH.

V.2.5 Effet des accepteurs de trous

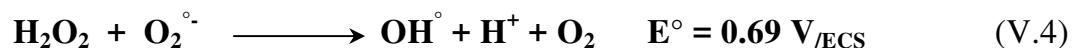
Le principal problème dans le processus photocatalytique est d'éviter la recombinaison électron-trou. L'existence d'un capteur de trous en solution semble être un moyen pour éviter ce problème. Habituellement le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est utilisé comme capteur de trous dans le processus photocatalytique [109]. La recombinaison électron-trou peut également être réduite par l'ajout de Na_2SO_3 [110-113]. L'ajout de ces capteurs de trous améliorerait le taux de dégradation des polluants organiques de plusieurs façons:

- Par transfert de trous de la bande de valence vers H_2O_2 et Na_2SO_3 .
- En générant d'autres espèces oxydantes afin d'accélérer l'oxydation des composés intermédiaires.

a- Influence de H_2O_2 sur la dégradation photocatalytique

L'introduction d'une solution de H_2O_2 (30% en volume) dans le milieu réactionnel diminue l'activité photocatalytique de décoloration conduisant ainsi à des taux de dégradations de 16% et de 9,8% pour des concentrations en H_2O_2 de 10^{-4} et 10^{-2} respectivement. Le peroxyde d'hydrogène possède un effet différent sur la décomposition photocatalytique du colorant, selon sa concentration et sa nature oxydante. Le H_2O_2 diminue le taux de dégradation de deux manières :

- 1- Les molécules de H_2O_2 consomment les $\text{O}_2^{\circ-}$, principal responsable de la dégradation photocatalytique de l'éosine sur le niobate de cuivre.
- 2- Le H_2O_2 peut subir également une photolyse et produire ainsi, des radicaux hydroxyyles inactifs dans la dégradation de l'éosine sur $\text{Cu}_{0,5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.



b- Effet de la concentration de Na_2SO_3

L'ajout de Na_2SO_3 jusqu'à une concentration optimum de 0.03 mol/L augmente la dégradation de l'éosine de 34 à 57% (Figure V.6). L'augmentation des taux de dégradation est due à la réaction des ions SO_3^{2-} avec les trous de la bande de valence, qui permet de réduire la recombinaison électron/trou.



L'excès en SO_3^{2-} diminue néanmoins la dégradation à cause de l'adsorption compétitive à la surface de $\text{Cu}_{0,5}\text{Nb}_3\text{O}_8$, ce qui diminue sa capacité photocatalytique.

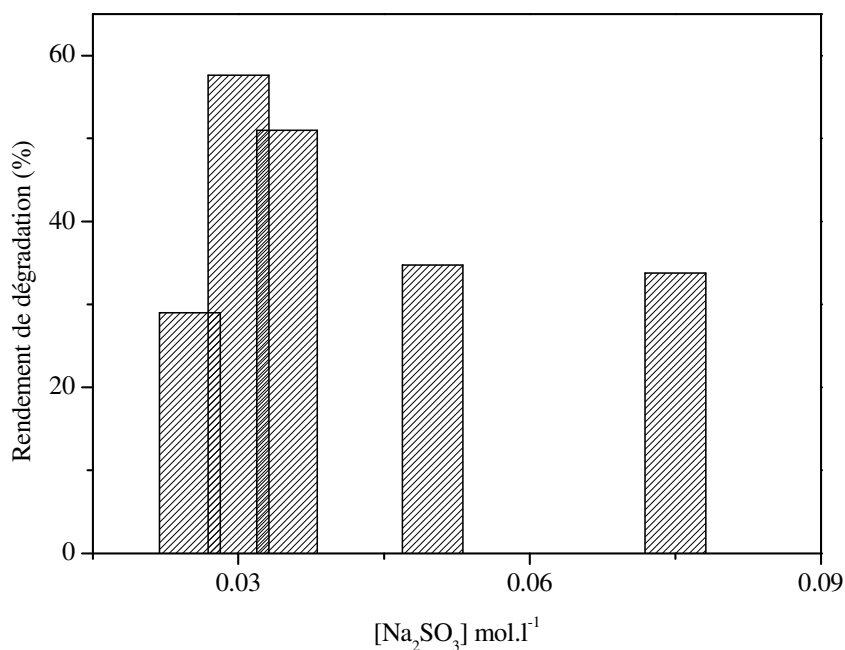


Figure V.6 : Rendement de dégradation de l'éosine en fonction de la concentration de Na₂SO₃.

