

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

**Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
U.S.T.H.B.
FACULTE DE CHIMIE**



THESE

Présentée pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en SCIENCES

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique et théorique

**Par : Mme KETIR Wahiba
Sujet**

Etude des propriétés photo-électrochimiques de nouveaux matériaux semi-conducteurs. Application à la dépollution de l'eau et à la photo-production de l'hydrogène

Soutenue publiquement le 11/03/2014, devant le jury composé de :

Mme C. RABIA	Professeur, à l'USTHB.	Président
Mr A. BOUGUELIA	Professeur, à l'USTHB.	Directeur de thèse
Mr H. LOUNICI	Professeur, à l'U/BOUIRA.	Examineur
Mme Y. GABES	Maîtres de Conférences, à l'USTHB.	Examinatrice
Mme Y. LOUAFI	Maître de Conférences, à l'E.N.S.	Examinatrice
Mr B. HAMDI	Professeur, I.S.M.A.L.	Examineur

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables de la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B dirigé par Monsieur le Professeur M. TRARI. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je voudrai également remercier Monsieur le Professeur A. BOUGUELIA et Monsieur le Professeur M. TRARI pour avoir dirigé ce travail. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance pour leur orientation, leur assistance, leur soutien et pour les conseils qu'ils m'ont donné tout au long de cette étude. Je les remercie pour leur vision singulière de la recherche. La confiance qu'ils m'ont apporté et l'autonomie qu'ils m'ont donné pour réaliser cette tâche, m'ont permis d'acquérir et de développer une certaine maturité scientifique, dont je leur suis profondément reconnaissante. Les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues, ont mené à bien l'étude sur la réduction des polluants inorganiques par le procédé photo-catalytique.

Je remercie très vivement madame C. RABIA, Professeur à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'elle m'a fait d'avoir acceptée de présider ce jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur H. LOUNICI, Professeur à l'Université de BOUIRA pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Madame Y. GABES Maître de conférences à l'U.S.T.H.B, trouve ici mes sincères remerciements, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Madame Y. LOUAFI Maîtres de conférences à l'E.N.S de KOUBA pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie profondément Mr B. HAMDI, Professeur à l'I.S.M.A.L. pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail.

Enfin, j'exprime ma gratitude à mes très chers parents, mes frères, mes sœurs et mon mari IKNOUN Mohamed pour la patience et le soutien qu'ils m'ont apporté au cours de ce travail.

A mes très chers parents

A mes frères et mes sœurs

A mon mari IKNOUN MOHAMED

A ma fille FELLA EL YAKOUT

A mon neveu et mes nièces

A tous ceux qui me sont chers.

Liste des figures

Chapitre II

Figure II. 1	Disposition des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un métal.	21
Figure II. 2	Transitions directe et indirecte. La transition indirecte nécessite l'intervention d'un phonon.	24
Figure II. 3	Modèle de dopage d'un semi-conducteur extrinsèque de type (<i>n</i>)	25
Figure II. 4	Disposition des bandes d'énergie dans un semi-conducteur extrinsèque type <i>n</i> (silicium)	26
Figure II. 5	Modèle de dopage d'un semi-conducteur de type (<i>p</i>)	27
Figure II. 6	Disposition des bandes d'énergie dans un semi-conducteur extrinsèque type <i>p</i>	27
Figure II. 7	Densité d'états vides et occupés d'un électrolyte, et processus d'échange électronique à l'interface avec un semi-conducteur: a) faible courbure des bandes (échange avec les porteurs majoritaires); b) fort courbure des bandes; c) échange par l'intermédiaire d'états de surface.	29
Figure II. 8	Courbes intensité-potentiel linéaire d'une jonction semi-conducteur /électrolyte, en absence de lumière et sous illumination a) type « <i>n</i> », b) type « <i>p</i> »	31
Figure II. 9	Description de la mobilité dans un semi-conducteur	34
Figure II. 10	Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de paire électron trou, (d) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant) et (b) recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO ₂ respectivement	36
Figure II. 11	Principe du procédé sol-gel	38

Chapitre III

Figure III. 1	Dispositif expérimental de la mesure de la conductivité électrique des matériaux synthétisés	44
Figure III. 2	Montage expérimental responsable pour la mesure du coefficient de Seebeck	45
Figure III. 3	Electrode de travail	46
Figure III. 4	Diagramme énergétique de CuCrO ₂ (voie nitrate)	47
Figure III. 5	Analyse par thermogravimétrie de CuCrO ₂	48

Liste des figures

Figure III. 6	Spectre DRX de la delafossite CuCrO_2	49
Figure III. 7	Description de la structure delafossite	51
Figure III. 8	Spectre (IR) de CuCrO_2	52
Figure III. 9	Observation MEB de CuCrO_2 , grossissement 100 μm	53
Figure III. 10	Observation par MEB et Analyse e EDS de CuCrO_2	54
Figure III. 11	Histogramme représentant la distribution des éléments Cu, Cr et O à différentes positions	54
Figure III. 12	Réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde	55
Figure III. 13	Transition indirecte (a) et directe (b) de CuCrO_2	56
Figure III. 14	Variation de logarithme décimal de la conductivité en fonction de $1000/T$ pour CuCrO_2	57
Figure III. 15	Variation du pouvoir thermoélectrique (S) en fonction de la température	58
Figure III. 16	$1/C^2$ en fonction du potentiel à fréquence fixe (10 kHz) dans un milieu acide (H_2SO_4 , pH = 3)	59
Figure III. 17	Analyse par thermogravimétrie de ZnO	60
Figure III. 18	Diagramme de diffraction des rayons X de ZnO	61
Figure III. 19	Spectre IR de ZnO	62
Figure III. 20	Observation MEB de ZnO, (a) grossissement 100 μm , (b) grossissement 10 μm (c) et (d) 1 μm	63
Figure III. 21	Variation de la réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde	63
Figure III. 22	Logarithme décimale de la conductivité en fonction de T pour ZnO	64
Figure III. 23	Logarithme décimale de la conductivité en fonction de T pour ZnO	70
Figure III. 24	Caractérisation Intensité-Potentiel de ZnO dans un milieu acide (pH = 3,5)	71
Figure III. 25	Variation de la capacitance totale de ZnO à fréquence fixe (10 kHz) dans un milieu acide (pH = 3.5)	72
Figure III. 26	Diagramme énergétique de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ en contact avec l'électrolyte ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ /acide salicylique) à pH = 3	73
Figure III. 27	Variation de la réflectance diffuse en fonction de (λ) pour WO_3	69
Figure III. 28	Variation de ($1/C^2$) en fonction du potentiel pour WO_3	70
Figure III. 29	Courbe Potentiodynamique (I-V) pour WO_3 dans une solution de KCl (0,1 M), T = 298 K, vitesse de balayage 10 mV/s	70
Figure III. 30	Evolution de $1/C^2$ en fonction du potentiel (20 kHz) pour CuCrO_2 (voie	71

Liste des figures

	nitrate)	
Figure III. 31	Diagramme énergétique de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$	72
Chapitre IV		
Figure IV. 1	Dispositif pour la photo-réduction des nitrites	74
Figure IV. 2	Courbe Chrono-potentiométrique d'une solution de NO_2^- en présence de CuCrO_2 en suspension. Concentration initiale de $[\text{NO}_2^-] = 10^{-3} \text{ M}$	76
Figure IV. 3	Photo-réduction de NO_2^- (10^{-3} mol/L) en fonction de temps d'illumination en présence de CuCrO_2 en suspension	76
Figure IV. 4	Courbe intensité-potentiel du système $\text{CuCrO}_2/$ solution de NO_2^- (10^{-3} mol/L) non illuminé et le système $\text{CuCrO}_2/\text{solution de } (\text{NO}_2^-)$ illuminée pendant 4 heures	78
Figure IV. 5	Dispositif permettant la photo-production de l'hydrogène	79
Figure IV. 6	Volume de gaz dégagé en fonction de temps d'illumination lors de la photo-réduction des nitrites	80
Figure IV. 7	Variation de pH en fonction de temps d'irradiation lors de la réduction des nitrites	81
Figure IV. 8	Dispositif permettant la mesure du flux lumineux émis par la lampe de tungstène	82
Figure IV. 9	Dispositif utilisé pour la photo-réduction du Cr(VI)	84
Figure IV. 10	Optimisation du rapport massique de l'hétérojonction $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ destinée à la photo-réduction du Cr(VI)	86
Figure IV. 11	Dosage de HCrO_4^- par potentiométrie	87
a, b, c		
Figure IV. 12	Absorbance de HCrO_4^- et d'acide salicylique pour différentes durées d'illumination	88
Figure IV. 13	Dosage de bichromate par ampérométrie	89
Figure IV. 14	Variation de gaz dégagé en fonction du temps d'illumination	91
Figure IV. 15	Voltammogramme cyclique obtenu pour le système $\text{ZnO}/\text{HCrO}_4^-$ (pH = 3)	91
Figure IV. 16	Voltammogramme cyclique du système $\text{CuCrO}_2/\text{acide salicylique}$ (pH = 3)	92
Figure IV. 17	Dispositif permettant la photo-oxydation de (Cl^-)	94
Figure IV. 18	Courbe Chrono-potentiométrie de (Cl^-)	95

Liste des figures

Figure IV. 19	Optimisation de la masse de WO_3 ajouté après irradiation d'une solution de chlorures pendant 5h. $[\text{Cl}^-] = 4,22 \times 10^{-3}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$	96
Figure IV. 20	Variation de la concentration de Cl^- en fonction de temps d'illumination en présence de $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$ (50 /50 %)	99
Figure IV. 21	Dosage par ampérométrie de (Cl^-) en fonction du temps d'illumination	100
Figure IV. 22	Volume de gaz dégagé en fonction de temps d'illumination dans différents milieux réactionnels	101
Figure IV. 23	Variation de la concentration en Cl^- en fonction de temps d'illumination pour les deux concentrations initiales (150 et 300 mg/L)	103

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau III. 1	Liste des produits chimiques utilisés	41
Tableau III. 2	Paramètre structuraux de CuCrO_2	50
Tableau III. 3	Vitesse de dissolution de la poudre CuCrO_2	52
Tableau III. 4	Paramètres structuraux de ZnO	61
Tableau III. 5	Paramètres physiques de CuCrO_2 et ZnO	67
Tableau III. 6	Paramètres physiques de CuCrO_2 et WO_3	71

Chapitre IV

Tableau IV. 1	Degré de pliage des espèces en solution	78
Tableau IV. 2	Volumes des gaz dégagés à la saturation	101

Nomenclature

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
SC	Semi-conducteur	
BV	Bande de valence	eV
BC	Bande de conduction	eV
Eg	Bande interdite (Gap)	eV
Ea	Energie d'activation	eV
T	Température	K
t^+	Trou	
e^-	Electron	
PEC	Photo-électrochimie	
ATG	Analyse par Thermogravimétrie	
DRX	Diffraction des rayons X	
β	Largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (DRX)	Rad
θ	Angle de diffraction du pic le plus intense (DRX)	Rad
IR	Intra rouge	
d	Taille du cristallite	Nm
S _{sp}	Surface spécifique	m ² /g
MEB	Microscopie Electronique à Balayage	
EDS	Microscopie Electronique à Balayage équipé d'un Système d'Analyse Chimique	
R	Reflectance	

Nomenclature

λ	Longueur d'onde	Nm
h	Constante de Planck	J.s
c	Vitesse de la lumière	m/s
α	Coefficient d'absorption	cm^{-1}
ν	Nombre d'onde	cm^{-1}
ρ_{exp}	Densité expérimentale	g/cm^3
N	Nombre d'Avogadro	
M	Masse atomique	g/mol
μ	Mobilité	m^2/Vs
N_0	Nombre total des porteurs de charge	sites/cm^3
N_A	Nombre effectif des porteurs de charge	sites/cm^3
K	Constante de Boltzmann	J.K^{-1}
ε	Permittivité relative du matériau	
ε_0	Permittivité du vide	F/cm
P_{zzp}	Point of zero zeta <i>potential</i>	mV
ϕ	Champ électrique responsable de la séparation des paires (e^-/t^+)	V/m
E^0	Potentiel standard d'un couple redox	V
L_D	Longueur de la région de la charge spatiale	Nm
B	Degré de pliage	
H	Rendement quantique	%
η_{eff}	Nombre de photons effectifs	photon/s

Nomenclature

η_{poly}	Nombre de photons incidents	photon/s
E_i	Energie d'une radiation incidente	J
V_{sat}	Volume de gaz dégagé à la saturation	cm ³
$t_{1/2}$	Temps de demi-réaction	H
K	Constante de vitesse de réaction de degré 1	s ⁻¹
C_m	Concentration massique	mg/L
I	Intensité du courant électrique	A
V_{eq}	Volume à l'équilibre	cm ³
R	Constante des gaz parfait	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
N	Nombre de moles	Mol
F	Constante de Faraday	Coulomb.mol ⁻¹
a_i	Activité de l'espèce déterminant le potentiel	
UV	Ultra violet	
J_L	Intensité le courant	A
D	Coefficient de diffusion	m ² .s ⁻¹
ϑ	Viscosité cinématique de l'électrolyte	m ² /s
ω	Vitesse angulaire de rotation de l'électrode	Rad/s
C	Concentration de l'espèce en solution	Mol/L
ENH	Electrode Normale d'hydrogène	
ECS	Electrode de Calomel saturée	
E	Variation de la force électronique	V
Pt	Electrode de platine	

Nomenclature

σ	Conductivité électrique	$(\Omega cm)^{-1}$
I-V	Intensité-Potentiel	(A/V)
V_{on}	Potentiel « onset »	V
V_{fb}	Potentiel de la bande plate	V
S	Coefficient de Seebeck	$\mu V/K$

Sommaire

NOMENCLATURE	6
INTRODUCTION GENERALE.....	10
Exposé du problème.....	12
CHAPITRE I : Nitrites-Chlorures-Bichromates.....	14
I. Les nitrites (NO_2^-).....	15
I.1. Sources de pollution par les nitrites.....	15
I.2. Toxicité des nitrites.....	15
I.3. Méthodes d'analyse et techniques de traitement.....	15
II. Les chlorures (Cl^-).....	16
II.1. Sources de pollution par les chlorures.....	16
II.2. Toxicité des chlorures.....	16
II.3. Méthodes d'analyse et techniques de traitement.....	17
III. Le chrome (Cr).....	17
III.1. Sources de pollution par le chrome.....	17
III.2. Toxicité de chrome.....	18
III.3. Méthodes d'analyse et techniques de traitement.....	19
CHAPITRE II : Généralités sur les semi-conducteurs.....	20
II.1. Bandes d'énergie	21
II.2. Etude théorique des matériaux semi-conducteurs	21
II.2.1. Conducteurs.....	22
II.2.2. Isolants.....	22
II.2.3. Semi-conducteurs.....	22
II.2.4. Niveau de Fermi.....	22
II.3. Structure électronique des semi-conducteurs.....	22
II.3.1. Principe de la structure de bandes.....	22

II.3.2. Notions de gap direct et gap indirect.....	23
a) Les matériaux à gap direct.....	23
b) Les matériaux à gap indirect.....	23
II.3.3. Semi-conducteur intrinsèque.....	24
II.3.4. Semi-conducteur extrinsèque (dopage)	24
II.3.5. Semi-conducteur à l'équilibre.....	27
II.4. Echange électronique à l'interface semi-conducteur / électrolyte	28
II.4.1. Jonction semi-conducteur / électrolyte en absence de lumière	29
II.4.2. Jonction semi-conducteur / électrolyte sous illumination.....	30
II.5. Méthodes optiques de mesure du gap.....	32
II.6. Conductivité d'un semi-conducteur	33
II.7. Mobilité des porteurs de charges (électrons/trous).....	33
II.8. La photo-catalyse.....	35
II.8.1. Généralité.....	35
II.8.2. Principe de la photo-catalyse hétérogène.....	35
II.8.3. Applications de la photo-catalyse.....	36
II.9. Le procédé Sol-Gel.....	36
II.9.1. Généralités sur le procédé Sol-Gel.....	37
II.9.2. Applications.....	39
CHAPITRE III : Synthèse et caractérisations des semi-conducteurs.....	40
III.1. Synthèse des matériaux.....	41
III.1.1. Synthèse de CuCrO_2 par voie nitrate.....	42
III.1.2. Synthèse de CuCrO_2 par méthode Sol-Gel.....	42
III.1.3. Décomposition thermique de nitrate de zinc par la voie nitrate.....	42
III.2. Techniques de caractérisation des matériaux.....	42
III.2.1. Analyse par Thermogravimétrie (ATG).....	42

III.2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	43
III.2.3. Analyse Infra rouge (FTIR).....	43
III.2.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	43
III.2.5. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage équipé d'un système d'analyse chimique (EDS).....	43
III.2.6. Réflectance diffuse.....	43
III.2.7. Conductivité électrique.....	43
III.2.8. Pouvoir thermoélectrique (S).....	45
III.2.9. Etude photo-électrochimiques.....	46
III.3. Résultats et discussions pour CuCrO ₂ (voie nitrate).....	47
III.3.1. Diagramme énergétique.....	47
III.4. Résultats et discussions pour CuCrO ₂ (Sol-Gel).....	48
III.4.1. Analyse par Thermogravimétrie (ATG).....	48
III.4.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	49
III.4.3. Analyse Infra rouge (FTIR).....	52
III.4.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	52
III.4.5. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage équipé d'un système d'analyse chimique(EDS).....	53
III.4.6. Réflectance diffuse.....	55
III.4.7. Conductivité électrique.....	56
III.4.8. Pouvoir thermoélectrique (S) (effet Seebeck).....	58
III.4.9. Caractéristiques photo-électrochimiques.....	59
III.4.9.1. Mesures capacitives à fréquence fixe (Mott Schottky).....	59
III.5. Résultats et discussions pour l'oxyde de zinc ZnO.....	60
III.5.1. Analyse par Thermogravimétrie (ATG).....	60
III.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	60
III.5.3. Analyse Infra rouge (FTIR).....	62
III.5.4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	62
III.5.5. Réflectance diffuse.....	63
III.5.6. Conductivité électrique.....	64
III.5.7. Pouvoir thermoélectrique.....	65

III.5.8. Caractéristiques photo-électrochimiques.....	65
III.5.8.1. Etude des courbes (Intensité-Potentiel) (I-V) de ZnO.....	65
III.5.8.2. Etude de la capacitance à l'interface semi-conducteur/électrolyte à fréquence fixe.....	66
III.6. Résultats et discussions pour WO ₃	68
III.6.1. Réflectance diffuse	68
III.6.2. Mesure de la capacitance à fréquence fixe.....	69
III.6.3. Courbes Intensité-Potentiel de WO ₃	70
III.6.4. Mesure capacitives à fréquence fixe pour CuCrO ₂ (voie nitrate).....	71
CHAPITRE IV : Application des matériaux synthétisés dans la dépollution de l'eau.....	73
Introduction.....	74
IV.1. Réduction des nitrites en présence de CuCrO ₂ (voie nitrate).....	75
IV.1.1. Dispositif expérimental.....	75
IV.1.2. Mode opératoire.....	75
IV.1.3. Résultats et discussions.....	76
IV.1.3.1. Réduction des nitrites.....	76
IV.1.3.2. Détermination du rendement quantique.....	82
IV.2. Photo-réduction du Cr(VI) en présence de CuCrO ₂ et ZnO.....	85
IV.2.1. Dispositif expérimental.....	85
IV.2.2. Mode opératoire de la photo-réduction de Cr(VI).....	85
IV.2.3. Optimisation du rapport CuCrO ₂ /ZnO de l'hétéro-jonction.....	87
IV.2.4. Calcul du rendement quantique de la photo-réduction de Cr(VI).....	91
IV.2.5. Etude de la photo-réduction d'hydrogène.....	91
IV.2.6. Détermination de rendement quantique de la photo-production d'hydrogène.....	94
IV.3. Photo-oxydation des chlorures en présence de l'hétéro-jonction <i>p</i> -CuCrO ₂ / <i>n</i> -WO ₃	94

Sommaire

IV.3.1. Dispositif expérimental.....	94
IV.3.2. Mode opératoire.....	95
IV.3.3. Résultats et discussion.....	95
IV.3.3.1. Etude de l'effet de WO_3 ajouté.....	96
IV.3.3.2. Etude de l'effet de capteur d'électron.....	98
IV.3.3.3. Electrolyse de HCl par photo-catalyse en présence de WO_3	98
IV.3.3.4. Electrolyse de HCl par photo-catalyse en présence de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$	99
IV.3.3.5. Cinétique de l'oxydation des chlorures.....	104
Conclusion.....	105
Annexe.....	107
Références bibliographique.....	111

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La pollution de l'eau est causée par les rejets des déchets domestiques, industriels et agricoles. Les effluents sont chargés en produits chimiques très toxiques en grandes parties non biodégradables. Leurs éliminations représentent l'un des principaux problèmes dans le processus de dépollution.

Le traitement de ces effluents par des procédés physiques, coagulation floculation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires, consiste simplement en un transfert de polluants du milieu aqueux à un autre milieu. La photo-catalyse est une alternative prometteuse aux procédés existants. Elle a pour but la minéralisation complète des polluants organiques en CO_2 et H_2O et autres composés minéraux tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

La photo-catalyse consiste en l'accélération d'une réaction chimique grâce à l'absorption de photons par un semi-conducteur ou un composé organique. Les réactions photo-catalytiques les plus étudiées sont la photolyse de l'eau en oxygène et hydrogène ou la dégradation de composés organiques. Actuellement des travaux portent sur la dépollution de l'eau par purification et traitement d'effluents industriels et dépollution de l'air par destruction des bactéries, réduction de la pollution de l'air (NO_x , CO_x).

La photo-catalyse hétérogène nécessite l'absorption d'un rayonnement lumineux par un semi-conducteur, menant à la création de porteurs de charge dont le pouvoir oxydant ou le pouvoir réducteur permettra d'accélérer une réaction chimique.

De nombreuses recherches ont été menées sur le développement de matériaux à base d'oxydes métalliques qui possèdent une large bande interdite (TiO_2 , ZnO ...) destinés à être utilisés dans la dépollution de l'eau et de l'air. En effet, la partie Ultra Violet (UV 290-380 nm) qui active ces matériaux représente 3 à 5 % de la lumière atteignant la Terre. D'un point de vue énergétique, ces rayonnements ne sont pas rentables. Pour pallier à ce problème, certains chercheurs focalisent leurs travaux sur le développement d'une nouvelle génération de photo-catalyseurs actifs sous rayonnement visible (≥ 380 nm), notamment les delafossites et les spinels.

Introduction générale

L'objectif de cette étude est de mettre au point un procédé photo-catalytique permettant de réduire les nitrites les chromates (Cr^{VI}) et l'oxydation des chlorures en utilisant un catalyseur actif sous la lumière visible.

L'étude et la réalisation technique du procédé de dépollution de l'eau par photo-catalyse sont décrites dans les chapitres de I à IV.

Le **Chapitre I** est relatif à quelques généralités sur la pollution des eaux ; il expose les polluants, leur source de pollution, leur toxicité et les méthodes de traitement.

Le **Chapitre II** est un rappel des notions de base sur la physique du solide (bandes d'énergie). Dans un premier temps, on a exposé les différents types de matériaux puis on a décrit la structure électronique des semi-conducteurs. L'étude de l'interface semi-conducteur/électrolyte ainsi que la description de la méthode de synthèse par voie Sol-Gel sont menées de façon approfondie.

Le **Chapitre III** concerne les différentes méthodes de synthèse des matériaux utilisés dans la dépollution de l'eau par le processus photo-catalytique. Plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées. Les caractéristiques physiques des matériaux synthétisés sont données de manière détaillée.

Le **Chapitre IV** décrit l'application des matériaux synthétisés dans la dépollution de l'eau. Dans un premier temps, nous avons conçu un montage expérimental et développé un mode opératoire permettant la dépollution photo-catalytique de l'eau. Les différents paramètres influençant sur la photo-activité ont été optimisés.

L'Annexe, porte sur les méthodes de dosages des polluants étudiés au cours de leur élimination du milieu réactionnel.

Exposé du problème

La dégradation de l'environnement et le changement climatique ont conduit à l'exploitation des énergies renouvelables. L'énergie solaire (le flux lumineux de l'ordre de 1200 W/cm^2 à la surface de la terre de l'Afrique du nord) reste la plus prometteuse parmi les sources d'énergie renouvelables. Elle continue à attirer beaucoup d'attention en raison de l'intérêt croissant de son application en photo-catalyse en plus de sa conversion en énergie électrique ou chimique [1, 2].

Les principales sources de pollution proviennent de décharge incontrôlable des activités industrielles et agricoles [3]. Par conséquent, les effluents doivent être traités à la source avant leur rejet dans le milieu aquatique [4]. Les méthodes physico-chimiques utilisées telles que l'électrodialyse, précipitation, osmose inverse ou l'adsorption sur charbon actif réduisent considérablement le degré de la pollution, mais souvent sans atteindre le niveau requis par les normes de qualité environnemental de l'eau.

En revanche, la photo-catalyse est apparue comme une technique alternative par rapport aux autres procédés [5]. La plus part des oxydes utilisés dans la conversion photo-catalytique sont chimiquement stables mais possèdent une bande interdite (E_g) large supérieur à 3 eV comme TiO_2 [6] et ZnO [7]. Ces oxydes sont actifs sous le rayonnement ultra viole, suite à l'existence de la bande de valence (BV) dérivant de l'orbitale 2p de O^{2-} tandis que la bande de conduction (BC) est constituée d'une orbitale du métal [8]. Une des stratégies pour remédier à cet inconvénient serait l'utilisation d'oxydes dont les bandes électroniques ne dérivent pas de la filiation de l'oxygène.

Suite aux problèmes croissants de la pollution, des chercheurs ont développé de nouveaux matériaux actifs dans le domaine visible pour la protection de l'environnement [9,15].

L'hydrogène est un carburant propre comparé à celui des énergies fossiles. Par conséquent, il y a une demande croissante en raison de son renouvellement et sa calorifique par unité de volume

A cet égard, les delafossites CuMO_2 où M est un élément de transition *nd*, sont des oxydes thermodynamiquement stables, la (BV) et la (BC) sont composées du celles du Cu

Exposé du problème

avec des transitions optiques d-d où l'énergie de l'ordre de 1,5 eV. CuCrO_2 est le matériau le plus étudié, en raison de sa stabilité dans les électrolytes aqueux.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé le matériau CuCrO_2 dans l'étude de la photo-réduction des nitrites et des ions chromates (Cr^{VI}), dans celle de la photo-oxydation des chlorures et dans l'étude de la photo-production de l'hydrogène sous irradiation visible.

CHAPITRE I

Nitrites-Chlorures- Bichromates

I. Les nitrites

I. 1. Source de pollution par les nitrites

Les nitrites sont formés soit par oxydation de l'azote moléculaire de l'air par les microorganismes existant dans les plantes, le sol ou l'eau ou par l'oxydation incomplète de l'ammoniac ou par réduction des ions nitrates par action microbienne. Les nitrites sont surtout utilisés comme agents de conservation. Leur emploi comme inhibiteur de corrosion dans les stations de traitement des eaux peut aussi conduit à des erreurs d'interprétation.

I. 2. Toxicité des nitrites

Une eau qui renferme des nitrites est considérée comme suspecte. Il a été aussi observé que la teneur en nitrite de l'eau stockée à des températures de l'ordre de 40 °C pourrait être probablement plus élevée sous l'influence d'une action microbienne [16].

La toxicité des nitrites est très significative en raison de leur pouvoir oxydant, qui peut avoir une action méthémoglobinisante comme dans le cas des nitrates. Ils sont aussi considérés comme des agents mutagènes potentiels. La directive des communautés européennes et la réglementation française indiquent une valeur limite de 0,1 mg/L comme teneur des nitrites dans l'eau destinée à la consommation humaine [17].

Dans l'estomac humain, le nitrite peut réagir avec les composés nitrosables, comme les amides et les amines, pour former des composés N-nitrosés. Certains de ces composés sont de puissants carcinogènes chez l'animal [18] et ils le sont donc, sans doute, aussi chez l'humain [19]. Les études épidémiologiques liant l'ingestion de nitrite et de nitrate au cancer de l'estomac chez l'humain sont équivoques, certaines indiquant une corrélation positive [20] et d'autre n'en montrant pas [21]. Des preuves d'association entre l'ingestion de nitrate et l'incidence de cancer de l'estomac ont été obtenues par des études épidémiologiques descriptives au Chili (de 133 à 499 ppm dans les légumes) [22] en Colombie (<40 mg/L dans l'eau de puits) [23] en Angleterre (90 mg/L [24] 25 mg/L [25] et 50 mg/L [26] dans l'eau potable); en Italie (<20 mg/L dans l'eau potable) [27] au Danemark (<30 mg/L dans l'eau potable) [28] en Hongrie (<100 mg/L dans l'eau potable) [29] et à Singapour (215 mg/jour dans les aliments) [30].

I. 3. Méthodes d'analyse et techniques de traitement

Les ions nitrites en milieu aqueux peuvent être dosés par la mesure de la conductivité en utilisant la méthode chromatographique ionique, qui comporte la séparation des ions par échange ionique et leur conversion sous forme acide hautement conductrice [30]. La limite de détection, exprimée en azote, est de 0,1 mg/L [31]. On peut aussi faire appel à la réduction des ions nitrates en nitrites par le cadmium ou l'hydrazine, si les concentrations ne dépassent pas 45 mg/L ; la limite de détection de ces deux méthodes est de 0,04 mg/L [31]. La méthode de choix dépend de la concentration attendue et des perturbations possibles dues à la présence d'autres ions.

Pour éliminer les nitrites d'une eau potable, on peut utiliser la résine échangeuse d'ion ou l'osmose inverse [30, 32, 33]. D'autres méthodes comme la dénitrification biologique et l'électrodialyse ont également été proposées [34]. Généralement, en présence d'une eau bien oxygénée, l'ion nitrite est rapidement oxydé en ion nitrate, d'où l'intérêt de l'ajout d'agents oxydants [30].

II. Les chlorures

II. 1. Source de pollution par les chlorures

Les ions chlorures sont présents dans l'eau, le sol et les roches et également les eaux souterraines en raison de l'altération et de la lixiviation des roches et des sols.

Les chlorures existent dans la nature, généralement sous forme de sels de sodium (NaCl) et de potassium (KCl), et représentent environ 0,05 % de la lithosphère [22, 35]. Ce sont les océans qui contiennent de loin la plus grande quantité de chlorures. La directive des communautés européennes indique comme teneur des chlorures dans l'eau destinée à la consommation humaine au niveau guide de 25 mg/L.

La présence des chlorures dans les sources d'eau potable est attribuée à l'épandage de sel sur les routes pour faire fondre la glace et la neige [36, 37], aux effluents des usines de produits chimiques [38], aux eaux d'égouts [39], aux émanations volcaniques, aux embruns marines et à l'intrusion de l'eau de mer dans les zones côtières [35]. Chacune de ces sources peut entraîner une contamination locale des eaux de surface et des eaux souterraines. Les ions chlorures sont très mobiles et finissent par être transportés dans les bassins fermés ou vers les océans [35].

II. 2. Toxicité des chlorures

La présence des ions chlorures dans l'eau peut également augmenter les matières totales dissoutes (MTD) présentes dans l'eau potable, ce qui peut avoir des effets sur le taux de corrosion de l'aluminium et de l'acier qui entre dans la fabrication des canalisations, des pompes, des raccords de plomberie et des chauffe-eau. L'acier inoxydable peut être également corrodé lorsque les concentrations des ions chlorures sont supérieures à 50 mg/L.

II. 3. Méthodes d'analyses et techniques de traitement

Plusieurs techniques permettent de doser les chlorures dans l'eau, notamment les titrages (titrage potentiométrique, titrage avec le nitrate d'argent), la colorimétrie (avec le thiocyanate), l'électrode spécifique de l'ion chlorure et la chromatographie ionique [40]. Le seuil de détection des chlorures varie de 50 µg/L dans le cas de la colorimétrie à 5 mg/L pour la titrimétrie.

Comme les chlorures sont très solubles dans l'eau, il est difficile de les éliminer et les méthodes classiques de traitement de l'eau sont généralement inefficaces [41]. Les résines échangeuse d'ion, la distillation et l'osmose inverse font partie des techniques efficaces de traitement des chlorures.

