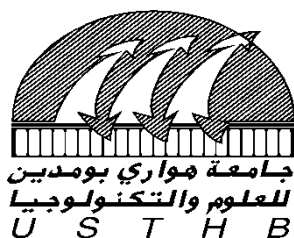


N° d'ordre : 26/2012-D/CH

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

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

FACULTE DE CHIMIE



THESE

**THESE PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR**

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique et Théorique

Par : **M^{me} KORICHE Nesrine**

Thème :

**Synthèse de Nouveaux Oxydes CuLaO_{2+x} , AgMnO_2 et WO_3 Dopé par
le Cuivre. Application à la Photocatalyse Hétérogène.**

Soutenue publiquement, le 27/12/2012, devant le jury composé de :

M ^{me} C. RABIA	Professeur	à l'USTHB	Présidente
M ^r Y. BESSEKHOUD	Maître de Conférences /A	à l'ENSV	Directeur de Thèse
M ^r A. BOUGUELIA	Professeur	à l'USTHB	Co-Directeur de Thèse
M ^{me} D. HAMMOUTENE	Professeur	à l'USTHB	Examinatrice
M ^r B. HAMDI	Professeur	à l'ENSSMAL	Examineur
M ^r A. FERHAT	Maître de Conférences /A	à l'ENS/ KOUBA	Examineur

Remerciements

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de stockage et de valorisation des énergies renouvelables de la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B dirigé par Monsieur **M. Trari**, Professeur à l'U.S.T.H.B. que je tiens à remercier pour l'accueil qu'il m'a réservée dans son laboratoire et pour l'aide qu'il m'a apportée, son assistance, son soutien et ses conseils tout au long de ce travail.*

*Je tiens à remercier vivement Messieurs **Y. Bessekhouad**, Maître de conférences/A à l'Ecole Nationale des Sciences Vétérinaires, et **A. Bouguelia**, Professeur à l'U.S.T.H.B, de m'avoir encadrée et guidée pendant toutes ces années et pour les conseils judicieux qu'ils m'ont prodigués. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude et ma vive reconnaissance.*

*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 me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie très sincèrement Madame **D. HAMMOUTENE**, Professeur à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'elle me fait en voulant bien juger ce travail.*

*Je remercie sincèrement Monsieur **B. Hamdi**, Professeur à l'ENSSMAL, d'avoir accepté la charge d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **A. Ferhat** Maître de conférences /A à l'E.N.S pour avoir bien voulu participer au jury de cette thèse.*

*Je voudrais également remercier Mr **M. Kebir** et M^{elle} **N. Belmoukhtar**, pour leur aide et leur patience.*

*Un grand merci à toutes mes amies qui m'ont soutenu dans les moments difficiles, notamment : **Djamila, Cherifa, Ratiba et Souhila**. Leur amitié m'est précieuse.*

Je tiens à associer mes remerciements pour l'ensemble des chercheurs et enseignants chercheurs du laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables, ainsi que' à mes collègues de U.M.B.B.

*Enfin, j'exprime ma gratitude à mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu et aidé à réaliser mon rêve, mon mari, mes enfants **Ranim** et **Mohamed Al-fatah**, mes frères, et tout ma famille.*

Table des matières

Introduction générale.....	1
<i>CHAPITRE I</i>	<i>PARTIE THEORIQUE</i>
I.1 LES SEMI-CONDUCTEURS.....	3
I.1.1 Introduction.....	3
I.1.2 Théorie des bandes énergétiques.....	3
I.1.3 Propriétés optiques d'un semi-conducteur.....	5
I.1.4 Semi-conducteur intrinsèque.....	7
I.1.5 Semi-conducteurs extrinsèques.....	7
I.1.5.1 Semi- conducteur dopé n.....	7
I.1.5.2 Semi-conducteur dopé p.....	7
I.1.6 Electrochimie des semi-conducteurs.....	8
I.1.6.1 Bande plate (Flat band)	9
I.1.6.2 Phénomène de contact dans les semi-conducteurs.....	10
I.1.6.3 Interface semi-conducteur/ électrolyte sous illumination.....	10
I.2 LES DELAFOSSITES.....	12
I.2.1 Description de la structure cristalline delafossite	12
I.2.2 Propriétés électriques des oxydes de type delafossite.....	15
I.2.3 Formation d'un polaron.....	17
I.2.4 Production d'hydrogène par photoélectrolyse.....	19
I.2.5 Les oxydes de type delafossite en photocatalyse.....	19
I.3 L'OXYDE WO ₃	20
I.3.1 Rappel sur les propriétés semi-conductrices des oxydes métalliques	20
I.3.2 Etude structurale du trioxyde de tungstène.....	21
I.3.3 Trioxyde de tungstène WO ₃ en photo-catalyse.....	24
I.4 PHOTOCATALYSE HETEROGENE	25
I.4.1 Catalyse.....	26
I.4.2 Principe de la photocatalyse.....	28
I.4.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	31
I.4.4 Transformation photoinduite (photosensibilisation).....	31

I.4.4.1 La photosensibilisation.....	32
--------------------------------------	----

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

II.1 Réactifs chimiques utilisés.....	34
II.2 Synthèse des oxydes AgMnO_2 , CuLaO_2 et Cu_xWO_3	35
II.2.1 Préparation de l'oxyde AgMnO_2	35
II.2.2 Préparation de l'oxyde LiMnO_2	35
II.2.3 Préparation de l'oxyde CuMnO_2	35
II.2.3 Préparation de l'oxyde CuLaO_2	36
II.2.4 Préparation de l'oxyde $\text{CuLaO}_{2.62}$	36
II.2.5 Préparation de WO_3 par la méthode Sol-Gel.....	36
II.2.6 Préparation de l'oxyde Cu_xWO_3	37
II.3 Techniques de caractérisation.....	37
II.3.1 Diffraction des Rayons X.....	37
II.3.2 Spectroscopie infrarouge IR.....	38
II.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	38
II.3.4 Mesures magnétiques.....	38
II.3.5 Mesures électriques.....	39
II.3.6 Mesures optiques.....	40
II.3.7 Caractérisations électrochimiques et photoélectrochimiques.....	40
II.4 Etude de la photoactivité	41
II.4.1 Photoproduction d'hydrogène.....	41
II.4.2 Dégradation de polluants organiques.....	42

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 L'oxyde AgMnO_2	43
III.1.1 Caractérisation structurale de l'oxyde AgMnO_2	43
III.1.2 Caractérisations physiques de l'oxyde AgMnO_2	51
III.1.3 Caractérisations électrochimique et photoélectrochimiques de l'oxyde AgMnO_2	54

III.2 L'oxyde CuLaO_2	57
III.2.1 Caractérisation structurale de l'oxyde CuLaO_2	57
III.2.2 Propriétés optiques de l'oxyde CuLaO_2	62
III.2.3 Caractérisations physiques de l'oxyde CuLaO_2	63
III.2.4 Caractérisations électrochimiques et photoélectrochimiques de l'oxyde CuLaO_2	65
III.2.5 Diagramme énergétique de l'oxyde CuLaO_2	70
III.3 L'oxyde Cu_xWO_3	72
III.3.1 Caractérisation structurale de l'oxyde Cu_xWO_3	72
III.3.2 Propriétés optiques de l'oxyde Cu_xWO_3	77
III.3.3 Caractérisations physiques de l'oxyde Cu_xWO_3	78
III.3.4 Caractérisations électrochimiques et photoélectrochimiques de l'oxyde Cu_xWO_3	83

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA PHOTOACTIVITE

IV.1 La photoactivité de CuLaO_2	91
IV.2 La photoactivité des oxydes Cu_xWO_3	99
IV.2.1 Effet du dopage de WO_3 sur la dégradation du BM.....	100
IV.2.2 Effet du dopage de WO_3 sur la dégradation de l'EOS.....	106
IV.2.3 Etude de quelques paramètres photocatalytiques du système $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}/\text{EOS}$	108
IV-2.3 (a) Effet du pH sur l'activité photocatalytique de $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}$	111
IV-2.3(b) Effet de l'intensité de la lumière sur l'activité photocatalytique de $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}$	113
Conclusion générale.....	117
Perspective.....	120
Bibliographie.....	121
Annexes.....	128

Table des figures

Chapitre I

Figure I-1	Position des bandes de valence et de conduction dans les différents matériaux...	4
Figure I-2	Diagramme de bande illustrant une transition optique : (a) directe ($n=2$), (b) indirecte ($n=1/2$).....	6
Figure I-3	Semi-conducteur de type- <i>n</i> et semi-conducteur de type- <i>p</i>	8
Figure I-4	Structure des bandes d'une électrode semi-conductrice en contact d'un électrolyte.....	11
Figure I-5	Représentation de la structure delafossite.....	13
Figure I-6	Représentation des polytypes (a) 3R ($SG P6_3/mmc$) et (b) 2H ($SG R\bar{3}m$) de la structure delafossite.....	14
Figure I-7	Formation d'un polaron.....	18
Figure I-8	Défauts de structure des oxydes métalliques.....	21
Figure I-9	(a) Forme élémentaire du WO_6 et (b) Maille cristalline du WO_3	22
Figure I-10	Diagramme simplifié d'un processus photocatalytique hétérogène d'une particule semi-conductrice sous illumination.....	29
Figure I-11	Structures des colorants photosensibilisateurs.....	33

Chapitre III

Figure III-1	Structure de type delafossite de l'oxyde $AgMnO_2$	43
Figure III-2	Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde $AgMnO_2$	45
Figure III-3	Spectre IR de $AgMnO_2$	47
Figure III-4	Analyse thermogravimétrique (ATG) et sa différentielle (DTG) sous de l'oxyde $AgMnO_2$	48
Figure III-5	Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour l'oxyde $AgMnO_2$	49
Figure III-6	Variation du logarithme de la conductivité électrique (σ) en fonction de $10^3 T^{-1}$ pour $AgMnO_2$	52
Figure III-7	Courbe $J(V)$ de $AgMnO_2/KOH$ 1 M tracée dans l'obscurité et sous illumination. Vitesse de balayage 5 mV/sec. Insert : Voltamogramme cyclique dans l'obscurité.....	55
Figure III-8	Spectre de diffraction des rayons X de $CuLaO_2$	57
Figure III-9	Spectre IR de $CuLaO_2$	58
Figure III-10	Analyse thermogravimétrique (ATG) et sa différentielle (DTG) sous air de	59

	l'oxyde CuLaO_2	
Figure III-11	Analyse Thermogravimétrique (ATG) et sa Différentielle (DTG) sous atmosphère réduite (H_2/N_2 : 1/9) de l'oxyde CuLaO_2	60
Figure III-12	Variation de la susceptibilité magnétique (χ_M T) en fonction de T pour l'oxyde CuLaO_2	61
Figure III-13	Transition optique directe de CuLaO_2	63
Figure III-14	Variation du logarithme de la conductivité électrique (σ) en fonction de $10^3/T$ pour l'oxyde CuLaO_2	64
Figure III-15	Variation du pouvoir thermoélectrique (S) en fonction de la température pour CuLaO_2	65
Figure III-16	Courbe $J(V)$ de $\text{CuLaO}_2/\text{KOH}$ 0,5 M tracée dans l'obscurité et sous illumination. Vitesse de balayage 10 mV/sec.....	67
Figure III-17	Voltamogramme cyclique de $\text{CuLaO}_2/\text{KOH}$ 0,5 M. Vitesse de balayage 10 mV/sec.....	68
Figure III-18	Mott-Schottky de $\text{CuLaO}_2/\text{KOH}$ 0,5 M.....	69
Figure III-19	Courbe de Tafel de $\text{CuLaO}_2/\text{KOH}$ 0,5M.....	70
Figure III-20	Diagramme énergétique d'une jonction $\text{CuLaO}_2/\text{électrolyte}$	72
Figure III-21	Diffractogrammes de diffraction des rayons X de Cu_xWO_3	73
Figure III-22	(a) Variation des paramètres de maille (a, b et c) de Cu_xWO_3^d	75
Figure III-22	(b) Variation des paramètres de maille (α , β et γ) de Cu_xWO_3^d	76
Figure III-23	Transition optique directe des oxydes WO_3 , $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^d$ et $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^i$	78
Figure III-24	Variation du logarithme de la conductivité électrique (σ) en fonction de $1000/T$ pour les catalyseurs Cu_xWO_3	79
Figure III-25	Variation du pouvoir thermoélectrique (S) en fonction de la température de Cu_xWO_3	81
Figure III-26	Variation de la conductivité électrique (σ), le rapport (N_A/N_0) et du pouvoir thermoélectrique (S) de Cu_xWO_3^d et Cu_xWO_3^i en fonction de x.....	83
Figure III-27	Courbe $J(V)$ dans l'obscurité et sous illumination des oxydes Cu_xWO_3^d et Cu_xWO_3^i dans la solution de H_2SO_4 0,1 M. Sous N_2 avec une vitesse de balayage de 10 mV s ⁻¹	85
Figure III-28	Diagramme énergétique d'une jonction $\text{Cu}_x\text{WO}_3/\text{électrolyte}$	87
Figure III-29	Variation du gap E_g et du photocourant J_{ph} en fonction de x pour les catalyseurs Cu_xWO_3^d et Cu_xWO_3^i	88

Chapitre IV

Figure IV-1	Diagramme énergétique d'une jonction $\text{CuLaO}_2/\text{électrolyte}$	91
-------------	--	----

Figure IV-2	Détermination du potentiel de H_2 à partir de la courbe $J(V)$ de l'électrode $CuLaO_2$, vitesse de balayage 10 mV s^{-1} , sous atmosphère de N_2	93
Figure IV-3	Influence de la quantité de catalyseur sur la production de H_2	94
Figure IV-4	Effet du pH sur la vitesse de production de H_2	95
Figure IV-5	Effet du pH sur l'activité de $CuLaO_2$ en milieu SO_3^{2-} , et corrélation avec S^{2-}	97
Figure IV-6	Effet du pH sur le potentiel de réduction de H_2	98
Figure IV-7	Spectre d'absorption de l'EOS et BM en fonction de la longueur d'onde, en insert la forme chimique de l'EOS et BM.....	99
Figure IV-8	Propriétés d'adsorption et de photoactivité des oxydes Cu_xWO_3 en présence de BM.....	102
Figure IV-9	Processus de transfert de charge défavorable entre l'oxyde $Cu_xWO_3^d$ et BM sous lumière visible.....	103
Figure IV-10	Processus de transfert de charge entre l'oxyde $Cu_xWO_3^i$ et BM sous lumière visible.....	104
Figure IV-11	Processus de transfert de charge entre l'oxyde $Cu_xWO_3^i$ et BM sous lumière visible (cycle de recombinaison).....	105
Figure IV-12	Propriétés d'adsorption et de photoactivité des oxydes Cu_xWO_3 en présence de l'EOS.....	107
Figure IV-13	Modele cinétique pour le système $Cu_{0.1}WO_3^d/EOs$	109
Figure IV-14	Isotherme d'adsorption de l'EOS sur $Cu_{0.1}WO_3^d$	109
Figure IV-15	Effet de la concentration initiale en EOS sur la photoactivité de $Cu_{0.1}WO_3^d$, (a) exprimé en terme de constante de vitesse k, (b) exprimé en terme de vitesse initiale R_i	110
Figure IV-16	Effet du pH initial sur la photoactivité de $Cu_{0.1}WO_3^d$	113
Figure IV-17	Effet de la puissance lumineuse sur la performance de $Cu_{0.1}WO_3^d$: (a) effet cinétique, (b) effet sur la figure de mérite. Conditions expérimentales : $[Eosine]_i = 10\text{ mg L}^{-1}$, Irradiation : Visible, pH~6,8.....	115

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1	Bande interdite E_g (gap) de différents oxydes.....	6
Tableau I-2	Paramètres structuraux de l'oxyde ABO_2	15
Tableau I-3	Propriétés électriques des oxydes de type delafossite ABO_2	17
Tableau I-4	Application des oxydes de type delafossite de $CuMO_2$ et $AgMO_2$ en photocatalyse.....	20
Tableau I-5	Structure du trioxyde de tungstène.....	22
Tableau I-6	Paramètres des différentes formes cristallographiques de WO_3	23
Tableau I-7	Bandes énergétiques de quelques semi-conducteurs en solution aqueuse...	25

Chapitre II

Tableau II-1	Réactifs chimiques utilisés.....	34
--------------	----------------------------------	----

Chapitre III

Tableau III-1	Paramètres structuraux de l'oxyde $AgMnO_2$	44
Tableau III-2	Paramètres de DXR de $AgMnO_2$ obtenu par isotypie $CuMnO_2$	46
Tableau III-3	Paramètres physiques des oxydes $AMnO_2$	54
Tableau III-4	Paramètres de maille de $CuLaO_{2+x}$	58
Tableau III-5	Paramètres de maille de $Cu_xWO_3^d$	76
Tableau III-6	Paramètres de maille de $Cu_xWO_3^i$	76
Tableau III-7	Paramètres physiques de Cu_xWO_3 de type- n et- p	83
Tableau III-8	Propriétés photoélectrochimiques, transitions optiques et band gap de Cu_xWO_3 de type- p et n	89

Chapitre IV

Tableau IV-1	Comparatif des performances pour $x=0.05$	108
Tableau IV-2	Paramètres cinétiques et EE/O pour la dégradation de l'EOS.....	114

Glossaire

<i>ATG</i>	<i>Analyse Thermogravimétrique</i>
<i>B</i>	<i>Potentiel de jonction (V/ecs)</i>
<i>BV</i>	<i>Bande de valence</i>
<i>BC</i>	<i>Bande de conduction</i>
<i>BM</i>	<i>Bleu de méthylène</i>
<i>d</i>	<i>Taille de la cristallite (nm)</i>
<i>DTG</i>	<i>Différentielle Thermogravimétrique</i>
<i>E_g</i>	<i>Energie de la bande interdite ou gap (eV)</i>
<i>E_F</i>	<i>Niveau de Fermi (eV)</i>
<i>E_A</i>	<i>Niveau accepteur (eV)</i>
<i>E_D</i>	<i>Niveau donneur (eV)</i>
<i>E^o_{ox/red}</i>	<i>Potentiel standard du couple rédox (V/ecs)</i>
<i>E_{BC}</i>	<i>Potentiel de la bande de conduction</i>
<i>E_{BV}</i>	<i>Potentiel de la bande de valence</i>
<i>ECS</i>	<i>Electrode de référence au calomel saturé</i>
<i>E</i>	<i>Charge de l'électron</i>
<i>EOS</i>	<i>Eosine</i>
<i>EE/O</i>	<i>Energie électrique par orde</i>
<i>HOMO</i>	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
<i>LUMO</i>	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
<i>e⁻</i>	<i>Electron excité</i>
<i>(e⁻/t⁺)</i>	<i>Paire (électron/ trou)</i>
<i>ΔE_a</i>	<i>Energie d'activation calculée à partir de la conductivité (eV)</i>
<i>ΔE_s</i>	<i>Energie d'activation calculée à partir du pouvoir thermoélectrique (eV)</i>
<i>J(V)</i>	<i>Courbe Intensité-Potentiel</i>
<i>J</i>	<i>Densité de courant</i>
<i>J_{ph}</i>	<i>Photocourant (mA/cm²)</i>
<i>J_n</i>	<i>Densité de courant dans le noir</i>
<i>K</i>	<i>Constante de Boltzman (J.K⁻¹)</i>

k_{obs}	Constate de vitesse apparente du premier ordre (min^{-1})
L	Longueur de pénétration de la lumière
L_D	Longueur de diffusion des porteurs (nm)
M	Masse de l'échantillon
N	Nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ molécules mol^{-1})
N_A	Densité des trous participant à la conduction (sites/cm^3)
N_0	Densité totale des polarons disponibles (sites/cm^3)
R	Réflectance
RCS	Région de charge spatiale
SC	Semi-conducteur
S	Pouvoir thermoélectrique ($\mu\text{V}/\text{K}$)
T	Température (K)
T	Temps
t^+	Trou
V	Potentiel d'électrode (par rapport à une électrode de référence)
V_{ON}	potentiel où J_{ph} apparaît et correspond au positionnement du niveau de Fermi (V/ecs)
V_{bp}	Potentiel de la bande plate (V/ecs)
W	Longueur de la zone de charge spatiale (nm)
X^{2-}	Capteur de trous
α	Coefficient d'absorption optique
$h\nu$	Photon de lumière
ρ	Résistivité
σ	Conductivité électrique ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹
X	Electronégativité du semi conducteur
β	Largeur à mi-hauteur du pic intense (rad)
ε	Permittivité relative du semi-conducteur
ε_0	Permittivité du vide (F m^{-1})
λ_{Cu}	Longueur d'onde de l'anticathode en cuivre (Å)
χ_M	Susceptibilité magnétique u.e.m CGS/ mol
H	Rendement quantique
λ	Longueur d'onde (nm)
μ	Mobilité des porteurs de charges (cm^2/Vs)

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La science des matériaux est considérée de nos jours comme étant à la base de toutes les évolutions en matière énergétique et de traitement de la pollution [1-2]. Le travail présenté dans cette thèse s'inscrit parfaitement dans cette optique. Nous aborderons des matériaux appartenant à deux classes d'oxyde susceptibles de posséder des propriétés très attractives dans le domaine des énergies renouvelables.