Sur la base des caractérisations physiques effectuées sur Cu_{0.5}Nb₃O₈, un diagramme énergétique (Figure V.7) a été établi permettant de confirmer d'un point de vue thermodynamique les réactions photocatalytiques possible à l'interface SC/électrolyte.

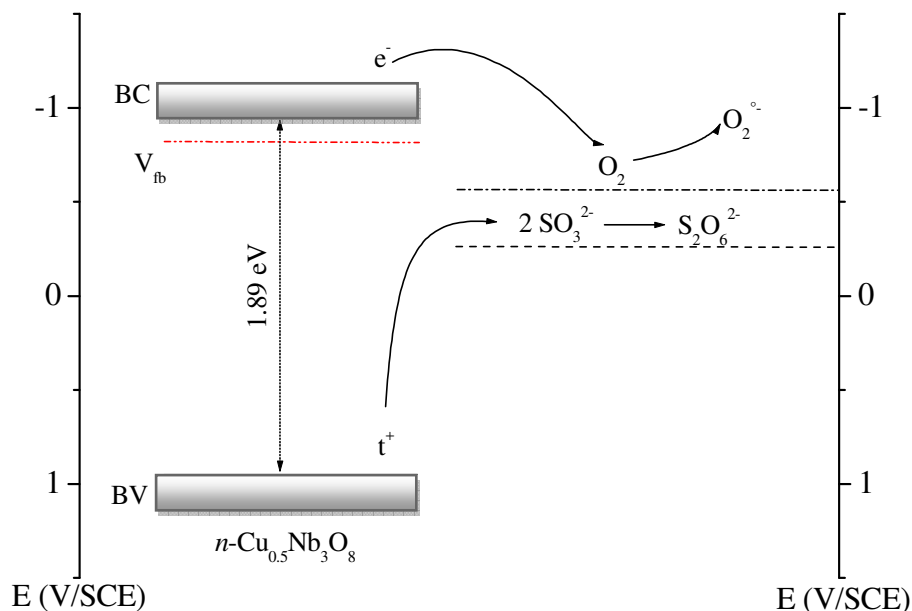


Figure V.7 : Diagramme énergétique et mécanismes de transfert de charges dans Cu_{0.5}Nb₃O₈.

V.3 Photo-production de l'hydrogène

L'activation de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ par la lumière visible permet de générer les paires (e^- , t^+). Les électrons excités à la bande de conduction réagissent avec l'eau adsorbée à l'interface selon la réaction suivante :



Le potentiel redox du couple ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) à $\text{pH} = 7$ est obtenu à partir de la courbe intensité-potentiel de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ (Figure IV.8).

Les tests photocatalytiques ont été réalisés dans un réacteur contenu 250 ml d'une solution de Na_2SO_4 (0.1M) est 125 mg de matériau. La photo-activité de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ est donnée sur la figure V.8. Le volume de H_2 augmente avec une constante de vitesse de $0.31 \text{ ml g}^{-1}\text{min}^{-1}$ et atteint la saturation à 120 min. En effet, la saturation en H_2 fait déplacer le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ dans la direction cathodique. Ceci a pour effet de diminuer le degré de pliage et par conséquent l'augmentation du taux de recombinaison des charges.