Les concentrations en chlorures dans l'eau peuvent augmenter si le traitement utilise des chlorures dans le cas de la désinfection ou de la floculation qui utilise des chlorures d'aluminium ou de fer [42].

III. Le chrome

III. 1. Source de pollution par le chrome

Le chrome est utilisé comme catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac, dans la fabrication d'aciers chromés, d'aciers inoxydables et d'alliages ainsi que pour le chromage galvanique. Des complexes organiques sont utilisés comme colorants dans le développement de la photographie couleur et des dérivés inorganiques du chrome sont utilisés comme pigments. Les sels de chrome (VI) connaissent une très large utilisation dans les produits de conservation du bois et la tannerie.

Le chrome possède plusieurs état de valence, tel que le Cr (VI) et le Cr (III). Le Cr (VI) présente une haute toxicité et les résultats de la recherche signalent clairement son effet cancérigène [43]. Les principales sources de la contamination de l'eau par le Cr(VI) proviennent de la décharge non contrôlée, des activités industrielles comme la

galvanoplastique, le tannage de cuir et les procédés de fabrication de la métallurgie. Les effluents doivent être traités à la source avant leurs rejets dans le milieu aquatique [44].

Les quantités de chrome détectées dans l'hydrosphère, la pédosphère, l'atmosphère et la biosphère sont liées pour l'essentiel à des émissions d'origine industrielle.

Les déchets contenant du chrome sont considérés comme problématiques en raison de leur comportement dans les couches profondes du sol lorsqu'ils sont stockés dans les décharges. En milieu alcalin, on estime que la stabilité des chromates peut atteindre 50 ans, et qu'ils peuvent migrer vers les nappes aquifères, même à travers des sols cohérents. La combustion de boues contenant des composés chromique doit être évitée en raison du risque de formation de chromate (CrO_4^{2-}).

III. 2. Toxicité de chrome

Il y a plusieurs types de chrome qui n'ont pas tous les mêmes effets sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous formes chrome III et chrome VI lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine.

Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome (III) sont la fabrication de l'acier, du cuir et des textiles. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome (VI) sont la fabrication des produits chimiques, l'industrie du cuir et du textile, l'électro-peinture et d'autres applications de chrome (VI) dans l'industrie ; ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome de l'eau. Lors de la combustion du charbon, le chrome peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux le chrome peut se retrouver dans le sol.

La plupart du chrome de l'air se dépose finalement et finit dans l'eau ou dans le sol. Dans le sol, le chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile, seule une partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre.

Le chrome (III) est un élément essentiel pour les organismes, il peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur lorsque la dose quotidienne est trop faible.

Le chrome (VI) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer des cancers. Les cultures possèdent un système contrôlant la consommation de chrome. Mais lorsque la quantité de chrome dans le sol augmente, cela peut mener à des concentrations plus élevées dans les cultures.

L'acidification des sols influence aussi la consommation de chrome par les cultures. En générale, les plantes absorbent uniquement le chrome (III). C'est peut-être le type essentiel de chrome mais lorsque les concentrations dépassent une certaine valeur, des conséquences négatives peuvent toujours se produire.

Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées en chrome, du fait du rejet de produits en métal dans les eaux de surfaces peut endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet.

Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des malformations à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs.

III. 3. Méthodes d'analyse et techniques de traitement

Les méthodes conventionnelles telles que l'électrodialyse, la précipitation, l'osmose inverse et l'électro-réduction réduisent considérablement la concentration de Cr(VI), mais souvent n'atteignent pas le niveau requis par les Directives des Normes et de Qualité environnementales de l'eau (pour le Cr(VI) la concentration limite dans l'eau est de 0,05 mol/L selon la Directive de Norme de Qualité de l'eau) [45].

La photo-catalyse est une méthode privilégiée pour la réduction des polluants inorganiques ; utilisant l'énergie solaire [46, 47], cette technique est efficace et moins chère.

CHAPITRE II

Généralités sur les semi- conducteurs

II. 1. Bandes d'énergie

Les électrons d'un atome isolé prennent des niveaux d'énergie discrets, qui sont en fait constitués de sous-niveaux (ou sous-couches) ; mais lorsqu'on rapproche deux atomes, ces niveaux (ou sous-couche) vont se dédoubler « dégénérescence ». En étendant ce raisonnement à N atomes, cette dégénérescence fait apparaître des bandes permises d'énergie qui peuvent s'interpénétrer et se séparer à nouveau lorsque la distance interatomique diminue, donnant des bandes d'énergie interdite, de largeur E_g (gap) [48].

Pour une température différente de 0 K, un électron de la bande de valence (BV) peut recevoir suffisamment d'énergie pour passer dans la bande de conduction (BC) (un trou apparaît alors dans la (BV)) et rendre possible la conduction électrique. Le matériau n'est plus isolant, mais plus E_g sera grand plus le nombre de porteurs libres (électrons dans la (BC) ou trous dans la (BV)) sera faible, et le matériau sera plus isolant.

II. 2. Etude théorique des matériaux semi-conducteurs

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprise dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des « bandes d'énergie interdites ». Cette modélisation conduit à parler de bande d'énergie ou de structure de bandes. Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible d'expliquer les différences de comportement électrique entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur (Figure II. 1).

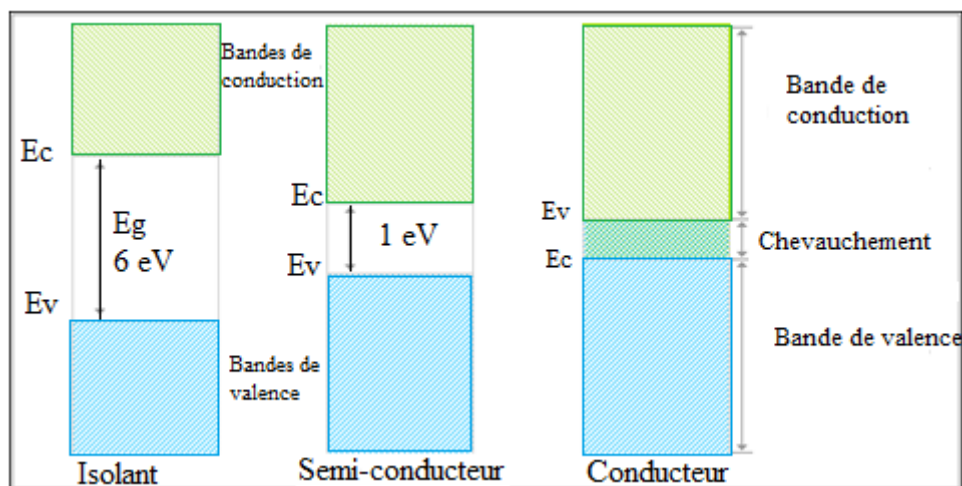


Figure II. 1 : Disposition des bandes d'énergie dans un isolant, un semi-conducteur et un métal

Lorsque la température tend vers 0 K, on distingue donc trois cas selon le remplissage des bandes et la valeur du gap.

II. 2. 1. Conducteurs

La bande de conduction est partiellement remplie, le solide contient donc les électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction. La (BV) et la (BC) se chevauchent.

II. 2. 2. Isolants

La bande de conduction est vide et le gap est grand (supérieur à 6 eV). Le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction.

II. 2. 3. Semi-conducteurs

La bande de conduction est vide et le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV). Le solide est donc isolant à température de 0 K, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la (BV) à la (BC). La conductivité augmente avec la température.

II. 2.4. Niveau de Fermi

L'occupation des différents états d'énergie par les électrons suit la distribution de Fermi-Dirac [49]. Il existe une énergie caractéristique, le niveau de Fermi, qui fixe, lorsque le matériau est à une température de zéro kelvin, le plus haut niveau occupé par les électrons.

Le niveau de Fermi représente le potentiel chimique du système. Son positionnement dans le diagramme des bandes d'énergie est relié à la façon dont les bandes sont occupées.

Dans les conducteurs, le niveau de Fermi est dans une bande permise qui est dans ce cas la bande de conduction.

Dans les isolants et les semi-conducteurs, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui sépare les bandes de valence et de conduction.

II. 3. Structure électronique des semi-conducteurs

II. 3. 1. Principe de la structure en bandes

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit par la théorie des bandes [50]. Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes permises », lesquelles sont séparées par d'autres bandes appelées « bandes interdites ».

Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier :

- La dernière bande complètement remplie, appelée bande de valence (BV).
- La dernière bande d'énergie permise suivante appelée bande de conduction (BC).

La BV est riche en électron mais ne participe pas aux phénomènes de conduction par les électrons. La BC, quand à elle est soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semi-conducteur) soit semi-remplie d'électron (comme dans le cas des métaux). Cependant c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide.

Dans un conducteur (métaux), la BC et la BV se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la (BV) à la BC et circuler dans le solide.

Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment « gap ». L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives.

Dans un isolant, cette valeur est si grande (6 eV pour le diamant par exemple), que les électrons ne peuvent pas passer de la BV à la BC par conséquent les électrons ne circulent pas dans le solide. Dans les semi-conducteurs, cette valeur est plus petite (1,12 eV pour le Silicium, 0,66 eV pour le Germanium, 2,26 eV pour le Phosphore, par exemple) ; en chauffant le matériau ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certain cas en le soumettant à un rayonnement lumineux, les électrons sont alors capable de passer de la BV à la BC, et de circuler dans le matériau.

II. 3. 2. Notion de gap direct et gap indirect

La famille des matériaux semi-conducteurs, à bande interdite de l'ordre de 1 eV, peut être divisée en deux groupes :

- a) **Les matériaux à gap direct** : comme la plupart des composés issus des colonnes II et V du tableau de classification périodique des éléments chimiques.
- b) **Les matériaux à gap indirect** : comme de Silicium (colonne IV). La nature de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur.

Les courbes $E_{C,V}(k)$ (figure II. 2) dites aussi relations de dispersion où (EC) est le bas de la bande de conduction, (EV) le haut de la bande de valence et ($\vec{k}$) le vecteur d'onde associé à un électron (quantité de mouvement $\vec{P} = m\vec{v} = \hbar\vec{k}$) font apparaitre deux types de semi-conducteur : ceux pour lesquels le minimum de (EC) et le maximum de (EV) se produisent pour le même vecteur de ($\vec{k}$), que l'on appellera (SC) à gap direct et les autres sont appelés (SC) à gap indirect.

La nature de gap joue un rôle fondamentale dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique (en particulier lumineux), et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique. On peut remarquer pour l'instant

que dans un (SC) à gap direct un électron du haut de la (BV) qui acquière une énergie (E_g) passe dans la (BC) sans changer de quantité de mouvement ($\Delta p = \hbar \Delta c = 0$) ce qui n'est pas le cas dans un (SC) à gap indirect (figure II. 2).

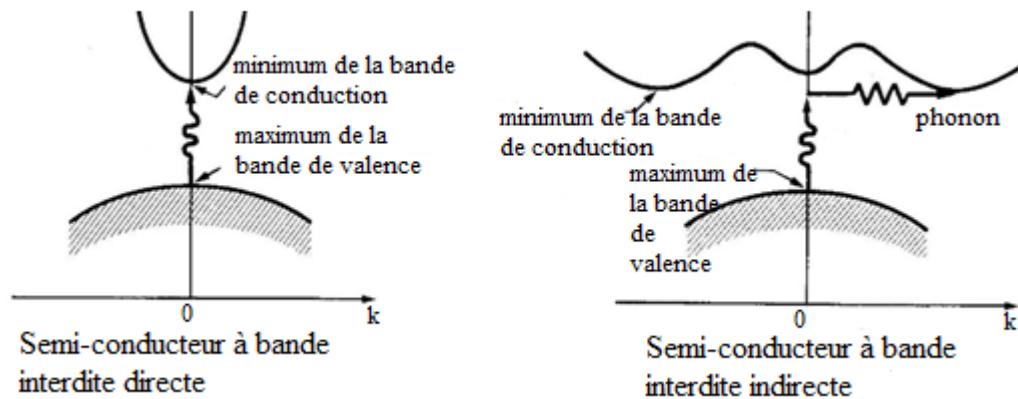


Figure II. 2 : Transitions directe et indirecte. La transition indirecte nécessite l'intervention d'un phonon¹.

II. 3. 3. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsque le crystal n'est pas pollué par des impuretés pouvant changer la concentration en porteurs libres. Pour une température différente de 0 K, des électrons peuvent devenir « libre » c'est-à-dire passer de la (BV) à la (BC), où leur concentration est noté n . Ces électrons laissent des trous dans la (BV) (avec une concentration noté p) eux aussi libres de se déplacer avec, de plus, une égalité entre les concentrations n et p . Pour ce dernier cas particulier, on définit une concentration intrinsèque n_i (égalité des concentrations n et p) donnée par la relation [51]:

$$n = p = n_i(T) = AT^{3/2} \exp(-E_g/2kT) \quad \text{II. 1}$$

Où A est une constante spécifique du matériau.

II.3. 4. Semi-conducteur extrinsèque (dopage)

¹ Quantum de vibrations énergétiques et d'un réseau cristallin, du champ d'agitation thermique des noyaux.

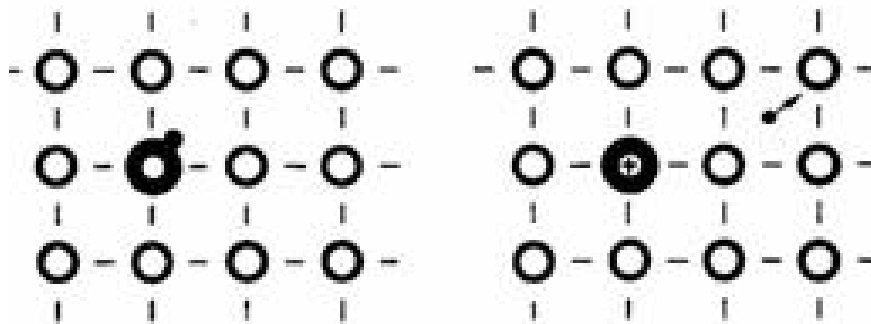
L'introduction de certaines impuretés dans un matériau semi-conducteur permet d'y modifier le nombre de porteurs libres, de choisir le type de conduction (par électrons ou par trous) et de contrôler la conductivité.

- **Semi-conducteur extrinsèque de type n :**

Un semi-conducteur extrinsèque s'obtient par dopage, c'est-à-dire adjonction d'une très petite quantité d'atomes étrangers dans un semi-conducteur intrinsèque.

Si les atomes étrangers (impureté) ont un nombre d'électrons de valence supérieur à celui de l'hôte (> 4 pour Si et Ge), on parle de semi-conducteur extrinsèque type n , car les charges mobiles négatives (électrons) seront majoritaires. Les atomes de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine possédant cinq électrons de valence sont couramment utilisés comme dopants dans les semi-conducteurs de type n . Ces atomes doivent être compensés par 5 charges positives sur leur noyau pour conserver la neutralité électrique du système.

On appelle ces atomes donneurs car ils fournissent des électrons à la (BC). Les donneurs se placent en position de substitution dans le réseau (figure II 3).



○ : atome de l'hôte; ● : électron libre. ⊕ : atome donneur

Figure II. 3 : Modèle de dopage d'un semi-conducteur extrinsèque de type (n)

Leur cinquième électron de valence, qui ne peut former de lien avec les atomes de l'hôte, reste à un niveau d'énergie plus élevé que les quatre autres. Du fait de la faible énergie le séparant de la (BC), cet électron quittera donc facilement le donneur, faisant de ce dernier un ion positif.

Le dopage se traduit par l'apparition d'une bande très étroite d'énergie permise, située à un niveau appelé niveau des donneurs, placé juste en-dessous de la (BC) (figure II. 4). Cette nouvelle bande représente l'énergie du cinquième électron lié. Elle se situe juste en-dessous de la (BC), car le nombre de protons qui retiennent l'électron est plus grand que le nombre de protons de l'hôte. Un cinquième électrons au voisinage de l'hôte serait moins fortement attiré et trouverait sa place dans la (BC) par attraction électrostatique avec les atomes donneurs.

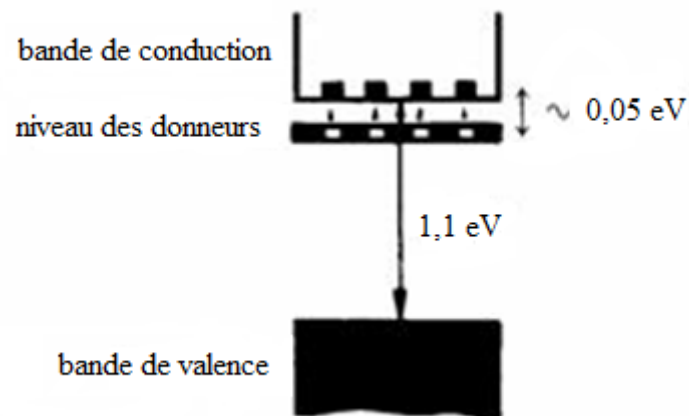


Figure II. 4 : Disposition des bandes d'énergie dans un semi-conducteur extrinsèque type *n* (silicium)

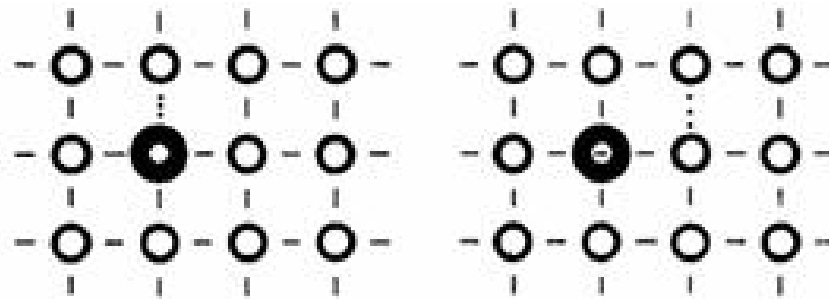
Le faible intervalle d'énergie séparant le niveau des donneurs du bas de la (BC), typiquement 0,01 à 0,1 eV, montre la fragilité de ces liaisons et le fait que le cinquième électron est quasi libre.

- **Semi-conducteur extrinsèque de type *p* :**

Un autre type de semi-conducteur extrinsèque s'obtient en dopant un semi-conducteur intrinsèque au moyen d'atomes étrangers possédant un nombre d'électrons de valence inférieur à celui de l'hôte. Le bore, l'aluminium, le gallium et l'indium ont trois électrons de valence et sont utilisés couramment dans ce but.

Ces atomes étrangers portent ici le nom d'accepteurs car ils acceptent des électrons de la bande de valence, créant des niveaux vacants dans cette dernière. Les trous deviennent ainsi les porteurs de charges mobiles majoritaires et l'on appelle le semi-conducteur résultant de ce dopage, un semi-conducteur de type *p*.

Pour que cet état soit ultérieurement occupé par un électron provenant d'un lien de valence voisin, et déplacé sous l'effet de l'énergie d'agitation thermique, et éventuellement d'un champ appliqué. Ce transfert correspond au déplacement d'un trou.



○, atomes de l'hôte; ⊕, accepteur; |, position du trou.

Figure II. 5: Modèle de dopage d'un semi-conducteur de type (p)

L'état électronique laissé vacant par l'atome étranger correspond à une bande d'énergie très étroite, située à un niveau d'énergie appelé niveau des accepteurs placé juste au-dessus du sommet de la bande de valence (figure II. 6). Pour justifier cette position il suffit de se rappeler que l'atome accepteur possède 1 proton de moins que l'hôte. L'attraction du "quatrième" électron est donc moins forte au voisinage de l'accepteur. Le faible intervalle d'énergie séparant la bande des accepteurs du haut de la bande de valence, typiquement 0,01 à 0,1 eV, explique le transfert important d'électrons de la bande de valence vers celle des accepteurs dès qu'il y a un peu d'agitation thermique.

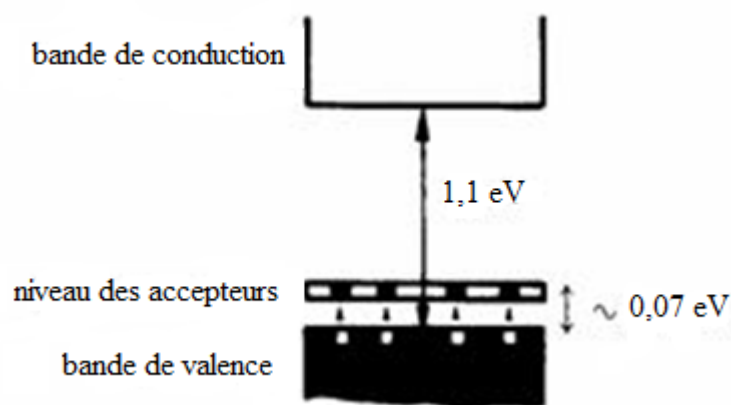


Figure II. 6: Disposition des bandes d'énergie dans un semi-conducteur extrinsèque type p

II. 3. 5. Semi-conducteur à l'équilibre

On rappelle qu'à l'équilibre thermodynamique, un phénomène et son phénomène inverse se produisent avec la même probabilité. Les électrons, particules à spin demi-entier obéissent à la statistique de Fermi-Dirac.

La fonction $f_n(E)$ est la probabilité d'occupation (à l'équilibre) d'un niveau d'énergie (E) par un électron et elle est donnée par la statistique de Fermi-Dirac.

$$f_n(E) = \frac{\text{nombre de cases occupées par les électrons}}{\text{nombre de cases disponibles}} \quad \text{II. 2}$$

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)}} \quad \text{II. 3}$$

(E_F) étant le niveau de Fermi, qui correspond à une probabilité d'occupation égale à $\frac{1}{2}$, quelque soit la température T. La probabilité $f_n(E)$ pour qu'un niveau (E) soit occupé par un trou est complémentaire de la probabilité $f_n(E)$.

$$f_n(E) = 1 - f_n(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E_F-E}{kT}\right)}} \quad \text{II. 4}$$

Dans le cas où la différence ($E-E_F$) est supérieure à kT , l'équation (II. 3) se simplifie en constatant que le terme exponentiel est très supérieur à 1 d'où :

$$f_n(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)}} = e^{\left(-\frac{E-E_F}{kT}\right)} \quad \text{II. 5}$$

Ce qui correspond à la statistique de Boltzmann. Dans le cas où ($E-E_F$) est inférieur - kT (équivalent à ($E-E_F$) supérieur kT) on a l'approximation suivante :

$$f_n(E) \simeq \frac{1}{e^{\left(\frac{E_F-E}{kT}\right)}} = e^{\left(-\frac{E_F-E}{kT}\right)} \quad \text{II. 6}$$

Pour un semi-conducteur intrinsèque le niveau de Fermi est appelée « niveau de Fermi intrinsèque » E_{Fi} et se situe au milieu de la bande interdite $E_i = (E_C + E_V)/2$. Mais dans le cas général, le niveau de Fermi va dépendre du type de dopant et de sa concentration et bien sûr de la température. Ce que l'on peut dire avec certitude, c'est que pour un semi-conducteur de type n : $E_F > E_{Fi}$, ce qui traduit le fait que les électrons, plus nombreux sur la BV, sont les porteurs de charge intrinsèque : ($n_0 \gg n_i$) et pour un semi-conducteur de type p, les trous plus nombreux sur la BC, sont les porteurs de charge: $E_F < E_{Fi}$. [48].

II. 4. Echange électronique à l'interface semi-conducteur/électrolyte

II. 4. 1. La jonction semi-conducteur/ électrolyte en absence de lumière

L'échange électronique entre une électrode et l'électrolyte à l'abri de lumière est un phénomène plus rapide que le réarrangement de la gaine d'atome du solvant entourant les ions présents dans l'électrolyte. Suivant le principe de Franck-Condon [52], cet échange aura donc lieu sans changement de la configuration chimique des ions. Il doit d'autre part être isoénergétique, c'est-à-dire qu'il ne peut intervenir qu'entre états de même énergie, à kT près [53].

La densité d'états vides et occupés dans l'électrolyte peut être décrite par un modèle simple dû à Gurney [54] (Figure II. 7). Les niveaux vides (accepteurs) correspondent à l'espèce oxydée du couple redox, les niveaux pleins (donneurs) correspondent à l'espèce réduite. La différence d'énergie entre les niveaux vides et pleins les plus probables, correspond à la différence d'énergie de solvation des espèces oxydée et réduite. Les densités d'états sont données par [55, 56].

$$D_{ox}(E) = n_{ox}(4\pi\lambda kT)^{-1/2} \exp[-(E-E_{ox}^0)^2/4\lambda kT] \quad \text{II. 7a}$$

$$D_{red}(E) = n_{red}(4\pi\lambda kT)^{-1/2} \exp[-(E-E_{red}^0)^2/4\lambda kT] \quad \text{II. 7b}$$

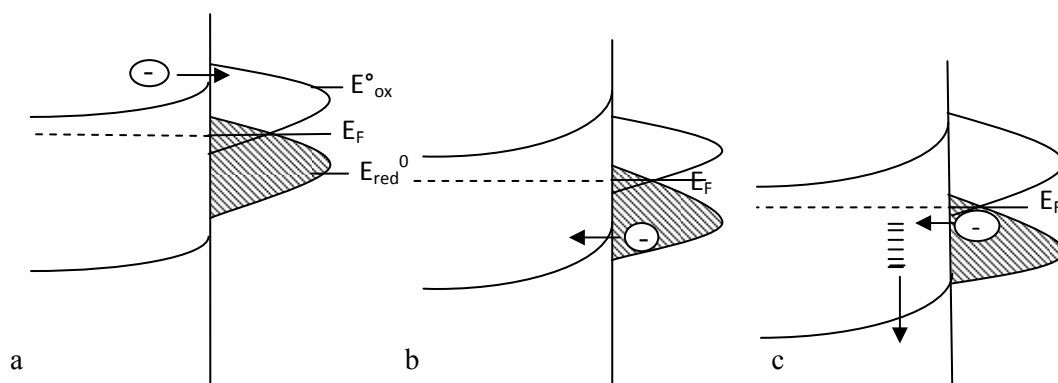


Figure II. 7 : Densité d'états vides et occupés d'un électrolyte, et processus d'échange électronique à l'interface avec un semi-conducteur: a) faible courbure des bandes (échange avec les porteurs majoritaires); b) fort courbure des bandes; c) échange par l'intermédiaire d'états de surface.

Où E_{ox}^0 , E_{red}^0 sont les énergies des états les plus probables, n_{ox} et n_{red} la concentration des espèces oxydée et réduite. Ils représentent l'énergie de réarrangement de la gaine solvatée entre le niveau d'équilibre $E_{F,redox}$ et l'état le plus probable.

La figure (7a) montre la position des bandes d'énergie d'un semi-conducteur de type n par rapport aux densités d'états de l'électrolyte. Les échanges ne peuvent se faire aisément qu'avec la bande de conduction (porteurs majoritaires). Le transfert de porteurs minoritaires aura lieu dans le cas d'une forte courbure de bande (Figure II. 7b) ou par l'intermédiaire d'états localisés à la surface du semi-conducteur (Figure II. 7c).

II. 4. 2. La jonction semi-conducteur/électrolyte sous illumination

Lorsqu'on éclaire la surface du semi-conducteur avec une lumière d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, les photons sont absorbés en créant des paires électron-trou (e^-/t^+) séparés, sous l'effet du champ électrique existant dans la zone de charge d'espace. Cela se traduit par l'apparition d'un photo-potentiel ΔV_{ph} qui a pour effet de diminuer la courbure des bandes à la surface du semi-conducteur.

Si l'électrode semi-conductrice est reliée à une contre-électrode par un circuit extérieur, un photo-courant pourra circuler dans ce circuit à condition que les porteurs minoritaires arrivant à la surface du semi-conducteur et passent en solution par l'intermédiaire d'une réaction électrochimique avec les ions présents dans l'électrolyte.

La forme générale de la courbe intensité-potentiel d'une jonction semi-conducteur/électrolyte est donnée par la figure II. 8. Dans l'obscurité, la jonction agit comme une diode. Le courant dû aux porteurs majoritaires (courant cathodique pour un semi-conducteur de type « n », anodique pour le type « p »), est analogue à celui d'une électrode métallique, tandis que le courant des porteurs minoritaires est quasiment nul. Remarquons, toutefois, qu'à forte polarisation inverse (anodique pour le type « n », cathodique pour le type « p »), il ya apparition d'un courant qui peut être dû soit à l'effet tunnel des porteurs majoritaires, soit à un phénomène d'avalanche (débordement).

Lorsque l'électrode est éclairée par une radiation d'énergie ($h\nu$) supérieure au gap (E_g), on observe un courant en polarisation inverse, qui commence à un potentiel voisin du potentiel de la bande plate, et qui atteint ensuite une valeur de saturation. Un modèle simple, issu de la théorie de Gartner [57], permet d'expliquer l'allure de ces caractéristiques sous illumination.

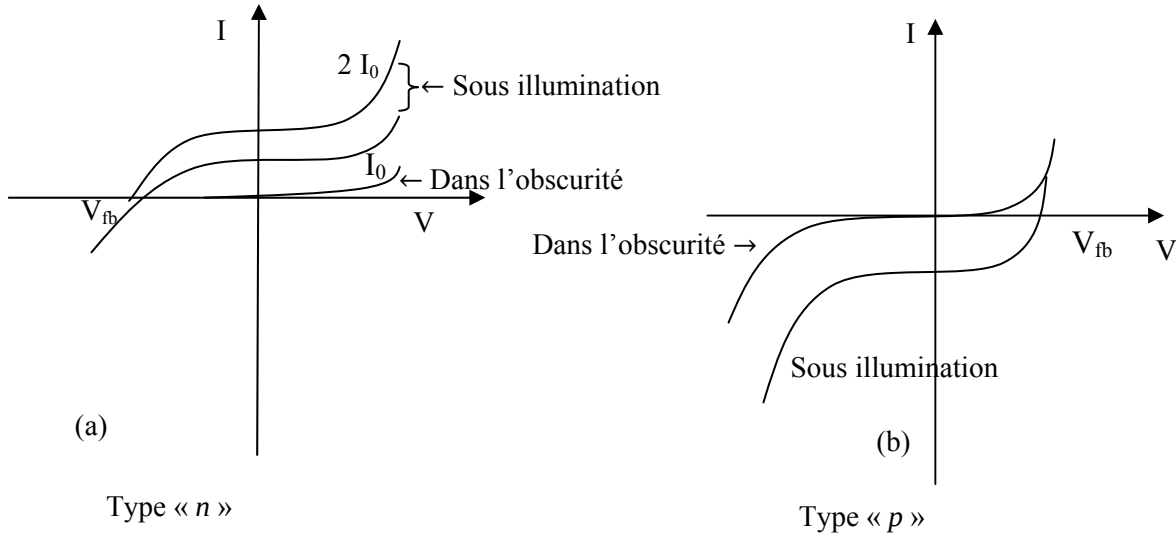


Figure II. 8 : Courbes intensité-potentiel linéaire d'une jonction semi-conducteur /électrolyte, en absence de lumière et sous illumination a) type « n », b) type « p »

Dans ce modèle, la densité de courant I est donnée par l'expression suivante [58] :

$$I = e\varphi_0 [1 - \exp(-\alpha W)(1 + \alpha L_p)] \quad \text{II. 8}$$

Où φ_0 est le flux de photons incidents, α le coefficient d'absorption optique,

$$W = (2\varepsilon\varepsilon_0 (eN)^{\frac{1}{2}} (V - V_{fb} + \frac{kT}{e})^{\frac{1}{2}}) \quad \text{II. 9}$$

W : la largeur de la zone de charge d'espace et L_p la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

Dans une approximation supplémentaire, on peut négliger αL_p devant 1, ce qui revient à dire que la longueur de diffusion des porteurs minoritaires est petite devant la longueur d'absorption des photons.

Ceci n'est pas vrai pour des semi-conducteurs comme Si et Ge, mais semble être vérifié dans le cas des composés utilisés en photo-électrochimie (PEC) [59, 60, 61]. On a alors simplement :

$$J = e\varphi_0 [1 - \exp[-\alpha(\varepsilon\varepsilon_0 \frac{kT}{eN})^{\frac{1}{2}} - (V - V_{fb})^{\frac{1}{2}}]] \quad \text{II. 10}$$

La relation (II. 10) décrit assez bien les caractéristiques (I , V) sous illumination représentées par la figure II. 8. Le photo-courant démarre à $V = V_{fb}$, c'est-à-dire lorsqu'il

apparaît une courbure des bandes susceptible d'entraîner les porteurs minoritaires vers la surface du semi-conducteur.