La première classe de matériaux concerne les oxydes ternaires incarnés par les composés de type delafossite « $A^+M^{3+}O_2$ » où A peut être Cu ou Ag et M un métal 3d. A la différence des composés à base de Cu ($CuMO_2$), très peu de travaux ont été consacrés aux delafossites basés sur Ag [3-5]. Ces derniers concernent principalement la synthèse et la caractérisation structurale. La raison est que les composés basés sur Ag possèdent généralement une faible stabilité thermique, ce qui rend difficile leur préparation à partir de réactions directes. Des doutes sur l'existence du composé $AgMnO_2$ ont déjà été exprimés en 1963 [6]. Les auteurs ne sont pas parvenus à préparer le composé par réaction directe en phase solide. Ce fait a été attribué à la faible enthalpie libre de formation de Ag_2O ($\Delta G^\circ_f \sim -11.2 \text{ kCal mol}^{-1}$), ce qui conduit à sa décomposition à faible température ($\sim 230^\circ\text{C}$) [7]. Mn^{3+} possède quatre spins appariés et induit l'apparition de l'effet Jahn-Teller (*J-T*). L'asymétrie des octaèdres MnO_6 est observée. Une delafossite idéale possède une symétrie hexagonale simple, mais avec une inclinaison des octaèdres MnO_6 autour de la direction [100], ce qui induit un élargissement de la maille élémentaire et un abaissement de la symétrie. La structure monoclinique est corroborée par des congénères de l'oxyde $Ag^I M^{III} O_2$ qui présentent un rapport c/a anormalement grand.

Le présent travail aborde la synthèse, ainsi que les propriétés physiques et photoélectrochimiques de $AgMnO_2$ préparé par réaction d'échange entre $LiMnO_2$ et $AgNO_3$. Le précurseur $LiMnO_2$ non isotypique de $CuMnO_2$, adopte une variation orthorhombique de la structure de NaCl, attribuée à l'effet *J-T* de Mn^{3+} avec séquençage Mn^{3+} , Li^+ le long de l'axe c. Le raffinement de $AgMnO_2$ a été obtenu à partir du composé crednerite $CuMnO_2$ isotypique pour lequel la structure a été résolue

sur monocristal [8]. Nous avons étudié aussi, dans le même contexte, le composé CuLaO_2 d'un point de vue physico-chimique afin d'être appliqué à la production de l'hydrogène par photoactivation sous lumière visible. Cette dernière permet de déterminer le pouvoir photoréducteur d'un composé.

La deuxième classe de matériaux abordée dans ce travail concerne un oxyde simple, en l'occurrence WO_3 . En effet, ces dernières années ont vu apparaître un nouveau regain d'intérêt pour l'oxyde de tungstène WO_3 . Cet intérêt est dû aux problèmes fondamentaux rencontrés en physique, comme la modification des propriétés magnétiques de matériaux par l'utilisation de WO_3 en qualité d'additif [9-10], ou la recherche de nouveaux matériaux, en l'occurrence des oxydes conducteurs de type- p [11-12] pour être utilisés comme support transparent dans l'électronique. D'autres applications concernent le domaine de détection des gaz [13-14]. Il est aussi bien connu que WO_3 est utilisé en photocatalyse et constitue une alternative aux oxydes TiO_2 et ZnO . Dû aux méthodes faciles de préparation et à sa bande interdite relativement réduite [15], WO_3 , comme dans le cas de la plupart des semi-conducteurs à large bande interdite, ressent une faible activité photocatalytique. Cette caractéristique est généralement attribuée aux propriétés optiques et de transport de moindre qualité [16]. De récents travaux se sont focalisés sur la modification de WO_3 par l'utilisation d'un dopage cationique en utilisant des métaux de transition $3d$ [17-18]. Une amélioration des performances de photoconversion a été remarquée. Cependant, très peu de travaux ont été orientés vers l'étude des nouvelles propriétés physiques générées et leur impact sur la dégradation de contaminants organiques. Notre travail a pour intérêt, l'étude du dopage de WO_3 par le cuivre en utilisant deux méthodes de synthèse (Sol-Gel et Imprégnation). Un ensemble de propriétés physico-chimiques sont étudiées afin d'être corrélées au pouvoir photo-oxydant des oxydes préparés.

Chapitre I : **PARTIE THEORIQUE**

1. LES SEMI-CONDUCTEURS

- ✓ Théorie des bandes énergétiques
- ✓ Electrochimie des semi-conducteurs

2. LES DELAFOSSITES

- ✓ Description de la structure cristalline delafossite
- ✓ Propriétés électriques des oxydes type delafossite

3. L'OXYDE WO₃

- ✓ Rappel sur les propriétés semi-conductrices des oxydes métalliques
- ✓ Trioxyde de tungstène WO₃ en photocatalyse

4. PHOTOCATALYSE HETEROGENE

- ✓ Principe de la photocatalyse
- ✓ Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

I.1 Les semi-conducteurs

I.1.1 Introduction

Les solides connus sous le nom de semi-conducteurs font depuis ces dernières décennies l'objet de très importantes recherches pour des applications de plus en plus nombreuses [19]. En effet, parmi les applications, on trouve la photocatalyse hétérogène dont l'intérêt majeur est d'induire des réactions redox en utilisant un semi-conducteur (**SC**) sous irradiation. Cette science s'inscrit naturellement dans le cadre des énergies renouvelables et de la protection de l'environnement.

Dans ce chapitre nous aborderons quatre aspects :

- ✓ la physique des semi-conducteurs,
- ✓ une étude bibliographique relative à la famille delafossite,
- ✓ une étude bibliographique relative de l'oxyde WO_3 ,
- ✓ la photocatalyse hétérogène appliquée à la dégradation de composés organiques.

I.1.2 Théorie des bandes énergétiques

Dans un solide cristallin parfait, assemblage régulier d'atomes aux noeuds d'un réseau tridimensionnel périodique, les états d'énergie des électrons sont répartis en bande permise et bande interdite. On distingue trois types de bandes d'énergie (Figure I-1) : La bande de valence (**BV**) qui contient les niveaux d'énergie les plus bas. La bande de conduction (**BC**) qui contient les niveaux d'énergie les plus élevés. L'écart énergétique entre **BV** et **BC** est appelé largeur de la bande interdite (E_g) (band gap energy). Le gap (E_g) est exprimé généralement en électronvolt (eV). C'est un paramètre fondamental déterminant les propriétés électroniques et optiques d'un semi-conducteur.

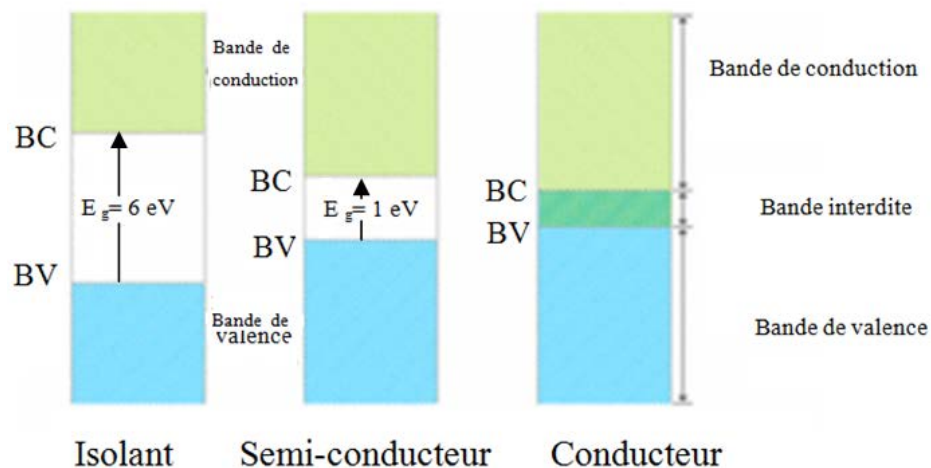


Figure I-1 : Position des bandes de valence et de conduction dans les différents matériaux.

Nous distinguons trois sortes de matériaux qui diffèrent par l'ordre de grandeur de leur résistivité électrique. La figure (I-1) illustre les trois cas suivants :

➤ Isolants

Dans les isolants, la bande de valence est entièrement pleine. La hauteur de la bande interdite est grande ($\approx 6 \text{ eV}$). Il n'y a pas de niveaux d'énergie accessibles et pas de conduction et leur résistivité est supérieure à $10^{10} \Omega\cdot\text{m}$.

➤ Conducteurs

Dans les conducteurs, la dernière bande occupée est partiellement remplie; il existe beaucoup de niveaux disponibles et la conduction est grande. La résistivité de ces matériaux est inférieure à $10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$.

➤ Semi-conducteurs

Un semi-conducteur (**SC**) est un composé intermédiaire entre les métaux et les isolants avec une résistivité électrique $\rho \approx 10^{-2}\text{-}10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$, le taux de remplissage de la dernière bande occupée est soit très faible soit très important. La hauteur de la bande interdite est faible ($\approx 1 \text{ eV}$). La conduction est faible et varie beaucoup avec la température. Il en résulte que les semi-conducteurs isolants à 0 K , deviennent conducteurs sous l'action d'une excitation thermique (kT) ou lumineuse ($h\nu$).

I.1.3 Propriétés optiques d'un semi-conducteur

Lorsqu'on soumet un semi-conducteur à l'action d'un faisceau lumineux de photons d'énergie ($h\nu$), un électron est éjecté de la bande de valence vers la bande de conduction. Une paire électron-trou¹ ($e^- - t^+$) est alors créée dans la région où se produit l'absorption de rayonnement. Ceci exige que l'énergie de photon soit supérieure ou égale à la largeur (E_g) de la bande interdite du semi-conducteur considéré. Dans ce cas, la longueur d'onde (λ) de la lumière, doit être inférieure ou égale à la longueur d'onde seuil (λ_s), à cette dernière lui est associée une énergie correspondant à la bande interdite du semi-conducteur qui suit la relation suivante :

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_s} \quad (\text{I-1})$$

Où λ_s est en (nm) et E_g en (eV)

L'absorption du rayonnement s'effectue dans une zone superficielle d'épaisseur définie à partir de la loi d'absorption, exprimée par la relation suivante :

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (\text{I-2})$$

où l est la profondeur de pénétration de la lumière et α le coefficient d'absorption optique, dépendant de λ .

Près du seuil d'activation, α augmente avec l'énergie du photon ($h\nu$) suivant une équation de type [20] :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{I-3})$$

Le tracé de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de ($h\nu$) permet aussi la détermination de la largeur de la bande interdite; A est une constante, α est le coefficient d'absorption optique et ($h\nu$) l'énergie du photon. Les mesures de réflectance diffuse peuvent déterminer aussi la nature de la transition (directe si $n = 2$ et indirecte si $n = 1/2$).

¹ Le trou, sorte d'électron positif, a une masse nulle et une charge électrique $+1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Une transition optique est dite directe si dans un diagramme représentant l'énergie électronique en fonction du vecteur d'onde, le minimum de la bande de conduction est positionnée verticalement au dessus du maximum de la bande de valence (Fig. I-2). Dans le cas contraire c'est-à-dire des extrema décalés, la transition optique est dite indirecte. Dans ce cas, le seuil d'excitation nécessite la contribution de photons pour compenser le changement du vecteur d'onde durant la transition. Ceci réduit la section efficace d'absorption et donc la valeur de α .

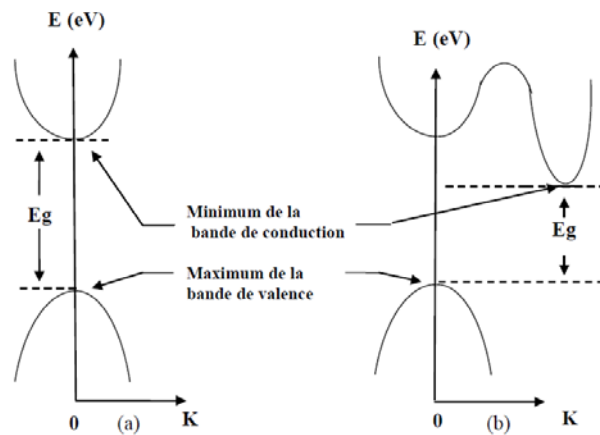


Figure I-2 : Diagramme de bande illustrant une transition optique : (a) directe ($n = 2$), (b) indirecte ($n = 1/2$).

Le tableau I-1 présente les caractéristiques des principaux semi-conducteurs utilisés dans des cellules solaires.

Tableau I- 1 : Bande interdite E_g (gap) de différents oxydes [21]

Cristal	Gap	E_g (eV)		Cristal	Gap	E_g (eV)	
		0K	300 K			0 K	300K
Diamant	indirect	5,4	-	PbS	direct	0,286	0,34-0,37
Si	indirect	1,17	1,11	PbSe	indirect	0,156	0,27
Ge	indirect	0,744	0,66	PbTe	indirect	0,190	0,29
aSn	direct	0,00	0,00	CdS	direct	2,582	2,42
InSb	direct	0,23	0,17	CdSe	direct	1,840	1,74
InAs	direct	0,43	0,36	CdTe	direct	1,607	1,44
InP	direct	1,42	1,27	ZnO	-	3,436	3,2
GaP	indirect	2,32	2,25	ZnS	-	3,91	3,6
GaAs	direct	1,52	1,43	SnTe	direct	0,03	0,18
GaSb	direct	0,81	0,68	ACl	-	-	3,2
AlSb	indirect	1,65	1,6	AgI	-	-	2,8
SiC (hex)	indirect	3,0	-	Cu ₂ O	direct	2,172	-
ZnSb	-	0,56	0,56	TiO ₂	-	3,03	-

I.1.4 Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur (SC) dit intrinsèque est un matériau idéal ne possédant ni défaut physique ni défaut chimique. De plus, c'est un matériau dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs de charge. Les porteurs de charge ne sont créés que par des défauts cristallins et par excitation thermique. Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence.

I.1.5 Semi-conducteurs extrinsèques:

Un semi-conducteur parfait exempt d'impuretés ou de défauts se caractérise par sa structure de bande. Le dopage consiste à introduire un certain nombre d'atomes d'impuretés convenablement choisis dans le réseau. Pour augmenter la conductivité, il faut doper le cristal semi-conducteur avec des atomes étrangers de valence différente. Il existe deux types de SC extrinsèques [22]:

I.1.5.1 Semi- conducteur dopé n

Un matériau de type- n contient des états électroniques donneurs dans la bande interdite à proximité de (BC) dans lequel ils peuvent créer des électrons libres par dissociation. Sous excitation ces électrons passent dans bande de conduction il y a ainsi des électrons libres dans cette bande sans qu'il y ait des trous dans la bande de valence; les porteurs de charges majoritaires sont donc les électrons. La conduction est assurée par les électrons.

I.1.5.2 Semi-conducteur dopé p

Les matériaux de type- p contiennent des états électroniques accepteurs suffisamment proches de la (BV) pour y créer des trous. Ces impuretés s'ionisent en recevant des électrons de la bande de valence et on parlera ainsi de génération de trous dans cette bande sans qu'il y'ait d'électrons dans la bande de conduction. La

conduction est assurée par les trous. Les porteurs de charges majoritaires dans ce cas sont les trous.

La figure suivante illustre les bandes d'énergie dans un semi-conducteur (SC) de type -p et -n.

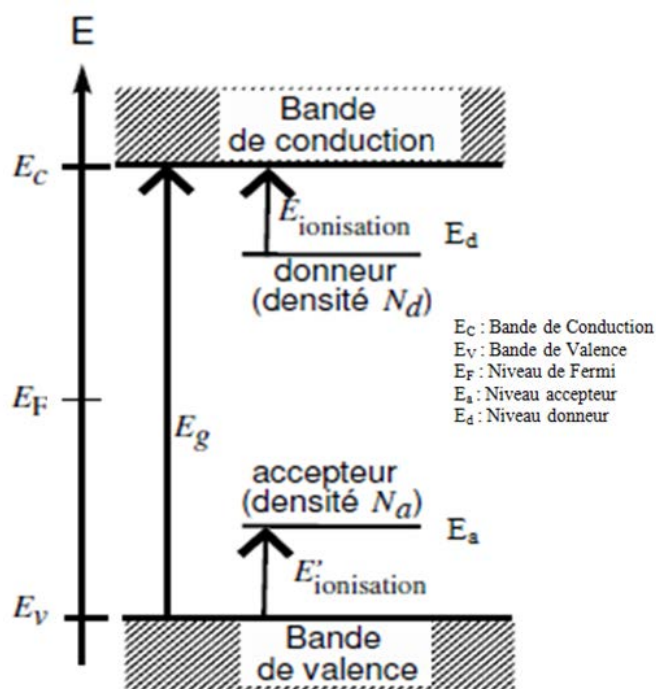


Figure I-3 : Semi-conducteur de type-n et semi-conducteur de type-p.

I.1.6 Electrochimie des semi-conducteurs

L'irradiation d'une électrode semi-conductrice par une lumière appropriée ($h\nu > E_g$) produit un photo-courant² J_{ph} qui dépend du potentiel de l'électrode et de la composition de la solution qui apporte des informations sur la nature du processus photoélectrochimique des grandeurs énergétiques associées et de la cinétique des réactions. Les phénomènes photoélectrochimiques sont souvent étudiés pour parvenir à une meilleure connaissance de la nature de l'interface électrode/solution. Cependant, ces phénomènes sont également considérés pour leurs applications pratiques, parce que la production d'un photo-courant représente la conversion d'énergie lumineuse en

² Soustraction entre le courant sous illumination et le courant dans l'obscurité.

énergie électrique. La plupart des réactions photoélectrochimiques se produisent sur des électrodes semi-conductrices.

I.1.6.1 Bande plate (Flat band)

La bande plate est établie quand la différence de potentiel entre l'électrode et la solution est nulle d'où les bandes de valence (**BV**) et de conduction (**BC**) deviennent plates. Le potentiel de la bande plate V_{bp} correspond au niveau de Fermi du semi-conducteur, lorsque la chute de potentiel à travers sa zone de charges d'espace s'annule. Il apparait ainsi comme une donnée expérimentale qui permet d'établir un diagramme énergétique de jonction. Les états physiques et électrochimiques sont liés par la relation [23]:

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

E_F : représente l'énergie du niveau de Fermi.

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

La méthode expérimentale généralement adoptée pour effectuer la détermination du potentiel de la bande plate repose sur l'étude des variations de la capacité différentielle de la couche de charge d'espace (C_{sc}) en fonction du potentiel V . Cette capacité obéit en effet, dans le domaine de V qui correspond à une situation de déplétion du semi-conducteur en surface, à une relation simple appelée relation de Mott-Schottky. L'expression est généralement présentée sous la forme suivante:

$$\frac{1}{C^2} = \pm \frac{2}{Ae\epsilon\epsilon_0 N_A} \left(V - V_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (I-5)$$

N_A est la concentration effective des porteurs de charge, V_{bp} le potentiel de la bande plate, ϵ la constante diélectrique du matériau à étudier, ϵ_0 la permittivité du vide, e la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, T la température, V le potentiel

appliqué à l'électrode, $V-V_{bp}$ représente la courbure des bandes du semi-conducteur. Le tracé de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué conduira donc à une droite de pente positive pour un semi-conducteur de type- n et négative pour celui de type- p .

I.1.6.2 Phénomène de contact dans les semi-conducteurs

Lorsque la surface d'un semi-conducteur est exposée à un couple oxydo-réducteur, un transfert électronique à l'interface se produit afin d'équilibrer le niveau de Fermi de l'électrode avec celui caractéristique du couple redox au sein de la solution. Dans le semi-conducteur, cela conduit à l'apparition d'une région appelée région de charge spatiale (RCS). Une couche similaire, constituée d'ions de charge opposée à celle de la zone RCS apparaît du côté de l'électrolyte. La différence de potentiel qui s'établit dans un semi-conducteur en contact avec un électrolyte conduit à une courbure des bandes énergétiques avec création d'un potentiel de jonction $\Delta\Phi$.

I.1.6.3 Interface semi-conducteur / électrolyte sous illumination

L'illumination d'un semi-conducteur provoque la mise hors équilibre des bandes de valence et de conduction, où respectivement, les trous et les électrons deviennent libres. Par ailleurs, l'existence du champ électrique dans la couche de charges spatiale se traduit par la migration et/ou la séparation de ces porteurs de charge qui s'effectue dans la zone de pliage sur une longueur W donnée par [23] :

$$W = (2 \varepsilon \varepsilon_0 B / e N_A)^{1/2} \quad (I-6)$$

ε_0 : permittivité du vide, ε : permittivité du semi-conducteur, e : charge de l'électron;

N_A : concentration effective des électrons participant à la conduction

B : Le degré de pliage des bandes, ($=|V_{bp} - E_{red}|$).

L'excès de charge positive près de l'interface semi-conducteur/électrolyte a une grande importance sur la répartition de charge à l'interface de l'électrolyte/semi-conducteur. La région de Helmholtz (voir Figure I-4) est une couche de charge sur le côté de l'électrolyte induit par l'excès de charge dans les semi-conducteurs. Il est défini par deux plans:

- ✓ Le premier plan au voisinage de la surface du semi-conducteur.
- ✓ Le deuxième plan appelé plan externe d'Helmholtz, il correspond au plan de la surface de semi-conducteurs où les ions sont mobiles.