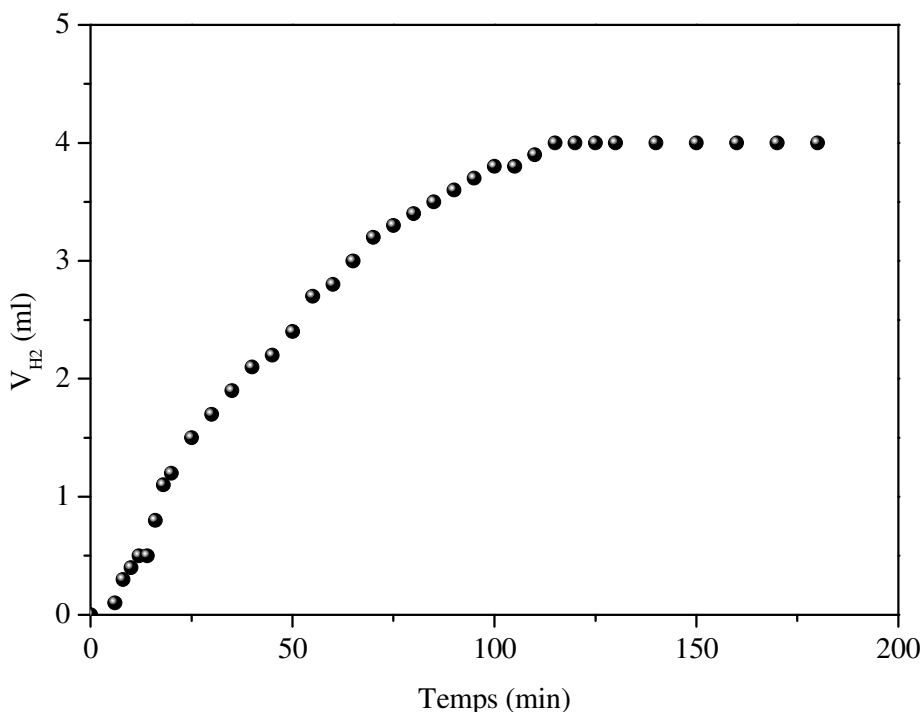


Figure V.8 : Volume de H_2 en fonction du temps dans la solution de Na_2SO_4 (0.1M).

Conclusion générale & Perspectives

Conclusion générale

De nouveaux oxydes lamellaires $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8 \cdot nH_2O$ et $Cu_{0.5}Nb_3O_8 \cdot 1.6H_2O$ ont été synthétisés par chimie douce à partir du précurseur KNb_3O_8 et caractérisés par la diffraction des rayons X par les poudres, la spectroscopie infra rouge et l'analyse thermique. Le but de cette synthèse est d'étudier les propriétés photo-catalytiques de ces oxydes. Les composés obtenus sous forme de poudre blanche ou colorée possèdent la structure en feuillets et cristallisent dans une maille orthorhombique.

Les paramètres cristallins ont été déterminés et affinés. Les variations du paramètre b avec la taille et le taux d'échange ont été précisés. L'étude du comportement thermique de nouveaux niobates ainsi obtenus, a permis de mettre en évidence l'existence de nouvelles phases que l'on ne peut obtenir par synthèse directe, en raison de leurs températures de formation et de décomposition, peu élevées.

La conductivité électrique (σ) est étudiée dans la gamme de température (300-600 K). La variation de σ avec la température dans le domaine étudié révèle un comportement semi-conducteur. Cette propriété est également confirmée par l'application du modèle d'Arrhenius.

L'étude du niobate de cuivre $Cu_{0.5}Nb_3O_8 \cdot 1.6H_2O$ de couleur bleue, isotype du composé de départ présente un double intérêt : la caractérisation physique de l'oxyde anhydre $Cu_{0.5}Nb_3O_8$ et l'étude des propriétés photo-catalytiques de ce niobate ainsi isolé. La variation du pouvoir thermoélectrique (S) de $Cu_{0.5}Nb_3O_8$ en fonction de la température, indique un caractère semi-conducteur de type- n où les porteurs de charges majoritaires sont des électrons. Ce résultat a été une nouvelle fois confirmé par la mesure de capacitance. Le diagramme énergétique de structure de bandes a été établi sur la base des caractérisations physiques déterminées à température ambiante. Les bandes de valence et de conduction proviennent principalement des orbitales $3d$ de Cu^{2+} et $5s$ de Nb^{5+} .

Des tests de photo-production de l'hydrogène ont été effectués sous lumière visible. La constante de vitesse calculée avant la saturation se révèle être de $4 \text{ ml (catalyseur mg)}^{-1} \text{ mn}^{-1}$. Afin d'aboutir aux meilleures conditions expérimentales de dégradation de l'éosine, différents paramètres ont été étudiés. La meilleure configuration [$\text{Cu}_{0,5}\text{Nb}_3\text{O}_8$ (60 mg)/éosine 10 (mg/L)/ Na_2SO_3 (0,03 mol/L) / pH ~7] a permis d'obtenir un rendement photo catalytique d'oxydation ~ 57%. La suite de ce travail sera une étude cinétique détaillée des réactions photo-catalytiques de l'oxyde $\text{Cu}_{0,5}\text{Nb}_3\text{O}_8$.