Un courant de saturation est atteint lorsque $\alpha W > 1$, c'est-à-dire lorsque tous les photocourants sont créés dans la zone de charge d'espace. Le rendement quantique $\eta = \frac{J}{e\varphi}$, rapport du nombre de porteurs émis au nombre de photons incidents, et alors égal à 1.

En utilisant le même modèle, mais avec d'autres conditions aux limites, qui tiennent compte en particulier des états de surface du semi-conducteur, Wilson [62] obtient un meilleur accord avec les caractéristiques mesurés. Cet accord est réalisé par l'ajustement de paramètre contrôlant le taux de recombinaison des porteurs en surfaces. Plusieurs approximations limitent l'approche du problème par la théorie de Gartner. En particulier, elle ne tient compte ni du photo-potential, qui modifie la courbure des bandes, ni de la recombinaison des porteurs à l'intérieur de la zone de charge d'espace.

D'autres approches théoriques sont possibles, Laser et Bard [63] ont effectué une simulation sur ordinateur, consistant à résoudre numériquement l'équation de diffusion des porteurs minoritaires. Signalons, enfin d'analyse très détaillée faite par Reiss [64], qui tient compte des phénomènes d'échange électronique à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Cette analyse aboutie à des équations extrêmement complexes, dans lesquelles il est difficile de distinguer la part revenant à chacun des processus mis en jeu. Cela semble être, malheureusement, inévitable lorsque l'on veut inclure trop de facteurs différents dans une même analyse.

II. 5. Méthode optique de mesure du gap

La largeur de la bande interdite (E_g) est déterminée à partir de l'abscisse du point d'inflexion (λ_0) de la courbe de réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde. E_g est déduit en utilisant la relation :

$$E_g = \frac{h\nu}{\lambda_0} = \frac{1240}{\lambda_0} \quad (\text{Où } \lambda_0 \text{ est en nm}) \quad \text{II. 11.}$$

Lorsqu'un photon traverse un semi-conducteur, il peut induire le saut d'un électron depuis un état occupé de la bande de valence vers un état libre de la bande de conduction. Cette transition est régie par les lois de conservation de l'énergie et la quantité de mouvement, donc du vecteur d'onde. Dans le domaine optique, le vecteur d'onde d'un photon, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, est

de l'ordre de $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Pour les électrons, k varie de 0 à $\frac{2}{ka} = \pi/a$, a étant le paramètre de maille du réseau cristallin ; k est donc de l'ordre de $1 \text{ \AA}^{-1}$. Le vecteur d'onde du photon est ainsi négligeable devant celui de l'électron, excepté aux valeurs de la température proches de 0 K.

L'interaction photon/électron, entraîne la transition de l'électron de la bande de valence vers la bande conduction sans changement du vecteur d'onde. Les transitions radiatives sont verticales dans l'espace de k .

II. 6. Conductivité d'un semi-conducteur

La conductivité (σ) d'un semi-conducteur s'obtient en sommant les contributions dues au courant provenant des électrons d'une part et des trous d'autre part. Pour chaque porteur de charge pris séparément, l'équation peut être généralisée sous la forme suivante :

$$\sigma = n e \mu_n + p e \mu_p \quad \text{II. 12}$$

Où μ_n et μ_p sont les mobilités respectives des trous et des électrons et n et p leurs concentrations.

II. 7. Mobilité des porteurs de charge (électron/trou)

Considérons un semi-conducteur isolé. Les porteurs de charge mobile s'y déplacent en tous sens et comme aucune direction n'est privilégiée, on n'observe aucune circulation de charge à l'échelle macroscopique.

Lorsqu'on applique au semi-conducteur une différence de potentiel (V), il apparaît un champ électronique (E) qui favorise le déplacement des trous dans le sens du champ électrique et le déplacement des électrons mobiles dans le sens opposé. Compte-tenu de la relation champ-potentiel :

$$E = -\text{grad } V \quad \text{II. 13}$$

$$\text{Soit } \vec{E} = -\frac{dV}{dx} \vec{i} \quad \text{II. 14}$$

sur un axe de vecteur unitaire ($\vec{i}$).

A l'échelle microscopique, les trous et les électrons prennent des vitesses d'ensemble :

$$V_p = \mu_p E \quad (\text{II. 15a})$$

$$V_n = \mu_n E \quad (\text{II. 15.b})$$

μ_p , μ_n sont les mobilités des trous et des électrons respectivement. La mobilité dépend de la température, du champ électrique et du dopage.

La mobilité diminue lorsque la température augmente, en effet, l'agitation thermique accroît le nombre de choc qui s'oppose au déplacement.

A température ordinaire (μ_p) la mobilité des trous est inférieure à (μ_n) la mobilité des électrons. Cela se conçoit dans la mesure où (μ_n) provient du déplacement direct des électrons de la bande de conduction alors que (μ_p) résulte des actions successives illustrées par la figure II. 9.

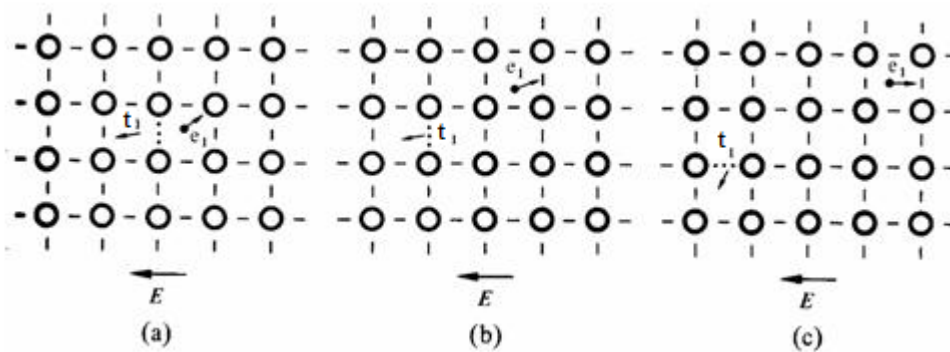


Figure II. 9 : Description de la mobilité dans un semi-conducteur

Au stade (a), un lien de valence est rompu par l'énergie d'agitation thermique. Un électron (e_1) est ainsi libéré, en d'autres termes il vient d'effectuer une transition de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant un niveau vacant dans la bande de valence. La charge positive située dans la région de la valence brisée correspond à un trou, noté t_1 . Cette région offre un niveau énergétique bas à tout électron se déplaçant dans le voisinage, de sorte que la probabilité pour que e_1 retourne occuper ce niveau est grande. En présence d'un champ appliqué, e_1 s'éloignera plus facilement de t_1 , laissant à un électron venu de gauche sur la figure, le soin d'occuper le niveau vacant.

Les stades (b) et (c) de la figure II. 9 illustrent les déplacements successifs de e_1 et t_1 sous l'action du champ électrique.

On constate que, par nature, un semi-conducteur intrinsèque possède le même nombre d'électrons que de trous.

II. 8. La photo-catalyse

II. 8. 1. Généralité

La photo-catalyse compte parmi les procédés les plus étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. L'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une bande interdite relativement faible. Plusieurs photo-catalyseurs ont été testés : TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS ect [65]. L'oxyde de titane TiO_2 est le plus étudié, car il présente une stabilité photo-chimique et une activité photo-catalytique dans un large domaine de pH.

Le principal verrou technologique réside dans la nature de TiO_2 à cause de son gap électronique relativement élevé ($\approx 3 \text{ eV}$). 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 [66].

A cet égard, les oxydes CuMO_2 où M est couramment un métal comportant une orbitale $3d$ -métal, sont des oxydes thermodynamiquement stables et cristallisent dans la structure delafossite. Ces oxydes sont actifs dans le visible avec un gap inférieur à 3 eV.

II. 8. 2. Principe de la photo-catalyse hétérogène

Une réaction de photo-catalyse hétérogène peut être globalement assimilée à une réaction d'oxydo-réduction qui se produit à la surface d'un semi-conducteur. Ce dernier est activé par des photons caractérisés par une énergie qui varie d'un semi-conducteur à l'autre.

Le principe de la photo-catalyse hétérogène repose sur l'irradiation du semi-conducteur par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite. De cette absorption résulte une activation du semi-conducteur. Cette dernière se traduit par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, donnant ainsi naissance à une paire (e^-/h^+) [67]. Ces deux porteurs de charge peuvent soit se recombiner en

dégageant de la chaleur, soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur.

Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur).

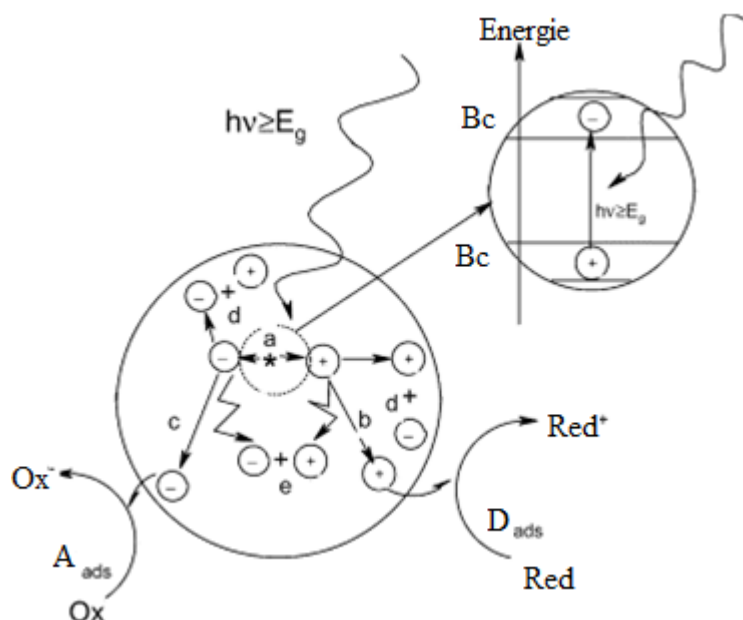


Figure II. 10 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de paire électron trou, (d) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant) et (b) recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO_2 respectivement

II. 8. 3. Application de la photo-catalyse

Elle s'applique désormais au verre, à la céramique, à la peinture, aux métaux, aux lampes d'éclairage, aux revêtements routiers et aux liants cimentaires.

Plusieurs étapes technologiques ont été franchies avec les applications ménagères pour traiter les composés organiques volatils (COV) et moisissures, puis avec les revêtements intérieurs et extérieurs des bâtiments.

Elle est aussi appliquée à la dépollution de l'air ; les dispositifs de décontamination de l'air peuvent se présenter sous un large spectre de traiteur d'air-épuration, assainisseurs sous forme de lampes, brumisateurs qui dépolluent durablement l'atmosphère ambiante.

II. 9. Procédé Sol-Gel

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles utilisées dans les méthodes classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelle famille de composés hybrides organo-minéraux possédant des propriétés inédites.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines, tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit en 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » [68]. Le procédé sol-gel était né, mais il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Scott Glaswerke a utilisé pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 [69].

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « chimie douce », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques tels que les alcoxydes de Silicium, Zirconium, Aluminium, Titane,...L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications.

II. 9. 1. Généralités sur le procédé Sol-Gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans un état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymères et de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée

« sol ». La taille des particules solides est plus dense que le liquide. Celle-ci doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient surpassées pas la gravitation.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique).

Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van Der Waals. Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé « temps de gel » (ou point de gel).

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- **La Voie inorganique ou colloïdales :**

Elle est obtenue à partir de sels métalliques (Chlorures, Nitrates, Oxychlorures...) en milieu aqueux, cette voie est peu couteuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

- **La Voie métallo-organique ou polymérisation :**

Elle est obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

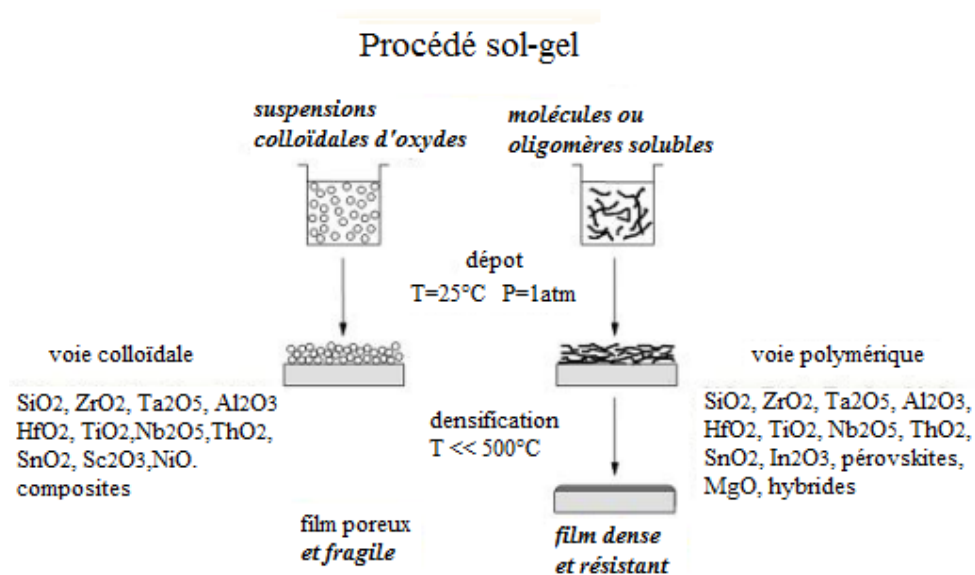


Figure II. 11 : Principe du procédé sol-gel

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

II. 9. 2. Applications

Les applications des matériaux sol-gel sont nombreuses. Comme la chimie sol-gel constitue une méthode « douce » d'élaboration de verres, la principale utilisation concerne la production de fines couches de verre de composition variées. Dans la synthèse classique des verres, les précurseurs doivent être fondus, et afin d'obtenir une bonne homogénéité des mélanges, des températures jusqu'à 1400 °C sont fréquemment requises. Grâce au procédé sol-gel, du fait que le mélange est déjà réalisé à l'échelle moléculaire, des températures de l'ordre de 600 °C à 900 °C sont suffisantes, ce qui permet d'économiser de l'énergie. De plus, on peut obtenir des dépôts uniformes sans fusion. On peut aussi préparer des verres à haut indice de réfraction à partir de mélanges d'alcoxydes de Silicium et d'alcoxydes de Titane ou Zirconium, avec la capacité d'atteindre l'indice désiré par un ajustement précis de la composition du mélange. Des fenêtres semi-transparentes de diverses couleurs (vert, or,...) sont par exemple fabriquées suivant ce procédé.

CHAPITRE III

Synthèse et caractérisations des semi-conducteurs

III. 1. Synthèses des matériaux

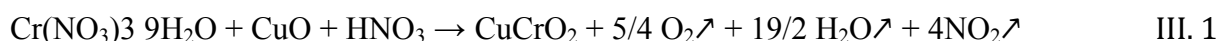
Le tableau (III. 1) donne la marque et la pureté de tous les produits chimiques utilisés dans la synthèse des matériaux utilisés dans cette étude.

Tableau III. 1: Liste des produits chimiques utilisés.

Produit	Marque	Pureté %
CuO	Fluka	> 98
Cr(NO ₃) ₉ H ₂ O	Merck	99.5
HNO ₃	Sigma-Aldrich	69
Cu(NO ₃) ₂ 1.5H ₂ O	Merck	99.5
WO ₃	Merck	> 99
K ₂ Cr ₂ O ₇	Merck	99.5
Acide Salicylique	Fluka	> 99.5
Zn(NO ₃) ₆ H ₂ O	Panrea	99
Isopropoxyde de Titane	Acros Organics	> 98
Méthanol Absolu	Carlo ERBA	>99.5
Ethanol Absolu	Carlo ERBA	>99.5
NaNO ₂	Merck	97
KCl	Riedel dettaen	99.5
AgNO ₃	Fluka	99.5
K ₂ CrO ₄	Merck	99.5
Ethylène Glycol	Panrea	95-97
H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich	95-97
KMnO ₄	Fluka-Garentie	> 98
KOH	Riedel-dattean	98
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Merck	99
N ₂	Air liquide	99.99

III. 1. 1. Synthèse de CuCrO₂ par voie nitrate

Le matériau CuCrO₂ a été synthétisé par co-précipitation [70]. Il est obtenu à partir d'un mélange stœchiométrique de CuO et Cr(NO₃)₃·9H₂O. L'oxyde de cuivre est d'abord déshydraté à 400 °C pendant 2 heures. Le mélange est dissout dans de l'acide nitrique (d = 1,42 (g/cm³), pureté = 69%) sous agitation magnétique et chauffage à 200 °C. Après une déshydratation et une dénitrification, la poudre obtenue est broyée, puis traitée thermiquement à 950 °C pendant 16 heures sous air. Plusieurs recuits intermédiaires sont nécessaires afin d'obtenir la phase pure selon la réaction globale suivante :



III. 1. 2. Synthèse de CuCrO₂ par méthode sol-gel

La delafossite CuCrO₂ a été synthétisé à partir d'un mélange stœchiométrique de Cu(NO₃)₂·1.5H₂O et Cr(NO₃)₃·9H₂O de composition molaire de (0.025/0.025) M respectivement dans 60 ml d'éthylène glycol. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 heures à température ambiante. La solution obtenue est mise sous reflux pendant 6 heures à 70 °C. Le gel formé est chauffé à 120 °C jusqu'à l'obtention d'une poudre. Cette dernière est broyée puis calcinée à 900 °C pendant 16 heures sous air, plusieurs recuits intermédiaires sont nécessaires pour l'obtention de la phase pure.

III. 1. 3. Décomposition thermique de nitrate de zinc par voie nitrate

L'oxyde de zinc (ZnO) a été obtenu par dissolution de Zn(NO₃)₂·6H₂O dans l'eau distillée sous agitation. La solution obtenue est déshydratée et dénitrifiée à 200 °C. La poudre obtenue est broyée puis calcinée à 500 °C pendant 5 heures sous air. Plusieurs recuits intermédiaires sont nécessaires afin d'avoir la phase pure.

III. 2. Techniques de caractérisation des matériaux

III. 2. 1. Analyse Thermogravimétrique ATG

L'analyse par thermogravimétrie est effectuée à l'aide d'un appareil (Universal V3.0G TA Instrument). L'enregistrement des spectres a été effectué sous air dans une gamme de température variant de la température ambiante à 1000 °C, la vitesse de chauffage est de 2 °C/min.

III. 2. 2. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction X des matériaux synthétisés est réalisée à l'aide d'un diffractomètre Siemens utilisant un rayonnement monochromatique ($k\alpha$) d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 0,154178$ nm), L'angle de diffraction (2θ) est de 10 à 80°.

III. 2. 3. Analyse Infra Rouge (IR)

Le spectre (IR) est effectué à l'aide d'un instrument (α Bruckur) dans le domaine (400-4000) cm^{-1} . L'échantillon étudié est préparé sous forme de pastille de 13 mm, constitué de KBr et une petite quantité du matériau à analyser.

III. 2. 4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie des matériaux synthétisés est déterminée en utilisant l'appareil (JEOL JSM 6301 F). L'échantillon est analysé sous forme de poudre après calcination.

III. 2. 5. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage équipé d'un Système d'Analyse Chimique (EDS)

La composition atomique des matériaux est déterminée au moyen d'un instrument JEOL JSM 6400. L'analyse chimique (EDS) est une technique de caractérisation chimique de la matière basée sur les interactions rayonnement-matière. Elle permet de déterminer la composition chimique d'un échantillon en le bombardant avec un flux d'électrons, et en analysant les rayons X émis. En pratique, la rapidité d'analyse EDS est exploitée pour identifier un échantillon inconnu.

III. 2. 6. Réflectance diffuse

La largeur de la bande interdite (E_g) est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV Vis RIR (Cary 500 VARIAN) doté d'un double monochromateur en double faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 175 à 3300 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.

III. 2. 7. Conductivité électrique

D'abord l'échantillon est préparé sous forme de pastille de 13 mm de diamètre. La conductivité électrique des matériaux synthétisés est mesurée au moyen d'un montage conçu

au laboratoire (Figure III. 1). Cet appareil est constitué de deux résistances monté en parallèle où l'échantillon est mis au milieu. La résistance de la pastille est mesurée au moyen d'un Ohmmètre tandis que la température est suivie à l'aide d'un thermocouple de type K.

La conductivité électrique est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{lS}{R} \quad \text{III. 2}$$

Où

l : l'épaisseur de la pastille

S : sa surface

R : la résistance de l'échantillon.

La variation de la conductivité en fonction de la température nous informe sur le type de matériau (métal, semi-conducteur ou isolant).

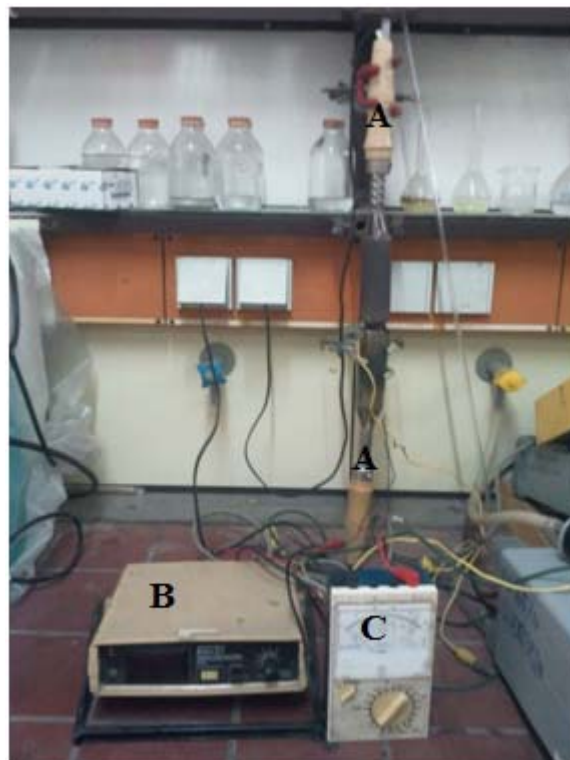


Figure III. 1 : Dispositif expérimental de la mesure de la conductivité électrique des matériaux synthétisés

A : Résistance

B : Thermocouple de type K

C : Ohmmètre

III. 2. 8. Pouvoir thermoélectrique (S) (effet Seebeck)

Lorsqu'on applique une différence de température (ΔT) entre les faces d'une pastille (échantillon), une différence de potentiel (ΔV) est créée, le coefficient de Seebeck (S) est donné par la relation : $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ (Avec $\Delta T = T_{\text{Chaude}} - T_{\text{froide}}$) III. 3

Le pouvoir thermoélectrique (S) est mesuré à partir d'un montage conçu au laboratoire (Figure III. 2). 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.

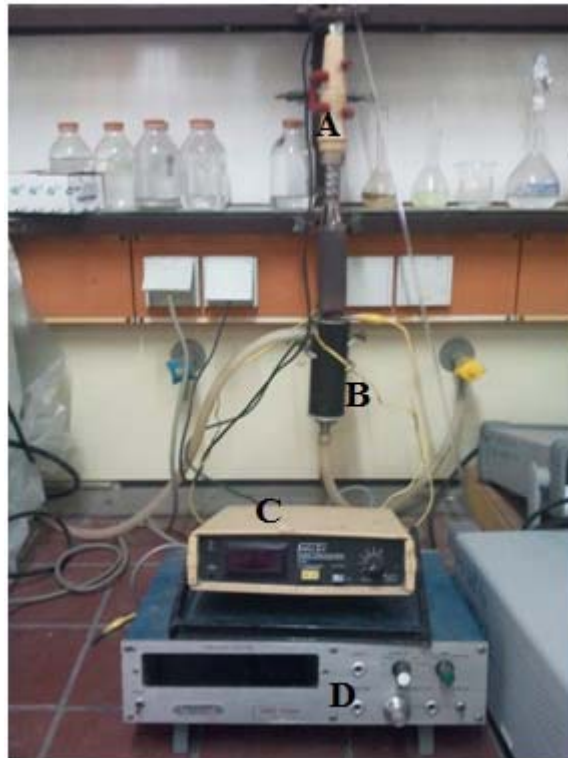


Figure III. 2 : Montage expérimental responsable pour la mesure du coefficient de Seebeck.

A : Resistance

B : Circulation d'eau

C : Thermocouple de type K

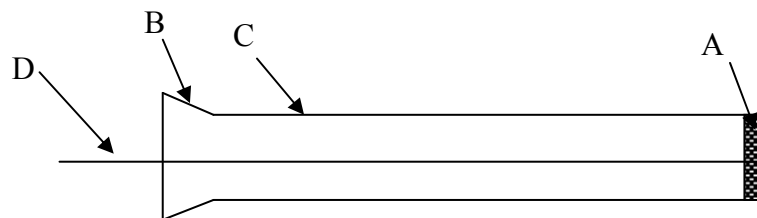
D : Millivoltmètre

III.2. 9. Etude photo-électrochimiques :

Les tests électrochimiques effectués sur les échantillons CuCrO_2 , ZnO et WO_3 sont réalisés au moyen d'un ensemble Voltalab-Radiométer analytical PGZ 301, constitué d'un potentiostat Galvanostat relié à un micro-ordinateur. Les résultats sont analysés à l'aide d'un logiciel Voltamaster 4.0.

Ces tests sont effectués dans une cellule électrochimique munie d'un couvercle contenant cinq orifices permettant l'introduction :

- Une contre électrode (auxiliaire) en platine (Radiometer Analytical XM140).
- Une électrode de référence au calomel saturée où tous les potentiels sont donnés par rapport à cette électrode.
- 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 (figure III. 3).



A : pastille C : Tube en verre

B : Rodage D : Fil en cuivre

Figure III. 3 : Electrode de travail

Le tracé des courbes de polarisation des matériaux permet de déterminer la valeur du potentiel onset (V_{on}). C'est le point de séparation des courbes de polarisation linéaire du système illuminé et non illuminé.

Par ailleurs, la valeur le potentiel de la bande plat V_{fb} est déterminée au moyen de la spectroscopie. Le tracé de $(1/C^2)$ en fonction du potentiel à une valeur de fréquence fixe. La valeur de V_{fb} est déduite lorsque $(1/C^2)$ est nulle

III. 3. Résultats et discussion pour CuCrO_2 (voie nitrate)

La phase pur CuCrO_2 synthétisée par voie nitrate est caractérisée par diffraction des rayons X, où tous les pics s'indexent avec la fiche ASTM (N° 39-0247) [71].

Les paramètres physiques tels que l'analyse IR, la réflectance diffuse, la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique et les caractéristiques photo-électrochimiques ont été déterminés dans une étude antérieure relative à notre thèse de magister [72]. .

III. 3. 1. Diagramme énergétique

La détermination préalable des caractéristiques photo-électrochimiques et électriques, telles que la valeur du potentiel de la bande plate V_{fb} , l'énergie d'activation E_a et la bande interdite E_g permettent de localiser sur le diagramme énergétique (figure III. 4) la bande de conduction de CuCrO_2 par rapport au vide.

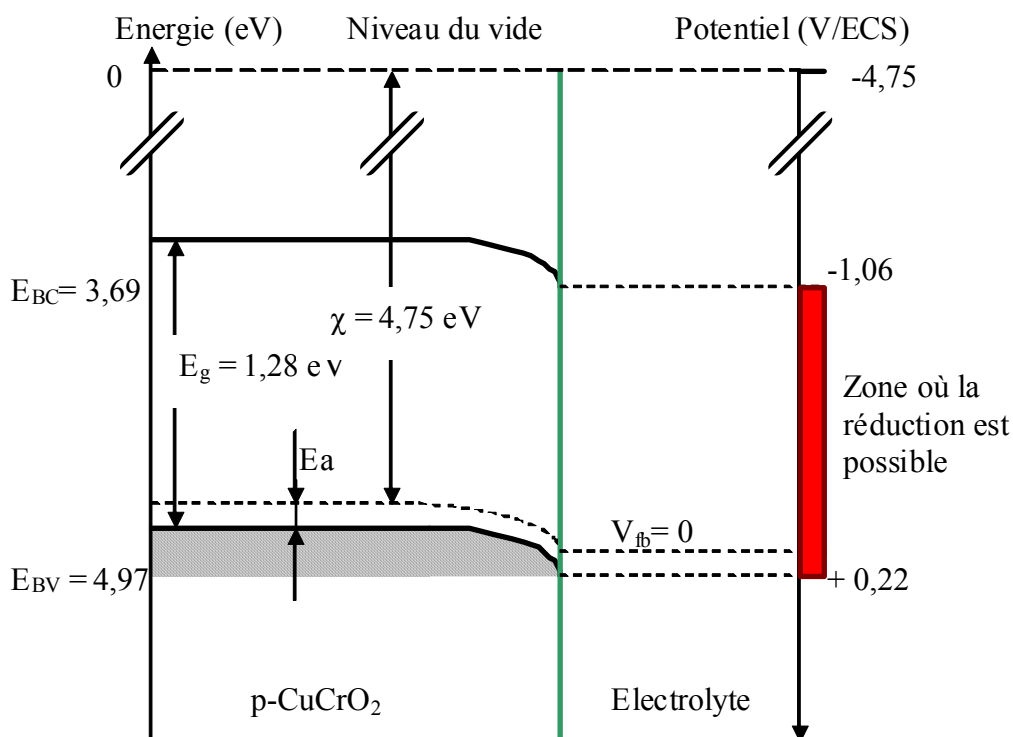


Figure III. 4 : Diagramme énergétique de CuCrO₂ (voie nitrate).

L'énergie de la bande de conduction est évaluée à partir de la formule suivante [73] :

$$E_{BC} = eV_{fb} + E_a + eV_H + 4,74 - E_g \quad \text{III. 4}$$

V_H est une petite correction de potentiel, due à l'adsorption des ions (OH^-) et (H_3O^+) à l'interface SC-électrolyte. Ce terme est négligeable pour CuCrO₂, car les bandes de valence et de conduction (à caractère cationique Cu-3d) ne dérivent pas de l'orbitale 2p de l'oxygène, ce qui implique l'absence d'une couche d'oxyde et par conséquent une faible adsorption d'ions OH^- ou H_3O^+ .

On trouve

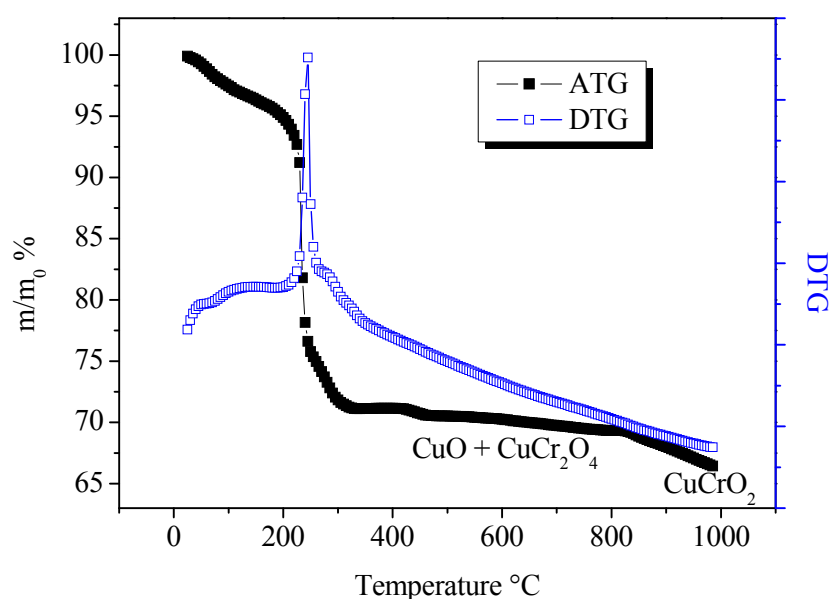
$$E_{BC} = 0 + 0,22 + 0 + 4,74 - 1,28 = 3,69 \text{ eV}$$

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g = 3,69 + 1,28 = 4,97 \text{ eV}$$

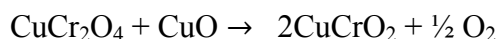
III. 4. Résultats et discussion pour CuCrO₂ (sol-gel)

III. 4. 1. Analyse par Thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrie de CuCrO₂ synthétisé par la méthode sol-gel (avant la calcination) est donnée par la figure III. 5.