Entre ces deux plans, en raison des fortes interactions électrostatiques, les ions ne peuvent pas se déplacer. Dans ce modèle, la distance entre les deux plans est faible.

Gouy et Chapman [24] considèrent qu'à cause de l'agitation thermique les ions dans la solution au lieu qu'ils soient localisés en totalité dans le plan d'Helmholtz, ils se répartissent dans une couche, appelée couche diffuse de Gouy et Chapman. La distribution de ces ions est décroissante avec la distance de la surface du solide (Figure I-4).

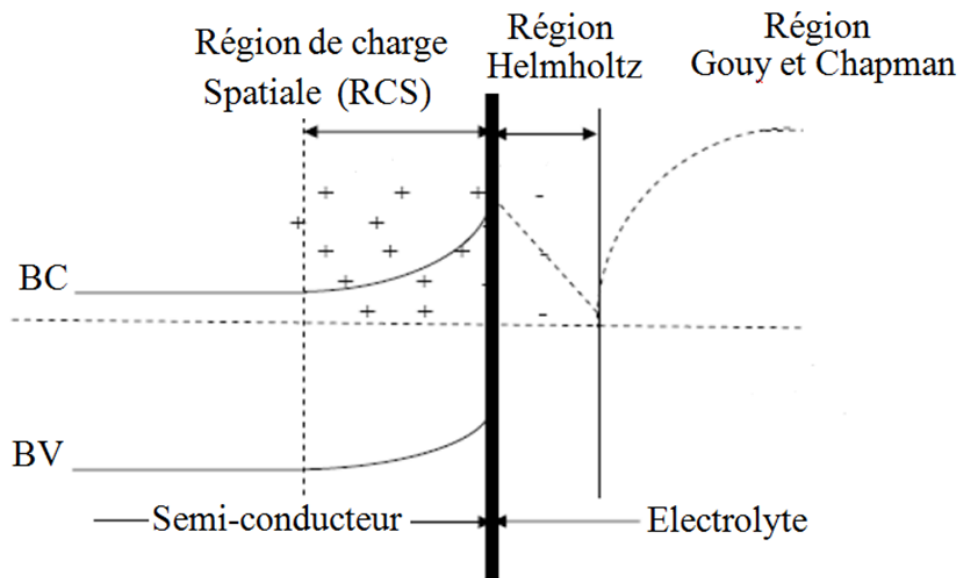


Figure I-4 : Structure des bandes d'une électrode semi-conductrice en contact d'un électrolyte.

I.2 LES DELAFOSSITES

Les oxydes de type delafossite ABO_2 continuent de susciter un grand intérêt dû à leurs applications massives pour la conversion de l'énergie solaire [25-26] et une utilisation en tant que film d'oxyde transparent en couche mince [12]. En raison de leur grande stabilité chimique [27-29], de nombreux oxydes tels que : TiO_2 , $SrTiO_3$ ou SnO_2 ont été intensivement étudiés pour être appliqués à la photo-décomposition de l'eau. Cependant, leur bande interdite (E_g) trop large et/ou le positionnement inadéquat des bandes de valence et de conduction en font des matériaux inappropriés en regard du spectre d'émission solaire. Souvent, il est impératif d'appliquer un potentiel externe pour compenser la surtension ce qui restreint l'utilisation de ces matériaux en qualité de semi-conducteur. Pour ces raisons, nos efforts se sont portés sur de nouvelles structures cristallines qui offrent en plus d'une bande interdite réduite, un positionnement différent des bandes. Les composés de type delafossite « $Cu^+M^{3+}O_2$ » où M est un métal 3d ou un terre rare [30-31], ont rarement été appliqués à la photocatalyse. Les principaux travaux concernent principalement ceux réalisés dans notre laboratoire [32-33]. Cette stratégie a été entreprise pour contourner le problème de la bande de valence (**BV**), formée par l'oxygène, dont la profondeur est due à l'électronégativité de l'oxygène. Cu^+ permet d'avoir des canaux et on peut prédire que $CuMO_2$ se comportera comme un semi-conducteur [34]. Les propriétés physiques des molécules de type $CuMO_2$ peuvent être modulées par l'insertion d'oxygène ou par dopage sur le site de M [35]. Ainsi, les composés formés se comporteront comme des semi-conducteurs de type *p*.

II.2.1 Description de la structure cristalline delafossite

Les oxydes de formule générale $A^+B^{3+}O_2$ où A est un élément monovalent qui adopte généralement une coordinence linéaire ($A = Ag, Cu, Pd$ ou Pt), cristallisent dans la structure delafossite [12]. Une particularité de cette structure est que le rayon ionique de l'élément trivalent B peut varier dans d'énormes proportions allant de celui de l'aluminium ($r_{Al^{3+}} = 0,53 \text{ \AA}$) à celui du lanthane ($r_{La^{3+}} = 1,03 \text{ \AA}$) entraînant une

augmentation importante du volume de maille. La structure peut être décrite comme un empilement compact de groupements linéaires O-A-O parallèles. Ceci donne naissance à des doubles couches d'empilement compact d'atomes d'oxygène formant des sites octaédriques occupés par les ions B^{3+} (Figure I-5).

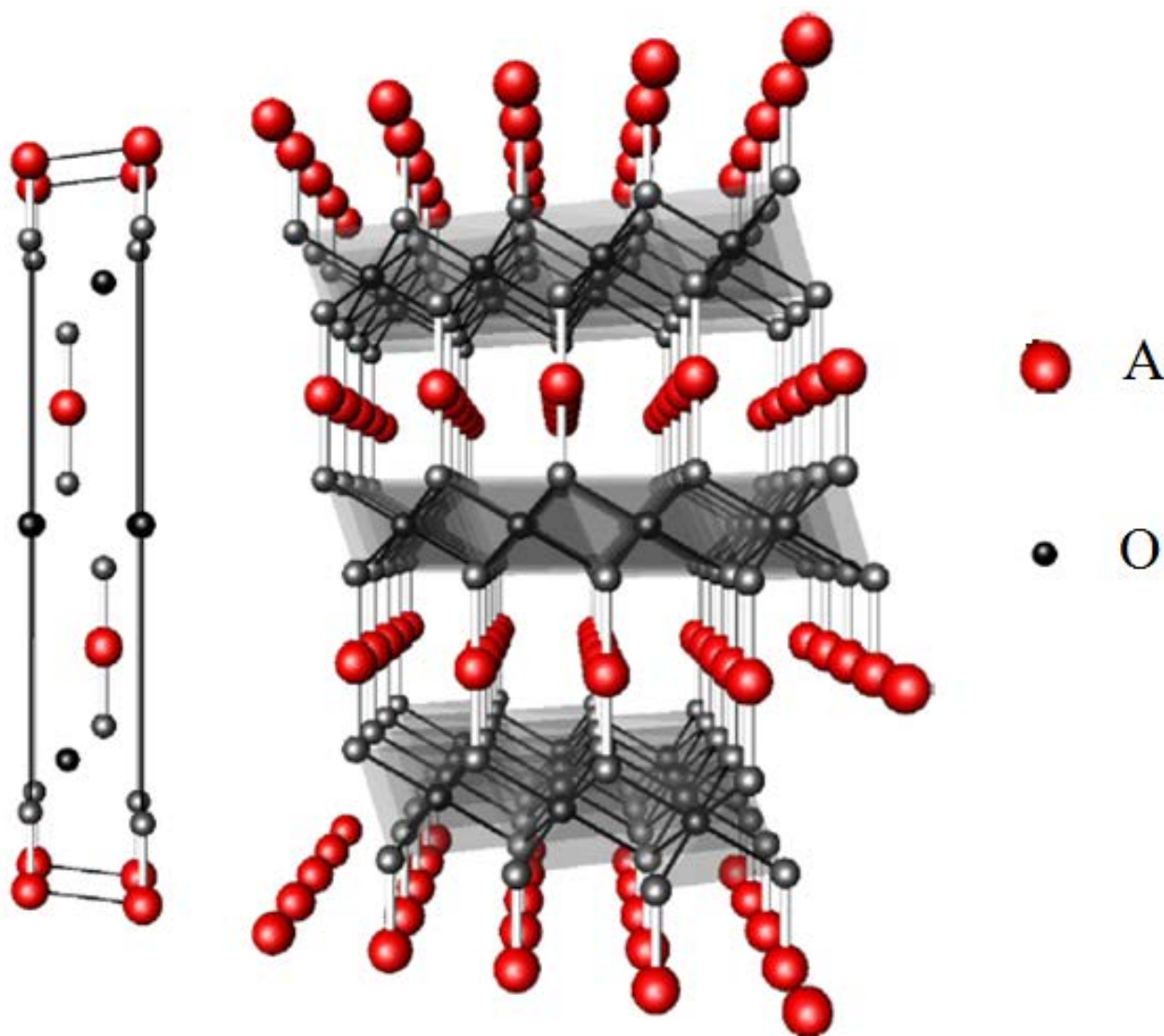


Figure I-5 : Représentation de la structure delafossite.

La structure delafossite peut être également décrite comme un empilement compact de groupements linéaires OAO parallèles ; ceci donne naissance à de doubles plans d'empilement compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les B^{3+} et chaque ion A^{+} possède six proches voisins A^{+} dans un plan

parallèle à celui des plans oxygénés. Selon les diverses séquences d'empilement compact envisagées pour les plans d'oxygène, deux polytypes sont formés : le polytype rhomboédrique (3R) et le polytype hexagonal (2H) représentés par la Figure (I-6).

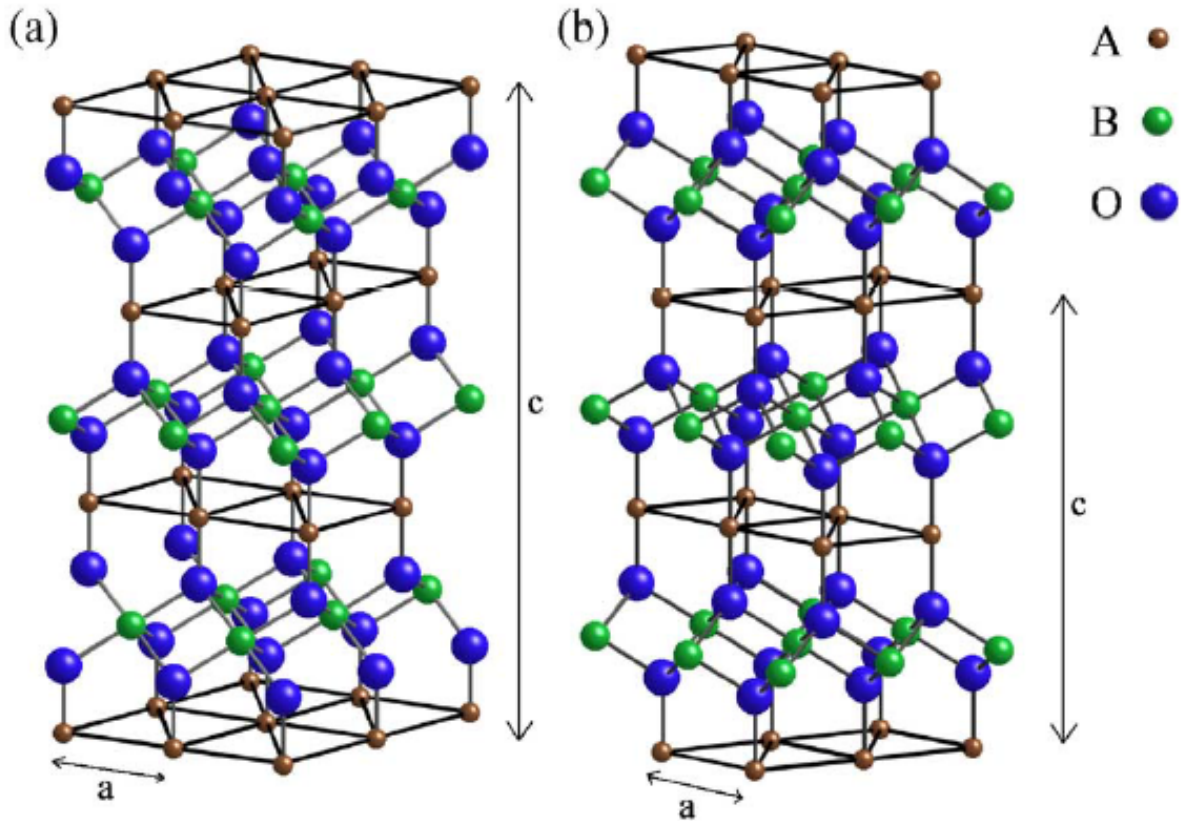


Figure I-6 : Représentation des polytypes (a) 3R ($SG P6_3/mmc$) et (b) 2H ($SG R\bar{3}m$) de la structure delafossite.

Selon l'orientation des différentes couches lors de leur empilement, deux polytypes peuvent être formés (hexagonal et rhomboédrique). Les polytypes les plus fréquemment rencontrés sont le Rhomboédrique correspondant au groupe d'espace ($P6_3/mmc$) et l'hexagonal correspondant au groupe d'espace ($R\bar{3}m$). Le tableau I-2 regroupe les paramètres structuraux de l'oxyde ABO_2 .

Tableau I-2 : Paramètres structuraux de l'oxyde ABO₂

<i>Composés</i>	<i>Groupe spatial</i>	<i>a (Å)</i>	<i>b(Å)</i>	<i>Ref.</i>
AgAlO ₂	R $\bar{3}m$	2,8729	18,336	[36]
AgCoO ₂	R $\bar{3}m$	2,8900	18,270	[36]
AgCrO ₂	R $\bar{3}m$	2,9843	18,511	[36]
AgFeO ₂	R $\bar{3}m$	3,0391	18,590	[36]
AgGaO ₂	R $\bar{3}m$	2,9889	18,534	[36]
AgInO ₂	R $\bar{3}m$	3,2772	18,881	[36]
AgNiO ₂	R $\bar{3}m$	2,9360	18,350	[37]
AgRhO ₂	R $\bar{3}m$	3,0684	18,579	[36]
AgScO ₂	R $\bar{3}m$	3,2112	18,538	[38]
AgTlO ₂	R $\bar{3}m$	3,5680	18,818	[38]
CuAlO ₂	R $\bar{3}m$	2,8571	16,910	[36]
CuAlO ₂	P6 ₃ /mmc	2,8630	11,314	[39]
CuCoO ₂	R $\bar{3}m$	2,8488	16,920	[36]
CuCrO ₂	R $\bar{3}m$	2,9750	17,096	[36]
CuEuO ₂	R $\bar{3}m$	3,6300	17,080	[40]
CuFeO ₂	R $\bar{3}m$	3,0351	17,166	[22]
CuGaO ₂	R $\bar{3}m$	2,9750	17,154	[36]
CuInO ₂	R $\bar{3}m$	3,2922	17,338	[41]
CuLaO ₂	R $\bar{3}m$	3,8300	17,100	[40]
CuNdO ₂	R $\bar{3}m$	3,7100	17,090	[40]
CuRhO ₂	R $\bar{3}m$	3,0740	17,094	[36]
CuScO ₂	R $\bar{3}m$	3,2204	17,0999	[42]
CuScO ₂	P6 ₃ /mmc	3,2230	11,413	[36]
CuSnO ₂	R $\bar{3}m$	3,6500	17,030	[40]
CuYO ₂	R $\bar{3}m$	3,5330	17,136	[39]
CuYO ₂	P6 ₃ /mmc	3,5310	11,418	[43]

I.2.2 Propriétés électriques des oxydes de type delafossite

Les propriétés électriques des composés delafossites sont représentées dans le tableau I-3. Le modèle initialement a été proposé par Rogers et al. [36], puis modifié par Jacob et al. [44], Tanaka et al. [45], Yanagi et al. [46], et Ingram et al. [47].

Le comportement électrique des phases ABO_2 de type delafossite varie du type métallique, observé pour des composés pour lesquels A peut être le Platine ou le Palladium (Ex.: $PtCoO_2$, $\sigma = 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$) [48], au caractère isolant pour les phases dont A est le cuivre ou l'argent (Ex. : $AgBO_2$, $\sigma = 5,10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$). Toutefois, d'autres compositions présentent des conductivités intermédiaires avec un comportement de type semi-conducteur de type n (Ex. $AgNiO_2$, $\sigma = 100 \text{ S.cm}^{-1}$) ou de type p (Ex. : $CuAlO_2$, $\sigma = 0,63 \text{ S.cm}^{-1}$).

L'importance du cation A dans la détermination des propriétés électriques des delafossites réside dans la domination des orbitales d du cation A dans la bande de valence accompagnée d'une petite contribution des orbitales s de ce même cation, confirmant l'hybridation $d_{z^2}-s$ proposée par Orgel en 1958 [49]. La bande de valence compte une autre orbitale hybride entre $d_{z^2}-s$ et l'orbitale $2p$ de l'oxygène.

La participation des cations B à la conduction est réduite, sauf pour des cations B de grande taille. En effet, Buljan et al. [43] ont montré que Al^{3+} et Ga^{3+} dans $CuAlO_2$ et $CuGaO_2$ étaient électroniquement inactifs, contrairement à $CuYO_2$ pour lequel les états $4d$ de Y^{3+} apparaissent dans le bas de la bande de conduction, influençant ainsi la largeur de la bande interdite.

Le mode de conduction dans les delafossites dépend du degré de remplissage des orbitales d des cations A, ces orbitales peuvent présenter deux configurations électroniques soit d^9 ($PtBO_2$ et $PdBO_2$) ou d^{10} ($CuBO_2$). L'orbitale hybride $d_{z^2}-s$ créée

à partir des orbitales d de la première configuration est à moitié remplie, permettant une conduction de type métallique de ces oxydes. Au contraire, CuBO_2 et AgBO_2 sont semi-conducteurs en raison du remplissage de l'orbitale d_{z^2-s} .

Tableau I-3: Propriétés électriques des oxydes de type delafossite ABO_2

<i>Composés</i>	<i>Forme</i>	σ ($S\text{ cm}^{-1}$)	TC^*	μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	<i>Ref.</i>
AgCoO_2	Cristal	$6,7 \times 10^{-5}$	-	-	[36]
AgCrO_2	Sein du matériau	$1,4 \times 10^{-6}$	-	-	[41]
AgFeO_2	Cristal	$3,3 \times 10^{-8}$	-	-	[36]
AgGaO_2	Cristal	$2,0 \times 10^{-8}$	-	-	[36]
AgGaO_2	Sein du matériau	$2,5 \times 10^{-7}$	-	-	[50]
AgInO_2	Cristal	$1,0 \times 10^{-4}$	-	-	[36]
AgNiO_2	Sein du matériau	10^2	n	-	[51]
CuAlO_2	Cristal	$6,3 \times 10^{-4}$	p		[52]
CuAlO_2	Sein du matériau	0,63	p	0,1-0,4	[53]
CuCoO_2	Cristal	5×10^{-6}	-	-	[36]
CuCrO_2	Sein du matériau	$3,50 \times 10^{-5}$	-	-	[41]
CuEuO_2	Sein du matériau	0,06	-	-	[41]
CuFeO_2	Cristal	2,00	n	-	[36]
CuFeO_2	Sein du matériau	0,65	p	0,27	[50]
CuFeO_2	Sein du matériau	$1,90 \times 10^{-5}$	n	1×10^{-6}	[44]
CuGaO_2	Sein du matériau	$5,60 \times 10^{-3}$	p	0,1	[50]
CuLaO_2	Sein du matériau	$6,00 \times 10^{-3}$	-	-	[41]
CuNoO_2	Sein du matériau	1,80	-	-	[41]
CuPrO_2	Sein du matériau	0,10	-	-	[41]
CuYO_2	Sein du matériau	0,025	-	-	[41]
PdCoO_2	Cristal	475	Métal	-	[36]
PtCoO_2	Cristal	1000	Métal	-	[36]

* Type de conduction

I.2.3 Formation d'un polaron

L'introduction d'un électron sur un atome donné dans un réseau provoque une modification de l'équilibre énergétique du système. Celui-ci acquiert une nouvelle stabilité soit en délocalisant le porteur de charge dans une bande créée par le chevauchement des orbitales atomiques, soit en polarisant le réseau environnant le site porteur de charge. La condition pour qu'un porteur de charge soit lié à son atome

parent ou appartienne à une bande d'énergie dépend donc du gain d'énergie de stabilisation du système. Si le gain de stabilité engendré par la polarisation du réseau est supérieur à la diminution d'énergie obtenue par la délocalisation de l'électron dans le réseau environnant, alors l'électron sera piégé dans la distorsion du réseau environnant provoquée par lui-même. L'électron piégé et la polarisation qui l'accompagne constituent l'entité appelée polaron (Figure I-7).

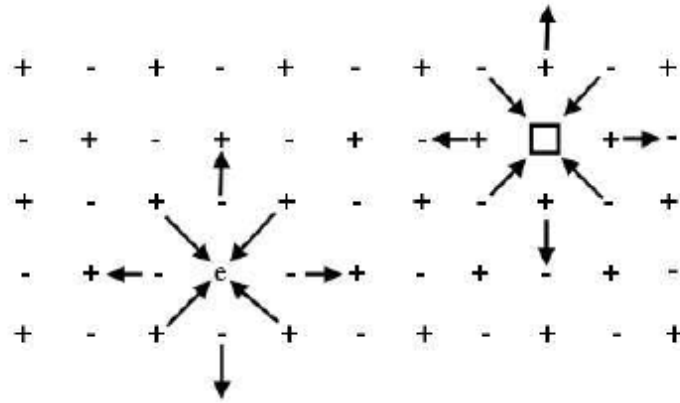


Figure I-7 : Formation d'un polaron.