Perspective

Ce travail offre nombreuses perspectives d'études sur des structures nouvelles qui n'ont pas été déterminées, une résolution structurale des échantillons sous forme de poudre devront être réalisées. Plusieurs points pourraient être développés:

- ✓ Une étude par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre haute température reste nécessaire pour la caractérisation des phases obtenues au cours de la thermolyse.
- ✓ Déterminer les propriétés physiques des composés isolés.
- ✓ Etudier les propriétés catalytiques des oxydes protoniques $A_xH_{1-x}Nb_3O_8$.
- ✓ Etudier les propriétés photocatalytiques des oxydes lamellaires $A_{0.5}Nb_3O_8$ (A=Ni et Zn). Ces études devront être étendues aux niobates alcalins, notamment à potassium et sodium.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] T.L. Thompson, J.T. Yates Jr., Chem. Rev. 106 (2006) 4428.
- [2] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69.
- [3] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. Mao, Chem. Rev. 110 (2010) 6503.
- [4] I. Nowak, M. Ziolek, Chem. Rev. 99 (1999) 3603.
- [5] W.J. Youngblood, S.-H.A. Lee, K. Maeda, T.E. Mallouk, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1966.
- [6] A. Kudo, Y. Miseki, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 253.
- [7] J. Kim, W. Choi, Energy Environ. Sci. 3 (2010) 1042.
- [8] S. Kim, S. Hwang, W. Choi, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24260.
- [9] N. Benreguia, S. Omeiri, B. Bellal, M. Trari, J. Hazard. Mater. 192 (2011) 1395.
- [10] S. Bassaid, M. Chaib, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 201(2009) 62.
- [11] W. Ketir, A. Bouguelia, M. Trari, J. Hazard. Mater. 158 (2008) 257.
- [12] S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, Renewable Energy 31 (2006) 2245.
- [13] S. Boumaza, R. Bouarab, M. Trari, A. Bouguelia, Energy Convers. Manage. 50 (2009) 62.
- [14] Y. Bessekhoud, M. Trari, Inter. J. Hydrogen Energy 27 (2002) 357.
- [15] K. Domen, A.Kudo, M. Shibata, A. Tanaka, K. Maruya, T. Onishi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 4 (1986) 1706.
- [16] Chung Kyeong-Hwan, Park Dae-Chul, J. Mol. Catal. A: Chem. 129 (1998) 53.
- [17] L.M. Nunes, A.G. Souza, R.F. Farias, J. Alloys Compds. 319 (2001) 94.
- [18] N. Belmokhtar, R. Brahimi, R. Nedjar, M. Trari, Mat. Sci. Semicon. Proc. 39 (2015) 433.
- [19] N. Lee, Y-M. Chung, Appl. Surf. Sci. 370 (2016) 160.
- [20] N. Lee Y-M. Chung, Res. Chem. Interm. 42 (2016) 95.
- [21] R.Abe, J.N. Kondo, M. Hara, K.Domen, Supramolecul. Sci. 5 (1998) 229.
- [22] R. Abe, Sh. Ikeda, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, Thin Solid Films 343 (1999) 156.
- [23] Y. Ebina, T. Sasaki, M. Watanabe, Solid State Ionics 151 (2002) 177.
- [24] M. Gasperin, Acta Cryst., B38 (1982) 2024.
- [25] L.M. Nunes, A.G. Souza, R.F. Farias, J. Alloys Compds. 319 (2001) 94.

- [26] A. Kudo, E. Kaneko, *Micropor Micropor Mater.* 21 (1998) 615–620.
- [27] M.A. Bizeto, L.A. De Faria, V.R.L. Constantino, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 643.
- [28] Liu Junfeng, Li Xiaolin, Li Yadong, *J. Cryst. Growth* 247 (2003) 419.
- [29] G. Zhang, F. Hea, X. Zoua, J. Gonga, H. Tu, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, *J. Alloys Compds.* 427 (2007) 82.
- [30] G. Blasse, F. van Tol, *Solid State Commun.* 95 (1995) 465.
- [31] V.R.L. Constantino, M.A. Bizeto, H.F. Brito, *J. Alloys Compds.* 278 (1998) 142.
- [32] R. Nedjar, M.M. Borel, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* 20 (1985) 1291.
- [33] H. Rebbah, M. Reviu, B. Raveau, *Ann. Chem. Sci. Mat.* 6 (1981) 653.
- [34] H. Rebbah, B. Borel, B. Raveau, *Ann. Mat. Res. Bull.* 15 (1981) 317.
- [35] H. Rebbah, B. Borel, M. Bernard, B. Raveau, *Rev. Chim. Min.* 18 (1981) 109.
- [36] A. Grandin, M. M. Borel, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* 20 (1985) 366.
- [37] A. Grandin, M. M. Borel, B. Raveau, *J. Solid. State Chem.* 68 (1987) 369.
- [38] M. Gasperin, *Acta Cryst.* 33 (1982) 83.
- [39] A. Reisman, F. Holtzberg, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2115.
- [40] K. Nassau, J.W. Shiever, J.L. Bernstein, *Electrochem. Soc.* 116 (1969) 348.
- [41] J. Gopalakrishan, V. Bhat, *Mat. Res. Bull.* 22 (1987) 413.
- [42] M.A. Bizeto, V.R.L. Constantino, *Mat. Res. Bull.* 39 (2004) 1729.
- [43] K. Domen, Y. Ebina, S. Ikeda, A. Tanaka, J. N. Kondo, K. Maruya, *Catal. Today* 28 (1996) 167.
- [44] L. M. Nunes, A. G. de Souzaa, R. F. de Farias, *J. Alloy. Comp.* 319 (2001) 94.
- [45] R. Nedjar, M. M. Borel, B. Raveau, *J. Solid. State Chem.* 71 (1987) 451.
- [46] T. Nakato, K. Ito, K. Kuroda, C. Kato, *Microporous Mater.* 1 (1993) 283.
- [47] R.F. de Farias, *J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 931.
- [48] M.J. McKelvy, R. Sharma, A.V.G. Chizmeshya, *J. Phys. Chem. Solid.* 67 (2006) 888.
- [49] R. Nedjar, M. M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* 71 (1987) 182.
- [50] R. Nedjar, M. M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* 23 (1988) 497.
- [51] R. Nedjar, *Thèse d'état*, Caen (1987).
- [52] S. Ikeda, A. Tanaka, K. Shinohara, M. Hara, J. N. Kondo, K. Maruya, K. Domen, *Microporous. Mater.* 9 (1997) 253.
- [53] K. Sayama, K. Yase, H. Arakawa, K. Oniski, *J. Photochem. Photobiol.* 114 (1998) 125.