Figure III. 5 : Analyse par thermogravimétrie de CuCrO_2

A partir de cette courbe, on observe une première perte de masse due à l'élimination de l'eau adsorbée jusqu'à 150 °C, suivie par une perte attribuée au départ des composés organiques telle que l'éthylène glycol. La perte à 320 °C provient de la décomposition de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, alors que la diminution de masse sur la plage (425 à 480 °C) est attribuée à la décomposition de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. La région plateau est due à la formation des phases mixtes ($\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CuO}$) [74]. La dernière perte de masse à partir de 825 °C correspond à la conversion du spinelle en delafossite selon la réaction :



III. 5

III. 4. 2 Diffraction des rayons X

Le spectre DRX de la delafossite CuCrO_2 préparé par la méthode sol-gel (figure III. 6), révèle une phase homogène unique de couleur vert gris. Ce spectre est en bon accord avec la fiche ASTM (N° 39-0247).

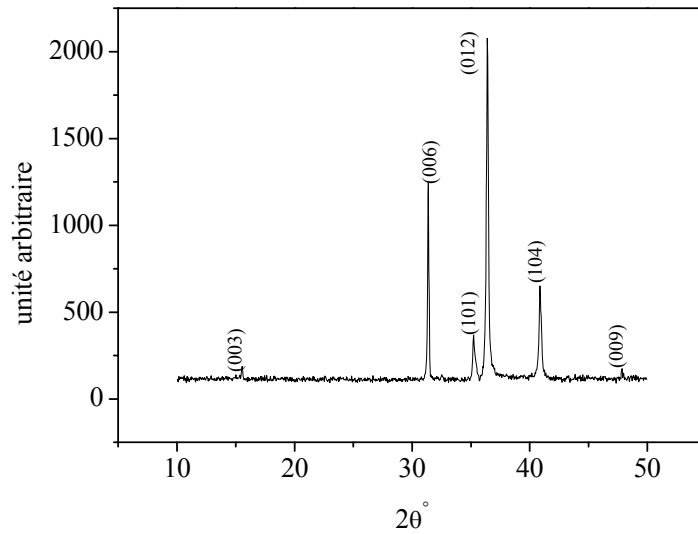


Figure III. 6 : Spectre DRX de la delafossite CuCrO₂

Le matériau cristallise dans le système hexagonal de symétrie ($R\bar{3}m$). Les paramètres de maille obtenus ($a = b = 2,97 \text{ \AA}$, $c = 17,09 \text{ \AA}$) sont en bon accord avec ceux donnés dans la littérature [71].

La taille du cristallite est évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense du spectre DRX de CuCrO₂ en utilisant la relation de Scherrer [75]:

$$d = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{III. 6}$$

Où :

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

θ (rad): L'angle de diffraction correspond au pic le plus intense exprimé en (rad).

On a obtenu : $d = 44 \text{ nm}$

La surface spécifique (S_{sp}) de l'oxyde est définie comme étant le rapport de la surface de la particule supposée sphérique à la masse de ce dernier.

$$S_{sp} = \frac{S}{m} = \frac{4\pi r^2}{\rho_{exp} \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{\rho_{exp} r} \quad \text{Avec } r = \frac{d}{2}$$

$$D'où la relation : S_{sp} = \frac{6}{\rho_{exp}d} \quad \text{Avec } (\rho_{exp} = 5,45 \text{ g/cm}^3) \quad \text{III. 7}$$

ρ_{exp} : représente la densité expérimentale de CuCrO_2 , elle est mesurée par la pycnométrie.

Utilisant l'équation (III. 7), la surface spécifique trouvée est de $24,72 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tous les paramètres structuraux de CuCrO_2 sont rassemblés dans le tableau III. 2.

Tableau III. 2 : Paramètre structuraux de CuCrO_2

Oxyde	Structure	Paramètre de maille (Å°)	Taille de cristallite (nm)	Surface spécifique (m^2/g)
CuCrO_2	Hexagonale	$a = b = 2,97$ $c = 17,09$	44	24,72

Ce résultat montre que la surface spécifique de CuCrO_2 synthétisé par la méthode sol-gel est plus grande que celle obtenue par la voie nitrate [72].

• Description de la structure delafossite

La structure delafossite est décrite comme un ensemble de groupements de $(\text{CuO}_2)^{3-}$ linéaire parallèle à l'axe c. Les ions (Cr^{3+}) sont situés au centre des octaèdres. La cohésion des sites octaédriques est assurée par les ions (Cu^+) associés linéairement aux oxygènes des deux couches consécutives (figure III. 7)

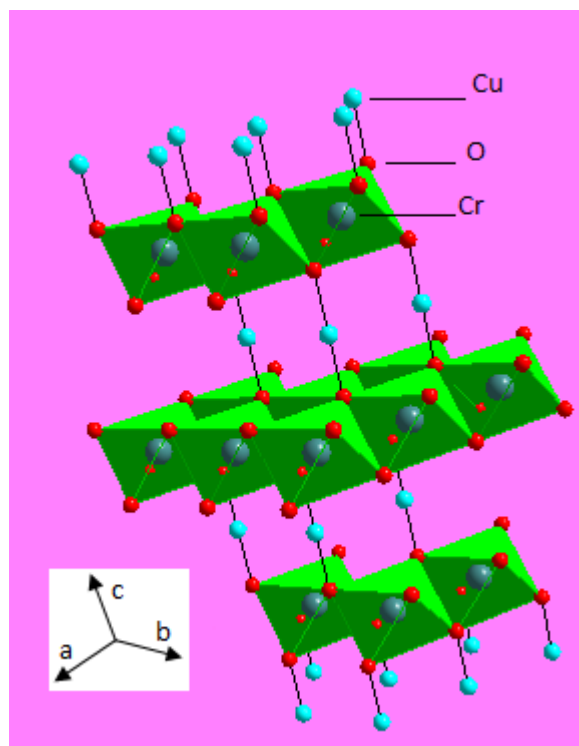


Figure III. 7 : Description de la structure delafossite.

Les bandes de valence et de conduction dérivent des orbitales Cu-3d. Les niveaux t_{2g} non liants les plus bas forment la bande de valence par contre la bande de conduction est constituée à partir de l'orbitale Cu-3d hybridée avec l'orbital Cu-4s.

• Stabilité chimique de CuCrO_2

Pour étudier la stabilité chimique de CuCrO_2 , nous avons immergé une masse (m) de surface spécifique (S_{sp}) du catalyseur dans des solutions d'eau régale et l'acide perchlorique pendant 6 mois. Le cuivre dissout est dosé par torche à plasma.

La vitesse de dissolution est donnée par la relation : $v = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{tmS_{sp}}$ III. 8

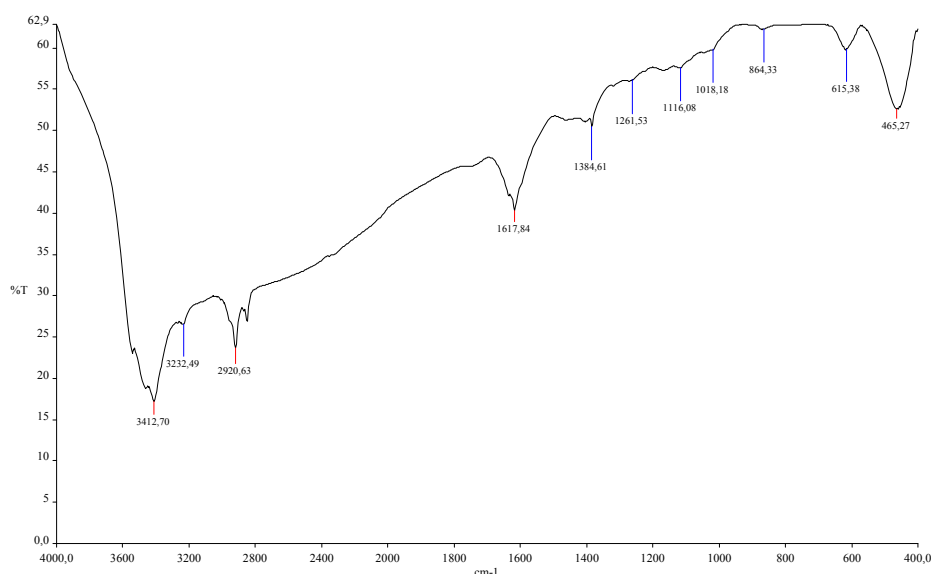
Les résultats obtenus rassemblés dans le tableau (III. 3) montrent que CuCrO_2 présente une excellente stabilité chimique dans ce milieu.

Tableau III. 3 : Vitesse de dissolution de la poudre CuCrO_2

Milieu réactionnel	$V (\mu\text{mol. h}^{-1}. \text{m}^{-2})$
CuCrO_2 dans l'eau régale	$1,4 \times 10^{-8}$
CuCrO_2 dans l'acide perchlorique	10^{-8}

III. 4. 3. Analyse Infra Rouge (FTIR):

L'analyse infra rouge du matériau montre deux bandes d'absorption à 864 et 615 cm^{-1} (figure III. 8) attribuées à l'octaèdre (Cr_2O_6) [76], une autre bande localisée à 465 cm^{-1} associées aux sites linéaire CuO_2^{3-} [76].

Figure III. 8 : Spectre (IR) de CuCrO_2

III. 4. 4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage de CuCrO_2 , élaboré par la méthode sol-gel (figure III. 9) montrent des particules formées de grains homogènes et uniformes. La taille moyenne de ces grains de l'ordre de 1,5 – 2 μm . On remarque que la taille de la cristallite obtenue par l'analyse (MEB) est plus grande que celle obtenu par la relation de Scherrer. L'analyse (MEB) est plus précise, car nous avons supposé dans la relation de Scherrer que le grain est sphérique, ce qui est une approximation grossière.

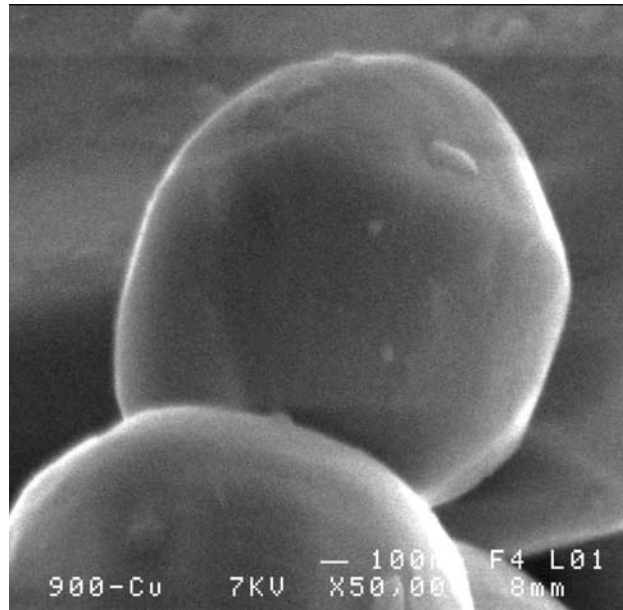
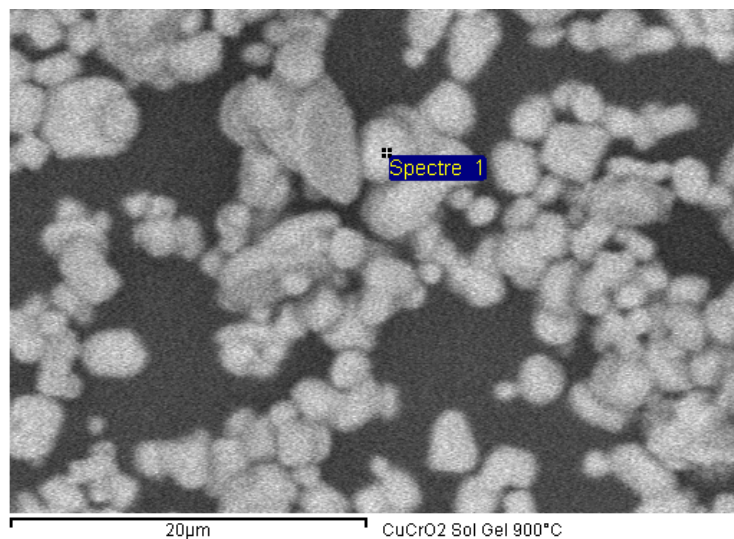


Figure III. 9 : Observation MEB de CuCrO_2 , grossissement 100 μm

III. 4. 5. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage équipée d'un Système d'Analyse Chimique (EDS)

L'analyse par EDS (figure III. 10a et 10b) réalisée en plusieurs points montre des particules élémentaires de Cuivre, de Chrome et d'Oxygène qui constituent notre système. Les pourcentages mesurés pour ces éléments confirment la présence de la phase pure CuCrO_2 .



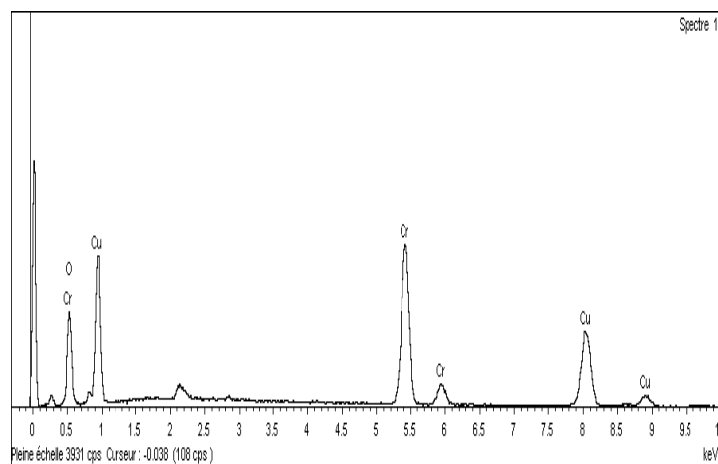


Figure III. 10 : Observation par MEB et Analyse e EDS de CuCrO_2

L'analyse EDS ponctuelles est présentée dans l'histogramme qui donne la distribution des éléments Cu, Cr et O à différentes zones (figure III. 11). Ce graphe donne la proportion des éléments, généralement proche de celle de la stœchiométrie de la phase delafossite CuCrO_2 ; ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus par DRX.

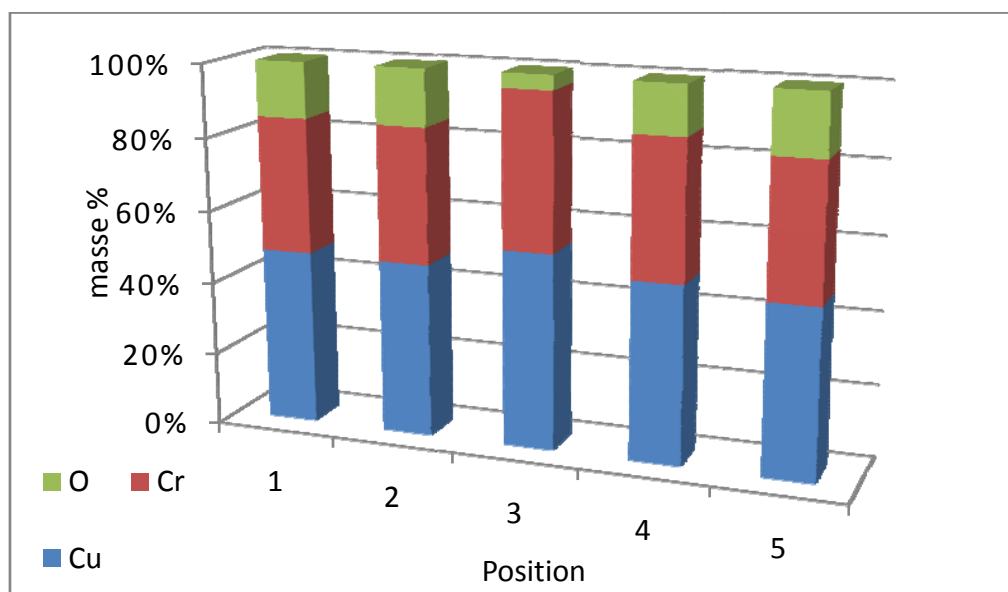


Figure III. 11 : Histogramme représentant la distribution des éléments Cu, Cr et O à différentes positions

III. 4. 6. Réflectance diffuse

La largeur de la bande interdite (E_g) est déduite à partir des coordonnées du point d'inflexion de la courbe $R = f(\lambda)$ (figure III. 12). Ce point correspond au maximum de la dérivée de cette courbe.

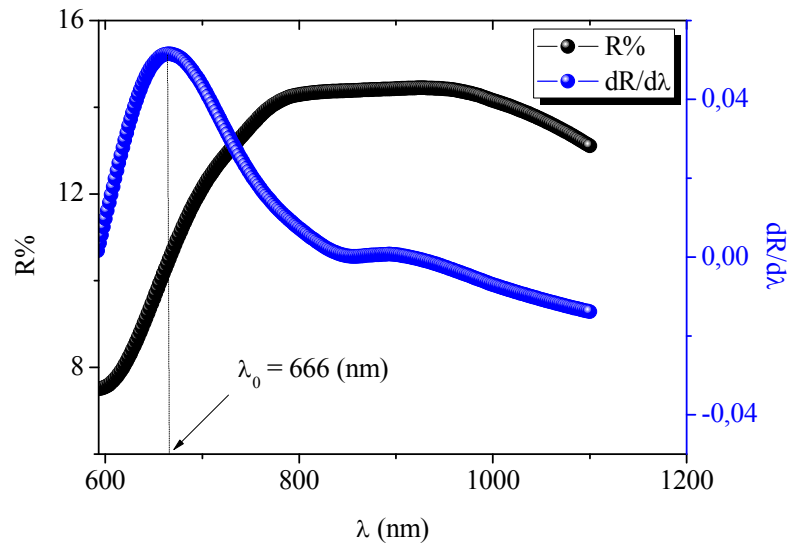


Figure III. 12 : Réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde

Le point d'inflexion est situé à $\lambda_0 = 666$ (nm), ce qui donne $E_g = \frac{hc}{\lambda_0} = \frac{1240}{\lambda_0} = 1,86$ (eV). La nature de transition (directe ou indirecte) est obtenue en utilisant la relation $(\alpha h\nu)^n = (h\nu - E_g)$ [77], $n = 2$ pour une transition directe et $n=1/2$ pour une transition indirecte.

La figure (III. 13 a, b) représente $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ respectivement. E_g est évaluée à partir du graphe lorsque $(\alpha h\nu)^n = 0$.

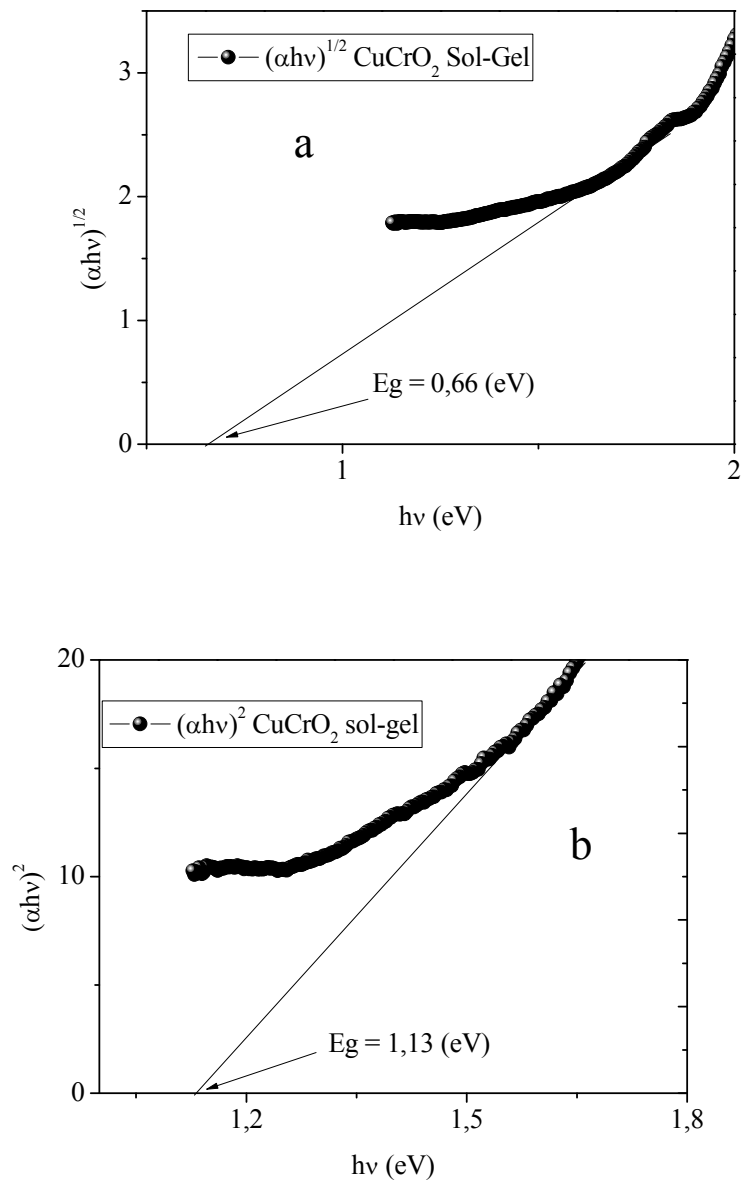


Figure III. 13 : Transition indirecte (a) et directe (b) de CuCrO₂.

La valeur du gap ($E_g = 1,13$ eV), proche de celle obtenue à partir de la courbe $R = f(\lambda)$ indique une transition directe dans CuCrO₂.

III. 4. 7. Conductivité électrique :

La mesure de la conductivité électrique (σ) dans une gamme de température (300 – 500 K), nous permet de tracer la courbe logarithmique décimale de (σ) en fonction de ($1000/T$) (figure III. 14). L'augmentation de (σ) en fonction de la température, indique un

caractère semi-conducteur de CuCrO_2 . La linéarité de cette courbe montre une variation de type Arrhenius $\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/RT}$:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_a}{1000R} \left(\frac{1000}{T} \right) \quad \text{III. 9}$$

L'énergie d'activation est évaluée à partir la pente de la tangente de $\log(\sigma)$ en fonction de $1000/T$; ce qui donne $E_a = 0,22 \text{ eV}$.

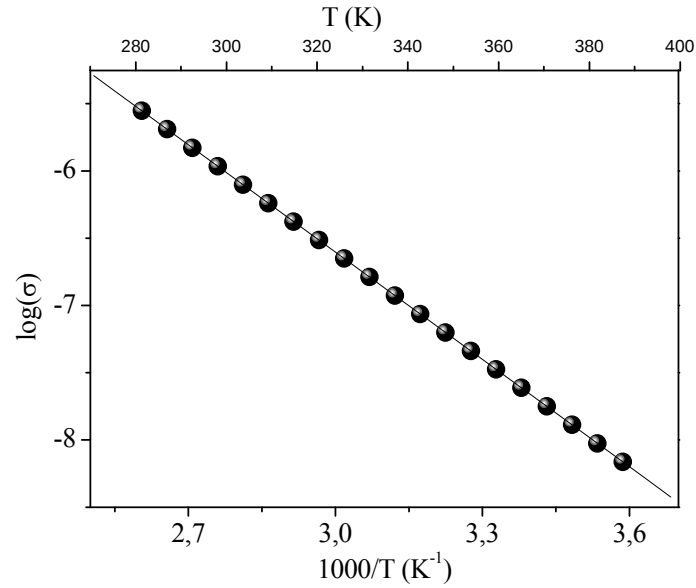


Figure III. 14 : Variation de logarithme décimal de la conductivité en fonction de $1000/T$ pour CuCrO_2

L'énergie d'activation (E_a) représente le saut d'un électron de la bande de valence vers le premier niveau accepteur.

La conductivité électrique dans le réseau cristallin est assurée par le passage des polarons entre Cu^+ et Cu^{2+} . N_0 représente le nombre des porteurs totales correspond aux nombres de Cu^+ . La concentration N_0 est calculée à partir de la relation :

$$N_0 = \frac{\rho_{exp} N}{M_{\text{CuCrO}_2}} \quad \text{Où } \rho_{exp} \text{ est la densité expérimental de } \text{CuCrO}_2 \quad \text{III. 10}$$

On trouve $N_0 = 2,22 \times 10^{22} \text{ sites Cu}^+/\text{cm}^3$

La mobilité des porteurs de charge est déduite à partir de la relation [69, 78]:

$$\mu = \frac{\sigma}{e N_A} \quad \text{III. 11}$$

σ : La conductivité électrique exprimée en $(\Omega\text{cm})^{-1}$

e : Charge de l'électron

N_A : Porteurs effectifs de charge ; cette grandeur est calculée à partir de la relation de Mott de Schottky.

III. 4. 8. Pouvoir thermoélectrique (S) (effet Seebeck)

La nature des porteurs de charge est déterminée par la mesure de pouvoir thermoélectrique (S). La figure (III. 15) donne la variation de (S) en fonction de la température. Cette figure montre que (S) est positif dans toute la gamme de température étudiée. On en déduit que CuCrO_2 est de type (p) et que par conséquent les porteurs de charge sont des trous.

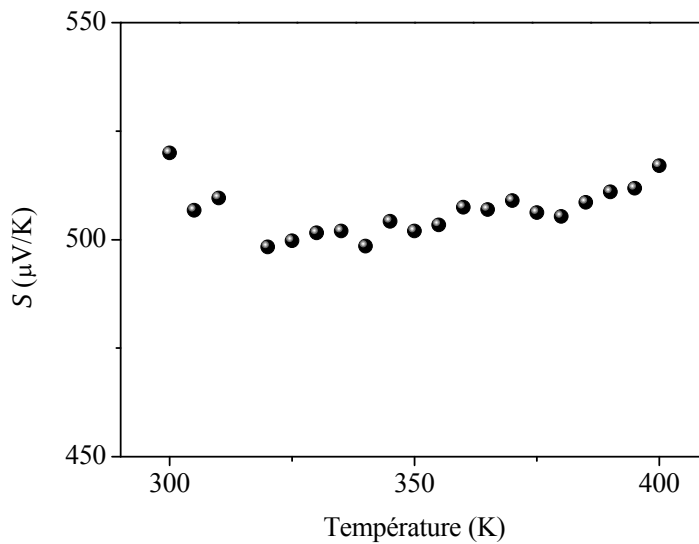


Figure III. 15 : Variation du pouvoir thermoélectrique (S) en fonction de la température

La densité des porteurs de charge effective est évaluée à partir de l'équation de Seebeck donné ci-dessous :

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{\Delta E}{kT} + A \right) = \frac{k}{e} \left(\ln \frac{N_0}{N_A} + A \right) \quad [79] \quad \text{III. 12}$$

N_0 : représente la densité des porteurs de charge totale, calculée à partir de l'équation (III. 10) en admettant que chaque oxygène peut produire deux trous.

k : constante de Boltzmann. Pour $E_g \gg kT$ (≈ 26 meV), A est négligeable.

L'équation (III. 12), donne $N_A = 5,34 \times 10^{19}$ sites/cm³.

III. 4. 9. Caractéristiques photo-électrochimiques :

III. 4. 9. 1. Mesures capacitives à fréquence fixe (Mott de Schottky) de CuCrO₂ :

Nous avons utilisé le semi-conducteur CuCrO₂ pour l'étude de la photo-réduction du bichromate (Cr₂O₇²⁻). Cette réduction est réalisée à pH acide égale à 3. La figure (III. 16) représente la variation de $(1/C^2)$ en fonction du potentiel à fréquence fixe (10 kHz). Cette figure permet de déterminer le potentiel de la bande plate (V_{fb}) à pH acide.

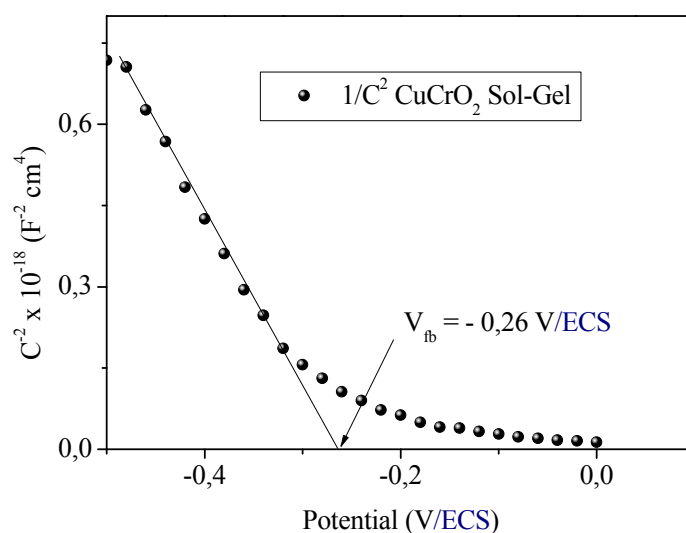


Figure III. 16 : $1/C^2$ en fonction du potentiel à fréquence fixe (10 kHz) dans un milieu acide (H₂SO₄, pH = 3)

Ce potentiel est défini comme étant le potentiel qu'il faut appliquer pour faire disparaître le pliage des bandes énergétiques à l'interface semi-conducteur/électrolyte. (V_{fb}) est déterminé utilisant l'équation de Mott de Schottky [80].

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_A} (E - E_{fb} - kT/e) \quad \text{III. 13}$$

$$V_{fb} = -0,26 \text{ V/ECS}$$

III. 5. Résultats et discussion pour l'oxyde de Zinc (ZnO)

III. 5. 1. Analyse par Thermogravimétrie (ATG)

L'analyse par thermogravimétrie de la poudre obtenue après évaporation est présentée sur la figure (III. 17). Cette figure montre une perte de poids de ($\sim 15\%$) dans la région ($120 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée. La conversion en Wurtzite commence à $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ et se termine à $325\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ un plateau apparaît correspond à la formation de ZnO pur.

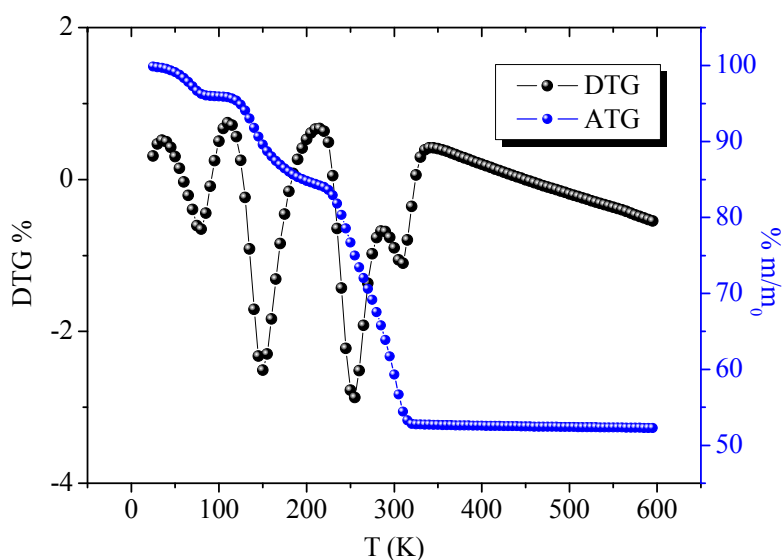


Figure III. 17 : Analyse par thermogravimétrie de ZnO

III. 5. 2. Analyse de Diffraction des Rayons X (DRX)

Le spectre DRX de la Wurtzite (ZnO) est représenté par la figure (III. 18). Tous les pics corroborent la fiche ASTM correspondante (N° 36-1451). La phase pure de cet oxyde s'indexe dans le système hexagonal de symétrie $P6_3mc$. Les paramètres de maille obtenus sont ($a = b = 3,2553\text{ \AA}$, $c = 5,2135\text{ \AA}$).

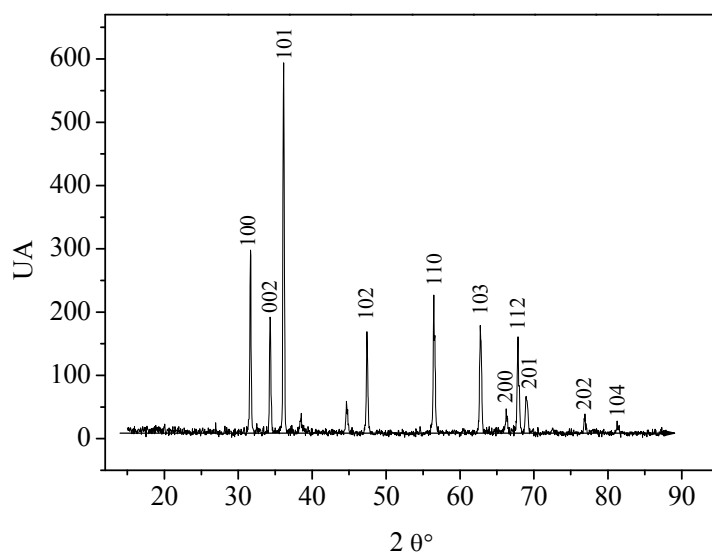


Figure III. 18 : Diagramme de diffraction des rayons X de ZnO

La taille des cristallites calculée en utilisant l'équation (III. 6) donne : $d = 42$ nm. La surface spécifique est évaluée à partir de l'équation (III. 7), est de l'ordre de ~ 25 m²/g. Tous les paramètres structuraux de ZnO sont regroupés dans le tableau III. 4.