La taille du polaron dépend de l'interaction électron/réseau. Si celle-ci est forte, la fonction d'onde associée à cet électron reste localisée sur un seul site atomique. On parle alors de petit polaron.

➤ Le grand polaron

L'interaction polaron/réseau est faible où le polaron est peu lié au réseau avec une faible masse effective et un grand rayon. Le polaron dans ce cas se déplace sans contrainte dans le réseau comme une charge quasi-libre. La région de perturbation autour de la charge est environ deux fois plus grande que le paramètre de la maille.

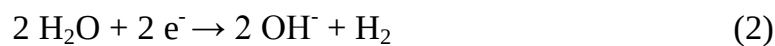
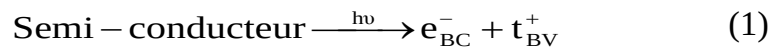
➤ Le petit polaron

L'interaction polaron/réseau est forte et le polaron est fortement lié au réseau avec une grande masse et un petit rayon. La charge en mouvement entraîne une perturbation importante du réseau qui se traduit par une polarisation électronique et ionique concentrée sur un faible volume.

1.2.4 Production d'hydrogène par photoélectrolyse

La consommation croissante des ressources naturelles conduit à long terme à leur épuisement. L'utilisation de sources d'énergie fossile a pour effet d'accroître les émissions polluantes et d'accentuer le réchauffement climatique [54-55]. L'activité humaine et l'accroissement de la consommation génèrent de plus en plus une pollution accrue des eaux et limitent le renouvellement des ressources hydriques. Ces raisons, nous ont conduits à considérer l'énergie solaire comme source d'énergie alternative aux énergies conventionnelles. Au regard du potentiel solaire de notre pays qui peut atteindre une insolation de 16 h /jour avec une intensité d'irradiation de 1300 kW/m², l'exploitation d'une source d'énergie propre et quasiment inépuisable semble être la voie la plus prometteuse à développer [56].

Un réducteur approprié doit engendrer un fort pliage des bandes se traduisant par un champ électrique de jonction intense à l'intérieur de la région de la charge spatiale (RCS). Les réactions se résument comme suit :



1.2.5 Les oxydes de type delafossite en photocatalyse

De nombreux oxydes constituent une intéressante famille de matériaux relativement peu étudiée malgré l'intérêt qu'ils peuvent présenter sur le plan pratique. Notons cependant quelques applications dans plusieurs domaines : la thermoélectricité, la luminescence et le stockage de l'énergie [57-59]. Leurs applications à la photoproduction de l'hydrogène sont entreprises dans notre laboratoire [60-61]. Leur intérêt a surtout été renouvelé à la suite de la découverte d'oxydes dérivés de la delafossite CuMO₂ possédant de meilleures propriétés conductrices. Notons que la

photo-production de l'hydrogène peut être couplée à la photodégradation d'ions polluants en solution, ce qui présentera un double intérêt.

Tableau I-4 : Application des oxydes de type delafossite de CuMO_2 et AgMO_2 en photocatalyse

<i>Oxydes</i>	<i>Méthodes de synthèse</i>	<i>Applications</i>	<i>Réf.</i>
AgMO_2 (M = Al, Ga, In)	Hydrothermale	Photodégradation de Rhodamine B (RhB) et l'orange de méthyle (OM) sous lumière visible	[62]
CuMO_2 (M = Al, Fe, Ga, Mn)	Réaction par voie solide	Photoproduction d'oxygène	[63]
CuAlO_2	- Réaction par voie solide - Réaction par voie nitrates (semi-humide)	- Photoproduction de l'hydrogène - Dégradation des ions polluants S^{2-}	[64]
$\text{CuLaO}_{2.62}$	Réaction par voie solide	Photoproduction de l'hydrogène	[65]
CuYO_{2+x}	Réaction par voie solide	Photoproduction d'hydrogène sous lumière visible	[66]
CuFeO_2	Réaction par voie humide	- La conversion des ions sulfure $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - Stockage de l'énergie lumineuse sous forme d'hydrogène	[67]
CuCrO_2	Réaction par voie solide	Photoproduction d'hydrogène	[34]
CuLaO_2	Réaction par voie solide	- Photoproduction d'hydrogène. - Photodégradation d'ions polluants en solution	[31]

I.3 L'OXYDE WO_3

I.3.1 Rappel sur les propriétés semi-conductrices des oxydes métalliques

Les propriétés électriques des oxydes métalliques sont généralement associées à des défauts dans le réseau cristallin. En effet, la plupart des oxydes métalliques simples présentent un gap important (WO_3 , SnO_2 , ZnO , CuO ...) et sont donc isolants à

l'état de cristal parfait. Ces oxydes métalliques peuvent présenter des défauts ponctuels chargés. Il peut s'agir :

- D'oxydes à défaut de métal par lacunes cationiques ou d'oxydes à excès d'oxygène par anions interstitiels qui libèrent des trous et qui rendent le matériau semi-conducteur de type p comme l'oxyde de cuivre CuO (Figure I-8 (a)).
- D'oxydes à défaut d'oxygène par lacunes anioniques ou à excès de métal par cations qui libèrent des électrons et qui rendent le matériau semi-conducteur de type n comme l'oxyde de zinc : ZnO (Figure I-8 (b)).

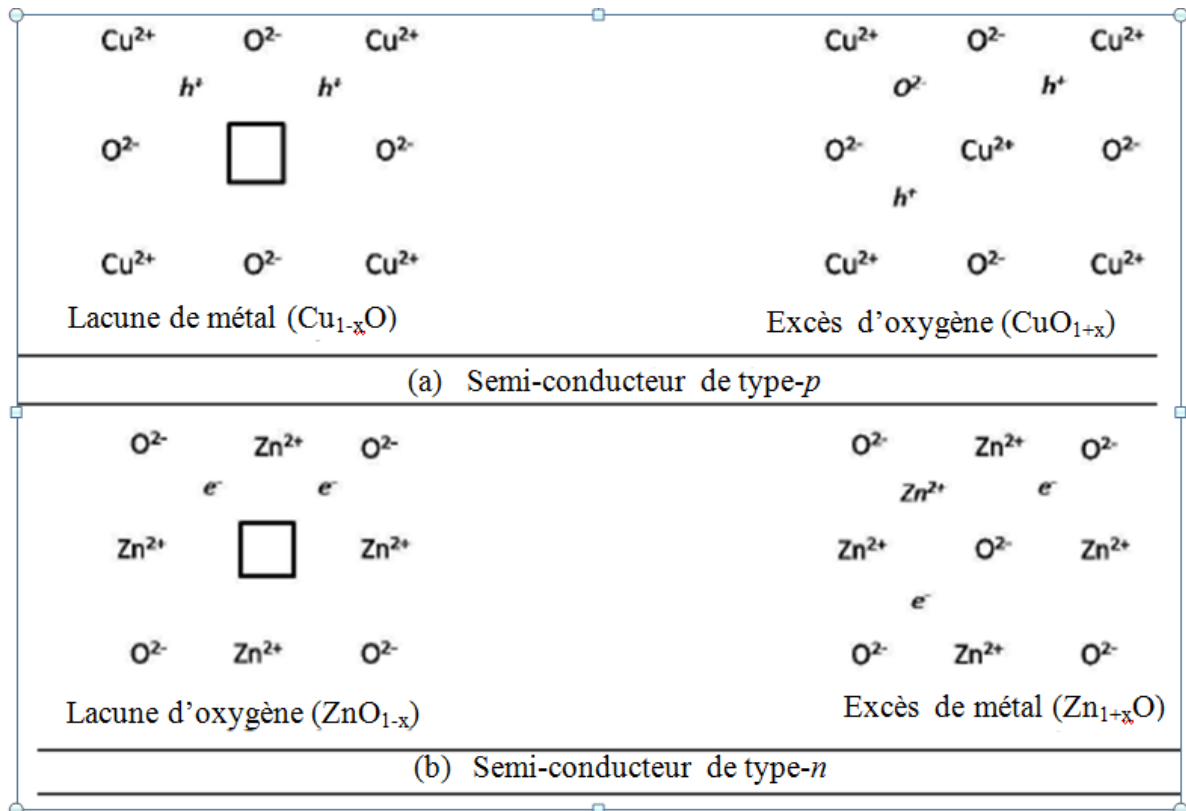


Figure I-8: Défauts de structure des oxydes métalliques.

I.3.2 Etude structurale du trioxyde de tungstène

WO_3 existe sous différentes formes dans lesquelles le réseau du tungstène est toujours irrégulier, la nature de la distorsion est fonction de la température.

Les différentes formes cristallographiques de WO_3 ont été clairement définies par différents auteurs [68-69]. A l'aide de ces diverses études, il est possible d'établir des données sur l'état de structure de cet oxyde (tableau I-5) [70]. Ces différentes phases de WO_3 existent dans les domaines de températures bien définis.

Tableau I-5 : Structure du trioxyde de tungstène

Phases	Symétrie	Groupe d'espace	Domaine de température
$\alpha\text{-WO}_3$	Tétragonale	P4/nmm	$\geq 720^\circ\text{C}$
$\beta\text{-WO}_3$	Orthorhombique	Pmnb	de 320°C à 720°C
$\gamma\text{-WO}_3$	Monoclinique	P2 ₁ /n	de 17°C à 320°C
$\delta\text{-WO}_3$	Triclinique	P1 ⁻	de -40°C à 17°C
$\varepsilon\text{-WO}_3$	Monoclinique	Pc	$\leq -40^\circ\text{C}$

WO_3 est un oxyde dont le métal de transition est dans un état d'oxydation +6 et en configuration d^0 . La structure monoclinique simple est décrite par un réseau formé d'un empilement tridimensionnel d'octaèdres WO_6 (Figure I-9), leur changement de structure peut résulter :

- ✓ de la rotation des octaèdres
- ✓ du déplacement des anions ou des cations
- ✓ de la distorsion des octaèdres

Globalement la structure de WO_3 peut être décrite comme la déformation d'un modèle cubique idéal (ReO_3), due précisément à la distorsion des octaèdres.

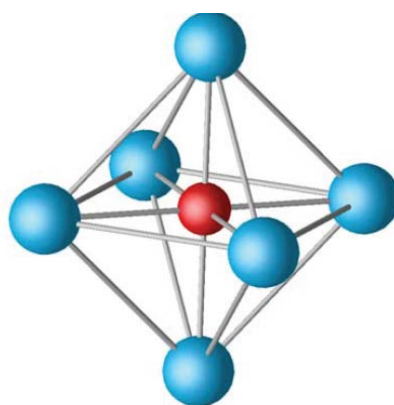


Figure I-9:(a) Forme élémentaire du WO_6 .

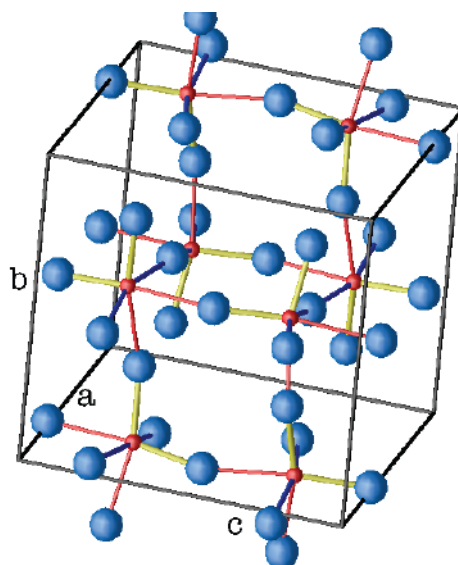


Figure I-9 : (b) Maille cristalline du WO_3 .

Il en résulte donc différentes formes cristallographiques dont les paramètres sont donnés dans le tableau (I-6) [71].

Tableau I-6 : Paramètres des différentes formes cristallographiques de WO_3

Structure	a ($\text{\AA}$)	b ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	α	β	γ
δ - WO_3	7.31	7.52	7.69	88.8°	90.9°	90.9°
γ - WO_3	7.30	7.54	7.69	90°	90.9°	90°
β - WO_3	7.34	7.57	7.75	90°	90°	90°
α - WO_3	5.25	5.25	3.92	90°	90°	90°

Les propriétés physico-chimiques du trioxyde de tungstène ont été largement étudiées [72]. Ces dernières années, le trioxyde de tungstène WO_3 , a pris de l'importance dans le domaine industriel; il est utilisé en photo-catalyse. WO_3 est actuellement utilisé comme matériau de base pour les capteurs chimiques [73], essentiellement pour ses propriétés électriques, catalytiques et photo-électrochimiques.

1.3.3 Trioxyde de tungstène WO_3 en photocatalyse

Parmi les applications les plus importantes de conversion de l'énergie solaire existe la photocatalyse hétérogène [74]. Citons celle qui consiste à utiliser le rayonnement solaire pour dépolluer l'eau [75]. Elle permet de traiter non seulement les minéraux mais aussi les composés organiques [76]. La dégradation de polluants organiques est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par une irradiation adéquate ($h\nu \geq E_g$) et la production de radicaux libres. Les radicaux susceptibles d'être produits sont généralement $\text{O}_2^{\cdot-}$ et $\text{OH}^\bullet$ [77]. Ces molécules attaquent les polluants qui sont minéralisées en CO_2 et autres acides minéraux. Cette application s'inscrit dans le cadre des techniques d'oxydation avancée (**TOA**) et permet de dégrader efficacement les composés les plus récalcitrants aux traitements biologiques [78]. Le semi-conducteur étant le moteur de la réactivité, son choix est alors crucial pour le contrôle des performances. Le dioxyde de titane « TiO_2 » est le matériau le plus utilisé dans cette discipline car il présente l'avantage d'être très stable chimiquement en toute circonstance d'utilisation et son prix est très peu élevé [79]. Cependant, TiO_2 n'offre que des performances très limitées dues à sa large bande interdite (3 eV) et à la forte probabilité de recombinaison des charges. Par conséquent, il est uniquement restreint à une utilisation sous irradiation UV de haute énergie.

Ces dernières années ont vu réapparaître le trioxyde de tungstène WO_3 , comme étant une alternative à l'utilisation de TiO_2 dans de nombreux domaines. Son utilisation dans l'électrochromisme [80-82], la détection des gaz [20, 83-84], et en photocatalyse, fait de lui un matériau très polyvalent [17].

WO_3 a été utilisé dès 1976 comme photoanode dans un système photoélectrochimique (**PEC**) capable de produire simultanément de l'hydrogène, H_2 et de l'oxygène, O_2 à partir de la dissociation de l'eau [85-88]. Actuellement, des efforts de recherche s'orientent vers l'utilisation de WO_3 en couche mince comme photoanode car il permet une meilleure absorption dans le visible, que TiO_2 . Sa bande interdite est de l'ordre de 2,7 eV et ses propriétés dépendent fortement de la méthode de synthèse [73, 76, 89].

Le tableau I-7 donne le positionnement des bandes d'énergie pour un certain nombre de semi-conducteurs rapporté à l'échelle électrochimique ainsi que la bande interdite qui leur est associée. Les mesures ont été effectuées en présence d'électrolyte aqueux à pH 7. La connaissance du positionnement des bandes d'énergie est impérative pour vérifier les conditions thermodynamiques permettant à la réaction photoélectrochimique de se produire à travers la génération des porteurs de charges dans le semi-conducteur. Comme exemple, nous pouvons voir que TiO_2 peut réduire l'eau pour produire H_2 , contrairement à WO_3 . Ceci est vérifié expérimentalement et ne peut s'expliquer que par le positionnement du couple H^+/H_2 par rapport à la bande de conduction des ces deux matériaux. En effet, ce potentiel est plus bas que la bande de conduction de TiO_2 mais plus élevé que celui de la bande de conduction de WO_3 , rendant dans ce dernier cas le dégagement de H_2 impossible sous irradiation [90].

Tableau I-7: Bandes énergétiques de quelques semi-conducteurs

<i>Matériaux</i>	<i>BV ($V_{/ENH}$)</i>	<i>BC ($V_{/ENH}$)</i>	<i>E_g (eV)</i>	<i>λ (nm)</i>
TiO_2	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO_2	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	+0,4	3,7	335
WO_3	+3,0	+0,4	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	2,5	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,7	886
GaP	+1,3	-1,0	1,4	539

I.4 PHOTOCATALYSE HETEROGENE

La photocatalyse a été introduite en 1930, elle est définie comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photo-catalyseur. La photocatalyse présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement utilisées pour le traitement de

l'eau et de l'air. En effet, elle peut se réaliser à température ambiante; elle ne nécessite pas l'ajout d'agents chimiques oxydants comme O_3 , NH_3 , H_2O_2 et permet l'utilisation directe de l'énergie solaire dans certaines conditions.

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

La photocatalyse hétérogène est une technologie au service de la protection de l'environnement, et de l'amélioration de la qualité de vie. La pollution de l'air, de l'eau et du sol est un problème majeur d'actualité qui ne connaît pas de frontière. La maîtrise de l'environnement passe obligatoirement par le contrôle de la source d'énergie et du traitement des déchets. La photocatalyse hétérogène offre tout particulièrement ce double aspect, elle permet par exemple de produire de l'hydrogène à partir de l'eau [91] et d'oxyder en même temps la plupart des polluants organiques [92-94].

I.4.1 Catalyse

Un catalyseur est un composé qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface. La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide; la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'une adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc selon les cinq étapes suivantes:

a) Transfert des réactifs vers la surface du solide

La diffusion, est un processus physique, qui tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux J_i ($\text{mol. s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration C_i de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz; une agitation tend à accélérer ce processus.

b) Adsorption des réactifs sur le catalyseur

L'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intermoléculaires et formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.

c) Interactions entre réactifs adsorbés à la surface

Il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.

d) Désorption des produits de la surface catalytique

Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires. Les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

e) Transfert des produits quittant le catalyseur

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres :

- ✓ de bien connaître la structure superficielle du solide qui peut différer de sa structure massique,
- ✓ d'identifier les espèces adsorbées et parmi elles les intermédiaires actifs,
- ✓ d'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation; c'est l'objet de la cinétique.

I.4.2 Principe de la photocatalyse

Quand un catalyseur semi-conducteur (SC) de type oxyde WO_3 est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite E_g , il y a absorption de ces photons et création, dans la masse du solide, de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en phototrous dans la bande de valence. Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox de chaque adsorbat, un transfert d'électrons a lieu vers les molécules de caractère accepteur, tandis que les phototrous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photo-catalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. Le processus est présenté sur la figure (I-10).

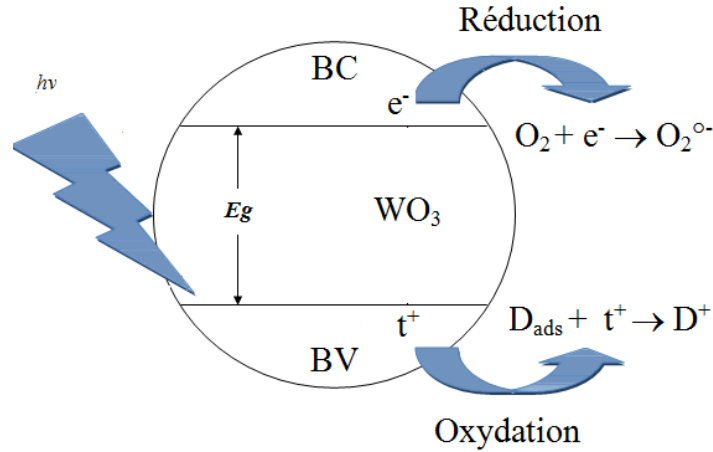
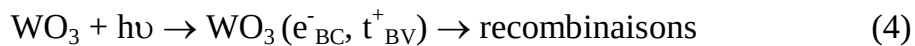


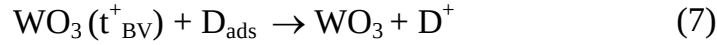
Figure I-10: Diagramme simplifié d'un processus photo-catalytique hétérogène d'une particule semi-conductrice sous illumination.

Les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence peuvent se recombiner à la surface. Dans le cas contraire, les électrons et les trous migrent vers la surface pour réagir avec un accepteur ou un donneur d'électrons adsorbé ou proche de la surface. Les réactions redox anodique et cathodique se produisent simultanément sur la même particule. Le niveau d'énergie le plus bas de la **BC** est le potentiel de réduction des photoélectrons et le niveau le plus haut de la **BV** représente la capacité oxydative des phototrous. Chaque valeur de potentiel reflète la capacité du système à induire des réactions de réduction et d'oxydation. D'un point de vue thermodynamique, les couples redox adsorbés peuvent être photoréduits par les électrons de la **BC**, s'il possède un potentiel redox plus positif que le potentiel de la **BV** (plus positif que V_{bp} pour un **SC** de type-*n*) et photooxydés par les trous de la **BV** si leur potentiel redox est plus négatif que celui de la **BV** (plus négatif que V_{bp} pour un **SC** de type-*p*). L'efficacité de la photocatalyse dépend étroitement de la compétition entre différents processus de transport de charges et de recombinaisons.