- [54] A. Furubea, T. Shiozawaa, A. Ishikawaa, A. Wadaa, C. Hirosea, K. Domena, *Chem. Phys.* 285 (2002) 31.
- [55] G. Zhang, X. Zou, J. Gong, F. He, H. Zhang, S. Ouyang, H. Liu, Q. Zhang, Y. Liu, X. Yang, B. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 255 (2006) 109.
- [56] M. Zarei-Chaleshtori, M. Hosseini, R. Edalatpour, S.M. Sarif Masud, Russell R. Chianelli, *J. Microchem.* 110 (2013) 361.
- [57] S. Tawkaew, S. Yin, T. Sato, *J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 855.
- [58] G. Zhang, J. Gong, X. Zou, F. He, H. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, X. Yang, B. Hu, *J. Chem. Engineering* 123 (2006) 59.
- [59] A.S. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, A.A. Valente, *J. Catal.* 244 (2006) 230.
- [60] T. Nakato, K. Ito, K. Kuroda, C. Kato, *Microporous Mater.* 1, (1993) 283.
- [61] S. Ikeda, A. Tanaka, K. Shinohara, M. Hara, J.N. Kondo, K. Maruya, K. Domen, *Microporous Mater.* 9 (1997) 253.
- [62] K. Yao, S. Nishimura, T. Ma, K. Okamoto, K. Inoue, E. Abe, H. Tateyama, A. Yamagishi, *J. Electroanal. Chem.* 510 (2001) 144.
- [63] M. Koinuma, H. Seki, Y. Matsumoto, *J. Electroanal. Chem.* 531 (2002) 81.
- [64] U. Unal, Y. Matsumoto, N. Tamoto, M. Koinuma, M. Machida, K. Izawa, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 33.
- [65] Q. Wei, T. Nakato, *Micropor. Mesopor. Mater.* 96 (2006) 84.
- [66] T. Nakato, M. Kameyama, Q. Wei, J. Haga, *Micropor. Mesopor. Mater.* 110 (2007) 223.
- [67] J. Sinthao, O. Santawitee, S. Supothina, S. Tawkeaw, *J. Meta. Mater. Miner.* 20 (2010) 133.
- [68] A. J. Bard, *Electrochimie: Principes, Méthodes et Application*, édition Masson (1983).
- [69] A. J. Nozik, *J. Cryst. Growth* 39 (1977) 200.
- [70] H. Tribitsch, J.C. Bennet, *J. Electroanal. chem. Interface Electrochem.* 81 (1977) 169.
- [71] H. Tribitsch, *J. Electrochem.* 1 (1978) 1086.
- [72] W. Brugel, *Quantitative analysis*. In: *An Introduction to Infrared Spectroscopy*. Translated from the German Original by A.R. Katritzky and A.J.D Katritzky. John Wiley & Sons, Inc, New York, (1962).
- [73] P. Dordor, E. Marquestaut, C. Salducci, *Rev. Phys. Appl.* 20 (1985) 795.
- [74] I. Mukhopdhyay, M. Sharon, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 67.