Tableau III. 4 : Paramètres structuraux de ZnO

Oxyde	Structure	Paramètre de maille (Å)	Taille de cristallite (nm)	Surface spécifique (m ² /g)
ZnO	Hexagonale	$a = b = 3,25$ $c = 5,21$	42	25,24

• Etude de la stabilité chimique de ZnO

Une masse de ZnO est ajoutée à trois solutions de pH différents (2, 7, 13). Après une journée, on observe une dissolution totale de l'oxyde ZnO à pH 2 et 13, selon les réactions suivantes :



Tandis que le matériau reste stable à pH neutre ($\text{pH} = 7$) même à long terme (6 mois). Par contre, une masse de ZnO est séjournée dans une solution acide de $\text{pH} = 3$. On observe une stabilité de ce matériau pendant 6 heures. Au-delà, une dissolution totale est observée.

III. 5. 3. Analyse Infra-Rouge (IR) :

Le spectre FTIR de ZnO est présenté par la figure III. 19. Les bandes larges à 3456 cm^{-1} et 1626 cm^{-1} sont affectées au groupement OH de l'eau des modes d'élongation et de pliage respectivement [81], le pic à 3497 cm^{-1} correspond au mode de vibration du groupe OH de l'eau. Le groupement OH est dû à la présence d'une petite quantité d'eau adsorbée sur la surface de la molécule de ZnO. La bande de la liaison de Zn-O est observée à 526 cm^{-1} [82].

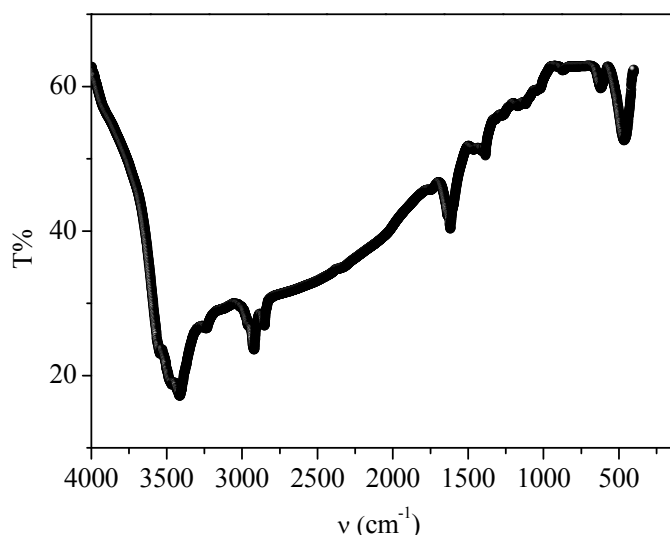


Figure III. 19 : Spectre IR de ZnO

III. 5. 4. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage (figure III. 20a, b, c, et d) met en évidence une poudre de granulométrie inférieure à 100 nm, majoritairement des nanoparticules de diamètre compris entre 15 et 20 nm.

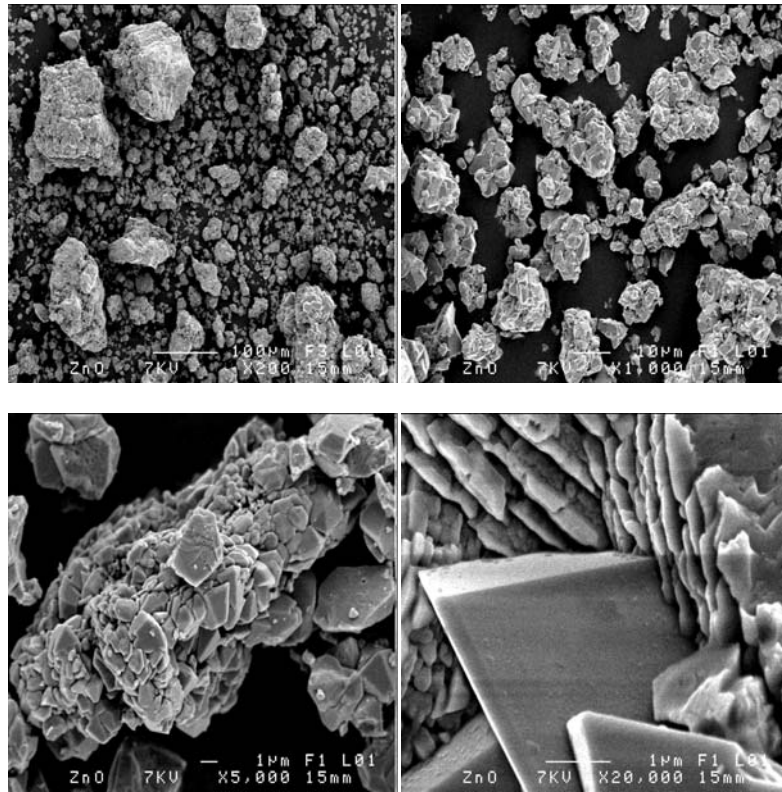


Figure III. 20 : Observation MEB de ZnO, (a) grossissement 100 μm , (b) grossissement 10 μm (c) et (d) 1 μm

III. 5. 5. Réflectance diffuse

La largeur de la bande interdite (E_g) est déterminée par le tracé de la variation de la réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde $R = f(\lambda)$ (Figure. III. 21).

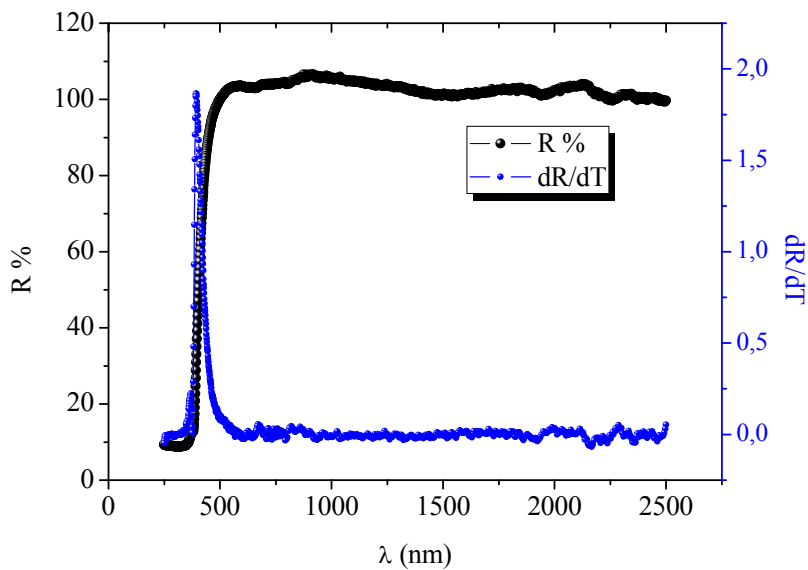


Figure III. 21 : Variation de la réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde

E_g est obtenue à partir de l'abscisse (λ_0) du point d'inflexion de cette courbe en utilisant l'équation : $E_g = \frac{1240}{\lambda}$; ce qui donne : $E_g = 3,15$ eV.

III. 5. 6. Conductivité électrique

La figure (III. 22) donne la variation du logarithme décimale de la conductivité (σ) en fonction de ($1000/T$) de ZnO. 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).

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E_a}{1000R} \left(\frac{1000}{T} \right) \quad \text{III.9}$$

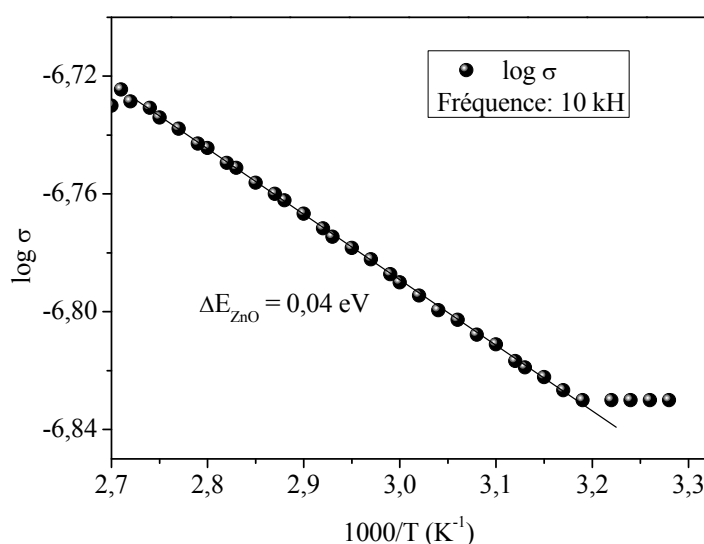


Figure III. 22 : Logarithme décimale de la conductivité en fonction de T pour ZnO

La linéarité de cette courbe montre que $\sigma(T)$ obéit à une loi de type Arrhenius (équation III. 9). L'énergie d'activation (E_a) calculée à partir de la tangente de cette droite, est de 0,04 eV.

L'énergie d'activation correspond au saut d'un électron de la bande de valence vers le premier niveau accepteur. Le nombre de porteur de charge totale est calculé en utilisant l'équation (III. 10). $N_0 = 4,17 \times 10^{22}$ sites/cm³

La mobilité des porteurs de charge est calculée en utilisant l'équation (III. 11)

III. 5. 7. Pouvoir thermoélectrique :

Dans ZnO, la nature des porteurs de charge est établie par l'étude de pouvoir thermoélectrique (effet Seebeck (S)). La variation du pouvoir thermoélectrique (S) en fonction de la température (T) est représentée sur la figure (III. 23). Cette figure montre que (S) est négatif dans toute la gamme de température étudiée, ce qui révèle que ZnO est de type (n) et la conduction électrique est assurée par les électrons. L'augmentation de (S) en fonction de (T) est expliquée par la grande vitesse des porteurs de charge (électron).

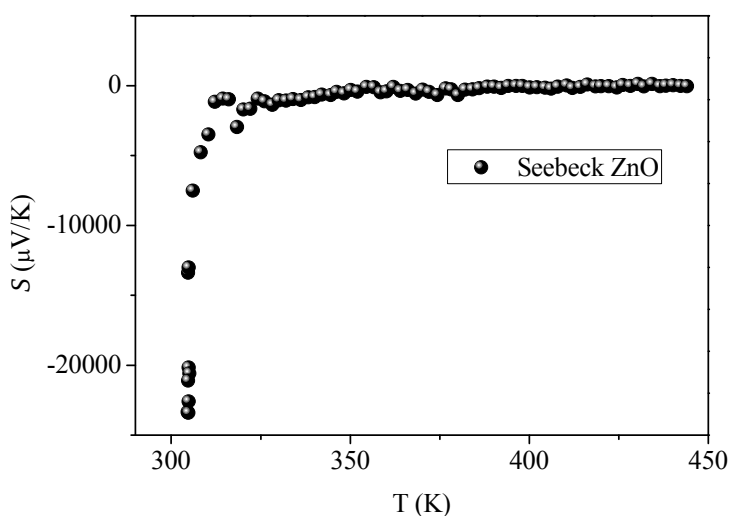


Figure III. 23 : Variation de pouvoir thermoélectrique en fonction de T

III. 5. 8. Caractéristiques photo-électrochimiques

III. 5. 8. 1. Etude des courbes (Intensité-Potentiel) (I-V) de ZnO :

Après préparation d'une électrode de ZnO, l'étude de la photo-électrochimique (V_{on}) de ZnO est déterminée par le tracé des courbes (Intensité-Potentiel) (I-V) sous illumination et dans l'obscurité (figure III. 24) dans un milieu acide ($\text{pH} = 3,5$) sans barbotage de N_2 (dans les mêmes conditions expérimentales de l'étude de la photo-réduction de Cr(VI)). Le point de séparation de ces deux courbes correspond à (V_{on}). C'est le potentiel à partir duquel le photocourant commence à se manifester. La séparation de ces deux courbes dans la partie anodique confirme un type (n) de ZnO. $V_{\text{on}} = -0,21 \text{ V}_{\text{ECS}}$

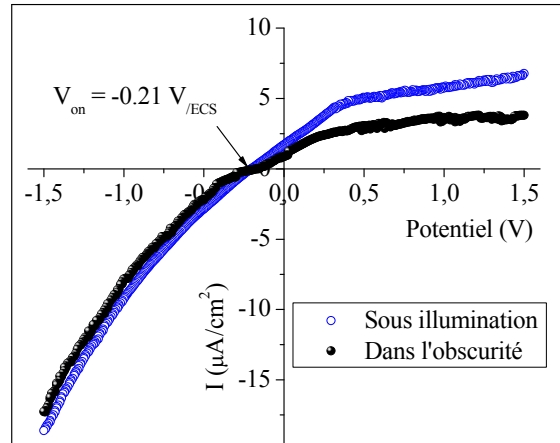


Figure III. 24 : Courbe de polarisation I-V du système ZnO/milieu acide illuminé et non illuminé

III. 5. 8. 2. Etude de la capacitance à l'interface semi-conducteur/électrolyte à fréquence fixe :

Cette étude consiste à déterminer le potentiel de la bande plate (V_{fb}) par mesure de la capacitance totale (C) à l'interface semi-conducteur électrolyte à fréquence fixe (10 kHz) dans un milieu acide (pH = 3.5). La figure (III. 25) exprime la variation de $(1/C^2) = f(V)$. Le potentiel de la bande plate (V_{fb}) est obtenu à partir de l'équation (III. 13) de Mott Schottky. $V = V_{fb}$ lorsque $1/C^2 = 0$. La valeur trouvée est de $-0,37 V_{ECS}$.

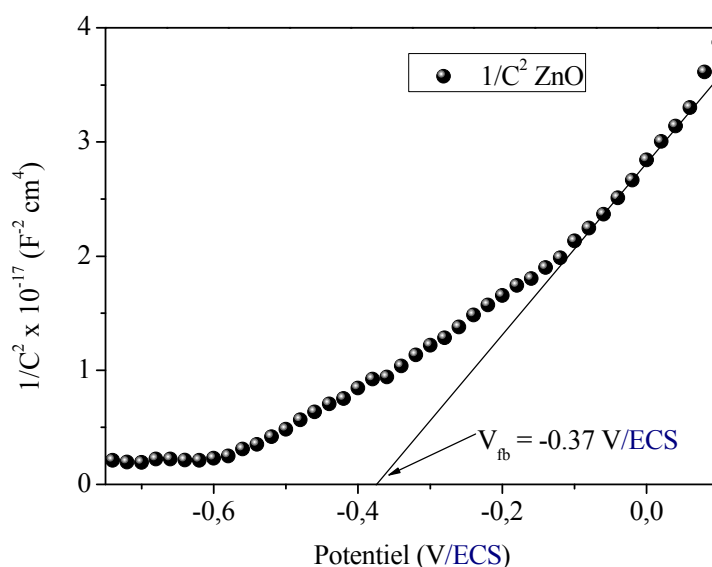


Figure III. 25 : Variation de la capacitance totale de ZnO à fréquence fixe (10 kHz) dans un milieu acide (pH = 3,5)

La pente positive de cette courbe confirme un type (n) de ZnO. La densité des porteurs de charge effective (N_D) est calculée à partir de la pente de la tangente de cette droite.

Où : $\epsilon_{\text{ZnO}} = 7,74$ constante diélectrique de ZnO obtenue à partir des mesure diélectrique

$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$ permittivité du vide

$N_D = 2,50 \times 10^{13} \text{ sites/cm}^3$.

On remarque que (V_{on}) et (V_{fb}) ne sont pas égaux ce qui indique que la bande interdite de ZnO possède des états de surfaces. Tous les paramètres physiques de CuCrO_2 et ZnO sont rassemblés dans le tableau (III. 5).

Tableau III. 5 : Paramètres physiques de CuCrO_2 et ZnO

Oxydes	E_g (eV)	σ (300 K) (Ωcm) ⁻¹	E_a (eV)	S ($\mu\text{V/K}$) (300 K)	type	V_{fb}	$N_{A/D}$ (sites/cm ³)
CuCrO_2	1,13	$3,67 \times 10^{-8}$	0,22	520	p	-0,26	$5,34 \times 10^{19}$
ZnO	3,15	$1,48 \times 10^{-7}$	0,04	23402,32	n	-0,37	$2,50 \times 10^{13}$

La détermination des paramètres physiques de CuCrO_2 et ZnO nous a permis de tracer le diagramme énergétique de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ (Figure III. 26), ce qui permet de prédire la photo-réduction spontanée du bichromate et l'oxydation de l'acide salicylique.

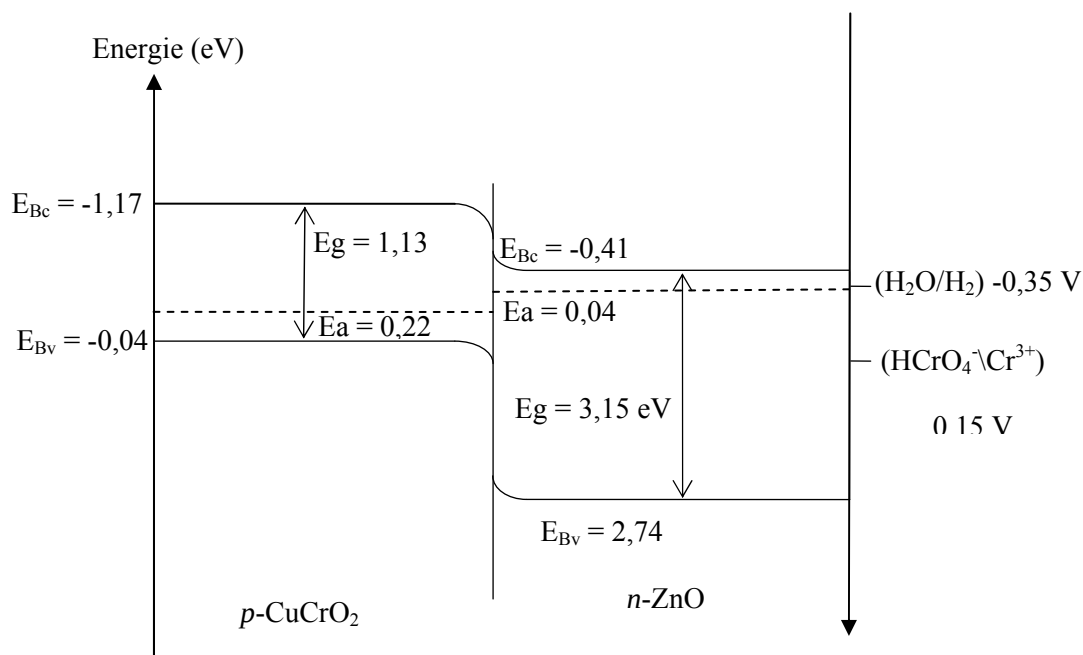


Figure III. 26 : Diagramme énergétique de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ en contact avec l'électrolyte ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ /acide salicylique) à $\text{pH} = 3$.

III. 6. Résultats et discussion pour WO_3

Le semi-conducteur WO_3 (commercial) est utilisé dans l'oxydation spontanée des chlorure (Cl^-) en chlore (Cl_2) en présence de l'hétéro-jonction ($\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$) à pH neutre ($=7$).

Les paramètres physiques tel que E_g , V_{on} et V_{fb} sont déterminés pour CuCrO_2 (voie nitrate) et WO_3 à $\text{pH} 7$, afin de tracer le diagramme énergétique de l'hétéro-jonction ($\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$) et d'expliquer le phénomène d'oxydation spontané de (Cl^-) par photocatalyse.

III. 6. 1. Réflectance diffuse de WO_3 :

La largeur de la bande interdite (E_g) de WO_3 est déterminée à partir du tracé de la courbe de réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde (λ). Cette grandeur est

évaluée à partir de l'abscisse du point d'intersection (λ_0) de cette courbe (Figure III. 27) en utilisant l'équation $Eg = \frac{1240}{\lambda_0}$, ce qui donne : $Eg = 2,79$ eV.

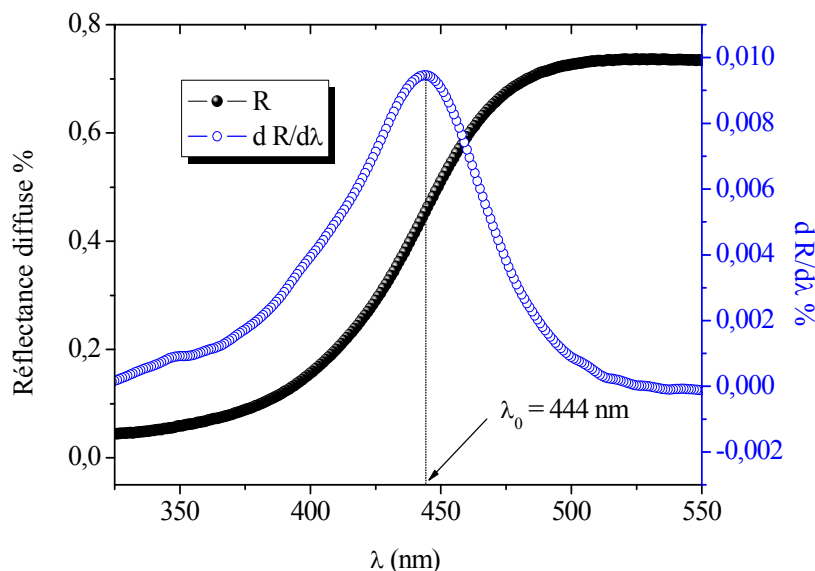


Figure III. 27 : Variation de la réflectance diffuse en fonction de (λ) pour WO_3

III. 6. 2. Mesure de la capacitance à fréquence fixe :

Le potentiel de la bande plate (V_{fb}) de WO_3 est déterminé par le tracé de la courbe ($1/C^2 = f(V)$) à fréquence fixe (20 kHz) dans une solution de (KCl, 0.1 M, pH = 7). La figure III. 28 représente l'inverse du carré de la capacitance totale (C) à l'interface semi-conducteur/électrolyte en fonction du potentiel. V_{fb} est déduit en utilisant l'équation de Mott Schottky (III. 13). Lorsque $(1/C^2) = 0$, $V = V_{fb}$. On obtient : $V_{fb} = -0,06$ V/ECS.

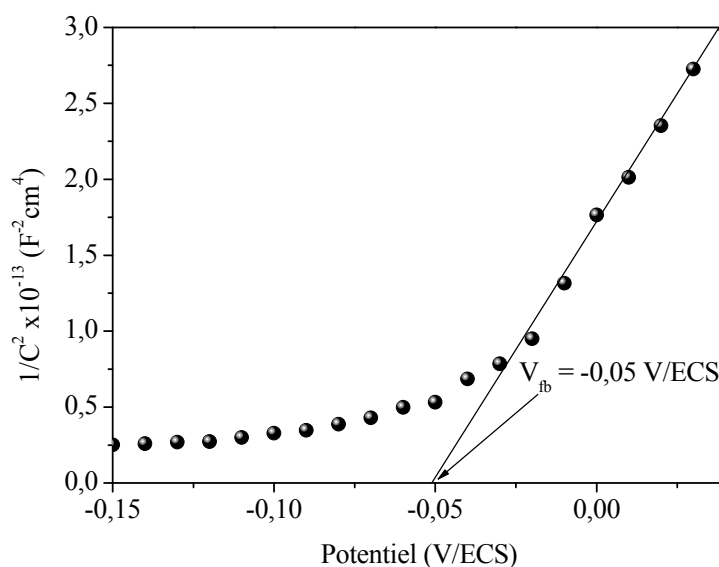


Figure III. 28 : Variation de $(1/C^2)$ en fonction du potentiel pour WO_3

III. 6. 3. Courbes intensité-potential de WO_3 :

Le tracé des courbes intensité-potential (I-V) du système WO_3 / KCl (0,1 M) illuminé et non illuminé a permis de déterminer la valeur du potentiel onset (V_{on}). Ce potentiel correspond au point de séparation de ces deux courbes. La valeur est de -0,36 V/ECS. Il représente le potentiel où le photo-courant commence à se manifester (figure III. 29).

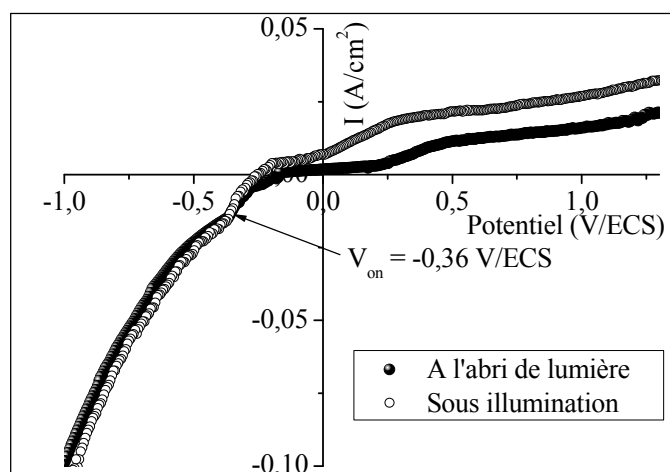


Figure III. 29: Courbe Potentiodynamique (I-V) pour WO_3 dans une solution de KCl (0,1 M),
 $T = 298 \text{ K}$, vitesse de balayage 10 mV/s

La séparation de ces deux courbes dans la partie anodique confirme un semi-conducteur de type n pour ce matériau. Les valeurs différentes de V_{fb} et V_{on} , confirment l'existence d'états de surface entre la bande de valence et de conduction

III. 6. 4. Mesures capacitives à fréquence fixe pour CuCrO_2 (voie nitrate)

Nous avons étudié l'oxydation des chlorures en présence de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$. Le semi-conducteur CuCrO_2 est synthétisé par voie nitrate, les caractéristiques physiques tel que E_g , E_a , V_{on} et V_{fb} sont déterminées [72]. Dans cette étude, nous avons déterminé la caractéristique V_{fb} en utilisant CuCrO_2 dans une solution neutre (KCl 0,1 M, pH 7). Pour cela, le potentiel de la bande plate est obtenu à partir de la mesure de la capacitance totale en fonction de potentiel à fréquence fixe (20 kHz). La figure (III. 30) donne la variation $1/C^2 = f(V)$.

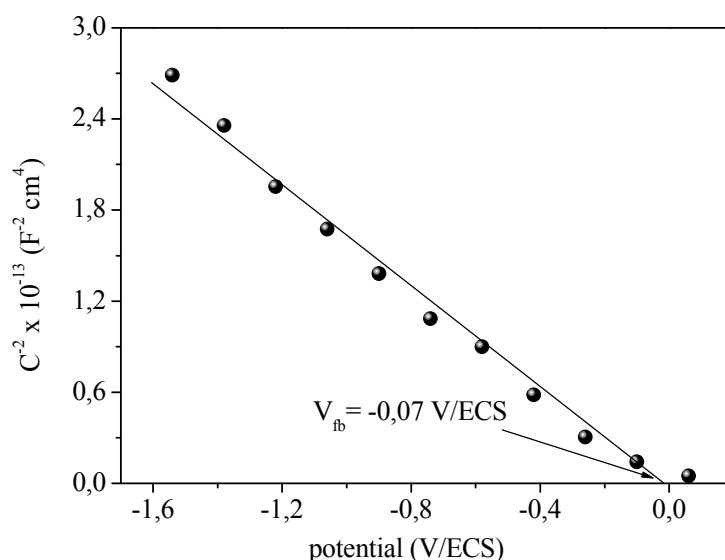


Figure III. 30 : Evolution de $1/C^2$ en fonction du potentiel (20 kHz) pour CuCrO_2 (voie nitrate)

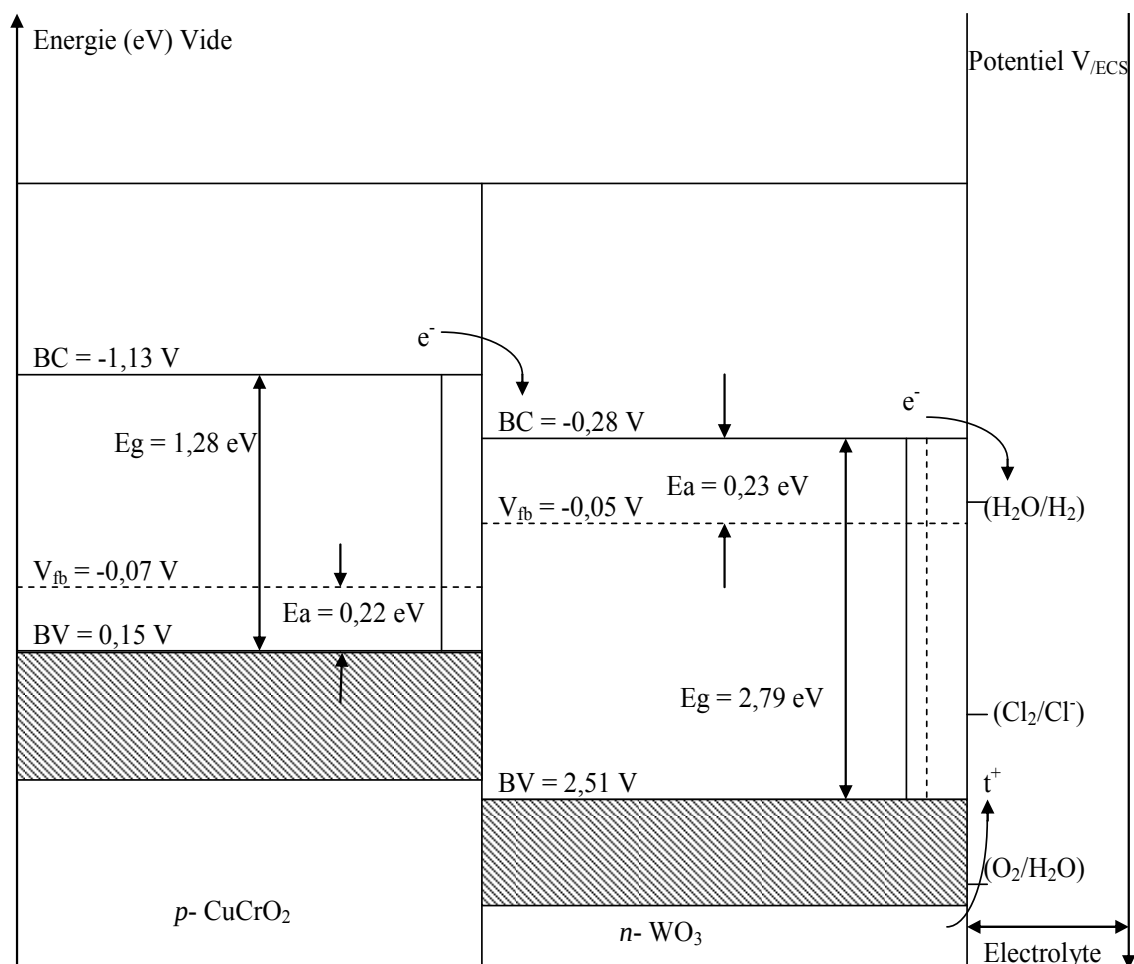
Le potentiel de la bande plate (V_{fb}) est déduit lorsque $1/C^2 = 0$; ce qui donne $V_{fb} = -0,07 \text{ V/ECS}$. La pente négative de cette courbe confirme que CuCrO_2 synthétisé par voie nitrate est de type p .

Tous les paramètres physiques de CuCrO_2 et WO_3 sont regroupés dans le tableau III. 6 suivant :

Tableau III. 6: Paramètres physiques de CuCrO_2 et WO_3

Oxydes	E_g (eV)	E_a (eV)	V_{fb} ($V_{/ECS}$)
CuCrO_2	1,28	0,22	-0,07
WO_3	2,79	0,23	-0,05

La détermination préalable des paramètres physiques pour CuCrO_2 et WO_3 nous a permis d'établir le diagramme énergétique de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$ dans le but de prédire l'oxydation spontanée des chlorures. La figure (III. 31) montre la position des bandes énergétiques pour $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$.

Figure III. 31 : Diagramme énergétique de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$.