Un électron passe de la bande de valence vers la bande de conduction créant ainsi le couple électron-trou ($e^- - t^+$) positif qui migre à la surface de la particule du semi-conducteur où des réactions d'oxydoréductions auront lieu.



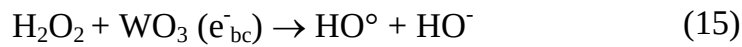
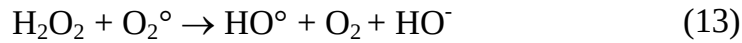
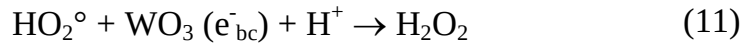
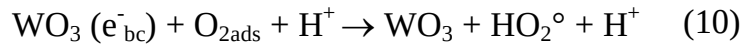
Les trous t^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés ou les produits organiques (D) eux aussi adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions sont représentées par les réactions (5) à (7) pour former alors soit des radicaux hydroxyles HO° soit des D° (d'après [95]) :



Les électrons, quant à eux, réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes [96]. La réaction (8) suivante est très importante car elle limite la recombinaison des charges :



La réaction (8) explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photo-catalytique. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [97].



Les radicaux générés ($\text{OH}^\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$) ont un fort pouvoir oxydant et peuvent oxyder des composés adsorbés à la surface du semi-conducteur. Dans tous les cas, le produit final de l'oxydation d'un substrat organique conduit à la formation de CO_2 et H_2O . L'oxygène O_2 est transformé en radical super oxyde anionique ($\text{O}_2^{\bullet-}$) puis en $\text{OH}^\bullet$, ce qui représente une forme additionnelle de radicaux, contribuant à la dégradation de produits organiques.

I.4.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène en présence de WO_3 est influencée par un grand nombre de facteurs. Ainsi, pour obtenir une bonne activité photocatalytique, il est nécessaire de travailler dans les conditions suivantes :

- ✓ présence d'accepteurs d'électrons tels que O_2 ou H_2O_2 pour diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants. La recombinaison des charges est également diminuée en présence d'ions métalliques en solution.
- ✓ être en milieu acide ou basique pour que WO_3 ait une charge de surface (en fonction du polluant à détruire).
- ✓ la concentration en catalyseur doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluants mais ne doit pas être en excès pour ne pas limiter l'opacité de la solution au rayonnement.

I.4.4 Transformation photoinduite (photosensibilisation)

La transformation photochimique est l'une des principales voies de dégradation des polluants organiques non-hydrolysables et peu biodégradables. Cette voie réactionnelle peut être de deux types: on parle de photo-transformation ou photolyse directe si le polluant absorbe lui-même les radiations solaires et de photo-transformation photo-induite ou photo-sensibilisée lorsque les polluants n'absorbent pas la lumière solaire. Leur photo-transformation peut être sensibilisée ou induite par excitation d'autres espèces chromophores : composé photo-sensibilisateur, acides

humiques et ions nitrates et nitrites qui peuvent conduire à la formation d'espèces réactives capables de transformer les polluants organiques.

I.4.4.1 Photosensibilisation

La photosensibilisation peut être définie comme un processus au cours duquel l'activation par la lumière d'un chromophore (le photosensibilisateur) va modifier chimiquement une molécule différente. Idéalement, le photosensibilisateur devrait jouer un rôle de catalyseur : il devrait se régénérer suite à son interaction avec le substrat et ne devrait pas interférer à l'issue de la réaction. En photobiologie et en photo-médecine, la terminologie «action photo-dynamiques» est réservée aux réactions de photosensibilisation consommant de l'oxygène moléculaire [98].

Plusieurs composés organiques, ou inorganiques peuvent jouer le rôle de photosensibilisateur. Le composé sensibilisateur peut être une cétone, un colorant ou des combinaisons de ceux-ci. Parmi ces colorants, citons les colorants xanthéniques (Rose Bengale, Rhodamine et l'Eosine), les acridiniques, les thiazoliques, les thiaziniques (Bleu de méthylène et Violet de Méthylène), les oxaziniques (Bleu basique et Chlorure de Bleu de Nil), les aziniques (Orange de méthyle) et les phthalocyanines [99] dont certaines structures sont représentées par la figure (I-11).

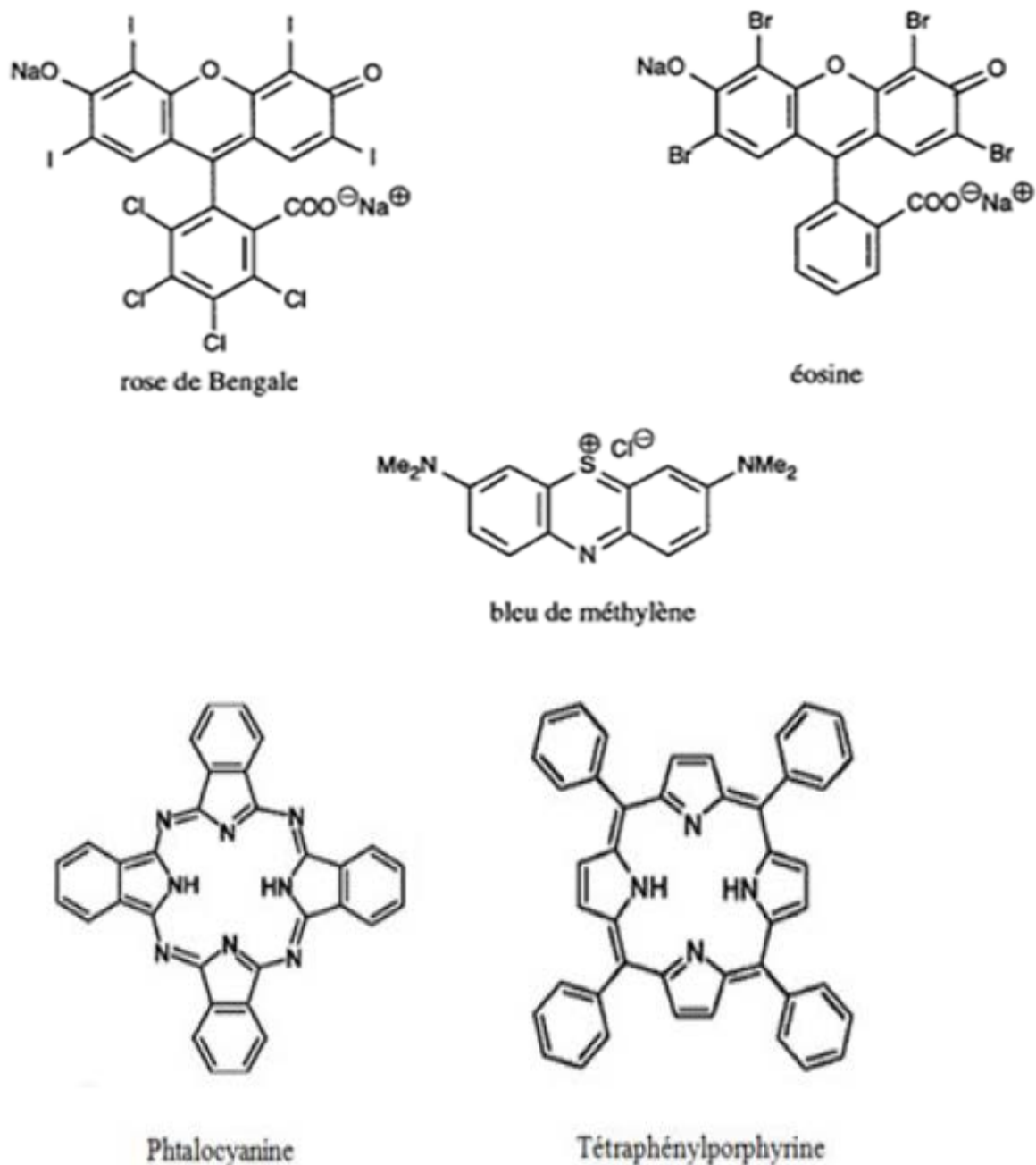


Figure I-11 : Structures des colorants photosensibilisateurs.

La photocatalyse hétérogène est une science pluri disciplinaire et fait appel à des connaissances complexes dans le domaine de la physique des semi-conducteurs. L'interprétation des résultats d'une photoactivité ne peut être faite que si on relie les propriétés physiques et photoélectrochimiques du semi-conducteur aux phénomènes mis en jeu. Cette compréhension permet alors de développer les paramètres à modifier pour améliorer les propriétés des matériaux.

Chapitre 11: PARTIE EXPERIMENTALE

1. Réactifs chimiques utilisés

2. Synthèse des matériaux

3. Techniques de caractérisation

4. Etude de la photoactivité

- ✓ Photoproduction d'hydrogène
- ✓ Dégradation de polluants organiques

II.1 Réactifs chimiques utilisés

Les oxydes de départ utilisés dans la synthèse des différents échantillons étudiés dans ce présent travail ont été préalablement séchés. Le tableau II-1 donne les conditions de séchage et la marque de tous les produits.

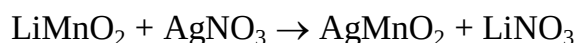
Tableau II-1 : Réactifs chimiques utilisés

<i>Produit</i>	<i>Origine</i>	<i>Pureté (%)</i>	<i>Condition de séchage</i>
Cu ₂ O	Merck	99,99	600 °C sous vide
La ₂ O ₃	Fluka	97	800 °C
AgNO ₃	Merck	-	-
KNO ₃	Merck	-	-
LiNO ₃	Merck	-	500 °C à l'air
Li ₂ CO ₃	Merck	-	-
Mn ₂ O ₃	Fluka	> 99,9	-
MnO ₂	Fluka	> 99,9	850 °C à l'air
MnO	Fluka	> 99,9	-
CuO	Riedel-de haën	>99,9	400 °C à l'air
WO ₃	Merck	-	-
K ₂ S, 9H ₂ O	Prolabo	99,96	-
H ₂ SO ₄	Merck	-	-
HNO ₃	Merck	37	-
KOH	Merck	98,5	-
NH ₄ OH	Prolabo	27	-
CO ₂ HCH ₂ C(OH)(CO ₂ H)	Aldrich	-	-
CH ₂ CO ₂ H			
N ₂	Air liquid	99,99	-

II.2 Synthèse des oxydes AgMnO_2 , CuLaO_2 et Cu_xWO_3

II.2.1 Préparation de l'oxyde AgMnO_2

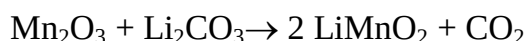
AgMnO_2 a été préparé sous un flux oxydant (O_2) sur un palier eutectique et en effectuant le mélange $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3$ (39 % mol. KNO_3 , $T_{\text{eut.}} \sim 130^\circ\text{C}$). La réaction d'échange susceptible de se produire est la suivante :



Le mélange a été chauffé dans un tube fermé en Pyrex à 250°C pendant une semaine. Après plusieurs lavages successifs avec de l'eau déminéralisée, une poudre noire est récupérée. Un léger excès de AgNO_3 ($\text{Li/Ag} = 1,1$) doit être utilisé afin de prévenir la formation de Ag métallique. Dans le cas d'un déficit en AgNO_3 , la formation de la phase AgMn_2O_4 est favorisée. Ces aspects ont été confirmés après analyse par DRX.

II.2.2 Préparation de l'oxyde LiMnO_2

LiMnO_2 a été préparé à partir de Li_2CO_3 (avec un excès de 5% en poids) et Mn_2O_3 selon le schéma réactionnel suivant :



Le mélange homogène a été traité dans un four sous Ar à 800°C avec une étape isotherme de 6 heures à 500°C pour exclure la perte de lithium. Ce dernier effet pourrait induire la formation de spinelle LiMn_2O_4 . Le gaz Argon a été purifié par élimination de l'oxygène après passage du flux dans un four primaire contenant de la limaille de fer à 500°C . Mn_2O_3 a été obtenu après traitement de MnO_2 à 850°C pendant une nuit et suivi d'une trempe à l'air.

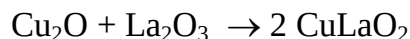
II.2.3 Préparation de l'oxyde CuMnO_2

Pour des besoins comparatifs, l'oxyde isotypique CuMnO_2 a été préparé à partir du mélange stœchiométrique de CuO et MnO (puretés $> 99,9\%$). Le mélange est

encapsulé sous vide et porté à 980°C. Deux recuits sont requis pour obtenir une phase unique bien cristallisée.

II.2.3 Préparation de l'oxyde CuLaO₂

CuLaO₂ pur de couleur jaune a été synthétisé par réaction des oxydes binaires Cu₂O et La₂O₃ selon le schéma réactionnel suivant:



Le mélange réactionnel, après homogénéisation et compression est scellé sous vide dynamique ($P_{\text{O}_2} < 1$ mbar) dans un tube de quartz, puis chauffé à 960°C. La synthèse sous vide empêche la formation de l'oxyde La₂CuO₄ (Cu²⁺). Deux traitements thermiques entrecoupés de broyages sont nécessaires pour obtenir une réaction complète. Cette opération est répétée jusqu'à l'obtention de la phase pure qui est confirmée par diffraction de rayons X.

II.2.4 Préparation de l'oxyde CuLaO_{2.62}

Le composé CuLaO₂ préparé précédemment est ensuite chauffé sous atmosphère d'oxygène à température modérée (~ 380 °C) pendant 16 h pour aboutir au composé final CuLaO_{2.62}. Cette formulation a été confirmée par dosage iodométrique et mesure magnétique. Le chauffage doit être effectué sous une pression $P_{\text{O}_2} \sim 1$ atm.

II.2.5 Préparation de WO₃ par la méthode Sol-Gel

5g de WO₃ commerciale ont été dissous dans 40 ml d'ammoniaque concentré (14 M), sous agitation. Après solubilisation totale de la poudre, 40 ml d'acide citrique (0,2 mol l⁻¹) sont ajoutés goutte à goutte. L'ensemble est maintenu sous agitation pendant 1 h. Un gel de couleur verte se forme pendant le chauffage à 100 °C avant de disparaître et de générer un agglomérat noir. Ce dernier est broyé dans un mortier en agate avant de subir un traitement thermique à 500°C pendant 8 h. Une poudre de coloration jaune est récupérée après refroidissement.

II.2.6 Préparation de l'oxyde Cu_xWO_3

La modification de WO_3 a été réalisée par deux méthodes en utilisant à chaque fois la quantité appropriée en Cu^{2+} . Ce dernier est obtenu à partir de la dissolution de CuO dans l'acide nitrique après traitement à 600°C . La première méthode consiste à renouveler la même procédure Sol-Gel décrite précédemment tout en ajoutant la solution nitrique de cuivre simultanément à l'acide citrique. La procédure de séchage et de traitement thermique s'effectue dans les mêmes conditions de celle de WO_3 pur.

La deuxième méthode consiste à faire imprégner WO_3 pur produit par la méthode Sol-Gel dans une solution nitrique de cuivre pendant 2h à 80°C . Le mélange subit par la suite le même traitement que lors de la préparation de WO_3 pur. Notons enfin que les rapports molaires $\text{Cu}^{2+}/\text{W}^{6+}$ sont : $x = 0.1, 1, 5, 10 \%$. Les catalyseurs issus de la première méthode sont notés Cu_xWO_3^d et ceux générés par la deuxième méthode Cu_xWO_3^i .

II.3 Techniques de caractérisation

II.3.1 Diffraction des Rayons X

Les phases cristallines sont identifiées par la méthode de diffraction des rayons X ; cette caractérisation importante nous renseigne sur la pureté et la structure cristalline des échantillons et permet d'évaluer les valeurs des paramètres cristallins. L'identification des phases a été obtenue par analyse aux rayons-X des catalyseurs préparés. La source d'irradiation est une anticathode de cuivre générant une longueur d'onde CuK_α de 0,15418 nm. L'angle de diffraction (2θ) varie de 10° à 80° . L'équipement utilisé est de marque (PANALYTICAL, type X'Pert PRO).

Détermination de la taille des cristallites

La taille des cristallites est calculée à partir de la relation suivante :

$$L = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{II-1})$$

λ : 1,54178 Å (longueur d'onde de l'anticathode de cuivre).

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

θ : angle de diffraction.

II.3.2 Spectroscopie infrarouge IR

Les spectres IR sont obtenus par l'utilisation de KBr spectroscopique et analyse avec un spectromètre Vector 22 Brücker (résolution = 2 cm⁻¹). Le degré d'oxydation de Mn est déterminé par iodométrie. Le rapport Ag/Mn est déterminé par ICP (inductively coupled plasma) après dissolution de AgMnO₂ en milieu acide.

II.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de tester la stabilité des composés quand on élève la température. La stabilisé thermique a été étudiée par couplage TG/DTG utilisant une thermobalance Setaram (Setsys 16/18) et la quantité d'oxygène inséré est obtenue avec une précision de ±0,01.

II.3.4 Mesures magnétiques

Ces mesures sont effectuées dans le but de confirmer l'existence des ions Cu²⁺ (3d⁹) dans le réseau cristallin c.à.d. la concentration en trous (t⁺) due à l'insertion d'oxygène est possible à partir de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$. Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un susceptomètre automatique type MANIC DSM8. Ces mesures de susceptibilité sont effectuées dans une gamme de température

[2-300 K] sous hélium liquide et sous un champ magnétique constant de 18000 G. les mesures sont corrigées en utilisant des ions diamagnétiques comme étalon [7].

II.3.5 Mesures électriques

Les propriétés de transport ont été étudiées par la mesure de la variation thermique de la conductivité (σ) et du pouvoir thermoélectrique (S). L'étude a porté sur l'ensemble des composés préparés. Les produits sont utilisés sous forme de pastilles préalablement comprimées sous une pression de 10 Bar pendant 5 min. Les pastilles sont frittées dans les mêmes conditions que dans la synthèse. Les contacts sont réalisés avec de la laque d'argent appliquée directement sur les pastilles. Le domaine de température considéré varie de 25 à 420°C.

II.3.5.1 Pouvoir thermoélectrique

Les mesures sont effectuées au moyen du dispositif expérimental mis au point au laboratoire et décrit en annexe 1.

L'échantillon sous forme de pastille est serré entre deux blocs métalliques en cuivre, l'une des jonctions est maintenue à la température (T_F) au moyen d'une circulation d'eau froide, l'autre est chauffée à une température (T_C), plus élevée au moyen d'une résistance électrique; une différence de potentiel (ΔV) est ainsi créée (effet Seebeck). Le pouvoir thermoélectrique (S) de l'échantillon est alors donné par la relation : $S = (\Delta V / \Delta T)$, où $\Delta T = T_C - T_F$. La différence de potentiel (ΔV) est mesurée au moyen d'un millivoltmètre à affichage digital, les températures T_C et T_F sont repérés grâce à des thermocouples étalonnés de type K. L'utilisation d'une source froide (azote liquide) à la place de la circulation de l'eau, permet d'étendre la mesure du coefficient Seebeck aux basses températures.

II.3.5.2 Conductivité électrique

Les mesures de la résistance (R) des pastilles sont effectuées au moyen d'un

Ohm-mètre type Prolabo CD6N, dans un domaine de température variant de 300 à 520 K selon la méthode des deux pointes alignées. La température des deux « pointes » est mesurée au moyen de thermocouples type K (chromel - alumel). Le dispositif expérimental est détaillé en annexe 1.

II.3.6 Mesures optiques

La détermination du gap (E_g) pour CuLaO_2 déterminée par mesure de la réflectance diffuse a été enregistrée avec un spectrophotomètre (JascoV-350) dans le domaine (200 à 800 nm).

Les propriétés optiques ont été étudiées en utilisant la spectroscopie UV-Visible en mode de réflectance diffuse sur les composés Cu_xWO_3 . Un spectrophotomètre de type Cary 500 équipé d'une sphère d'intégration a été utilisé. Le domaine de longueurs d'onde considéré est compris entre 200 et 1100 nm.

BaSO_4 a été utilisé comme référence de mesure pour tous les échantillons. L'enregistrement des spectres a été effectué sous air et à température ambiante.

II.3.7 Caractérisations électrochimiques et photoélectrochimiques

Les mesures électrochimiques et photoélectrochimiques ont été effectuées en utilisant une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes : l'électrode de travail (**ET**) constituée de notre semi-conducteur, une contre électrode en **Pt** (**EP**) et une électrode de référence en calomel saturé (**ECS**). Tous les potentiels donnés dans ce travail sont relatifs à cette référence (**ECS**). Les électrodes sont reliées à un potentiostat de type Voltalab PGP201. Les courbes intensités-potentiels $J(V)$ sont réalisées dans le l'obscurité et sous irradiation par une lampe de type tungstène (PHILIPS) de 150 W. Pour étudier l'effet du pH sur nos matériaux, des tests sont réalisés en milieu acide $\text{pH} \sim 1$ et neutre $\text{pH} \sim 7,1$. Afin d'ajuster le pH, les composés

suivants sont utilisés: HNO_3 , KOH et KCl . Le dispositif expérimental est détaillé en annexe1.