- [75] H. Gerisher, *J. Electroanal. Chem.* 58, (1975) 263.
- [76] J.M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115.
- [77] A. Mills, S. Lee, A. Lepre, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, *Photochem. Photobiol. Sci.* 1 (2002) 865.
- [78] S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 81 (1994) 199.
- [79] S. Feng, J. Zhao, Z. Zhu, *Mater. Sci. Engin.: B* 150 (2008) 116.
- [80] M. Qamar, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, *Catal. Comm.* 10 (2009) 1980.
- [81] Suja P. Devipriya, Suguna Yesodharan, *J. Env. Biol.* 31 (2010) 247.
- [82] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Env. Sci. Health A* 34 (1999) 1829.
- [83] J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Aguera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernandez-Alba, *Catal. Today* 54 (1999) 353.
- [84] J.M. Herrmann, M.N.I. Mozzanega, P. Pichat, *J. Photochem.* 22 (1983) 333.
- [85] Brahimi R., Bessekhoud Y., Trari M., *Physica B: Condensed Matter*, 407 (2012) 3897.
- [86] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, A. Beenakers, *J. Chem. Technol. Biotech.* 77 (2001) 102.
- [87] H. Gerischer, A. Heller, *J. Phys. Chem.* 13 (1991) 5261.
- [88] Altermatt, Brown, *Acta. Cryst., A*34 (1987) 125.
- [89] S.Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, *Sol. Energy*, 80 (2006) 272.
- [90] C.Kittel, *Physique de l'Etat Solide*. 5e Edition, Paris (1983).
- [91] N. Belmokhtar, *Mémoire de magister*, USTHB, Alger (2008).
- [92] Y. Bouillaud, *Bull. Soc. Chem.* 1 (1968) 112.
- [93] R. Nedjar, M. M. Borel, A. Leclaire, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* 23 (1988) 497.
- [94] E. J. Felten, *J. inorg. Nucl. Chem.* 29 (1967) 1168.
- [95] M. tatsumisago, A. Hamada, T.Minami, M. Tanaka, *J. Non-cryst. Solid.* 56 (1983) 423.
- [96] J.S. de Andrade, A. G. Pinheiro, I. F. Vasconcelos, J. M. Sasaki, J.A.C. de Paiva, M.A. Valente, A.S.B. Sombra, *J. Phys. Condens. Mat.* 11 (1999) 4451.
- [97] F.A. Benko, F.P. Koffyberg, *J. Phys. Solid* 45 (1984) 57.
- [98] F.W. Froben, F. Rogge, *Chem. Phys. Lett.* 78 (1981) 264.

- [99] E. Barsoukov, J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, 2nd ed., Wiley-interscience, New York, (2005). suppppprimé
- [100] Z.P. Yao, Z.H. Jiang, F.P. Wang, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4539.
- [101] J. Macdonald, *Impedance spectroscopy*, *An. Biom. Eng.* 20 (1992) 289.
- [102] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidk, E. Pelizzetti, N. Serpone, *J. Appl. Cat. B :Envir.* 15 (1998) 147.
- [103] I. Poulos, M. Kositzi, A. Kouras, *J. Photochem., Photobiol. A : Chem.*, 115 (1998)175.
- [104] T. Konovalova, L. Kispert, V. Konovalov, *J. Phys. Chem.*, 103 (1999) 4672.
- [105] N. Helaïli, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, *Solar Energy* 84 (2010) 1187
- [106] M. H. Habibi, N. Talebian, Choi Jong-Ha, *J. Dyes and Pigments* 73 (2007) 110.
- [107] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Applied Catal. B: Environmental* 49 (2004) 1.
- [108] D. Fompeydiem, F. Onrm, P. Levillain, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1979) 375.
- [109] Muruganandham. M, M. Swaminathan, *J. Dyes and Pigments* 68 (2006) 142.
- [110] N. Koriche, A. Bouguelia, A. Aider, M. Trari, *Inter. J. Hydrogen Energy* 30 (2006) 1196.
- [111] A. Boudjema, R. Bouarab, S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, *Appl. Energy* 86 (2009) 1080.
- [112] N. Koriche, A. Bouguelia, M. Trari, *Inter. J. Hydrogen Energy* 31(2006) 1196.
- [113] M. Younsi, A. Aider, A. Bouguelia, M. Trari, *Solar Energy* 78 (2005) 574.