CHAPITRE IV

Application des matériaux synthétisés dans la dépollution de l'eau

Introduction

L'étude de la photo-réduction des ions nitrites (NO_2^-) sera effectuée en présence de CuCrO_2 synthétisé par voie nitrate sous la lumière visible à pH neutre (~ 7) et sous air. En parallèle, la production de l'hydrogène par photo-catalyse sera réalisée dans les mêmes conditions expérimentales.

La photo-réduction des ions chromates (Cr^{VI}) sera étudiée sous irradiation visible à pH acide ($\text{pH} = 3-3,5$) et sous air en présence de CuCrO_2 synthétisé par la méthode sol-gel et en présence également de l'hétéro-jonction avec ZnO obtenu par décomposition thermique de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La photo-production de l'hydrogène sera effectuée dans les mêmes conditions expérimentales.

La photo-oxydation des chlorures sera étudiée sous air avec un rapport suspension / solution de 1/1, en présence de WO_3 (commercial) et en présence également de l'hétéro-jonction avec CuCrO_2 (Voie nitrate). Les volumes des gaz dégagés à la saturation seront mesurés.

IV. 1. Réduction des nitrites (NO_2^-) en présence de CuCrO_2 (voie nitrate)

IV. 1. 1. Dispositif expérimental

La photo-réduction des nitrites a été réalisée dans un dispositif représenté par la figure (IV. 1). La photo-réduction des nitrites se fait dans un réacteur à double parois en pyrex. Le catalyseur est retenu en suspension à l'aide d'un agitateur magnétique, la température est maintenue constante à 25 °C à l'aide d'un bain thermostaté. L'éclairage est assuré par deux lampes en Tungstène 200 W chacune placées horizontalement et orientées vers le réacteur.



Figure IV. 1 : Dispositif pour la photo-réduction des nitrites

IV. 1. 2. Mode opératoire

La photo-réduction des nitrites est étudiée dans un réacteur de (500 ml) contenant 250 ml de solution de NaNO_2 dont la concentration est de 10^{-3} mol/L. A cette solution on ajoute 250 mg de CuCrO_2 sous forme de poudre. Le réacteur est placé dans une position fixe entre les deux lampes pour avoir un flux de photons constant. La lumière est assurée par deux lampes en tungstène de 200 W chacune. L'intensité du flux lumineux est mesurée par un

luxmètre (Testo 545). On procède au dosage des nitrites par prélèvements périodiques (toutes les 30 min) d'échantillons de 20 ml.

Les échantillons des nitrites prélevés sont dosés par le permanganate de potassium (KMnO_4) de concentration 10^{-2} mol/L) en milieu acide par ajout de H_2SO_4 , selon la réaction suivante :



Dans les mêmes conditions expérimentales des tests de réduction de NO_2^- sans illumination ont été réalisés. On constate qu'en absence de la lumière, aucune réduction des nitrites n'est observée.

IV. 1. 3. Résultats et discussion

IV. 1. 3. 1. Réduction des nitrites

Avant l'irradiation, une étape d'adsorption des nitrites est nécessaire. L'adsorption de NO_2^- dépend du pH. Pour cela une solution de NO_2^- de concentration de 10^{-3} M est mis sous agitation en présence de 250 mg de CuCrO_2 , le pH de la solution est suivi avec un pH mètre. Le potentiel zêta pzpp « point of zero zeta *potential* » correspond au pH d'équilibre entre le SC et une solution de nitrite, dont le pH initiale ~ 7 . La valeur du pzpp trouvée est de 7,08. Les tests de la photo-réduction des nitrites sont étudiés à un pH proche 7.

L'adsorption des nitrites suit une loi de type cationique où les nitrites sont attirés par la surface de CuCrO_2 chargée positivement, les résultats sont donnés dans la figure (IV. 2). Cette figure montre que le temps d'équilibre de l'adsorption de NO_2^- est de 5 heures avec un taux de 22 % et le potentiel d'équilibre est de (-0,34 V/ECS).

La concentration des nitrites au point équivalent, après illumination est déterminée utilisant la relation (IV. 2), d'où :

$$C_{\text{NO}_2^-} = \frac{V_{eq} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{V_{\text{NO}_2^-} \cdot 2} \quad \text{IV. 2}$$

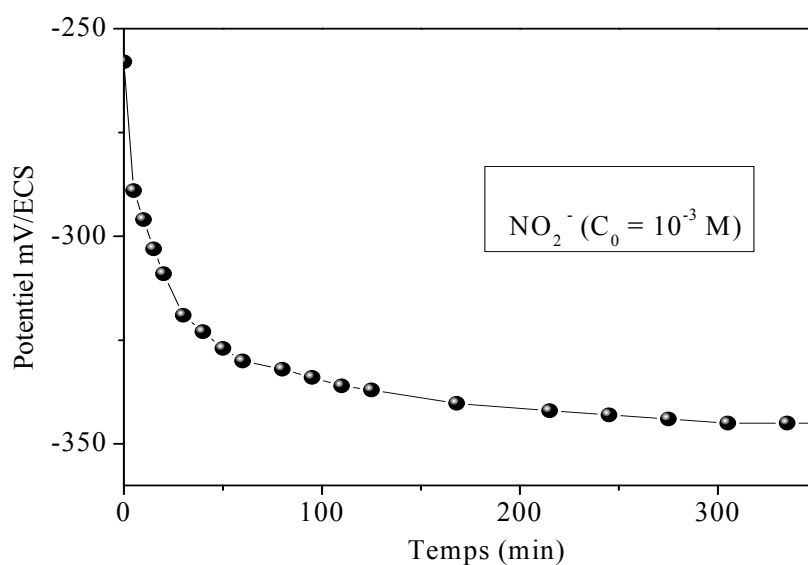


Figure. IV. 2: Courbe Chrono-potentiométrique d'une solution de NO_2^- en présence de CuCrO_2 en suspension. Concentration initiale de $[\text{NO}_2^-] = 10^{-3} \text{ M}$.

La figure IV. 3, montre que la concentration en NO_2^- diminue en fonction du temps d'illumination.

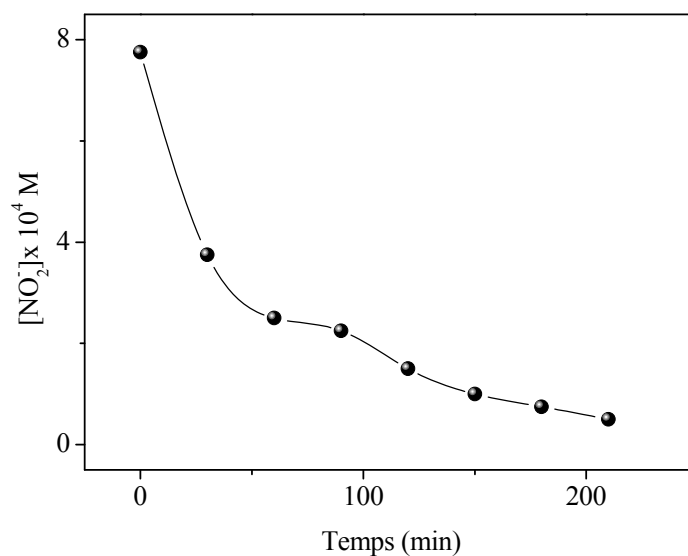


Figure IV. 3 : Photo-réduction de NO_2^- (10^{-3} mol/L) en fonction de temps d'illumination en présence de CuCrO_2 en suspension

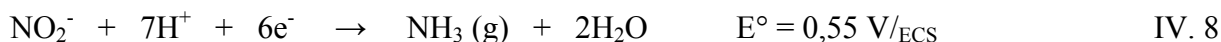
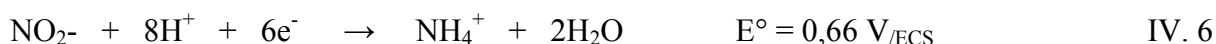
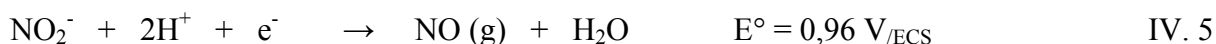
La photo-réduction des nitrites est expliquée sur le diagramme énergétique par la position des niveaux des couples redox (NO_2^-/red) par rapport au niveau énergétique de la

bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), une telle réaction redox est susceptible de se produire si le niveau du couple redox est situé entre la BV et la BC.

Le principe du processus de la photo-catalyse repose par le fait que l'irradiation d'un semi-conducteur engendre l'excitation des électrons de la BV vers la BC.

Les paires (e^-/h^+) générées par la lumière sont séparées par un champ électrique de jonction Φ , ce champ s'établit dès la mise en contact de CuCrO_2 avec l'électrolyte. Sa valeur est fonction de la bande plate (V_{fb}) et du potentiel standard E°_{red} du couple redox mis en solution.

Les électrons photo-excités vers la BC permettent de réduire les nitrites en solution, les réactions possibles de se produire lors de la photo-catalyse sont données ci-dessous :



Les valeurs du potentiel standard sont tirées du Hand Book [83], elles sont données par rapport à l'Electrode au Calomel Saturée (ECS).

Les réactions susceptibles de se produire sont celles pour lesquelles le niveau du couple redox est situé entre la BV et la BC. Pour cette raison, parmi les réactions précédentes, seules les réactions (IV. 9) et (IV. 10) peuvent se produire.

Les paires générées sont alors séparées par le champ électrique de jonction dans une région appelée région de charge d'espace de longueur ($L_D \leq 0.5$) [84]. A l'intérieur de cette région, les électrons photo-excités sont capables de réduire les nitrites. Au-delà de cette région les paires se combinent.

D'autre part, plus le degré de pliage (B) (qui représente la différence entre le potentiel redox ($E^{\circ}_{\text{ox/red}}$) et le potentiel de la bande plate (V_{fb})) est grand, plus la séparation des paires (e^-/t^+) est efficace. Le tableau (IV. 1) donne le degré de pliage de différentes espèces en solution, avec $V_{\text{fb}} = 0 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

Table IV. 1 : Degré de pliage des espèces en solution

Couple redox	$E^{\circ} (\text{V}_{\text{ECS}})$	$B = (V_{\text{fb}} - E^{\circ})$
$\text{NO}_2^-/\text{N}_2\text{O}$	-0.09	0.09
NO_2^-/NO	-0.7	0.7

Par conséquent, seule la réaction (IV. 10) peut avoir lieu dans ces conditions.

Une étude comparative a été menée en parallèle pour confirmer les résultats obtenus précédemment. Pour cela, une solution de (NO_2^-) de concentration de 10^{-3} mol/L a été illuminée pendant 5 heures par deux lampes en tungstène de 200 W chacune en présence de 250 mg de CuCrO_2 . L'enregistrement de la courbe intensité-potentiel fait apparaître un pic localisé à $0,43 \text{ V}_{\text{ECS}}$, attribué à la réduction de NO_2^- en NO [83] (Figure IV. 4).

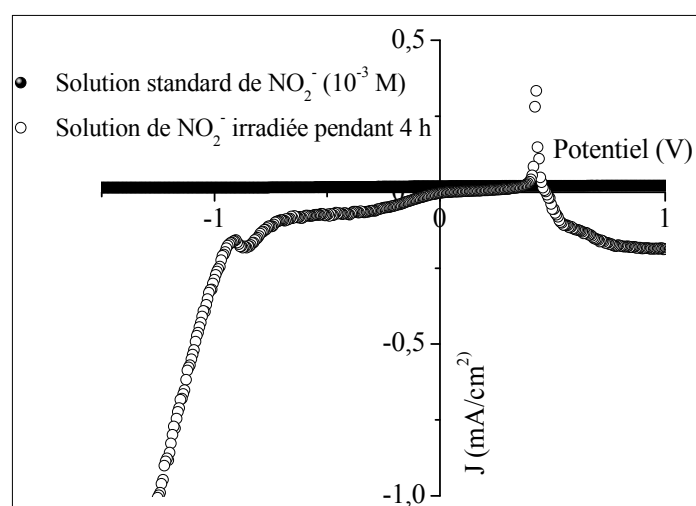
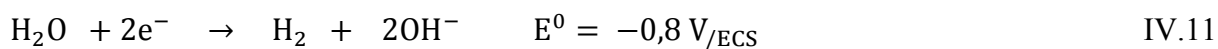


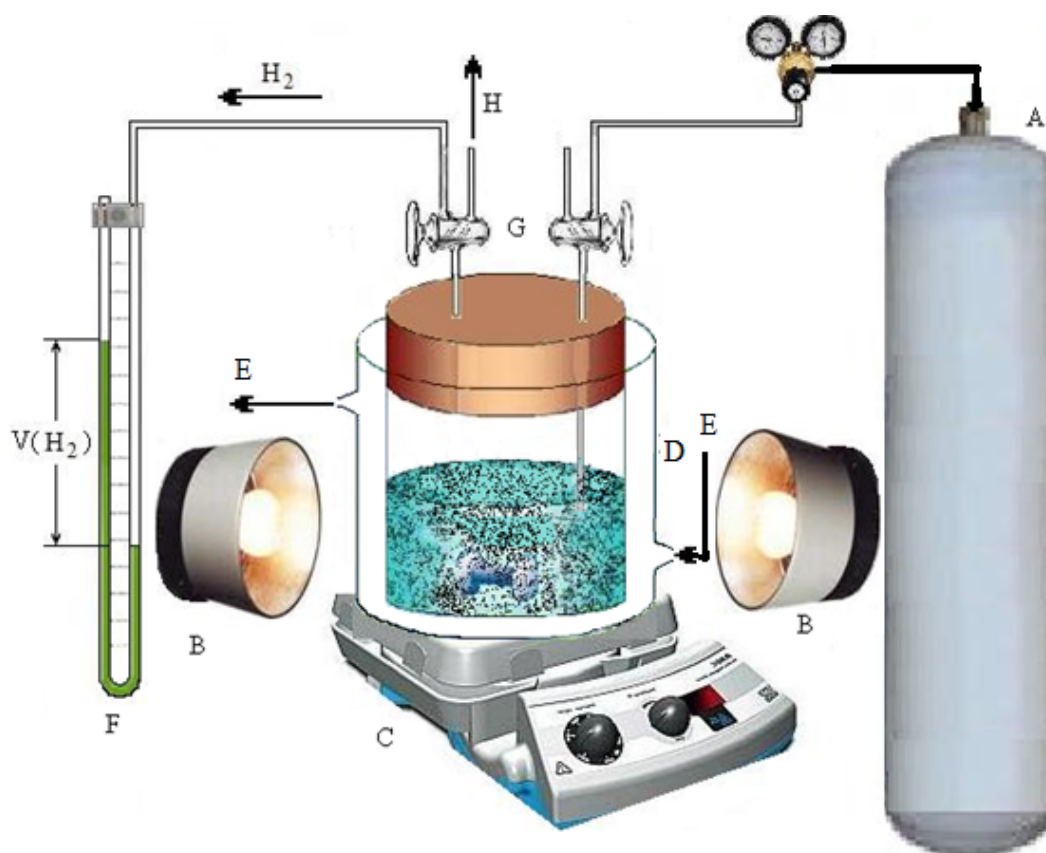
Figure IV. 4 : Courbe intensité-potentiel du système CuCrO_2 / solution de NO_2^- (10^{-3} mol/L) non illuminé et le système CuCrO_2 /solution de (NO_2^-) illuminée pendant 4 heures.

Une solution de NO_2^- dont la concentration est de 10^{-3} mol/L, est caractérisée sans être illuminée, par une courbe Intensité-Potentiel, cette dernière ne présente aucun pic. Par conséquent l'unique réaction qui se produit est celle qui libère NO (gaz) (réaction IV. 10).

En concurrence à la réduction des nitrites, l'eau est réduite en hydrogène par les électrons photo-excités en milieu neutre (pH~7) [85] selon la réaction suivante :



L'étude de la photo-production d'hydrogène est réalisée grâce au dispositif représenté par la figure (IV. 5) [70].



- | | | |
|--------------------------|----------------------------|---------------------------|
| (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 IV. 5 : Dispositif permettant la photo-production de l'hydrogène

Le niveau de potentiel redox du couple ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) à pH = 7 est de obtenu à partir de la courbe intensité-potentiel de CuCrO_2 , en extrapolant une ligne tangente sur la pente à $I = 0$.

La valeur trouvée est de $-0,8 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Ce potentiel est localisé dans la bande interdite ce qui permet la réduction spontanée de l'eau.

Nous avons étudié la production de gaz dégagé dans une solution de (NO_2^-) (10^{-3} M) et dans une solution de MgSO_4 (Figure IV. 6).

La figure (IV. 6) montre le volume gazeux dégagé dans les deux cas suivants :

1. Une solution de nitrite à pH 7 en présence de CuCrO_2
2. Une solution de MgSO_4 à pH 7 en présence de CuCrO_2

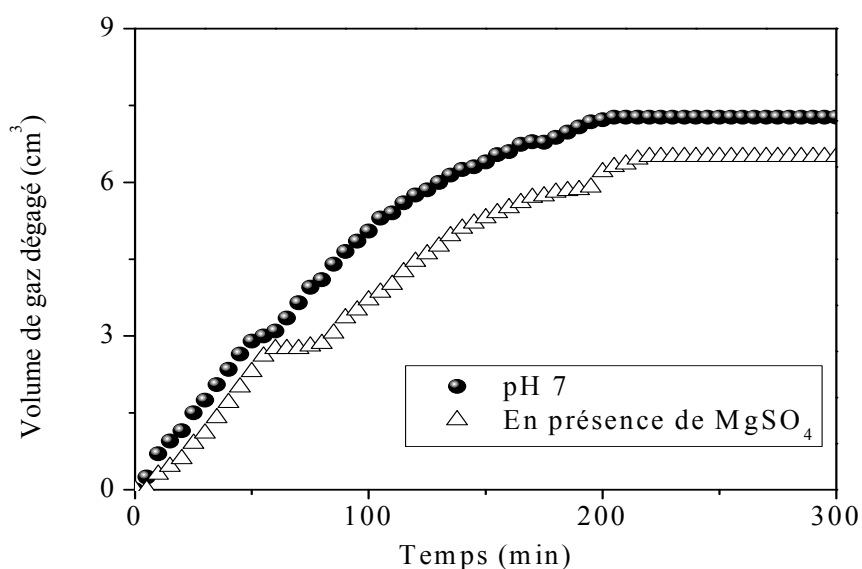


Figure IV. 6 : Volume de gaz dégagé en fonction de temps d'illumination lors de la photo-réduction des nitrites.

Dans le premier cas le gaz dégagé est constitué d'hydrogène (H_2) et de (NO) selon les réactions (IV. 10) et (IV. 11).

Dans le deuxième cas le gaz dégagé est seulement (H_2). Les ions en solution (Mg^{2+}) et (SO_4^{2-}) ne peuvent pas réagir car leurs potentiels ne sont pas situés dans la bande interdite de CuCrO_2 .

On conclut, l'étude de la photo-réduction des nitrites se fait parallèlement à la photo-réduction de l'eau. En effet, le potentiel de couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et celui de NO_2^-/NO sont situés dans la bande interdite.

La figure (IV. 7) montre l'évolution du pH au cours de la photo-réduction des nitrites. Cette figure montre que le pH augmente en fonction de temps d'irradiation, ce résultat confirme la réaction (IV. 10).

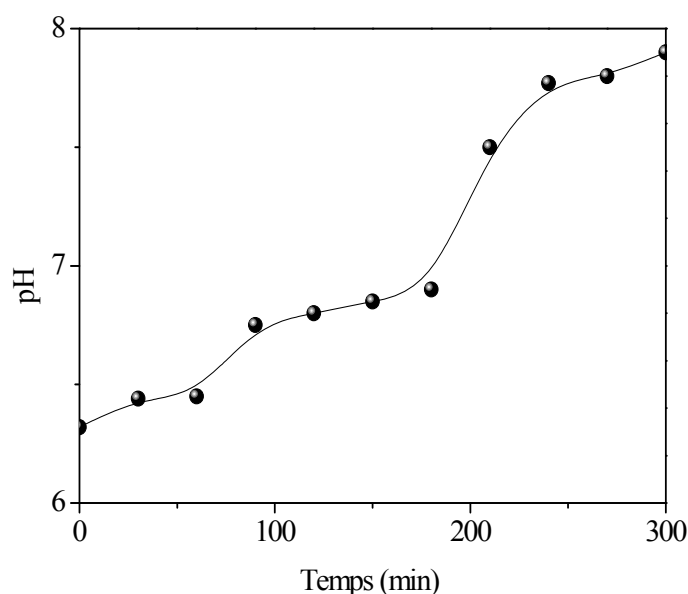


Figure IV. 7 : Variation de pH en fonction de temps d'irradiation lors de la réduction des nitrites.

IV. 1. 3. 2. Détermination du rendement quantique

- **Détermination du rendement quantique de la réduction des nitrites :**

Le rendement quantique (η) de la réduction des nitrites est défini par le rapport entre le nombre de photons effectifs (n_{ef}) et le nombre de photons incidents (n_{poly}) par unité de temps. Le rendement quantique (η) est calculé en utilisant cette dernière définition :

$$\eta = \frac{n_{(ef)}}{n_{(poly)}} \quad \text{IV. 12}$$

Le nombre de photons effectifs est égal au nombre d'ion de NO_2^- réduit car la réduction d'un ion NO_2^- nécessite un électron (réaction IV. 10). La quantité de NO_2^- convertie

pendant ($t = 3,5$ heures) est égale à la différence entre la concentration initiale en (NO_2^-) après adsorption ($0,77 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) et la concentration finale $0,05 \text{ mol/L}$. Le nombre de moles par litre de NO_2^- converti est donc de $0,725 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, soit $0,18 \times 10^{-3}$ moles dans 250 ml de solution. Le nombre de moles d'électrons impliqués dans la réduction des nitrites est de $0,18 \times 10^{-3}$ moles d'électrons, il est égal au nombre de moles de photons effectifs. Donc :

$$n_{ef} = N \frac{0,18 \cdot 10^{-3}}{t} \quad \text{IV. 13}$$

Où,

N : le nombre d'Avogadro égal à $6,023 \times 10^{23}$

t : le temps d'illumination ($=3,5 \text{ h}$)

Le nombre de photons apportés par la radiation polychronique incidente (n_{poly}) est déterminé à partir de la mesure du flux lumineux correspondant à chaque radiation monochromatique (i) du spectre visible émis par la lampe, au moyen d'un flux mètre 'Gmbh & Co Testo 545' et en utilisant des filtres colorés correspondants à tout le spectre visible (Figure IV. 8).



Figure IV. 8 : Dispositif permettant la mesure du flux lumineux émis par la lampe de tungstène.

Soit E_i l'énergie d'une radiation incidente monochromatique déduite du flux mesuré au moyen du fluxmètre. Le nombre de photons émis par cette radiation monochromatique est :

$$n_i = \frac{E_i}{h\nu_i} \quad \text{IV. 14}$$

Où $\nu_i = C/\lambda_i$ est la fréquence correspondant à la radiation monochromatique (i) de longueur d'onde λ_i .

Le nombre de photons polychromatiques incidents (n_{poly}) est égal à la somme des nombres des nombres de photon monochromatique.

$$n_{poly} = \sum_i \frac{E_i}{h\nu_i} \quad \text{IV. 15}$$

On a obtenu : $n_{poly} = 2,08 \times 10^{19}$ photons/second. On multiple ce nombre par 2 car nous avons utilisé deux lampes pour la conversion de NO_2^- en NO. Finalement on aboutit au rendement quantique suivant : $\eta_{\text{NO}_2^-} = 0,02 \%$

• Détermination du rendement quantique de la production d'hydrogène

Pour déterminer le volume d'hydrogène net, nous avons étudié la production d'hydrogène dans une solution de MgSO_4 (en absence de NO_2^-) à pH ~ 7 , en présence de CuCrO_2 en suspension dans les mêmes conditions expérimentales optimisées que précédemment. A la saturation le volume d'hydrogène dégagé est de $6,5 \text{ cm}^3$ au bout de 225 mn.

$$V_{sat} = 6,5 \text{ cm}^3. \text{ Soit } n = 2,61 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Pour libérer H_2 il faut deux électrons, soit $n = 5,23 \times 10^{-4} \text{ mol}$ d'électrons.

$$\text{Le nombre effectif d'électrons par unité de temps est : } n_{ef} = \frac{N}{t} 2,33 \times 10^{16} \text{ électron/sec}$$

Le rendement quantique est égal au rapport du nombre d'électron effectifs pour la réduction de l'eau en hydrogène sur le nombre de photons incidents obtenu à partir de la mesure du flux émis par les lampes de tungstène comme décrit précédemment.

$$\eta_{\text{H}_2} = \frac{n_{ef}}{n_{photons \text{ incidents}}} . \text{ On trouve le rendement quantique : } \eta_{\text{H}_2} = 0,05 \%$$

IV. 2. Photo-réduction de Cr(VI) en présence de CuCrO_2 et ZnO

IV. 2. 1. Dispositif expérimental

La photo-réduction de Cr(VI) a été réalisée dans un réacteur à double paroi en pyrex. Le catalyseur est mis en suspension au moyen d'une agitation magnétique, la température est maintenue à 25 °C grâce à une circulation d'eau. L'éclairement de la solution est assuré par une lampe en tungstène. Le montage expérimental est représenté par la figure ci-dessous (figure IV. 9).



Figure IV. 9 : Dispositif utilisé pour la photo-réduction du Cr(VI)

IV. 2. 2. Mode opératoire de la photo-réduction de Cr(VI)

La photo-réduction de Cr(VI) a été réalisée dans un réacteur de 500 ml. Une solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (5×10^{-4} mol/L, $V=250\text{ml}$) est irradiée par une lampe en tungstène dont la longueur d'onde maximale 650 nm ; 250 mg de CuCrO_2 sont maintenus en suspension dans cette solution à l'aide d'un agitateur magnétique. De l'acide salicylique de concentration (5×10^{-4} mol/L), est additionné à la solution de bichromate et sert de capteur de trous pour

empêcher l'attaque du photo-catalyseur par les trous. Le pH du mélange réactionnel est maintenu constant à pH = 4 par ajout de H₂SO₄ pur (d = 1,83, pureté = 95% - 97%).

Le bichromate possède plusieurs espèces en solution aqueuse, qui varient en fonction de pH. D'après le diagramme de Pourbaix [86], à pH = 4 l'espèce prédominant du Cr(VI) en solution aqueuse est HCrO₄⁻.

Le dosage de HCrO₄⁻ a été effectué par potentiométrie, spectrophotométrie et par ampérométrie, par contre l'acide salicylique est suivi par spectrophotométrie.

Dans les mêmes conditions expérimentales des tests à blanc sont réalisés à l'abri de la lumière; on a constaté qu'en absence de lumière aucune réduction de HCrO₄⁻ et oxydation d'acide salicylique ne sont observées.

Une solution de HCrO₄⁻ de concentration de (5 x 10⁻⁴ mol/L) à pH acide (~ 4 par ajout de H₂SO₄) a été irradiée pendant 5 heures en présence de CuCrO₂ seul. Le résultat du dosage de HCrO₄⁻ après 5 heures d'illumination par potentiométrie et par spectrophotométrie ne montre aucune réduction. Ceci s'explique sur le diagramme énergétique (Figure III. 26) par la position de la bande de conduction de CuCrO₂ (-1,06 V_{ECS}) et le niveau de couple redox (HCrO₄⁻/Cr³⁺) (E° = 1,12 V_{ECS}). Une réaction est susceptible de se produire par photo-catalyse si le niveau du couple redox (HCrO₄²⁻/Cr³⁺) est situé à l'intérieur de la bande interdite de CuCrO₂, de plus la différence entre le niveau de la bande de conduction et le niveau du couple redox (HCrO₄²⁻/Cr³⁺) doit être inférieure à 0,5 V [78, 87]. D'après le diagramme énergétique que nous avons établi, la différence entre le niveau du couple redox (HCrO₄⁻/Cr³⁺) et le niveau énergétique de la bande de conduction de CuCrO₂ est supérieur à 0,5 V. Par conséquent, la photo-réduction de HCrO₄⁻ en présence de CuCrO₂ seul ne peut pas avoir lieu. Pour remédier à cela, nous avons étudié la photo-réduction de HCrO₄⁻ en présence de l'hétéro-jonction CuCrO₂/ZnO en suspension.

ZnO possède une bande interdite large (3,2 eV) ; cet oxyde n'est donc pas excité par la lumière visible. On l'utilise comme un « pont » qui reçoit les électrons photo-excités de CuCrO₂. Le niveau d'énergie de la bande de conduction de ZnO est moins négative que le niveau d'énergie de la bande de conduction de CuCrO₂ et il est proche niveau du couple redox de (HCrO₄⁻/Cr³⁺). Dans ce travail, la masse de CuCrO₂ ajouté a été optimisée.

IV. 2. 3. Optimisation du rapport $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ de l'hétéro-jonction

On a utilisé une solution de HCrO_4^- dont la concentration est de $(5 \times 10^{-4} \text{ mol/L})$ à pH acide (pH ~ 4). L'acide salicylique de même concentration que (HCrO_4^-) est utilisé comme un capteur de trous. L'irradiation est assurée avec une lampe tungstène pendant 5 heures. La température est maintenue constante à l'aide d'une circulation d'eau. Les catalyseurs sont maintenus en suspension à l'aide d'un agitateur magnétique. La masse de ZnO est maintenue constante ($m = 125 \text{ mg}$), tandis qu'on a fait varier la masse de CuCrO_2 de manière à avoir les pourcentages massiques en CuCrO_2 suivants : 0 %, 25 %, 50 %, 75 % et 100 %. Le bichromate en solution, dosé par spectrophotométrie a permis d'optimiser le rapport $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ de l'hétéro-jonction. La figure (IV. 10) donne la photo-activité de la réduction de (HCrO_4^-) en présence de l'hétéro-jonction ($\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$) en fonction du pourcentage de CuCrO_2 .

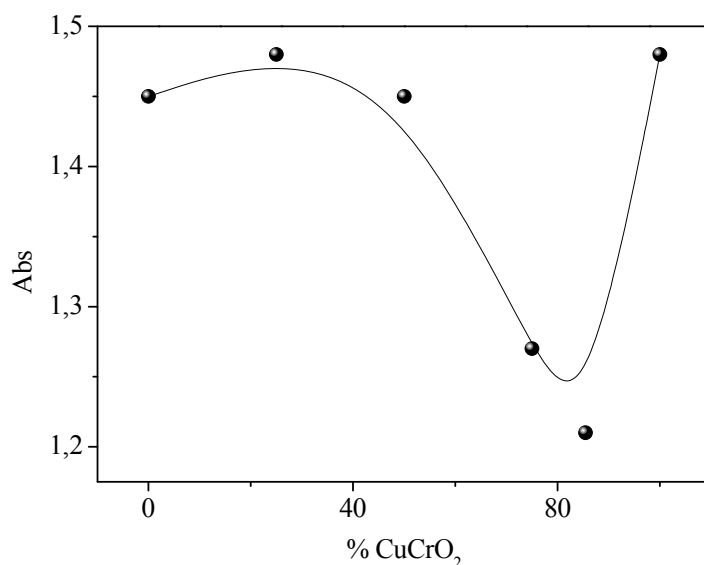


Figure IV. 10 : Optimisation du rapport massique de l'hétérojonction $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ destinée à la photo-réduction du Cr(VI)

Cette figure montre que le pourcentage du rapport massique de l'hétéro-jonction ($\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$) est optimisé à (75%/ 25%) respectivement.

En présence de lumière, les dosages de HCrO_4^- et de d'acide salicylique par plusieurs méthodes ont montré que les concentrations en HCrO_4^- et en acide salicylique diminuent en fonction du temps d'illumination comme indiqués par les résultats suivants :

• **Dosage de HCrO_4^- par potentiométrie :**

Les figures IV. 11a. ; 12b. ; 12c., montrent le dosage de HCrO_4^- par potentiométrie en fonction du temps d'illumination.