Les mesures de capacitances (Mott-Schottky) ont été effectuées en utilisant les trois électrodes conventionnelles (**EP**, **ECS** et **ET**) immergées dans une solution aqueuse. Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par un potentiostat de marque Voltalab PGP 301. Une fréquence de 10 kHz est habituellement appliquée. Un incrément de potentiel de 10 mV est utilisé.

II.4 Etude de la photoactivité

II.4.1 Photoproduction d'hydrogène

La production de l'hydrogène est suivie au moyen d'un montage représenté en annexe 1. Ce montage comprend essentiellement un réacteur à double paroi en verre (B) fermé par un bouchon. Un tube muni d'un robinet à trois voies (E) permet au réacteur de communiquer soit avec l'atmosphère lors du barbotage par l'azote, soit avec un système de mesure des volumes gazeux, constitué de deux burettes concentriques (C). Un deuxième robinet (F) permet de relier le réacteur à la bouteille d'azote (G). Le catalyseur est maintenu en suspension dans la solution grâce à un agitateur magnétique (D). L'éclairage du réacteur est assuré au moyen de lampes en tungstène (A) dont la puissance globale est de 600 W. La température du milieu réactionnel est maintenue à 50 °C grâce à une circulation d'eau (H) à travers la double paroi du réacteur.

Il est à noter que dans les mêmes conditions de production de l'hydrogène, des tests à blanc en absence de catalyseur, sont réalisés. Le volume d'hydrogène produit est obtenu en retranchant le volume indiqué lors du test à blanc du volume donné dans les mêmes conditions en présence du catalyseur. L'analyse qualitative de H_2 est assurée par chromatographie en phase gazeuse (**CPG**) par un détecteur (**TCD**), utilisant une phase carbosieve (**B**), l'argon comme gaz vecteur et le temps de rétention de H_2 (gaz) est de 72.

II.4.2 Dégradation de polluants organiques

Les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans un réacteur à doubles parois en borosilicate irradié verticalement par une lampe de type tungstène (PHILIPS) (Annexe 1). Le réacteur est thermostaté à 25°C et la puissance de la lampe est ajustée par un régulateur de puissance. Le flux lumineux est mesuré par un lux-mètre (testo 545) et sa valeur est de 10 000 Lux (Soit : 10 000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$). 250 ml d'une solution aqueuse contenant de l'Eosine (10 ppm) comme polluant modèle est utilisée. 5 ml de solution sont prélevés à intervalle de temps régulier pour être analysés avec un spectrophotomètre (JENWAY 6305). L'échantillon est centrifugé avant analyse et la longueur d'onde d'absorption λ_{max} est fixée à 516 nm.

La photolyse de l'éosine est aussi prise en considération. Des essais de dégradation ont été effectués dans 250 ml de la solution de l'éosine (sans catalyseur).

Le pH de la solution de l'éosine mesuré à l'aide d'un pH mètre Tacussel 81, est proche de 7. Pour déterminer l'effet du pH sur la vitesse de dégradation, nous avons fait l'étude en milieu basique (NaOH) et en milieu acide (HNO_3).

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. L'oxyde AgMnO_2

2. L'oxyde CuLaO_2

3. L'oxyde Cu_xWO_3

III.1 L'oxyde AgMnO_2

III.1.1 Caractérisation structurale de l'oxyde AgMnO_2

La Figure III-1 représente la structure de l'oxyde AgMnO_2 .

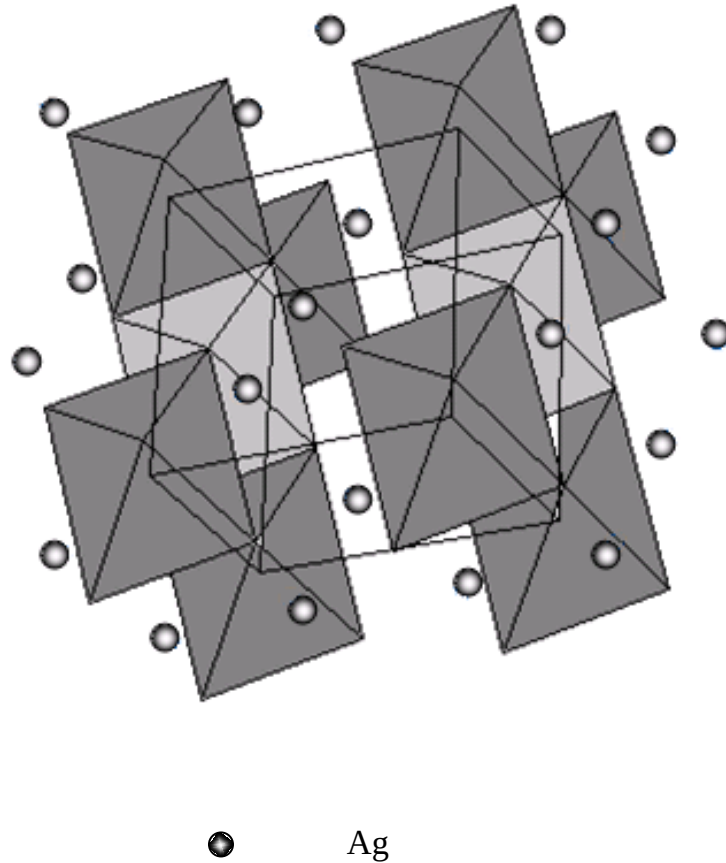


Figure III-1: Structure de type delafossite de l'oxyde AgMnO_2 .

La structure AgMnO_2 est formée de couches d'empilement infini et compact d'octaèdres $[\text{MnO}_2]_\infty$ intercalées de couches formées exclusivement de Ag^+ . Chaque Ag^+ est hexacoordonné avec six autres atomes d'argent sur le plan de base et relié à deux oxygènes formant $(\text{AgO}_2)^{3-}$ parallèlement à l'axe c .

Ag(I) a tendance à former une coordination linéaire due à la faible différence d'énergie entre l'orbitale $5s$ et $4d$ [100] ce qui permet un bon recouvrement. De plus, la charge électrique correspondante à l'orbitale hybride $(d_{z^2}-s)/\sqrt{2}$ est localisée sur le plan

perpendiculaire à l'axe c et abaisse l'énergie électrostatique [101]. La longueur exacte Ag-O (209,1 pm) est légèrement supérieure (~2%) à celle calculée à partir des rayons ioniques effectifs de $\text{Ag}^+(\text{II})$ et $\text{O}^{2-}(\text{IV})$ [102]. Ceci confirme la linéarité de Ag^+ et le caractère ionique de la liaison Ag-O. Inversement, la longueur interionique de Mn-O est en désaccord avec celle calculée à partir des rayons ioniques. L'octaèdre MnO_6 est fortement étiré et diminue la symétrie monoclinique $\left(\frac{d_{\text{MnO}}''}{d_{\text{CuO}}^\perp} = 1,17\right)$. L'élongation significative de l'ordre de 14,8% est attribuée à Mn^{3+} dont quatre Mn-O forment un plan avec des liaisons de 192,7 (3) pm et deux liaisons perpendiculaires de 226,4 (2) pm. Une sélection des distances interatomiques et de celle des angles de liaison sont présentées dans le tableau III-1. Les octaèdres font apparaître un zigzag le long de la direction [100] doublant le paramètre b avec fermeture de l'angle de liaison Mn-O-Mn ($83,07^\circ$) alors que la valeur idéale est de 90° . Nous avons aussi essayé de préparer le composé PdMnO_2 à partir du même précurseur ($\text{LiMnO}_2 + \text{Pd} + \text{PdCl}_2$, 500°C), cependant, les tentatives ont été vaines et la formation de PbO a été récurrente.

Tableau III-1 : Paramètres structuraux de l'oxyde AgMnO_2

Distances interatomiques (pm)		
Mn-O ⁱ	(x4)	192,73
Mn-O ⁱⁱ	(x2)	226,42
Ag-O ⁱⁱⁱ	(x2)	209,12
Ag-Ag ^{iv}	(x4)	304,55
Ag-Ag ^v	(x2)	289,79
Angles (°) de liaison de AgMnO_2		
Ag-O-Ag	(x4)	94,50 (1)
O-Ag-O	(x1)	180
O-Mn-O	(x4)	96,93 (1)
O-Mn-O	(x2)	180
Ag-O-Mn	(x2)	96,93 (1)
Ag-O-Mn	(x2)	119,24 (1)
O-Mn-O	(x4)	96,93 (1)
O-Mn-O	(x4)	83,07 (1)

III.1.1.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

Les réactions d'échange entre AgNO_3 et LiMnO_2 permettent d'obtenir AgMnO_2 qui est impossible à synthétiser par réaction directe. En raison de sa faible enthalpie, l'échange avec le précurseur LiMnO_2 nécessite une faible température. Ceci est illustré par le fait que l'échange se produit même en absence de sites cationiques vacants. D'un point de vue thermodynamique, l'échange est favorisé entre ions de mobilité comparable, tout particulièrement entre Li^+ et Ag^+ . L'analyse DRX (Figure III-2) n'a montré aucune trace de AgMn_2O_4 et le rapport Ag/Mn , obtenu par ICP, est proche de l'unité en tenant compte des erreurs expérimentales $\text{Ag}/\text{Mn} \sim 1.01$. Le raffinement structural a été effectué à partir du groupe spatial C2/m (N°12) et des paramètres de CuMnO_2 . L'oxygène hybridé sp^3 est en coordination tétraédrique avec trois manganèses et l'atome d'argent. La distorsion résulte de l'effet J - T ce qui induit l'élongation de l'octaèdre MnO_6 .

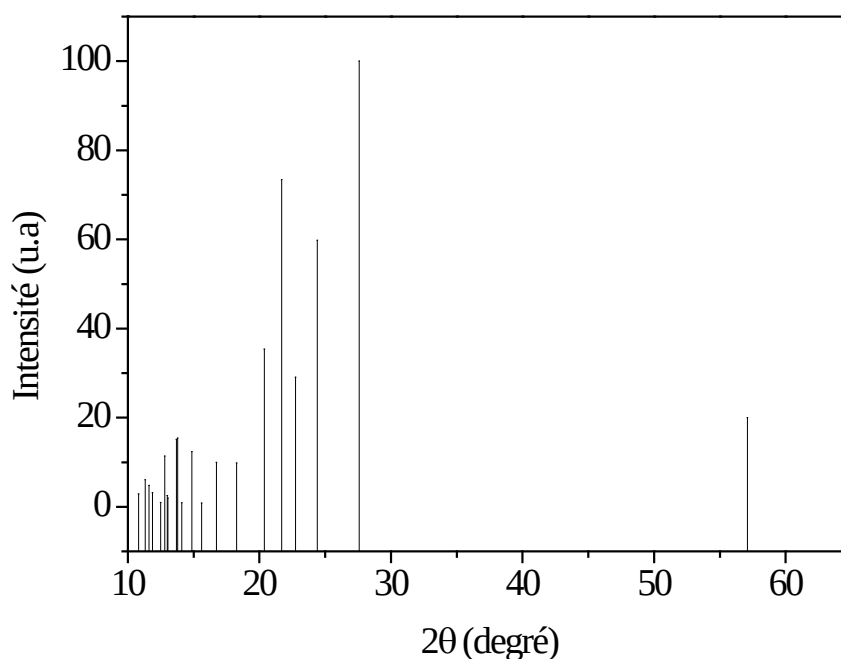


Figure III-2 : Diffractogramme des rayons X de AgMnO_2 .

Les paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau III-2 ainsi que d_{hkl} . La densité expérimentale ($6,371 \text{ g cm}^{-3}$) est proche de la densité calculée ($6,470 \text{ g}$

cm⁻³). Cette dernière est basée sur la masse de deux groupements formulaires (Z= 2) par maille élémentaire. L'équation utilisée est la suivante :

$$d_{\text{cal}} = ZM / N a c^2 \sin \gamma \quad (\text{III-1})$$

Z: nombre de motifs.

M : la masse molaire de AgMnO₂.

a et **c**: paramètres de maille.

N: nombre d'Avogadro.

Tableau III-2: Paramètres de DRX de AgMnO₂ obtenus par isotypie CuMnO₂

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + h k)/a^2 + l^2/c^2$$

$$a = 558,3(9) \text{ pm} \quad b = 289,4(6) \text{ pm} \quad c = 629,3(5) \text{ pm} \quad \beta = 100,6(2)$$

Groupe C2/m

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> _{obs.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>Intensity</i>
0	0	1	6,1989	6,17449	20,0
0	0	2	3,0924	3,08725	100,0
2	0	0	2,7408	2,74413	59,8
1	1	0	2,5585	2,56032	29,1
1	1	-1	2,4399	2,44100	73,4
1	1	1	2,2952	2,29693	35,4
0	0	3	2,0601	2,06120	9,8
2	0	2	1,8879	1,88730	10,0
			1,7601 *	-	0,8
1	1	-3	1,6782	1,67791	12,4
			1,5912	-	0,9
3	1	-1	1,5563	1,55849	15,4
1	1	3	1,5447	1,54242	15,1
			1,4737 *	-	2,0
2	0	-4	1,4681	1,46789	2,5
3	1	1	1,4475	1,44813	11,4
0	2	1	1,4121	1,40924	1,0
3	1	-3	1,3401	1,34153	3,2
0	2	2	1,3114	1,31087	4,8
2	2	0	1,2802	1,28016	6,1
2	2	-2	1,2214	1,22050	2,9

* Non indexé

III.1.1.3 Spectroscopie infrarouge IR

La Figure III-3 représente le spectre infrarouge de l'oxyde AgMnO_2 .

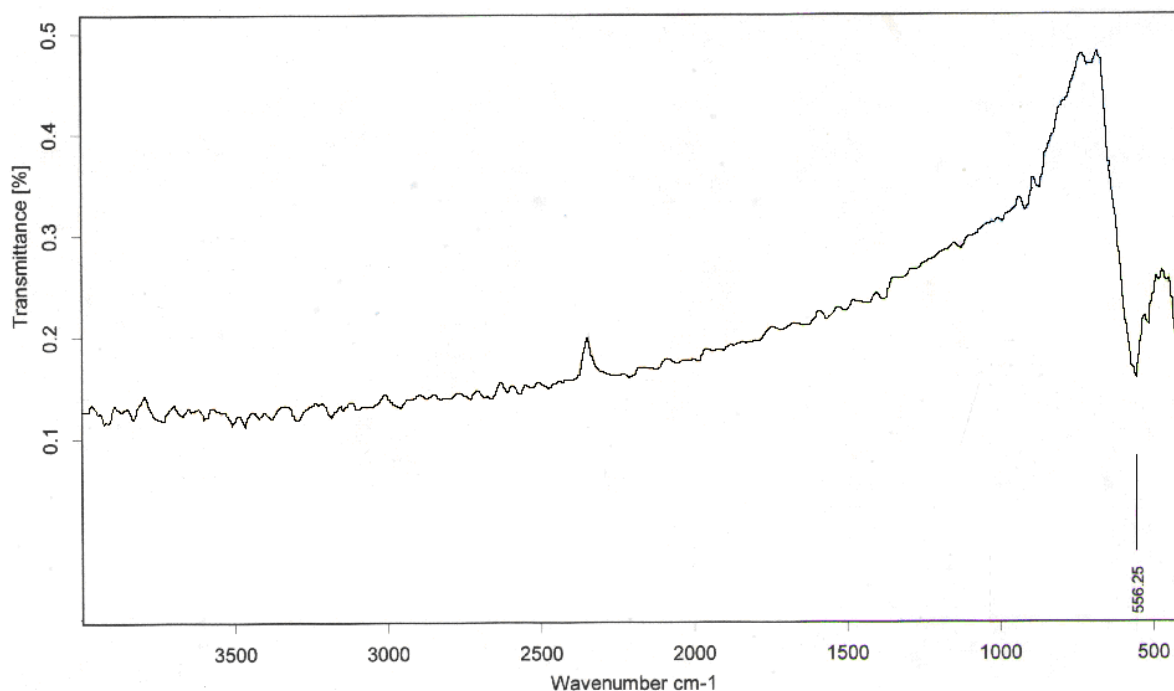


Figure III-3: Spectre IR de AgMnO_2 .

On n'observe aucune particularité entre 4000 et 1000 cm^{-1} . De plus, il n'existe aucun pic pouvant être attribué au groupement HO^- (3500 cm^{-1}). Ce résultat indique qu' AgMnO_2 n'est pas hygroscopique. Une bande bien distincte est centrée à 556 cm^{-1} . Cette dernière est attribuée à la fréquence de vibration de AgO_2^{3-} dans lequel Ag^+ est en coordinance linéaire. Pour le composé isotypique CuMnO_2 , un déplacement du pic de CuO_2^{3-} (650 cm^{-1}) vers une énergie plus faible est observé indiquant une longueur de liaison plus faible pour Cu-O (183,4 pm). Ceci a pour conséquence une liaison moins ionique corroborée par un gap plus faible E_g ($\approx 2 \Delta E_d$) de 0,90 eV (Tableau III-3) et une plus faible conductivité pour AgMnO_2 (page 51). D'autre part, la forte convergence observée pour LiMnO_2 (200-300 cm^{-1}), confirme le caractère ionique de la liaison Li-O qui permet une facile substitution de Li^+ par Ag^+ [103]. La distance Ag-Ag (289,4 pm) est légèrement supérieure à celle de Ag métallique (288,9 pm) [104] et

AgMnO_2 a été prédit être un semi-conducteur en accord avec le diagramme de bande proposé en réf. [105].

III.1.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) effectuée sous air, couplée à la différentielle thermogravimétrique (DTG), est représentée par la Figure III-4.

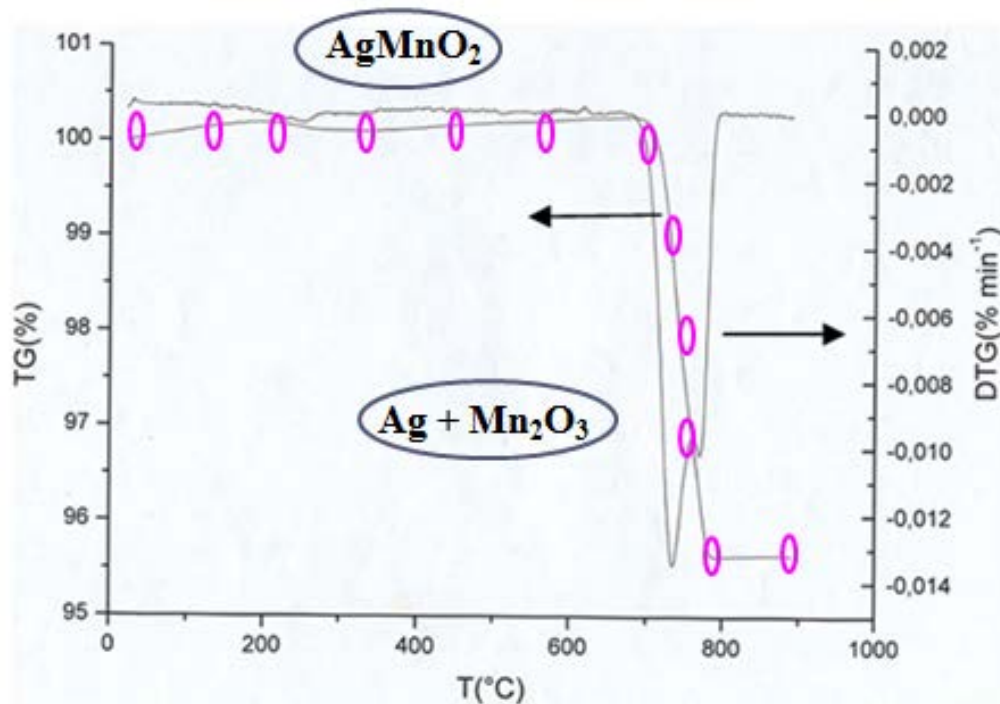


Figure III-4 : Courbe thermogravimétrique (ATG) et que sa différentielle (DTG) sous air, de l'oxyde AgMnO_2 .

Contrairement à d'autres oxydes à base d'argent, AgMnO_2 exhibe une grande stabilité thermique jusqu'à $\sim 680^\circ\text{C}$. Au-delà de cette température, une réduction se produit avec une perte de masse de 4,11% correspondant exactement au dégagement de l'oxygène selon la réaction suivante :



Après analyse du résidu par DRX, la poudre noire a été identifiée comme étant un mélange de Ag et de Mn_2O_3 . La parfaite stœchiométrie de Mn_2O_3 nous permet de déduire l'oxygène inséré (0,025). Afin de vérifier si Mn_2O_3 est stable à 900°C , nous

avons chauffé MnO_2 (pureté > 99%) à 900°C pendant une nuit. Cette température dépasse le domaine de stabilité de Mn_2O_3 selon le diagramme de phase [105]. 158 mg de Mn_2O_3 sont dissous dans un acide concentré en présence d'un excès de sel de Mohr. Les ions Fe^{2+} résiduels sont titrés en retour par KMnO_4 . Le degré d'oxydation de Mn est égal exactement à 3. La courbe DTG montre une anomalie vers $\sim 720^\circ\text{C}$, ce qui indique une transformation à deux étapes. En effet, il existe deux variétés de Mn_2O_3 , respectivement notées α et γ apparentées à Fe_2O_3 . Dans ce cas, la transition d'une phase à l'autre est réversible.