ANNEXE

Tableau A1 : Indexation de KNb_3O_8 .
G.S. Amam (R = 0,037)

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}} (^{\circ})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$
1	2	0	13.154	6.731	6.828
0	4	0	16.982	5.221	5.29
1	4	0	19.708	4.505	4.548
2	2	0	21.883	4.062	4.103
0	1	1	24.058	3.699	3.739
2	4	0	26.150	3.404	3.406
0	3	1	26.407	3.375	3.345
1	3	1	28.756	3.105	3.131
0	5	1	31.540	2.837	2.827
2	6	0	32.642	2.743	2.764
2	3	1	33.541	2.672	2.674
0	8	0	34.179	2.623	2.645
3	1	1	39.051	2.307	2.325
2	8	0	40.008	2.254	2.274
2	7	1	43.633	2.074	2.089
3	5	1	44.474	2.037	2.047
3	8	0	46.185	1.966	1.975
0	0	2	47.885	1.898	1.900
1	2	2	49.520	1.841	1.747
2	0	2	52.391	1.746	1.747
0	6	2	54.682	1.679	1.673
1	6	2	55.668	1.651	1.644
2	11	1	57.814	1.595	1.601
2	6	2	59.090	1.563	1.566
4	10	0	60.250	1.536	1.534
5	5	1	61.787	1.501	1.507
5	8	0	62.860	1.478	1.477
4	0	2	64.223	1.45	1.445
6	6	0	68.776	1.365	1.368
0	16	0	71.415	1.321	1.323

Tableau A2 : Indexation de $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$.
G.S. Pnm (R = 0,040)

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}} (^{\circ})$	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$
1	2	0	12.373	7.153	7.109
0	4	0	15.794	5.611	5.621
1	4	0	18.462	4.806	4.729
2	2	0	20.898	4.251	4.249
0	6	0	23.798	3.754	3.747
2	4	0	25.016	3.559	3.555
2	5	0	27.858	3.202	3.212
3	2	0	30.207	2.958	2.952
2	6	0	30.845	2.917	2.903
0	8	0	31.860	2.809	2.811
3	0	1	38.008	2.367	2.367
4	0	0	39.226	2.296	2.294
4	2	0	40.125	2.247	2.248
1	10	0	41.343	2.183	2.184
4	4	0	42.561	2.124	2.124
3	8	0	43.721	2.070	2.069
4	3	1	48.100	1.891	1.892
1	12	0	49.680	1.835	1.836
3	10	0	50.275	1.814	1.812
5	3	0	51.261	1.782	1.783
5	4	0	52.479	1.743	1.745
2	2	2	53.610	1.709	1.710
2	3	2	54.451	1.685	1.685
2	4	2	55.582	1.653	1.653
0	14	0	57.322	1.607	1.606
3	3	2	59.236	1.559	1.559
2	14	0	61.121	1.516	1.516
2	15	0	65.500	1.425	1.425
4	14	0	71.793	1.315	1.316

Tableau A3 : Indexation

de $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8 \cdot H_2O$.
G.S. Pnnm (R = 0,043)

h	k	l	$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
1	2	0	12.865	6.881	6.813
1	4	0	19.651	4.517	4.549
0	1	1	23.798	3.739	3.74
0	3	1	26.553	3.357	3.346
1	3	1	28.438	3.138	3.132
2	1	1	31.280	2.859	2.863
1	5	1	33.310	2.690	2.695
1	8	0	35.485	2.530	2.536
2	5	1	37.341	2.408	2.387
2	8	0	39.661	2.272	2.275
4	0	0	40.531	2.221	2.224
0	0	2	47.893	1.899	1.997
3	7	1	49.260	1.850	1.899
1	2	2	49.869	1.829	1.849
0	12	0	51.725	1.767	1.830
1	11	1	54.422	1.686	1.777
2	4	2	55.379	1.659	1.659
5	3	1	58.743	1.572	1.571
0	8	2	59.990	1.542	1.543
0	14	0	61.295	1.512	1.512
4	9	1	62.455	1.487	1.487
2	8	2	63.817	1.487	1.458
4	14	0	76.143	1.250	1.251