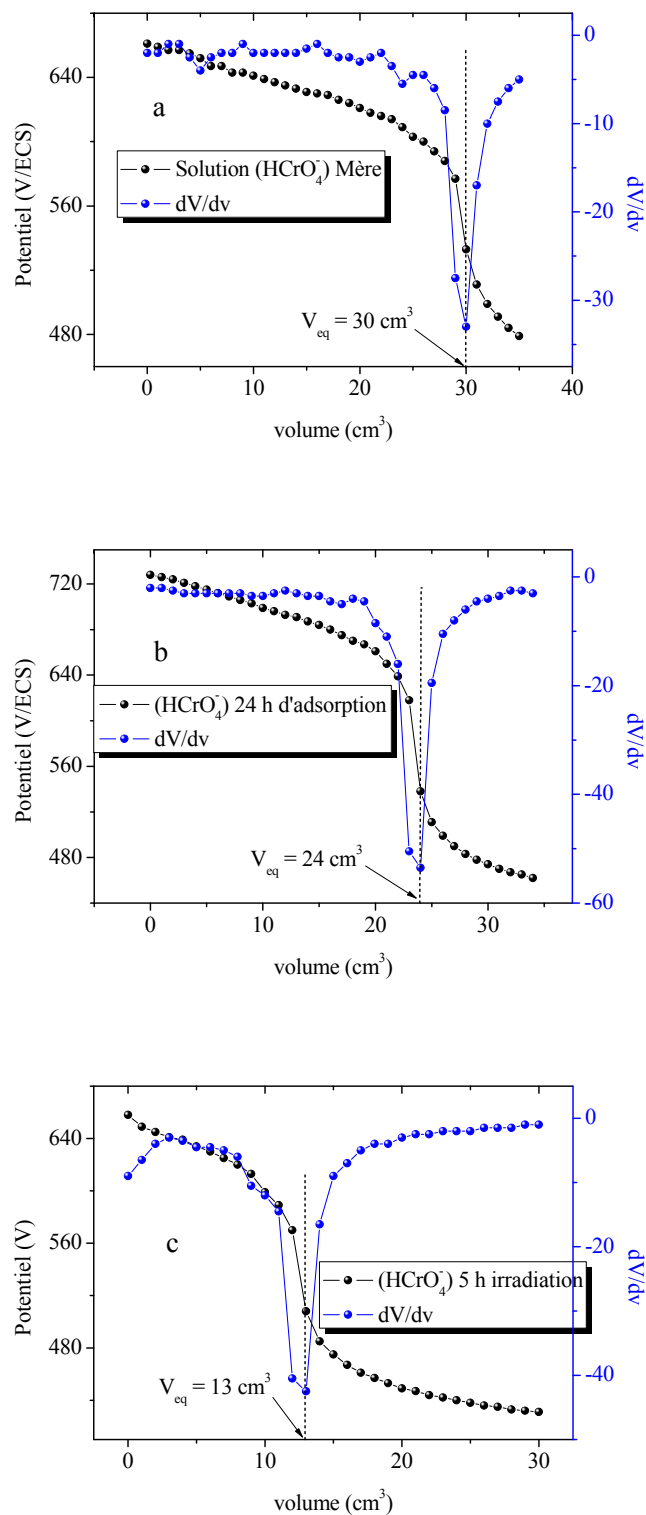


Figure IV. 11a.; 12b. ; 12c. Dosage de HCrO_4^- par potentiométrie

Le bichromate est dosé par potentiométrie par le sel de Mohr, la concentration de Cr(VI) est déterminée à partir de volume équivalent. Ces figures montrent une diminution de volume équivalent, par conséquent la concentration de Cr(VI) diminue avec un rendement de 57 % au bout de 5 heures d'illumination.

- **Dosage de HCrO_4^- et de l'acide salicylique par spectrophotométrie :** La figure IV. 12, donne la variation de l'absorbance de HCrO_4^- et d'acide salicylique (loi de Beer-Lambert), pour différentes durées d'illumination.

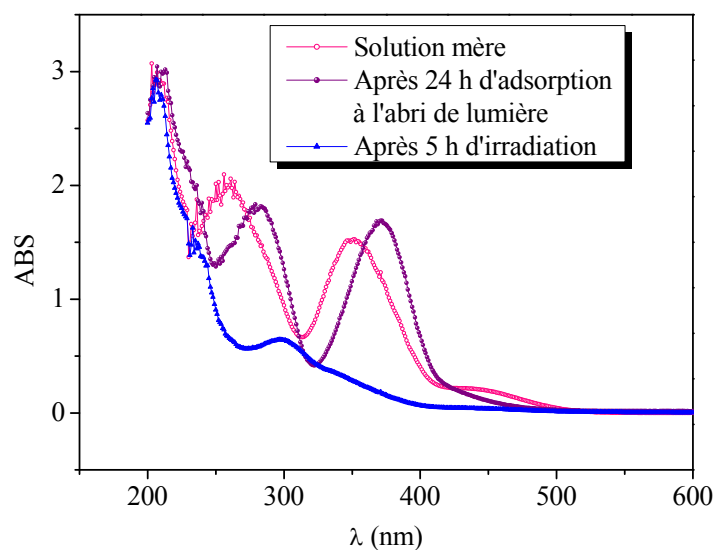


Figure IV. 12. Absorbance de HCrO_4^- et d'acide salicylique pour différentes durées d'illumination.

Les résultats du dosage de HCrO_4^- montrent une diminution de l'absorbance de Cr(VI) en fonction de temps d'illumination avec un taux de ~60 %, ce qui concorde bien avec les résultats obtenus par le dosage potentiométrique. Tandis que l'absorbance de l'acide salicylique diminue au cours de la photo-catalyse avec un taux de 68 %.

- **Dosage du HCrO_4^- par ampérométrie :** Les échantillons de HCrO_4^- , prélevés après irradiation en présence de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ (75/25 %) sont caractérisés par le tracé des courbes d'intensité en fonction de potentiel.

Dans cette méthode, les réactifs du mélange se comportent indépendamment l'un de l'autre lorsque leurs potentiels de demi-onde diffèrent au moins de 0,2 V. A haute polarisation, le

transfert d'électrons est rapide et le flux d'électrons est limité par le transport de masse à l'interface.

La figure IV. 13 montre une vague anodique affecté à l'espèce HCrO_4^- et dont l'amplitude diminue avec le temps d'irradiation. D'après l'équation de Levich, le courant est proportionnel à la concentration. Par conséquent, la concentration de (HCrO_4^-) diminue en fonction de temps d'illumination.

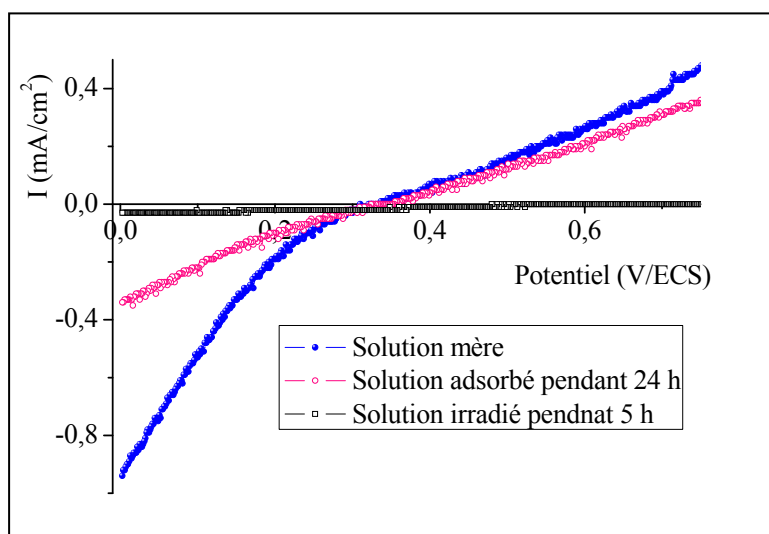
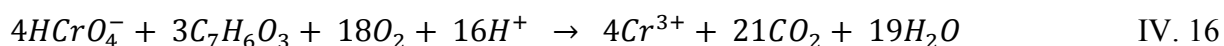


Figure IV. 13 : Dosage de bichromate par ampérométrie

Ces méthodes de dosage montrent la réduction de (HCrO_4^-) et l'oxydation de l'acide salicylique par le processus photo-catalytique en présence de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ (75/25 %). Ceci s'explique sur le diagramme énergétique (Figure III. 26) par la position de ZnO-BC par rapport au niveau de couple redox ($\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}_3^+$), selon la réaction globale suivante :



La photo-réduction de Cr(VI) en présence de CuCrO_2 seul ne montre aucune photo-activité, car la différence énergétique entre $\text{CuCrO}_2\text{-BC}$ et niveau du couple redox ($\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}_3^+$) est grande [78, 87], par conséquent cette réaction ne peut pas avoir lieu. L'ajout de ZnO en hétéro-jonction avec CuCrO_2 améliore la photo-activité. Dans ces conditions, la différence énergétique entre ZnO-BC et le couple redox ($\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}_3^+$) est inférieur à 0,5 V, ZnO-BC

reçoit les électrons photo-excités de CuCrO_2 . Par conséquent cette réaction est susceptible de se produire.

IV. 2. 4. Calcul du rendement quantique de la photo-réduction de Cr(VI) :

Le rendement quantique (η) (équation IV. 12) est défini précédemment comme le rapport entre le nombre de photons effectifs et le nombre de photons incidents de la lampe poly-chromatique par unité de temps.

Le nombre de photons effectifs est égal à trois fois le nombre d'ions de (HCrO_4^-) réduits car la réduction nécessite trois électrons. La quantité de HCrO_4^- convertie pendant ($t = 5$ heures) est égale à la différence entre la concentration initiale en (HCrO_4^-) après adsorption (4×10^{-4} mol/L) et la concentration finale $2,16 \times 10^{-4}$ mol/L (restant). Le nombre de mol par litre de HCrO_4^- converti est de $1,84 \times 10^{-4}$ mol/L, soit $0,46 \times 10^{-4}$ moles dans 250 ml de solution. Le nombre de moles d'électrons impliqués dans la réduction de bichromate est de $1,38 \times 10^{-4}$, il est égal au nombre de moles de photons effectifs.

Utilisant l'équation (IV. 13), $n_{ef} = 4,62 \times 10^{15}$ photons/s.

$n_{poly} = 2,08 \times 10^{19}$ (équation IV. 15) d'où :

$\eta = 0,02 \%$.

IV. 2. 5. Etude de la photo-production d'hydrogène

En parallèle à la photo-réduction de bichromate et la photo-oxydation de l'acide salicylique, nous avons suivi l'évolution du gaz dégagé dans les conditions optimisées. Pour cela, une solution de (HCrO_4^-) et l'acide salicylique de même concentration (5×10^{-4} M) est mis sous agitation dans un réacteur double parois en présence de $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ (50/50 %) dont la masse totale est de 200 mg (Figure III. 26).

Nous avons testé la production de gaz dégagé dans un milieu neutre ($\text{pH} = 7$), dans un milieu acide ($\text{pH} = 3$) aéré et dans un milieu acide ($\text{pH} = 3$) désaéré. Les résultats indiqués par la figure IV. 14 montrent que le volume de gaz dégagé à la saturation dans un milieu acide aéré est supérieur par rapport au volume de gaz dégagé à la saturation dans un milieu acide désaéré. Dans un milieu neutre, le volume à la saturation est inférieur par rapport aux deux dernier cas.

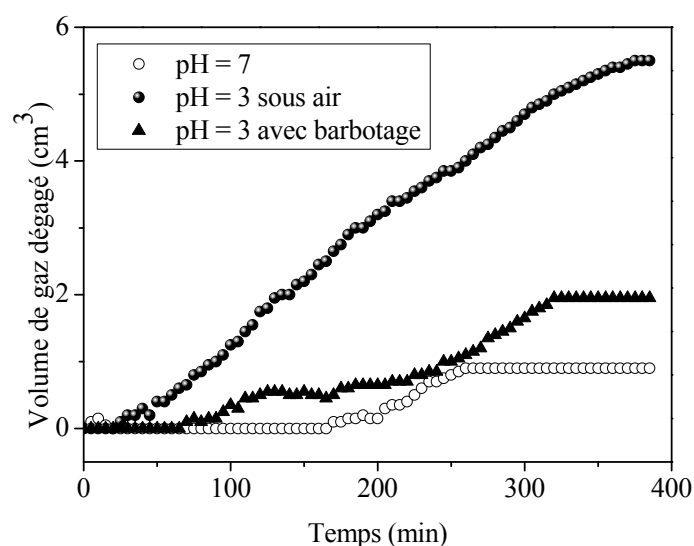


Figure IV. 14. Variation de gaz dégagé en fonction du temps d'illumination.

D'après le diagramme énergétique (Figure III. 26), les positions des couples redox de ($\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$) et l'acide salicylique sont déterminées par le tracé des courbes (I-V), la connaissance de ces positions prédit la photo-activité. Le tracé des courbes (I-V) d'une solution de bichromate (5×10^{-4} mol/L) en présence d'une électrode de ZnO dans un milieu acide à l'abri de lumière montre un pic de réduction de bichromate à $0,15 \text{ V}_{\text{ECS}}$ (Figure IV. 15), l'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses donne le potentiel du couple redox ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$), il vaut $-0,35 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

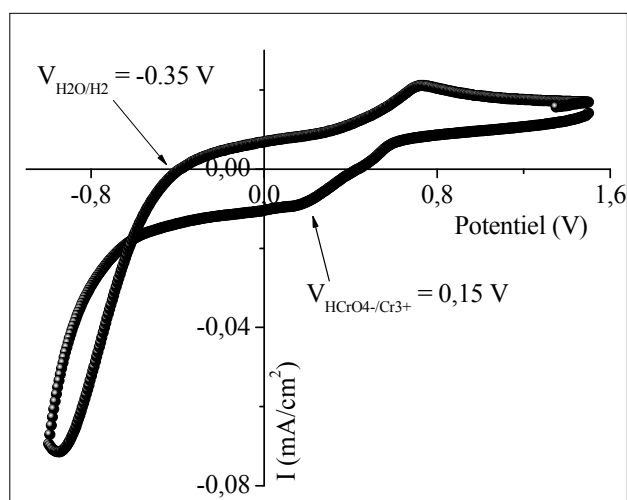


Figure IV. 15 : Voltammogramme cyclique obtenu pour le système ZnO/ HCrO_4^- (pH = 3)

D'autre part, le tracé de la courbe (I-V) d'une solution d'acide salicylique (5×10^{-4} mol/L) en présence d'une électrode de CuCrO_2 dans un milieu acide montre un pic à $-0,76$ V_{ECS} (Figure IV. 16).

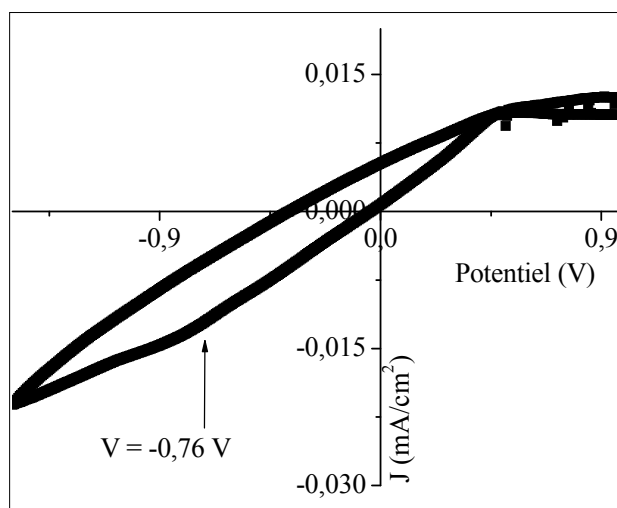


Figure IV. 16 : Voltammogramme cyclique du système CuCrO_2 /acide salicylique (pH = 3).

Le volume de gaz dégagé à la saturation dans un milieu acide sous air est de $5,50 \text{ cm}^3$. Les électrons photo-excités de CuCrO_2 -BC migrent vers ZnO -BC pour réduire (HCrO_4^-) . L'eau se réduit en hydrogène en concurrence avec le bichromate par les électrons photo-excités CuCrO_2 -BC. L'acide salicylique est oxydé par les trous de CuCrO_2 -BV. Dans ces conditions, il se dégage l'hydrogène (H_2) et le dioxyde de carbone (CO_2)

En absence d'oxygène (avec barbotage), le volume de gaz dégagé à la saturation est plus faible ($1,95 \text{ cm}^3$ contre $5,50 \text{ cm}^3$ obtenus précédemment). Dans ce cas l'acide salicylique n'est pas oxydé par les trous de CuCrO_2 -BV à cause d'absence d'oxygène (équation IV. 16). Par conséquent, il n'y a pas de dégagement de CO_2 . La seule réaction qui a lieu est la photo-réduction de l'eau par les électrons photo-excités.

Dans un milieu neutre (pH = 7) le volume de gaz dégagé à la saturation de $0,90 \text{ cm}^3$ est inférieur par rapport aux deux cas précédents. A pH neutre la photo-réduction de bichromate ne se produit pas. La seule réaction possible est la photo-réduction de l'eau. La position de ZnO -BC dépend du pH, elle varie selon $-0,06 \text{ V/pH}$. Dans un milieu neutre, le niveau énergétique de la BC de ZnO devient plus cathodique, ce qui implique une grande

différence entre le niveau énergétique ZnO-BC et la position du couple redox (H_2O/H_2), par conséquent une diminution de la photo-activité.

IV. 2. 6. Détermination du rendement quantique de la photo-production d'hydrogène :

A la saturation le volume d'hydrogène dégagé dans un milieu acide avec barbotage est de $1,95 \text{ cm}^3$ au bout de 320 mn.

$$V_{sat} = 1,95 \text{ cm}^3. \text{ Soit } n = 7,93 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Pour libérer H_2 il faut : $2e^-$, $n = 15,86 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

Utilisant l'équation IV. 13 : $n_{ef} = 5,30 \times 10^{16} \text{ molécules/sec}$

$$\eta_{H_2} = \frac{n_{H_2} \text{ converti/sec}}{n_{photon} (h\nu)}$$
$$\eta_{H_2} = 0.2 \%$$

IV. 3. Photo-oxydation des Chlorures en présence de l'hétéro-jonction $p\text{-CuCrO}_2/n\text{-WO}_3$

IV. 3. 1. Dispositif expérimental

La photo-oxydation des chlorures est effectuée dans un réacteur double parois. Le catalyseur est maintenu en suspension à l'aide d'un agitateur magnétique ; la température est fixée à 25°C grâce à une circulation d'eau. L'éclairage de la solution de chlorures est assuré par une lampe (Quartzline) placée horizontalement et qui émet des radiations visibles. Le montage expérimental est représenté par la figure ci-dessous (Figure IV. 17).



Figure IV. 17 : Dispositif permettant la photo-oxydation de (Cl^-)

IV. 3. 2. Mode opératoire

La photo-oxydation des chlorures a été réalisée dans un réacteur double parois. Un volume de 500 cm^3 d'une solution de KCl de concentration 150 mg/L est irradié par une lampe (Quartzline) à pH neutre ($\text{pH} \sim 7$). A cette solution on ajoute 250 mg de photo-catalyseur constitué de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$. On procède ensuite au dosage des chlorures par prélèvement d'échantillons de 20 ml à des intervalles temps régulier (30 mn).

Le dosage des chlorures est effectué par potentiométrie (avec utilisation d'une solution de AgNO_3 de même concentration que les chlorures en présence de l'indicateur coloré Ag_2CrO_4). La fin de dosage est atteinte par la chute de potentiel et par l'apparition de la couleur rouge.

L'effet de WO_3 ajouté et la présence du capteur d'électron ont été optimisés. Dans les mêmes conditions expérimentales, des tests sans illumination sont effectués. On a constaté qu'en absence de lumière aucune oxydation n'est observée.

IV. 3. 3. Résultats et discussion

Dans le processus photo-catalytique avant l'irradiation une étape d'adsorption est nécessaire. Pour cela, une solution de chlorure de concentration 150 mg/L est agitée en présence 1 g de WO_3 pendant une nuit (24 h).

La quantité de (Cl^-) absorbé sur WO_3 est suivie par Chrono-potentiométrie (figure IV. 18). Cette figure montre que 4% de (Cl^-) sont adsorbés. Par contre, le dosage par potentiométrie donne un pourcentage proche de celui obtenu précédemment 6%.

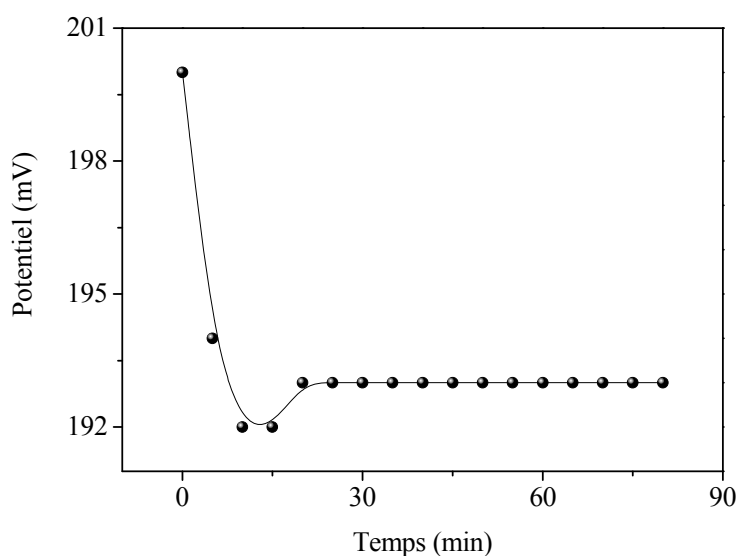


Figure IV. 18: Courbe Chrono-potentiométrie de (Cl^-)

IV. 3. 3. 1. Etude de l'effet de WO_3 ajouté

La photo-oxydation des chlorures est testée en faisant varier la concentration massique de WO_3 (C_m) (de 0 à 3 g) en absence de capteur d'électron, tous les autres paramètres restent constants. La figure (IV. 19) donne la variation de la concentration de (Cl^-) après irradiation en fonction de la masse de WO_3 .

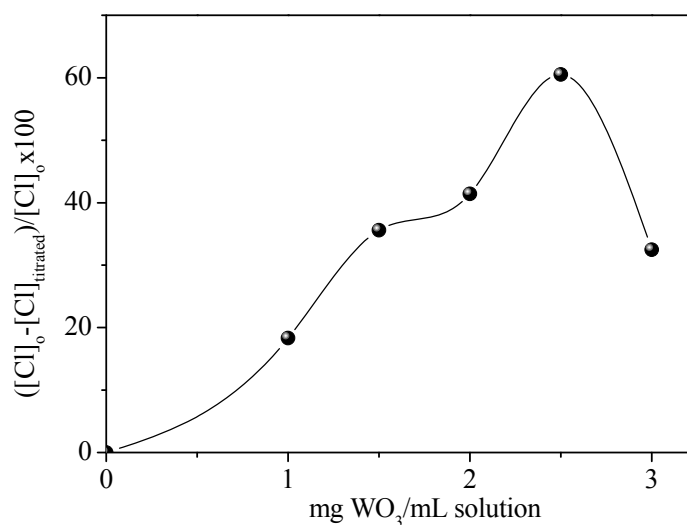


Figure IV. 19 : Optimisation de la masse de WO₃ ajouté après irradiation d'une solution de chlorures pendant 5h. [Cl⁻] = 4,22×10⁻³, T = 25 °C.

Pour les faibles concentrations massiques de WO₃, la photo-oxydation des chlorures est active, elle augmente avec la concentration massique (C_m) de WO₃ jusqu'à 1,25 g de WO₃ où un taux d'oxydation de 60,52 % est obtenu. Au-delà de cette masse, la photo-activité diminue. Ce qui s'explique par le fait que la radiation lumineuse ne peut pas atteindre tous les sites actifs, en raison de charge de ces sites.

La photo-oxydation des chlorures s'explique sur le diagramme énergétique par la position de couple redox (Cl₂/Cl⁻) par rapport aux niveaux des bandes de valence et de conduction. Une oxydation est possible si la position de couple redox (Cl₂/Cl⁻) est située à l'intérieur de la bande interdite et proche de la bande de valence.

Dans le processus de photo-catalyse l'irradiation lumineuse du semi-conducteur provoque une séparation des paires (e⁻/t⁺) ; les électrons photo-excités réduisent une espèce oxydante et les trous oxydent (Cl⁻) en Cl₂ selon la réaction suivante :



Dans la présente étude, les électrons photo-excités de WO₃ restent libres dans la solution. Ces électrons réagissent avec l'oxygène dissout (O₂) pour donner H₂O₂ selon la réaction suivante :



Cette réaction est confirmée par la caractéristique intensité-potentiel (I-V) de WO_3 dans une solution aqueuse de (Cl^-) (150 mg/L) sous illumination (Figure III. 29). L'allure de cette courbe fait apparaître un pic localisé à 0,3 V, attribué à la réduction de l'oxygène dissout en solution par les électrons photo-excités de WO_3 .

En parallèle, nous avons suivi le volume de gaz dégagé dans les mêmes conditions expérimentales, à la saturation le volume obtenu est de 8,15 cm^3 .

IV. 3. 3. 2. Etude de l'effet de capteur d'électron

L'irradiation de WO_3 par la lumière visible conduit à l'apparition des paires (e^-/t^+) . Les électrons photo-excités restent libres dans la solution de chlorures et réagissent avec l'oxygène dissout. Pour éviter cette réaction et favoriser la séparation des paires (e^-/t^+) , nous avons utilisé le ferrocyanure de potassium. Le choix de cet espèce $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$ est plus approprié par rapport au niveau d'énergie $\text{WO}_3\text{-BC}$.

Après optimisation la masse de WO_3 , 1,25 mg de WO_3 sont ajoutés à 500 cm^3 d'une solution aqueuse de (Cl^-) dont la concentration est de 150 mg/L. le mélange est mis sous agitation, a cette solution on ajoute $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ de même force ionique que la concentration de (Cl^-) . L'éclairage est assuré par une lampe (Quartzline).

Dans ces conditions expérimentales, le volume de Cl_2 dégagé est de 10,26 cm^3 . Ce résultat montre que le volume de (Cl_2) dégagé à la saturation en présence de capteur d'électrons est supérieur au volume de gaz dégagé en absence de capteur d'électrons. Ce qui s'explique par l'efficace séparation des paires (e^-/t^+) . Par conséquent la photo-activité est favorisée et le taux d'oxydation de (Cl^-) a été augmenté.

IV. 3. 3. 3. Electrolyse de HCl par photo-catalyse en présence de WO_3

L'objectif qu'on s'est fixé est l'électrolyse de HCl par photo-catalyse selon la réaction suivante :



Nous avons étudié la production de l'hydrogène (H_2) dans une solution de Na_2SO_4 de même force ionique que (Cl^-) en présence de WO_3 . Une solution de Na_2SO_4 de concentration $1,40 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ est irradiée par une lampe (Quartzline) en présence de 1,25 mg de WO_3 . Le

volume de gaz dégagé est mesuré au cours du temps par le dispositif représenté dans la figure (IV. 5). Après 2 heures d'illumination, aucun gaz n'est dégagé.

D'après le diagramme énergétique, les réactions qui peuvent avoir lieu par photocatalyse sont celles où le niveau de potentiel de couple redox est situé entre la BV et la BC, c'est-à-dire dans la bande interdite. Le potentiel de couple redox ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) est déterminé à partir de la courbe (I-V) de WO_3 dans une solution de KCl. Cette valeur est obtenue par l'extrapolation de la ligne de la tangente de cette courbe lorsque le courant ($I = 0$), elle vaut $-0.5 \text{ V}_{\text{ECS}}$. Cette valeur est moins cathodique que le niveau énergétique ($\text{WO}_3\text{-BC}$). Par conséquent, la réduction de l'eau par les électrons photo-excités de WO_3 ne peut pas avoir lieu en raison de grande différence entre le niveau de potentiel de couple redox ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) et le niveau énergétique ($\text{WO}_3\text{-BC}$). Dans ces conditions, l'électrolyse de HCl ne peut pas se produire.

IV. 3. 3. 4. Electrolyse de HCl par photo-catalyse en présence de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$

La réduction de l'eau par les électrons photo-excités du catalyseur nécessite une position bien appropriée par rapport au niveau énergétique (SC-BC) comme nous avons vu précédemment. Dans cette étude nous avons testé le catalyseur CuCrO_2 .

Une solution aqueuse de (Cl^-) de concentration 150 mg/L est irradiée par une lampe (Quartzline), nous avons introduit $0,7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (même force ionique que la concentration de (Cl^-) (150 mg/L)). La solution est mise sous agitation en présence 1,25 mg de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$ avec un pourcentage massique de (50/50 %). Des prélèvements de (Cl^-) à des temps réguliers (1 h) sont dosés par potentiométrie et ampérométrie. Le dosage des chlorures par potentiométrie est illustré par la figure (IV. 20)

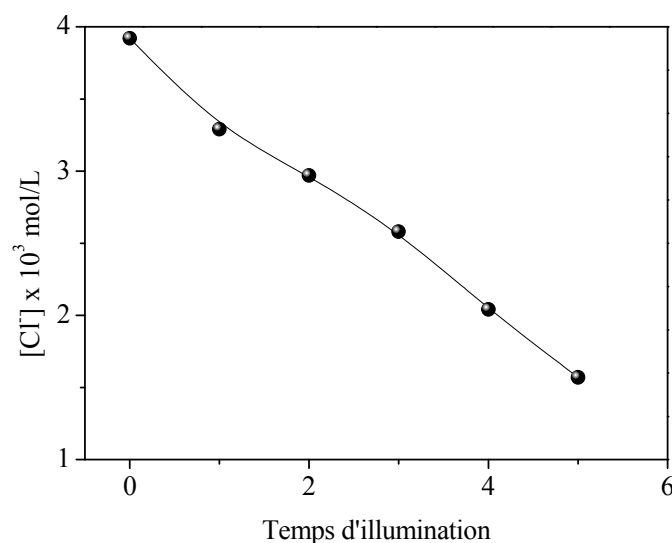


Figure IV. 20 : Variation de la concentration de Cl^- en fonction de temps d'illumination en présence de $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$ (50 /50 %).

La figure IV. 20, donne la variation de la concentration en (Cl^-) en fonction de temps d'illumination en présence de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$ (50 %/50 %). Nous avons constaté que la concentration des chlorures diminue en fonction de temps d'illumination avec un rendement de 73 %. Cl^- est oxydé par les trous générés au niveau de $\text{WO}_3\text{-BV}$, par la radiation lumineuse. La position de couple redox (Cl_2/Cl^-) est bien appropriée par rapport à ($\text{WO}_3\text{-BV}$). Dans ces conditions expérimentales le pourcentage de l'oxydation de (Cl^-) est augmenté, ceci s'explique par l'amélioration de la séparation des paires (e^-/h^+) en présence de CuCrO_2 . Par conséquent on a une augmentation la photo-activité.

L'évolution de (Cl^-) au cours de la photo-catalyse en présence de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$ (50/50 %) est suivie par le dosage ampérométrique, utilisant une électrode tournante en platine (Pt) (Figure IV. 21).

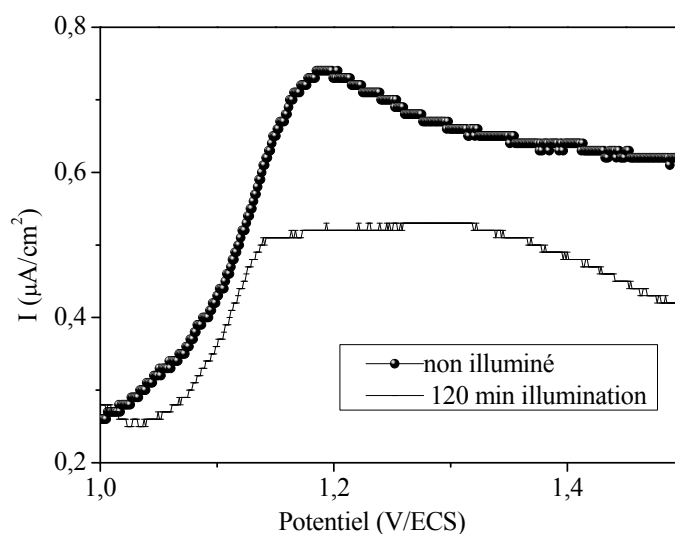


Figure IV. 21 : Dosage par ampérométrie de (Cl^-) en fonction du temps d'illumination.

La figure IV. 21, donne le dosage de (Cl^-) par ampérométrie, d'une solution mère de Cl^- (150 mg/L) et d'une solution après 2 heures d'illumination. D'après l'équation de Levich (donné en Annexe), le courant est proportionnel à la concentration. Cette figure montre que le courant diminue en fonction de temps d'irradiation. Par conséquent, la concentration de (Cl^-) diminue en fonction de temps d'illumination.