III.1.1.5 Propriétés magnétiques de l'oxyde AgMnO_2

Nous avons procédé à des mesures de susceptibilité magnétique dans le but de confirmer l'existence des ions Cu^{2+} dans le réseau cristallin. La Figure III-5 représente la variation thermique de la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ de l'oxyde AgMnO_2 pour des températures comprises entre 6 et 800 K.

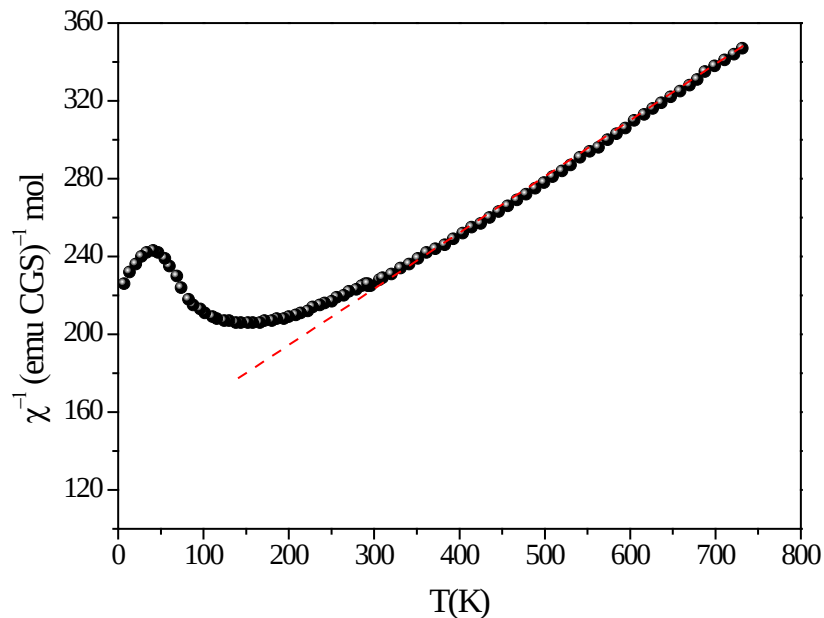


Figure III-5 : Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, pour l'oxyde AgMnO_2 .

Un large minimum $(d\chi^{-1}/dT) = 0$ est observé à 140 °C caractéristique d'une faible dimensionnalité avec une transition para-antiferromagnétique, typique d'un magnétisme pour lequel les interactions intra-plan sont du même ordre de grandeur que l'énergie thermique. La localisation des électrons dans l'orbitale d_{z^2} est partiellement due à la déformation de l'octaèdre MnO_6 le long de l'axe c. A haute température, $\chi^{-1}(T)$ suit la loi de Curie Weiss c'est-à-dire $\chi = \chi_0 + (C_c/T)$. L'extrapolation de la courbe dans la région paramagnétique indique un fort antiferromagnétisme ordonné par Mn^{3+} relevant le spin s (=2) et un moment magnétique de 5,26 μ_B ($C=3,46$). Cette valeur est légèrement plus grande que le moment de spin pour Mn^{3+} (spin fort) ($2\sqrt{S(S+1)}$, $\mu_{eff} = 4,89 \mu_B$). Cependant, cette différence a déjà été observée pour des composés basés sur le manganèse [106]. Contrairement à $CuMnO_2$, $\chi^{-1}(T)$ n'est pas entravé par des petits moments spontanés induits par des spins divers. Dans les oxydes ioniques, la configuration électronique est pratiquement pas affectée et les interactions d'échange peuvent être anticipées avec une énergie donnée par :

$$W_{ex} = -2 J S_i S_j$$

Comme les couches magnétiques de Mn sont séparées par trois couches non magnétiques, il est raisonnable de choisir un model 2D-antiferromagnétisme dominé par des interactions probables entre la $d_{z^2}^1$ de Mn^{3+} à moitié remplie avec un couplage de spins antiparallèles S_i et S_j . le modèle 2D est approprié pour estimer l'intégrale J au sein des couches $(MnO_2)_n^{n-1}$. Les coefficients ont été déterminés en considérant un modèle antiferromagnétique ($H = 2 \sum \vec{S}_i \vec{S}_j$) [105].

$$\frac{Ng^2\mu^2}{|J|\chi_M} B = \frac{3}{S(S+1)} \sum_{n=0}^{\infty} b_n (|J|/kT)^{n-1} \quad (III-2)$$

L'ajustement de la courbe est effectué en considérant que $S = 2$, $g = 2$ et $J/k = -13.4$ K. L'ajustement est très bon pour des températures comprises dans un domaine : $350 < T < 900$ K. En dessous de 350 K, le sixième terme ne peut être négligé. Les valeurs J/k sont corrélées à la distance Mn-Mn (paramètre a). La grande distance Mn-Mn affaiblit l'interaction magnétique et comme attendu, J diminue de Ag- à CuMnO_2 (tableau III-3).

Les oxydes à valences mixtes qui possèdent des ions d'un même élément avec des degrés d'oxydation différents et localisés dans les mêmes sites cristallographiques représentent un bon exemple de transfert de charge intramoléculaire. Ils appartiennent à la classe I dans la classification de Day et Robin avec de faibles différences dans leurs énergies [105]. Dans un tel oxyde, l'ion Mn^{3+} est un 5D dans un champ cristallin octaédrique O_h de symétrie partagée en état bas 5E_g et état excité $^5T_{2g}$, dû à l'effet J-T. Il a été rapporté le même phénomène pour Mn^{3+} dans le composé isostructural CuMnO_2 où a été corroboré la configuration $t_{2g}^3 (d_{z^2}^1 - d_{x^2-y^2}^0)$ avec cependant une plus faible distorsion de la maille [107].

III.1.2 Caractérisations physiques de l'oxyde AgMnO_2

a) Conductivité électrique de l'oxyde AgMnO_2

La Figure III-6 représente la variation du logarithme décimale de la conductivité électrique (σ) de AgMnO_2 en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$).

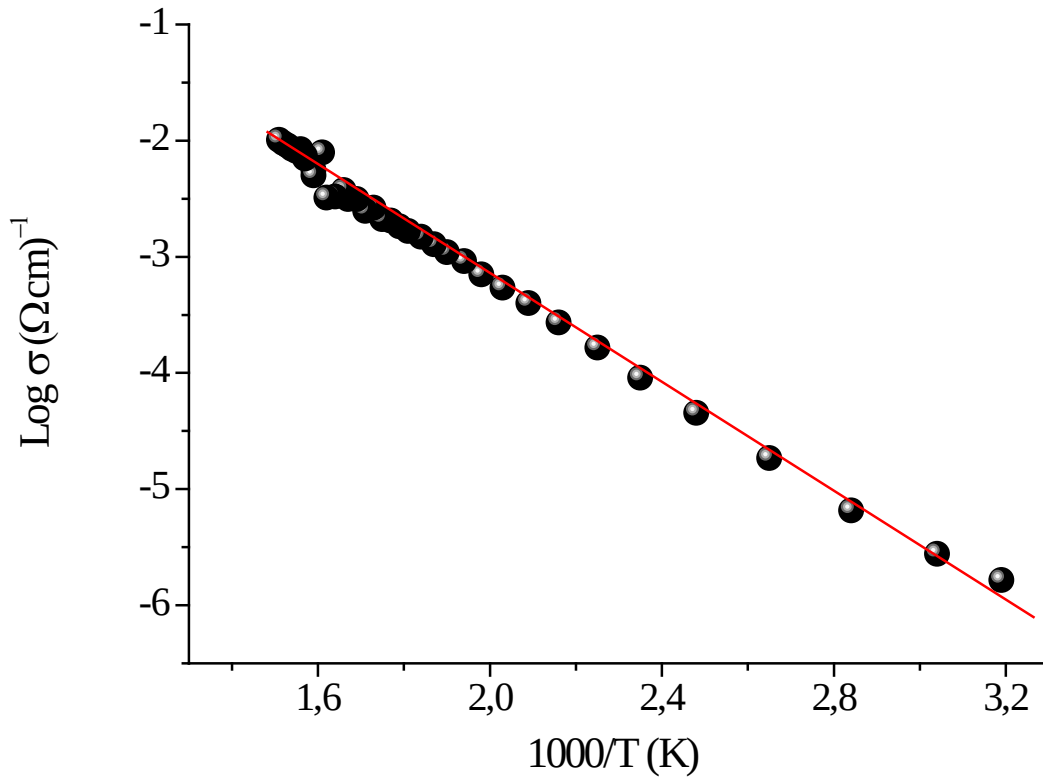


Figure III-6 : variation du logarithme de la conductivité électrique σ en fonction de $10^3 T^{-1}$ pour AgMnO_2 .

La conductivité est thermiquement activée dans la gamme étudiée (300- 625 K) indiquant ainsi un caractère semi-conducteur du matériau. La linéarité de la figure III-5 suit une loi de type Arrhenius :

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

Où

R : constante des gaz parfaits ($8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

σ_0 : le facteur pré-exponentiel.

ΔE_a : énergie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Dans ce cas, L'énergie d'activation ΔE_a est thermiquement activée et sa valeur est de 0,45 eV. ΔE_a est l'énergie requise pour activer les porteurs associés à des petits polarons.

L'anomalie observée à 620 K est attribuée à la décomposition irréversible de AgMnO_2 comme l'attestent les résultats de l'analyse thermique. Le comportement de type-p de la conductivité est dû à l'incorporation d'une faible quantité d'oxygène dans la structure (0,025 oxygène/unité formulaire). L'introduction de l'oxygène induit un mécanisme de compensation de charges dans lequel Ag^+ s'oxyde en Ag^{2+} produisant la génération de trous.

b) Pouvoir thermoélectrique de l'oxyde AgMnO_2

La valeur positive du pouvoir thermoélectrique ($S_{300\text{K}} = +1170 \mu\text{V/K}$) indique que la conduction est assurée par les trous via un mécanisme de saut de petits polarons³. Dans ce cas S est donné par l'équation suivante [61] :

$$S = -k/e \{ \Delta E_a/kT + A \} = (k/e) \ln (N_o/N_A) \quad (\text{III-4})$$

La constante A est négligeable pour un gap $E_g > kT$ ($\approx 26 \text{ meV}$). N_o/N_A est le rapport entre les porteurs libres et les sites disponibles. Les sites disponibles sont assimilés à la concentration de Ag^+ et calculés à partir de la densité expérimentale ($1,97 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). N_o/N_A ($1,28 \times 10^{-6}$) est inférieure à ce qui peut être prédit sur la base de la quantité d'oxygène insérée (un oxygène produit deux trous) ($\sim 10^{-3}$). La valeur maximale de N_A déterminée à partir de l'excès en oxygène est égale à $2,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

³ La conduction par saut de petits polarons dans des semi-conducteurs de type delafossite et les spinelles diffère de la conduction dans les semi-conducteurs classiques car les porteurs de charge ne sont pas libres de se déplacer à travers le réseau ; ils se déplacent par saut d'un site à un autre. Il est à noter que ce mécanisme de conduction dans les composés type delafossite (ou généralement dans les oxydes de métaux de transition) n'est possible qu'entre les cations d'un même élément possédant des états d'ionisation différents d'une unité et occupant des sites cristallographiques équivalents.

Tableau III-3 : Paramètres physiques des oxydes AMnO_2

AMnO_2	Mn-Mn (pm)	J/k (K)	E_g (e V)	σ_{300K} ($\Omega\text{-cm}$) ⁻¹	S_{300K} ($\mu\text{V/K}$)	V_{bp} (V_{SCE})
CuMnO_2	288,50	-14,0	1,0	2×10^{-5}	550	+0,15
AgMnO_2	289,46	-13,4	0,9	$1,6 \times 10^{-6}$	1170	-0,06

III.1.3 Caractérisations électrochimiques et photoélectrochimiques de l'oxyde AgMnO_2

L'allure de la courbe sous illumination permet de confirmer le comportement semi-conducteur (**SC**) type-*p* dans le cas d'une augmentation du photocourant J_{ph} dans la direction cathodique ou un **SC** de type-*n* dans le cas d'une augmentation de J_{ph} dans la direction anodique; le potentiel où J_{ph} commence à se manifester, appelé potentiel de la bande plate V_{bp} est caractéristique du matériau et donne la position de la bande **BV** dans l'échelle électrochimique.

La Figure III-7 représente les courbes $J(V)$ de l'oxyde AgMnO_2 , tracées dans l'obscurité et sous illumination en milieu basique. Dans le but d'étudier les processus électrochimiques qui se déroulent à l'interface $\text{AgMnO}_2/\text{KOH}$, un voltamogramme cyclique de l'oxyde AgMnO_2 , tracé dans un milieu basique (KOH 1 M) à une vitesse de 5 mV/s, est représenté par la courbe insert de la Figure III-7. Le balayage initié à partir du compartiment cathodique s'étale de -1 à 1,5 V.

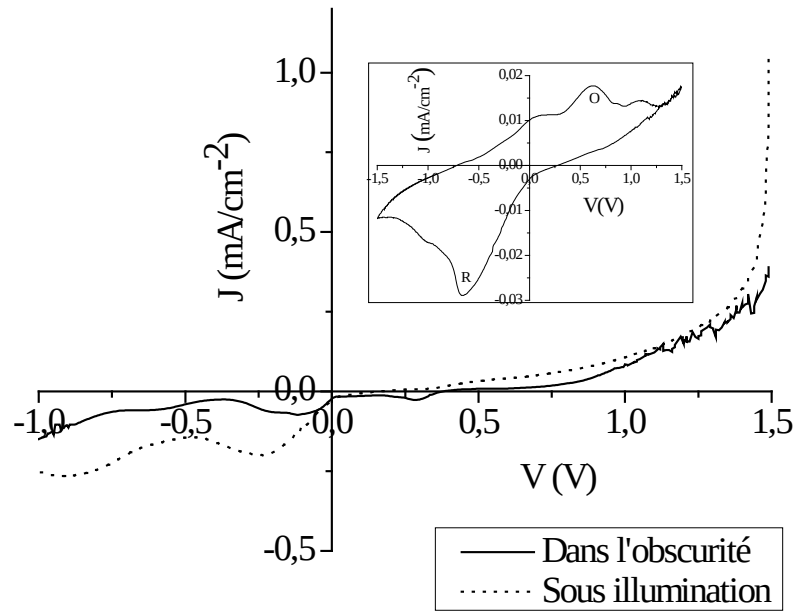


Figure III-7: Courbe $J(V)$ de $\text{AgMnO}_2/\text{KOH}$ (1 M) tracée dans l'obscurité et sous illumination. Vitesse de balayage 5 mV/sec. Insert : Voltamogramme cyclique dans l'obscurité.

Considérant la nouveauté de cet oxyde, il est alors important d'étudier ses propriétés photoélectrochimiques et de déterminer son domaine de stabilité électrochimique. Ag peut être oxydé en deux étapes. La caractérisation photoélectrochimique des oxydes étudiés dans ce travail est déterminée à partir des courbes Intensité-Potentiel $J(V)$ de AgMnO_2 . Le voltamogramme (figure III-7 insert) fait apparaître un pic d'oxydation entre 0,3 et 0,95 V, se produisant avant l'évolution de l'oxygène [107]. Ces potentiels correspondent selon le diagramme E-pH à l'équilibre $\text{Ag} \leftrightarrow \text{Ag}(\text{OH})_2$ [108].

L'hystérésis formée par le cycle est typique de transformations électrochimiques en surface. Le pic (o) ($\sim 0,6$ V) peut être attribué à l'oxydation électrochimique de Ag^+ en accord avec le processus suivant :



ε correspond à la quantité d'oxygène insérée et peut être estimée à partir du pic anodique. La charge, indépendante de la vitesse de balayage, est estimée à 12 mC. En admettant que la surface est proportionnelle au nombre de sites actifs, la charge est

estimée à $\sim 10^{15} \text{ Ag}^{2+}/\text{cm}^2$. Au-dessus de $\sim 1,5 \text{ V}$, le courant chute considérablement à cause de la décharge de H_2O . Lors du balayage dans le sens retour, le pic cathodique à $\sim -0,64 \text{ V}$ est attribué à la réduction de Ag^{2+} en Ag^+ ($\text{Ag}^{2+/+}$) et la réduction correspond à la désinsertion de l'excès d'oxygène. Ces phénomènes sont identiques à ceux observés dans le cas de l'électrode Ag/AgO [104], avec des potentiels légèrement différents. Le courant observé en dessous de (-1 V) est attribué au dégagement de H_2 (des bulles de H_2 ont été observées à la surface de l'électrode). Le potentiel pour lequel un accroissement du courant J_{ph} est observé sous irradiation est appelé V_{on} . Afin de déterminer ce potentiel avec précision, une irradiation par intermittence est utilisée toute les 5 s. J_{ph} apparaît pour un potentiel plus cathodique que V_{on} ($-0,06 \text{ V}$). Ce potentiel est assimilé à celui de la bande plate V_{bp} et permet de positionner la bande de valence BV dans une échelle électrochimique en prenant comme référence le potentiel de l'électrode au calomel saturé ECS ($4,75 \text{ eV}$ par rapport au vide). La position P de BV est donnée par la relation :

$$P = eV_{bp} + \Delta E + 4,75 \quad (\text{III-5})$$

La valeur obtenue ($5,14 \pm 0,1 \text{ eV}$) ne correspond pas à une BV dérivant de l'orbitale $4d\text{-Ag}$. J_{ph} augmente sans atteindre de saturation, ce qui est attribué à une probabilité de recombinaison proche de zéro. Comme attendue, AgMnO_2 montre des positions de bandes indépendantes du pH dans un domaine $7 < \text{pH} < 13,5$. La plus haute bande occupée dérive de AgO_2^{3-} et est plus positive de 1 eV par rapport à $\text{O}^{2-}2p$. La bande de conduction à caractère anti-liant (σ^*) dérive d'orbitales hybrides $5s/4d_{z^2}$ par analogie avec les delafossites basées sur le cuivre pour lesquelles la bande de conduction à caractère cationique dérive de l'hybridation $4s/3d_{z^2}$ [69]. Le caractère électropositif de Ag induit une légère déstabilisation de σ^* . Ainsi, BV dérive de l'orbitale non-liante t_{2g} qui reste indépendante de la nature de l'ion Mn^{3+} . L'ensemble des effets résulte en un élargissement de l'affinité électronique et en une diminution de la bande interdite E_g . Il est raisonnable d'attribuer cet état de fait à la différence des niveaux d'énergie entre les deux atomes Ag et Cu . En effet, la $5s\text{-Ag}$ est plus haute de $0,54 \text{ eV}$ que la $4s\text{-Cu}$ [7].

III.2 L'oxyde CuLaO_2

III.2.1 Caractérisation structurale de l'oxyde CuLaO_2

I.1.1.1 Diffraction des Rayons X

L'oxyde CuLaO_2 a été caractérisé par diffraction des rayons X, le diffractogramme est représenté par la Figure III-8.

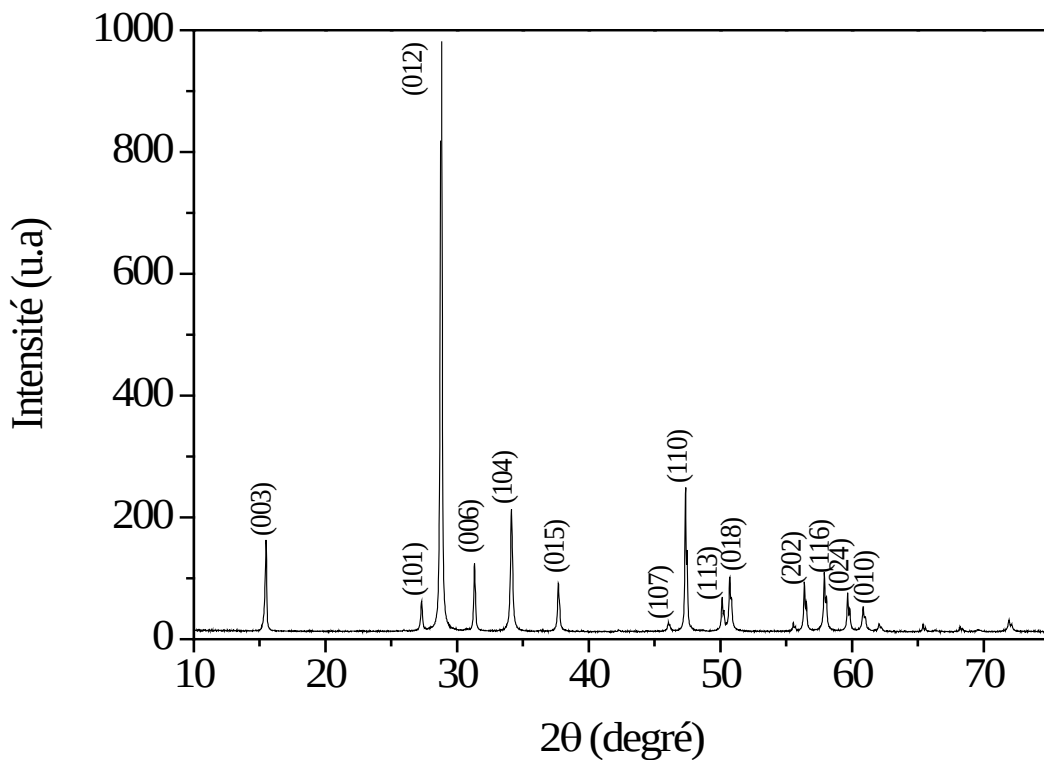


Figure III-8 : Diffractogramme des rayons X de CuLaO_2 .