Tableau A4 : Indexation

de $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8 \cdot 0.5H_2O$.
G.S. Pnnm (R = 0,045)

h	k	l	$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
1	2	0	12.923	6.85	6.807
0	4	0	16.635	5.329	5.384
1	4	0	19.97	4.446	4.443
2	2	0	21.735	4.089	4.049
0	6	0	23.74	3.748	3.749
2	4	0	25.045	3.555	3.555
1	5	1	32.44	2.760	2.765
3	4	0	33.339	2.687	2.687
3	5	0	35.514	2.528	2.530
3	3	1	39.719	2.269	2.269
3	7	0	40.705	2.216	2.216
1	9	1	44.533	2.034	2.035
4	3	1	47.897	1.899	1.899
4	4	1	49.115	1.855	1.853
5	1	0	49.898	1.828	1.829
2	0	2	52.160	1.753	1.752
3	9	1	53.117	1.724	1.724
4	7	1	54.809	1.675	1.675
1	6	2	55.263	1.662	1.664
3	13	0	61.556	1.506	1.506
3	6	2	62.658	1.482	1.481
4	1	2	63.905	1.456	1.458
3	7	2	64.746	1.439	1.440
7	3	0	73.243	1.292	1.291

Tableau A5 : Indexation de $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_3O_8$.
G.S. Pmmn (R = 0,029)

h	k	l	$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
1	2	0	12.891	6.867	6.806
2	0	0	19.999	4.440	4.445
2	3	0	23.711	3.752	3.759
2	4	0	26.234	3.397	3.401
1	3	1	28.496	3.132	3.131
2	1	1	31.251	2.862	2.862
2	6	0	32.44	2.760	2.761
0	8	0	33.948	2.641	2.642
0	9	0	38.298	2.350	2.348
3	6	0	39.748	2.267	2.267
4	0	0	40.589	2.223	2.223
1	8	1	42.967	2.105	2.108
3	8	0	46.012	1.973	1.972
0	0	2	47.868	1.900	1.901
1	0	2	48.999	1.859	1.859
2	9	1	49.985	1.824	1.822
2	2	2	53.117	1.724	1.724
1	12	1	58.743	1.572	1.573
5	5	1	61.585	1.506	1.505
6	6	0	68.748	1.365	1.366
7	4	1	82.059	1.174	1.174
1	18	0	82.929	1.164	1.164

Tableau A6 : Indexation de $NaNb_3O_8$.
G.S. Pmmn (R = 0,043)

h	k	l	$2\theta_{obs}$ (°)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
0	3	0	13.097	6.760	6.774
0	5	0	21.942	4.051	4.064
1	4	1	31.077	2.878	2.872
2	2	1	32.382	2.765	2.761
3	3	0	33.339	2.687	2.685
1	8	0	36.906	2.435	2.440
0	8	1	42.822	2.112	2.111
2	7	1	44.417	2.039	2.041
4	0	1	47.926	1.898	1.899
0	5	2	53.349	1.717	1.718
3	10	0	55.089	1.667	1.669
2	4	2	55.843	1.646	1.647
3	0	2	57.989	1.590	1.591
1	12	1	60.744	1.525	1.523
3	6	2	64.746	1.440	1.44
3	12	1	68.690	1.366	1.367
1	16	0	75.621	1.256	1.257
5	5	2	77.767	1.228	1.228

TableauA7 : Indexation
de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$
G.S. Amam (R = 0,039)

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$ (°)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
0	4	0	16.709	5.306	5.294
2	2	0	22.309	3.985	3.997
0	1	1	23.319	3.814	3.739
1	6	0	27.313	3.265	3.279
2	1	1	31.179	2.868	2.864
3	4	0	34.364	2.609	2.588
0	7	1	38.003	2.368	2.367
3	1	1	38.685	2.328	2.326
2	8	0	39.594	2.276	2.276
1	10	0	43.916	2.062	2.060
0	0	2	47.327	1.921	1.900
4	3	1	49.147	1.854	1.854
0	12	0	51.421	1.777	1.763
0	11	1	53.468	1.714	1.716
2	4	2	55.288	1.661	1.659
5	3	1	58.699	1.573	1.573
1	8	2	60.973	1.520	1.521

TableauA8 : Indexation de $\text{Cu}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_8$
G.S. Immm (R = 0,042)

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$ (°)	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
0	4	0	16.994	5.217	5.284
2	2	0	22.623	3.930	4.090
0	1	1	23.532	3.7805	3.732
1	6	0	27.626	3.229	3.274
2	1	1	31.834	2.811	2.856
3	4	0	34.79	2.579	2.581
0	7	1	38.202	2.356	2.362
3	6	0	39.794	2.265	2.265
3	5	1	44.344	2.043	2.042
0	9	1	45.480	1.994	1.997
0	0	2	47.754	1.905	1.907
4	3	1	49.573	1.839	1.848
4	8	0	53.895	1.701	1.699
2	4	2	55.487	1.656	1.655
5	1	1	57.534	1.602	1.602
2	6	2	59.126	1.563	1.562
0	14	0	61.400	1.510	1.510