En parallèle, nous avons suivi l'évolution de gaz dégagé au cours de l'oxydation des chlorures en utilisant le même dispositif (Figure IV. 5) dans les conditions expérimentales optimisées. La figure (IV. 22) donne l'évolution de gaz dégagé en fonction de temps d'illumination dans différents milieux réactionnels. Le tableau (IV. 2) résume les résultats obtenus.

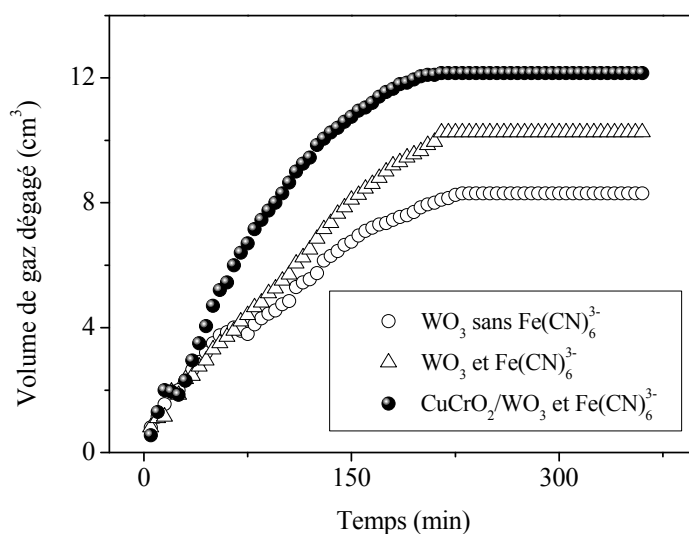


Figure IV. 22 : Volume de gaz dégagé en fonction de temps d'illumination dans différents milieux réactionnels.

Table IV. 2 : Volumes des gaz dégagés à la saturation

Oxydes	Electrolytes	Volume à la saturation (cm ³)
WO ₃	KCl	8,15
WO ₃	KCl, K ₃ Fe(CN) ₆	10,26
CuCrO ₂ /WO ₃ (50%/50%)	KCl, K ₃ (CN) ₆	12,15

L'étude de la photo-activité de l'oxydation de Cl⁻ est effectuée en présence de WO₃ seul, la seule réaction qui peut avoir lieu est l'oxydation de Cl⁻ en Cl₂ selon la réaction IV. 19. A la saturation, le volume de Cl₂ dégagé est de 8,15 cm³.

L'ajout à la solution de Cl⁻ d'un capteur d'électron [K₃Fe(CN)₆] améliore le taux d'oxydation des chlorures, ce qui favorise la séparation des paires (e⁻/t⁺). Par conséquent la performance de la photo-activité est améliorée (V_{sat} = 10,26 cm³).

L'eau ne peut pas se réduire par les électrons photo-excités de WO₃, ceci est dû au potentiel du couple redox (H₂O/H₂) qui est plus cathodique que le niveau énergétique (WO₃-BC).

L'oxydation des chlorures dans une solution de KCl (150 mg/L) contenant $[K_3Fe(CN)_6]$ de même force ionique que (Cl^-) , en présence de l'hétéro-jonction $CuCrO_2/WO_3$ (50/50 %) est étudiée. La figure (IV. 22) montre que le volume de gaz dégagé à la saturation est supérieur ($12,15 \text{ cm}^3$) par rapport au volume de gaz dégagé en présence de WO_3 seul. Dans ces conditions expérimentales, ils se produisent $(Cl_2 + H_2)$. L'eau se réduit en H_2 par les électrons photo-excités sur $CuCrO_2$ -BC.

La caractéristique intensité-potentiel (IV) de $CuCrO_2$ dans une solution de KCl donne un potentiel du couple redox $(H_2O/H_2) = -0,8 \text{ V}_{ECS}$. Ce potentiel est obtenu par l'extrapolation de la tangente de cette courbe lorsque $I = 0$. Le niveau du potentiel du couple redox (H_2O/H_2) est situé à l'intérieur de la bande interdite de $CuCrO_2$ et proche de $(CuCrO_2-BC)$. Par conséquent cette réaction est susceptible de se produire, l'eau se réduit en hydrogène par les électrons photo-excités sur $CuCrO_2$ -BC et (Cl^-) s'oxyde en Cl_2 par les trous générés sur WO_3 -BV.

Le rendement quantique de H_2 et Cl_2 est calculé à partir de la relation suivante :

$$\eta = 2 \times \frac{\text{nombre de mole de } Cl^- \text{ converti/sec}}{\text{nombre de photon absorbé/sec}} \quad \text{IV. 20}$$

- **Détermination du rendement quantique lors de la production de (Cl_2) sur WO_3**

A la saturation, $V_{\text{sat}} = 10,26 \text{ cm}^3$ à $t = 215 \text{ min}$

$$\eta = 2 \times \left(\frac{2.47 \times 10^{20}}{3,15 \times 10^{18} \times 215 \times 60} \right)$$

$$\eta = 1,2 \%$$

- **Détermination du rendement quantique lors de la Production d'hydrogène sur $CuCrO_2$**

A la saturation, $V_{\text{sat}(H_2)} = 12,15 - 10,26$

$V_{\text{sat}(H_2)} = 1,89 \text{ cm}^3$ à $t = 215 \text{ min}$

$$\eta = 2 \times \left(\frac{4.56 \times 10^{19}}{3.57 \times 10^{18} \times 215 \times 60} \right)$$

$$\eta = 0,09 \%$$

IV. 3. 3. 5. Cinétique de l'oxydation des chlorures

Pour étudier la cinétique de la disparition de (Cl^-) nous avons préparé deux solutions de concentrations (150 et 300 mg/L) dans les mêmes conditions expérimentales optimisées précédemment. Ces solutions sont illuminées pendant (6 h) en présence de l'hétéro-jonction $\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3$ (figure IV. 23).

La figure IV. 23 représente l'évolution de la concentration en Cl^- en fonction de temps d'illumination pour les deux concentrations initiales (150 et 300 mg/L). Elle montre clairement que la concentration en Cl^- diminue en fonction de temps d'illumination pour les deux concentrations. Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale, ce qui conduit à une cinétique d'ordre un (1) et une constante de vitesse de $0,17 \text{ h}^{-1}$.

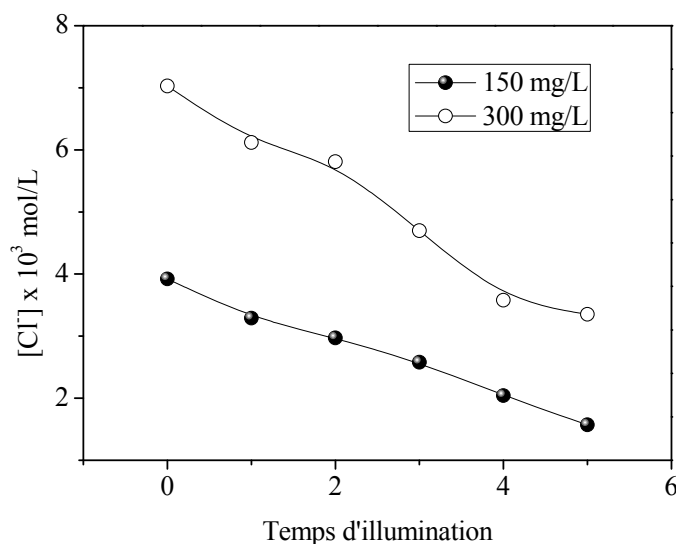


Figure IV. 23 : Variation de la concentration en Cl^- en fonction de temps d'illumination pour les deux concentrations initiales (150 et 300 mg/L).

CONCLUSION

Conclusion

Dans ce travail de recherche, nous avons mis au point un procédé photo-catalytique permettant la dépollution de l'eau et la photo-production de l'hydrogène.

Dans le but d'améliorer la photo-activité, nous avons synthétisé le semi-conducteur CuCrO_2 par deux méthodes (voie nitrate, sol-gel) ce qui a permis d'améliorer la surface spécifique de ce matériau. D'autres oxydes ont été synthétisés pour être utilisés en hétéro-jonction avec CuCrO_2 .

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par diverses méthodes :

- analyse thermogravimétrie,
- diffraction de rayon X,
- caractéristiques électriques (mesure de la conductivité électrique et mesure du pouvoir thermoélectrique)
- caractéristiques photo-électrochimiques (caractéristique Intensité-Potentiel et la mesure de la capacitance totale à l'interface semi-conducteur/électrolyte à fréquence fixe).

La détermination de tous les paramètres physiques tels que (E_a , E_g , V_{fb}) a permis de tracer le diagramme énergétique des hétéro-jonctions utilisées dans la dépollution de l'eau et par conséquent de prédire la photo-réduction des nitrites (NO_2^-), de l'eau (H_2O) et du bichromate (HCrO_4^-) et la photo-oxydation des chlorures (Cl^-).

Les nitrites sont réduits en présence de CuCrO_2 (voie nitrate) sous la lumière visible. Plusieurs couples redox de (NO_2^-) se situent dans la bande interdite de CuCrO_2 , le couple le plus favorable correspond à la réduction de (NO_2^-) en (NO). Le dosage des nitrites par le permanganate de potassium montre une diminution des nitrites de l'ordre de 90 %, tandis que le pH augmente en fonction de temps d'illumination. L'eau se réduit en hydrogène en concurrençant la réduction de (NO_2^-) par les électrons photo-excités sur CuCrO_2 -BC.

L'étude de la photo-réduction de Cr(VI) et l'oxydation de l'acide salicylique en présence de CuCrO_2 (sol-gel) seul dans un milieu acide ne donne aucun résultat positif ce qui s'explique par la position de ($\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$) qui est plus cathodique par rapport à CuCrO_2 -BC. Pour palier cette insuffisance, nous avons étudié la photo-réduction de bichromate (HCrO_4^-) et l'oxydation de l'acide salicylique en présence de l'hétéro-jonction ($\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$) sous

CONCLUSION

lumière visible dans un milieu acide. Les résultats de dosage par plusieurs méthodes montrent un rendement de réduction de bichromate 57 %. L'effet du pourcentage massique de CuCrO_2 dans l'hétérojonction et l'effet du pH ont été optimisés. La photo-réduction de l'eau en hydrogène concurrence la réduction des bichromates en consommant des électrons photo-excités sur $\text{CuCrO}_2\text{-BC}$ à travers la bande de conduction de ZnO .

L'oxydation photo-catalytique de Cl^- a été réalisée en présence de WO_3 seul, dont la masse a été optimisée. Cl^- est oxydé en Cl_2 avec un rendement de 60 % par les trous générés sur $\text{WO}_3\text{-BV}$. L'effet du capteur d'électrons a été étudié et l'ajout de $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de même force ionique que la concentration de Cl^- a permis d'améliorer considérablement le rendement de la conversion de Cl^- en Cl_2 . La présence de $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ comme capteur d'électrons favorise la séparation des paires (électrons/trous) et un rendement d'oxydation de Cl^- de 60 à ~ 66 % a été obtenu. Le volume de gaz dégagé est dans ce cas de $8,15 \text{ cm}^3$.

Dans une solution de Cl^- , l'eau ne peut pas se réduire en hydrogène en présence de WO_3 seul sous illumination visible par les électrons photo-excité $\text{WO}_3\text{-BC}$, un tel résultat est expliqué sur le diagramme énergétique par la position du potentiel du couple $(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ qui est plus cathodique par rapport à $\text{WO}_3\text{-BC}$; par conséquent le seul gaz dégagé est Cl_2 . Dans ce cas le volume de gaz dégagé à la saturation augmente jusqu'à $10,26 \text{ cm}^3$ à cause de la séparation plus efficace des paires (e^-/h^+) .

L'étude de la photo-oxydation de Cl^- en présence de l'hétéro-jonction $(\text{CuCrO}_2/\text{WO}_3)$ sous irradiation visible en présence de $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a ensuite été envisagée. La conversion de Cl^- en Cl_2 atteint dans ce cas 73 %. Le volume de gaz dégagé à la saturation a atteint dans ces conditions $12,15 \text{ cm}^3$ ce qui est supérieur aux cas précédents et qui confirme que Cl^- s'oxyde en Cl_2 par les trous générés au niveau de la bande de valence de WO_3 ($\text{WO}_3\text{-BV}$) et l'eau se réduit en (H_2) par les électrons photo-excités au niveau de $\text{CuCrO}_2\text{-BC}$.

ANNEXE

I. 1. Dosage des nitrites:

Principe : Les nitrites sont dosés en milieu acide (H_2SO_4) par une solution de Permanganate de Potassium [88]. La fin de la réaction est indiquée par la décoloration de la solution, selon la réaction (IV. 1) :

Pour déterminer la concentration de la solution (NO_2^-), on utilise la relation I. 1:

$$C_{NO_2^-} = \frac{V_{eq} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{V_{NO_2^-} \cdot 2} \quad \text{I. 1}$$

I. 2. Dosage de bichromate ($HCrO_4^-$) :

a) Par potentiométrie : Le dosage de $HCrO_4^{2-}$ par potentiométrie consiste à mesurer, à courant constant, la différence de potentiel qui s'établit entre l'électrode de mesure en (Pt) et une électrode de référence (le plus souvent on utilise l'électrode au calomel saturé $E^\circ = 244 \text{ mV}_{/ENH}$, par référence à l'Electrode Normale à Hydrogène). Cette différence de potentiel est proportionnelle au logarithme de la concentration de l'espèce déterminant le potentiel et elle est donnée par l'équation de Nernst [89]:

$$E = E^\circ + 2,3 \frac{RT}{nF} \log a_i \quad \text{I. 2}$$

Dans le cas d'une solution diluée, l'activité (a_i) de l'espèce déterminant le potentiel peut être assimilée à la concentration.

$$E = E^\circ + 2,3 \frac{RT}{nF} \log [HCr_4^-] = E^\circ + 0,03 \log [HCr_4^-] \quad \text{I. 3}$$

E° : le potentiel standard

R : la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

$T = 298 \text{ K}$: la température absolue en Kelvin

n : le nombre de mole d'électrons libérés par l'oxydation d'une mole de cuivre

F : la constante de Faraday ($96487 \text{ Coulomb.mol}^{-1}$).

a_i : l'activité de l'espèce déterminant le potentiel.

La variation de la force électrochimique (E) entre la contre électrode (Pt) et l'électrode de référence (ECS), en fonction du volume (V) de sel de Mhor ajouté de la même concentration

que le bichromate permet de déterminer le point équivalent du dosage. La courbe $E = f(V)$ est tracée en notant pour chaque volume ajouté la valeur correspondante du potentiel (E). Le point équivalent correspond alors au point d'inflexion de la courbe.

b) Dosage par de bichromate et l'acide salicylique spectrophotométrie : La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption [90].

Le bichromate et l'acide salicylique absorbe à 350 nm et 190 nm respectivement et leurs dosages par spectrophotométrie consiste à tracer les variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des photons incidents.

c) Dosage de HCrO_4^- par le titrage ampérométrique : Le titrage par ampérométrie consiste à suivre l'intensité du courant (J_L) de HCrO_4^- à potentiel fixe à l'aide d'un potentiostat PGP 201 ; la chaîne électrochimique est constituée :

- D'une électrode auxiliaire en platine (Radiomèter Analytical XM140).
- D'une électrode de référence au calomel saturé.
- D'une électrode de travail constituée d'une électrode de platine tournante.

D'après l'équation de Levich (équation I. 4) [91] :

$$J_L = 0,62nFD^{1/2}\nu^{-1/6}W^{1/2}C = \text{constante} \cdot C \quad \text{I. 4}$$

n : le nombre d'électron échangé.

F : constante de Faraday.

D : coefficient de diffusion.

ν : viscosité de l'électrolyte.

W : vitesse angulaire de rotation de l'électrode

C : concentration de l'espèce en solution.

I. 3. Dosage des chlorures par volumétrie

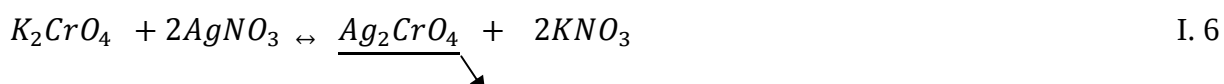
Le dosage des chlorures par la méthode volumétrie consiste à titrer une solution de (KCl) avec une solution de (AgNO_3) de même concentration en présence de quelque goutte de Chromate de Potassium (K_2CrO_4).

Lors de titrage des chlorures, la réaction mise en jeu est (Réaction I. 5) :



L'addition d'une solution titrés de AgNO_3 peut être poursuivie jusqu'à cessation du dépôt de précipité AgCl . On sait que les ions (Ag^+) font précipiter aussi bien les ions (Cl^-) que les ions (CrO_4^{2-}).

Toutefois, la solubilité de AgCl ($1,2 \times 10^{-5}$ mol/L) est considérablement faible comparée à celle de Ag_2CrO_4 ($6,5 \times 10^{-5}$ mol/L). On obtient donc dans un premier temps le produit de solubilité de AgCl ; il se dépose sous forme un précipité blanc. Quand tous les ions (Cl^-) ont pratiquement précipités, on atteint alors la valeur Kps du Chromate d'argent (Ag_2CrO_4) qui commence à se déposer sous forme d'un précipité rouge brique selon la réaction I. 6 :



Le volume au point équivalent (V_{eq}) correspondant à l'instant où commence le dépôt de Ag_2CrO_4 lors de l'introduction dans la solution d'une goutte excédentaire de AgNO_3 est très facile à déterminer parce que le précipité qui était auparavant blanc, prend une nuance rouge. [92].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

References:

- [1] Gangotri K.M., Bhimwal M.K., 2010. The photochemical conversion of solar energy into electrical energy: Eosin-Arabinose system. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 32: 1106.
- [2] Yae S., Kobayashi T., Abe M., Nasu N., Fukumuro N., Ogawa S., 2007. Solar to chemical conversion using metal nanoparticle modified microcrystalline silicon thin film *Journal*
- [3] Samuel D.F., & Osman M.A., 1998. *Chemistry of water treatment*, CRC USA, p. 127-196.
- [4] Guan X.H., Dong H.R., Ma J., Lo I.M.C., 2011. Simultaneous removal of chromium and arsenate from contaminated groundwater by ferrous sulfate: Batch uptake behavior. *J. Environ. Sci.*, 23:372.
- [5] Tawkaew S., Yin S., & Sato T., 2001. Photoreduction of nitrate ion and photoevolution of hydrogen on unsupported TiO_2 pillared $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ nanocomposites. *Int. J. Inorg. Mater.*, 3:855.
- [6] Kezzim A., Nasrallah N., Abdi A., Trari M., 2011. Visible light induced hydrogen on the novel hetero-system $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. *Energy Convers. Manage.*, 52:2800.
- [7] Helaïli N., Bessekhoud Y., Bouguelia A., Trari M., 2010. p- Cu_2O /n-ZnO heterojunction applied to visible light Orange II degradation. *Sol. Energy*, 84:1187.
- [8] Bessekhoud Y., Trari M., 2002. Photocatalytic hydrogen production from suspension of spinel powders AMn_2O_4 (A = Cu and Zn). *Int. J. Hydrogen Energy*, 27:357.
- [9] Ho D.P., Vigneswaran S., Ngo H.H., 2009. Photocatalysis membrane hybrid system for organic removal from biologically treated sewage effluent. *Sep. Purif. Technol.*, 68:145.
- [10] Nasrallah N., Kebir M., Koudri Z., Trari M., 2011. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the novel hetero-system $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$. *J. Hazard. Mater.*, 185:1398.
- [11] Kaouah F., Boumaza S., Berrama T., Trari M., Bendjama Z., 2013. Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H_3PO_4 for the removal of Basic Red 46. *Journal of Cleaner Production*, 54:296.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [12] Mekatel H., Amokrane S., Bellal B., Trari M., Nibou D., 2012 Photocatalytic reduction of Cr(VI) on nanosized Fe₂O₃ supported on natural Algerian clay: Characteristics, kinetic and thermodynamic study. Chem. Eng. J., 200–202:611.
- [13] Brahimi R., Bessekhoud Y., Nasrallah N., Trari M., 2012 Visible light CrO₄²⁻ reduction using the new CuAlO₂/CdS hetero-system. J. Hazard. Mater., 219–220:19.
- [14] Lahmar H., Kebir M., Nasrallah N., Trari M., 2012. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the new hetero-system CuCr₂O₄/ZnO. J. Mol. Catal. A: Chem., 353–354:74.
- [15] Benreguia N., Omeiri S., Bellal B., Trari M., 2011. Visible light induced H₂PO₄⁻ removal over CuAlO₂ catalyst. J. Hazard. Mater., 192:1395.
- [16] Bogovski P., Birk R., Kildema L., Teras L., 1989. Modification of Nitrosamine Carcinogenesis by Ascorbic Acid. Biochem. Chem. Carcino., 211.
- [17] Eau potable, traitement pour améliorer la qualité de l'eau, normes. www.conseils-infos-batiment.fr/plomberie/traitement-eau.php.
- [18] Broitman S.A., Velez H. Vitale J.J. 1981. A possible role of iron deficiency in gastric cancer in Colombia. Adv. Exp. Med. Biol., 135: 155.
- [19] Fraser P., 1985. Nitrates: epidemiological evidence. IARC Sci. Publ., 65:183.
- [20] Dutt, M.C., Lim, H.Y. Chew, R.K.H. Nitrate consumption and the incidence of gastric cancer in Singapore. Food Chem. Toxicol., 25(7): 515 (1987).
- [21] Forman D., Al-Dabbagh S. Doll R., 1985. Nitrates, nitrites and gastric cancer in Great Britain. Nature, 313: 620.
- [22] Armijo R., Gonzalez A., Orellana M., Coulson A.H., Sayre J.W. Detels R., 1981. Epidemiology of gastric cancer in Chile: 2. Nitrate exposure and stomach cancer frequency. Int. J. Epidemiol., 10:57.
- [23] Cuello C., Correa P., Haenszel W., Gordillo G., Brown C., Archer M. Tannenbaum S., 1976. Gastric cancer in Colombia. 1. Cancer risk and suspect environmental agents. J. Natl. Cancer Inst., 57: 1015.
- [24] Hill M.J., Hawksworth G.M. Tattersall G., 1973. Bacteria, nitro-samines and cancer of the stomach. Br. J. Cancer, 28: 562.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [25] Fraser P. Chilvers C., 1981. Health aspects of nitrate in drinking water. *Sci. Total Environ.*, 18: 103.
- [26] Clough P.W.L., 1983. Nitrates and gastric carcinogenesis. *Minerals Environ.*, 5: 91.
- [27] Gilli G., Corrao G. Favilli S., 1984. Concentrations of nitrates in drinking water and incidence of gastric carcinomas: first descriptive study of the Piemonte Region, Italy. *Sci. Total Environ.* 34: 35.
- [28] Jensen O.M., 1982. Nitrate in drinking water and cancer in Northern Jutland, Denmark, with special reference to stomach cancer. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 6: 258.
- [29] Juhasz L., Hill M.J. Nagy G., 1980. Possible relationship between nitrate in drinking water and incidence of stomach cancer. *IARC Sci. Publ.*, 31: 619.
- [30] Organisation mondiale de la santé. Analytical and water treatment methods for health-based guideline values. Report on a WHO consultation, Medmenham, U.K., 27–29 January. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen (1992).
- [31] American Water Works Association/American Public Health Association/Water Pollution Control Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. 17^e édition. American Public Health Association, Washington, DC (1989).
- [32] Ministère de la Santé nationale et du Bien-être social. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : manuel pratique sur la production d'eau potable. Plan de travail. Ottawa (1991).
- [33] U.S. Environmental Protection Agency. National primary drinking water regulations—unregulated contaminants monitoring and synthetic organic chemicals and inorganic chemicals. *Fed. Regist.*, 56: 3526 (1991).
- [34] Anceno A.J., Rousseau P., Béline F., Shipin O.V., Dabert P., 2009. Evolution of N-converting bacteria during the start-up of anaerobic digestion coupled biological nitrogen removal pilot-scale bioreactors treating high-strength animal waste slurry. *Bioresour. Technol.*, 100 : 3678.
- [35] Conseil national de recherche du Canada. Les effets des halogénures alcalins dans l'environnement canadien. CNRC N° 15019, Comité associé des critères scientifiques concernant l'état de l'environnement, Ottawa (1977).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [36] Murray D.M. Ennst V.F.W., 1976. An economic analysis of the environmental impact of highway de-icing salts. National Technical Information Service Publication 253, U.S. Department of Commerce, Springfield, VA. p. 268.
- [37] Ralston J.G., 1971. De-icing salts as a source of water pollution. Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Toronto.
- [38] Little A.D., 1971. Inorganic chemical pollution of freshwater. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- [39] Pettyjohn W.A., 1972. Water quality in a stressed environment. Burgess Publishing Co., MN.
- [40] Department of the Environment of the United Kingdom. Methods for the examination of waters and associated materials: chloride in waters, sewage and effluents 1981. Her Majesty's Stationery Office, Londres (1981).
- [41] Organisation mondiale de la santé. Directives de qualité pour l'eau de boisson. Vol. 2. Critères de santé et autre information justificative. Genève (1984).
- [42] Organisation mondiale de la santé. Sodium, chlorures et conductivité dans l'eau potable. Rapport d'un groupe de travail de l'OMS. EURO rapports et études 2, bureau régional pour l'Europe, Copenhague (1979).
- [43] Faust S. D., Aly Osman M., 2000. Chemistry of Water Treatment (2nd ed.). Lewis Publishers, London.
- [44] Guan X. H., Dong H.R., Ma J., Lo I.M.C., 2011. Simultaneous removal of chromium and arsenate from contaminated groundwater by ferrous sulfate: Batch uptake behavior. J. Environ. Sci., 23: 372.
- [45] Rodier J. 1984 L'analyse de L'eau. 7e Edition.
- [46] Ketir W., Bouguelia A., Trari M., 2008. Photocatalytic removal of M^{2+} (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} and Ag^{+}) over new catalyst $CuCrO_2$. J. Hazard. Mater., 158: 257.
- [47] Bassaid S., Chaib M., Omeiri S., Bouguelia A., Trari M., 2009. Photocatalytic reduction of cadmium over $CuFeO_2$ synthesized by sol-gel. J. Photochem. Photobiol. A, 201:62.
- [48] Chovet A., Masson P., 2001, Paris.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [49] Altmann S. L., 1991. Band Theory of Solids an Introduction from the Point of View of Symmetry. Oxford science publication, New York
- [50] Goodenough J. B., 1973. Les oxydes des métaux de transition. Gauthier-VILLARS Editeur, Paris
- [51] Kittel C., 1983. Physique de l'Etat Solide. 5e Edition, Paris.
- [52] Biemont E., 2008. Spectroscopie Moléculaire : structures Moléculaires et analyse. 1^{er} édition De Boeck, Bruxelles.
- [53] Gerischer H., 1970. Physical Chemistry, Vol. IX A, Eyring, H., Henderson, D. et Jost, W., Ed. (Academic Press), New York, p. 463.
- [54] Gurney R. W., 1931. Titre. Proc. Roy. Soc., A 134: 137.
- [55] Gerischer H., 1969. Charge transfer processes at semiconductor-electrolyte interfaces in connection with problems of catalysis. Surf. Sci., 18: 97.
- [56] Vanden Berghe R.A.L., Cardon F., Gomes W.P., 1973. On the electrochemical reactivity of the redox couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ at the single crystal zinc oxide electrode. Surf. Sci., 39: 368.
- [57] Gärtner W. W., 1959. Phys. Rev. 116: 84.
- [58] Butler M. A., 1977. J. Appl. Phys. 48: 1914.
- [59] Belabed C., Rekhila G., Douliche M., Zitouni B., Trari M., 2013. Photo-electrochemical characterization of polypyrrol: Application to visible light induced hydrogen production. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 114: 199.
- [60] Zidi N., Omeiri S., Hadjarab B., Bouguelia A., Akroun A, Trari M., 2010. Transport properties and photo electrochemical characterization of oxygen-deficient $\text{ASnO}_3-\delta$ (A=Ca, Sr and Ba). Physica B: Condens. Matter., 405: 3355.
- [61] Omeiri S., Hadjarab B., Bouguelia A., Trari M., 2010. Electrical, optical and photoelectrochemical properties of $\text{BaSnO}_3-\delta$: Applications to hydrogen evolution. J. Alloys Compd., 505: 592.
- [62] Wilson R. H., 1977. J. Appl. Phys. 48: 4292.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [63] Laser D. and Bard A. J., 1976. Semiconductor Electrodes. IX. Digital Simulation of the Relaxation of Photogenerated Free Carriers and Photocurrents. J. Electrochem. Soc., 123: 1837.
- [64] Reiss H., 1978. J. Electrochem. Soc. 125: 937.
- [65] Karunakaran C., Anilkumar P., 2007. Semiconductor-catalyzed solar photooxidation of iodide ion. J. Molecular Catal. A: Chem., 265: 153.
- [66] Brahimi R., Bessekhoud Y., Trari M., 2012. Physical properties of N_xTiO_2 prepared by sol-gel route. Physica B: Condensed Matter, 407: 3897.
- [67] Mills A., Le Hunte S., 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 108: 1.
- [68] Livage J., 2002. « De l'art du feu à la chimie douce », Academie des Sciences,
- [69] Livage J., 2000. Revue verre, vol 5, n°6, « Les procédés sol-gel ».
- [70] Saadi S., Bouguelia A., & Trari M., 2006. Photocatalytic hydrogen evolution over $CuCrO_2$. Sol. Energy, 80, 272.
- [71] Doumerc J. P., Ammar A., Wichainchai A., Pouchard M., Hagemuller P., 1986. Sur Quelques Nouveaux Composés de Structure de type Delafossites. J. Phys. Chem. Solids, 48 : 37.
- [72] Thèse, Ketir W., 2007. Etude d'un Procédé de Dépollution de l'eau par Photo-réduction des Nitrates et des Métaux, U.S.T.H.B.
- [73] Butler M. A., Ginley D. S., 1978. Prediction of Flatband Potentials Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities. J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 125.
- [74] Götzendörfer S., Polenzky C., Ulrich S., Löbmann P., 2009. Preparation of $CuAlO_2$ and $CuCrO_2$ thin films by sol-gel processing. Thin Solid Films, 518:1153.
- [75] Wells A. F., 1975. Structural Inorganic Chemistry. Clarendon press, Oxford.
- [76] Socrates G., 1980. Infrared Characteristic Group Frequencies. Edition John Wiley & Sons, Ltd
- [77] Butler M. A., 1977. J. Appl. Phys. 48 : 1914.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [78] Padmanaban N., Avasthi B. N., Ghose J., 1989. Thermoelectric Power Measurements of $\text{CuCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ and $\text{Cu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ Solid Solution Spinel Oxides, *J. Solid State Chem.* 81: 250.
- [79] Mott N. F., 1998. Mott Insulator Transition, second Edition Taylor et Francis, London
- [80] Nozik A. J., Memming R., 1996. Physical Chemistry of Semiconductor–Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem.*, 100: 13061.
- [81] Faal Hamedani N., Farzaneh F., 2006. Synthesis of ZnO Nanocrystals with Hexagonal (Wurtzite) Structure in Water Using Microwave Irradiation. *J. Sci., Islamic Republic of Iran*, 17: 231.
- [82] Balachandra Kumar K., Raji P., 2011. Synthesis And Characterization Of Nano Zinc Oxide By Sol Gel Spin Coating. *Recent Res. Sci. Technol.*, 3: 48.
- [83] Lide D.R., 1997–1998. Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed., CRC press, Florida.
- [84] Nozik A. J., 1978. Photoelectrochemistry: Applications to Solar Energy Conversion. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 29: 189.
- [85] Ketir W., Bouguelia A., Trari M. 2009. NO_3^- removal with a new delafossite CuCrO_2 photocatalyst. *Desalination*, 244: 144.
- [86] Pourbaix M., 1963. Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthiers-Villards, Paris.
- [87] Gerischer H., 1980. Photoassisted Interfacial Electron Transfer. *Surf. Sci.*, 101: 518.
- [88] Charlot G., 1974. Chimie Analytique Quantitative (I). Sixième édition, Paris VI^e
- [89] Vogel's, 1978. Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis. Fifth edition Longman, London, New York.
- [90] Galez P., Technique spectroscopique d'analyse /spectrophotométrie UV/ Visible
- [91] Billy M., 1975. Introduction à la Chimie Analytique. 3^e édition (DUNOD), Marseille.
- [92] Alevéex, 1980. Analyse Qualitative. Edition Mason, Moscou.