Nous pouvons observer la formation d'une phase unique car aucun pic appartenant aux produits de départ n'est obtenu. De plus, les pics fins indiquent une très bonne cristallisation. CuLaO_2 cristallise dans une structure hexagonale de symétrie $R\bar{3}m$ (166). Les paramètres de maille affinés par la méthode des moindres carrés sont conformes à ceux rapportés dans la littérature (tableau III-4) [109].

La structure delafossite CuLaO_2 est formée de doubles couches d'empilement compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les ions La^{3+} . La cohésion interne est assurée par les ions Cu^+ associés linéairement à deux oxygènes appartenant à deux couches consécutives formant des groupements CuO_2^{3-} selon l'axe c (voir l'oxyde AgMnO_2).

Tableau III-4 Paramètres de maille de CuLaO_{2+x}

<i>Oxyde</i>	<i>Paramètres de maille (nm)</i>
$\text{CuLaO}_{2.02}$	$a = 0,3833$ et $c = 1,7109$
$\text{CuLaO}_{2.62}$	$a = 0,6673$ et $c = 1,0640$ [67]

III.2.2 Spectroscopie infrarouge IR

Le spectre IR de CuLaO_2 est présenté par la figure III-9.

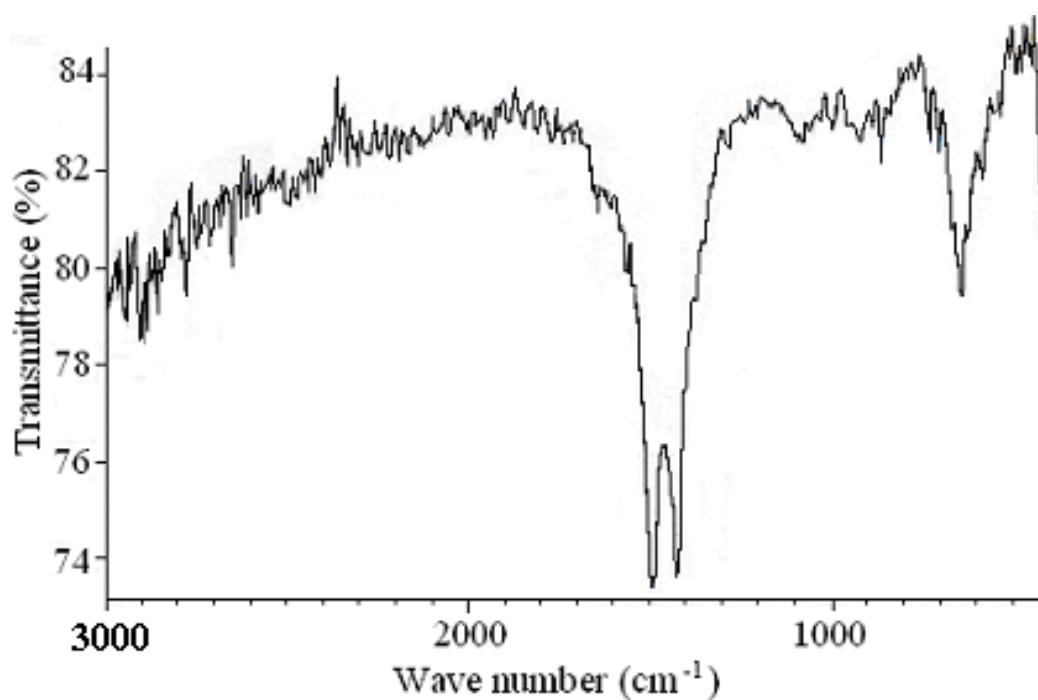


Figure III-9: Spectre IR de CuLaO_2 .

Les bandes observées entre $200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ sont généralement attribuées à la vibration des ions dans des structures inorganiques. Le pic centré à 1400 cm^{-1} peut être attribué à La^{3+} localisé en site octaédrique [110]. A notre connaissance, il n'existe aucune mention sur les bandes d'absorption de Cu^+ en coordinence deux. La bande distinguée à 617 cm^{-1} peut être associée aux entités linéaires $\{\text{O-Cu-O}\}^{3-}$. Il est important de signaler que ce pic disparaît pour $\text{CuLaO}_{2.62}$ pour lequel l'insertion de l'oxygène induit une levée de la linéarité du Cu(I) [111]. La convergence isotopique vers de plus faibles énergies, comparé à CuAlO_2 ($492,1\text{ cm}^{-1}$) [33], suggère une liaison Cu-O plus forte.

III.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

a) Analyse thermogravimétrique à l'air

L'analyse thermogravimétrique (ATG) sous air, couplée à la différentielle thermogravimétrique (DTG), est représentée par la Figure III-10.

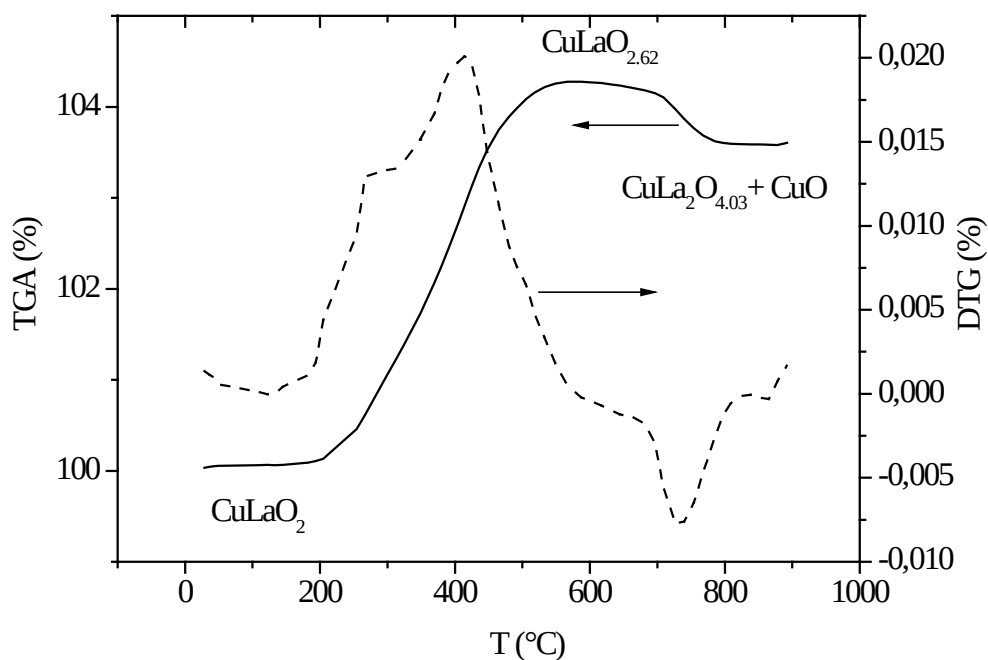


Figure III-10 : Courbe thermogravimétrique (ATG) et sa différentielle (DTG) sous air, de l'oxyde CuLaO_{2+x} .

Le cuivre peut avoir trois degrés d'oxydation et la distance Cu-Cu est suffisamment large pour permettre à plus de 0,62⁴ ions/unité formulaire d'oxygène de s'insérer dans les canaux parallèles au plan (a, b). L'analyse thermique réalisée sous atmosphère d'oxygène montre un gain de poids important de 200° C à 565° C ($\Delta m/m = 4,21\%$) correspondant à $\text{CuLaO}_{2,62}$. A 620 °C, une stabilisation se produit, puis une réduction irréversible prend place au-dessus de 660 °C et jusqu'à 800 °C pour former le mélange CuO et $\text{CuLa}_2\text{O}_{4,03}$ avec une perte de masse totale d'environ 3,54 %.

b) Analyse thermogravimétrique sous atmosphère réductrice

Nous avons aussi effectué l'analyse thermogravimétrique de l'oxyde CuLaO_2 sous atmosphère réductrice ($\text{H}_2/\text{N}_2 : 1/9$) représentée par la Figure III-11.

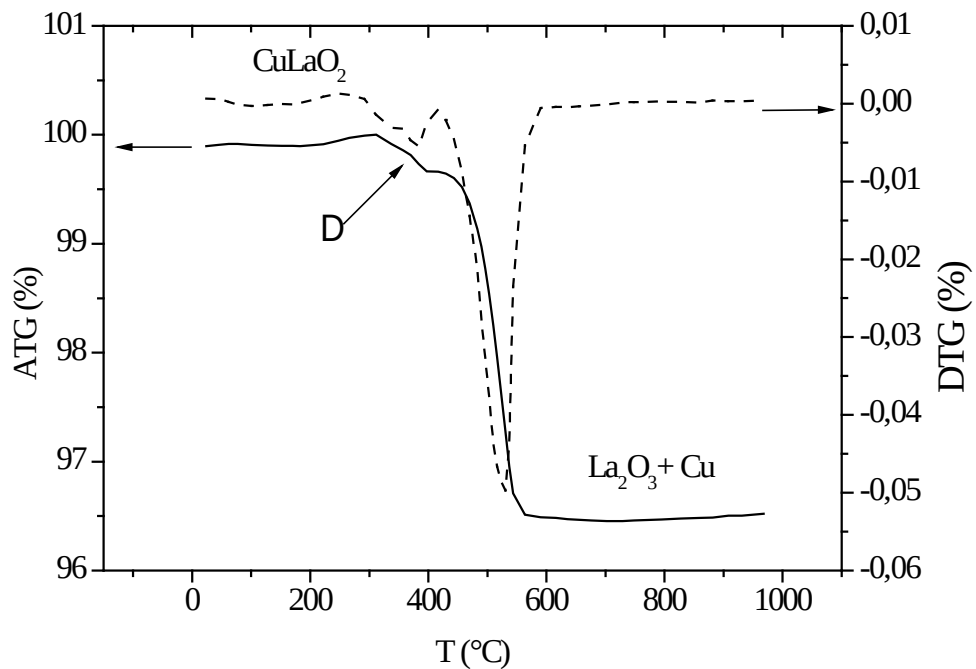


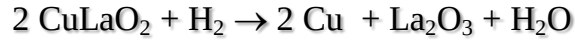
Figure III-11 : Courbe thermogravimétrique (ATG) et sa différentielle (DTG) sous atmosphère réduite ($\text{H}_2/\text{N}_2 : 1/9$), de l'oxyde CuLaO_2 .

La courbe présente deux pertes de masses successives, associées à deux pics endothermiques. La première perte de poids enregistrée à 310 °C est attribuée au

⁴ Dans ce cas la masse (Δm) d'oxygène inséré dans une mole de CuLaO_2 est : $\Delta m = \frac{4,21M}{100}$ où (M) représente la masse molaire de CuLaO_2

(= 234,56 g/ mole). Le nombre de mole d'atomes (n) d'oxygène inséré par une mole de CuLaO_2 est : $n = \frac{\Delta m}{16} = 0,62$

départ d'oxygène en excès. La deuxième perte enregistrée entre 440 et 630 °C correspond au processus de réduction suivant :



Nous observons ensuite une stabilité sur tout le palier et jusqu'à 1000 °C. La perte de poids totale est d'environ 3,46 %.

III.2.4 Propriétés magnétiques de l'oxyde CuLaO_2

Nous avons procédé à des mesures de susceptibilité magnétique dans le but de confirmer l'existence des ions Cu^{2+} dans le réseau cristallin. En représentant la variation $\chi_M T$ en fonction de T (Figure III-12) nous avons pu déterminer la constante de curie C_c et la valeur de χ_0 .

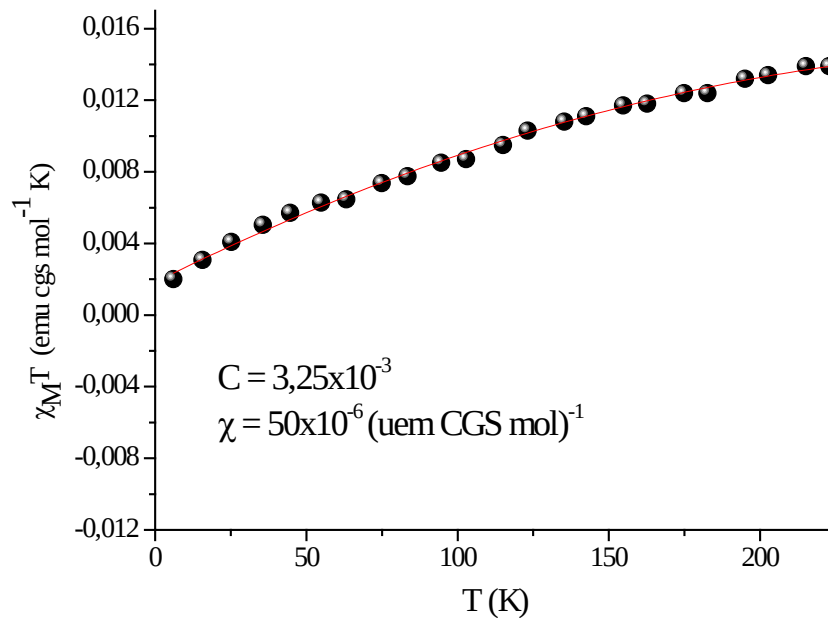


Figure III-12 : Variation de la susceptibilité magnétique ($\chi_M T$) en fonction de T pour l'oxyde CuLaO_2 .

Cu^+ est un ion métallique de transition ($3d^{10}$) et CuLaO_2 devrait être diamagnétique. Cependant, la variation thermique de la susceptibilité magnétique est donnée par la relation de Curie-Weiss:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C_c}{T} \quad (\text{III-6})$$

Avec $\chi_0 \sim 50 \times 10^{-6} \text{ (emu CGS mol)}^{-1}$. La susceptibilité peut être considérée comme un titrage magnétique qui est due à l'effet de la dilution de Cu^{2+} . La constante de Curie ($C_c = 3,25 \times 10^{-3}$) vient du nombre impair des ions Cu^{2+} ($3d^9$) générés par l'insertion d'oxygène pour atteindre l'électro-neutralité. $C_c \sim 1/100$ de la valeur pour Cu^{2+} ($S = \frac{1}{2}$, $C_c = 0,374$, $\sim 1\%$) conduit à $\text{LaCuO}_{2,00}$, est proche de la formulation obtenue à partir de l'analyse chimique. LaCuO_2 de couleur jaunâtre étant la photoluminescence implique les transitions inter-configurationnelles $3d^9 4s \rightarrow 3d^{10}$ qui sont responsables de l'émission de la couleur verte (550 nm) [112].

III.2.2 Propriétés optiques de l'oxyde CuLaO_2

Le gap est une propriété très importante à connaître. Pour un semi conducteur qui absorbe dans le visible, la valeur optimale de sa bande interdite (E_g) se situe aux alentours de 1,4 eV [113].

Le tracé des courbes $(\eta h\nu)^n$ en fonction de $(h\nu)$ permet de déduire l'énergie et la nature de la transition de la bande interdite (E_g). La Figure III- 13 représente le spectre de réflectance diffuse de CuLaO_2 .

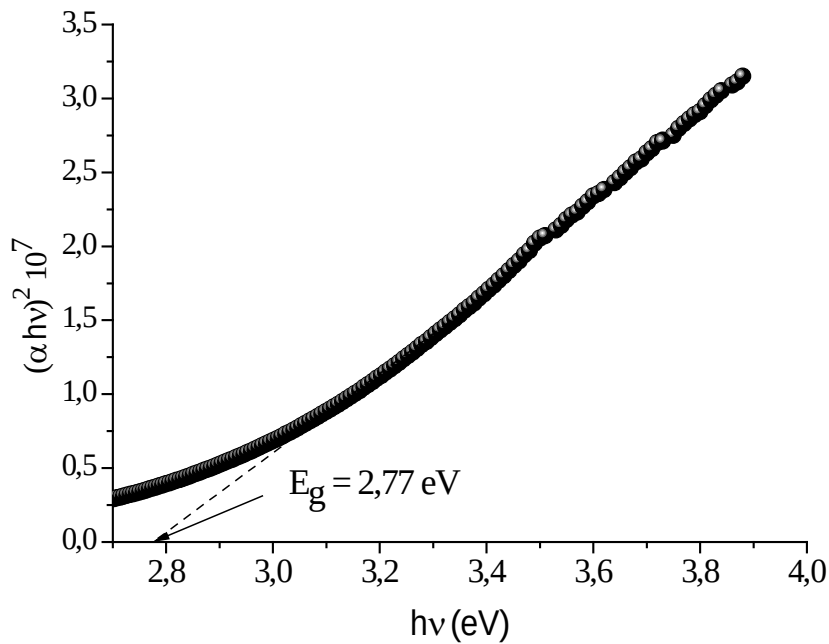


Figure III-13 : Transition optique directe de CuLaO₂.

Le spectre de réflectance diffuse de CuLaO₂ a été enregistré entre 190 et 1100 nm. La figure III-13 permet de déduire une valeur de $E_g = 2,77$ eV et confirme l'activation par la lumière visible; la transition est directe ($n = 2$). En effet l'oxyde CuLaO₂ de couleur jaune demeure parmi les composés de type delafossite possédant une large bande interdite.

III.2.3 Caractérisations physiques de l'oxyde CuLaO₂

a) Conductivité électrique de l'oxyde CuLaO₂

La dépendance en température de la conductivité électrique (σ) du composé CuLaO₂ est représentée par la Figure III-14.

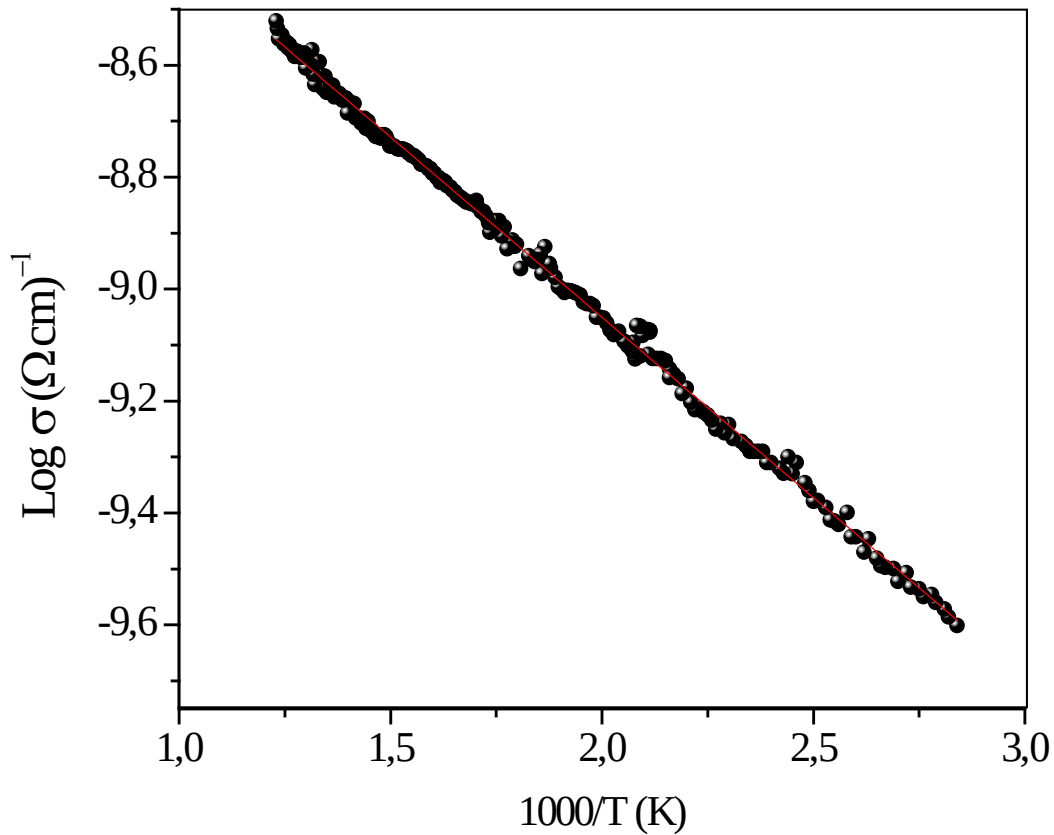


Figure III-14 : Variation du logarithme de la conductivité électrique (σ) en fonction de $10^3/T$ pour l'oxyde CuLaO_2 .

Nous observons que la conductivité augmente en fonction de la température confirmant le comportement semi-conducteur de CuLaO_2 dans tout le domaine de température étudié. De plus cette conductivité est thermiquement activée et suit une loi de type Arrhenius (III-3). La valeur de l'énergie d'activation ΔE_a calculée à partir de la pente de la droite est de 0,14 eV. Cette énergie représente la somme de l'énergie exigée pour générer des porteurs et de l'énergie nécessaire pour le saut intrinsèque de polarons entre Cu^+ et Cu^{2+} . Ce saut de polarons est responsable de la conduction dans le réseau.

b) Pouvoir thermoélectrique de CuLaO_2

La variation du pouvoir thermoélectrique (S) en fonction de la température de l'oxyde CuLaO_2 est indiquée par la figure III-15.

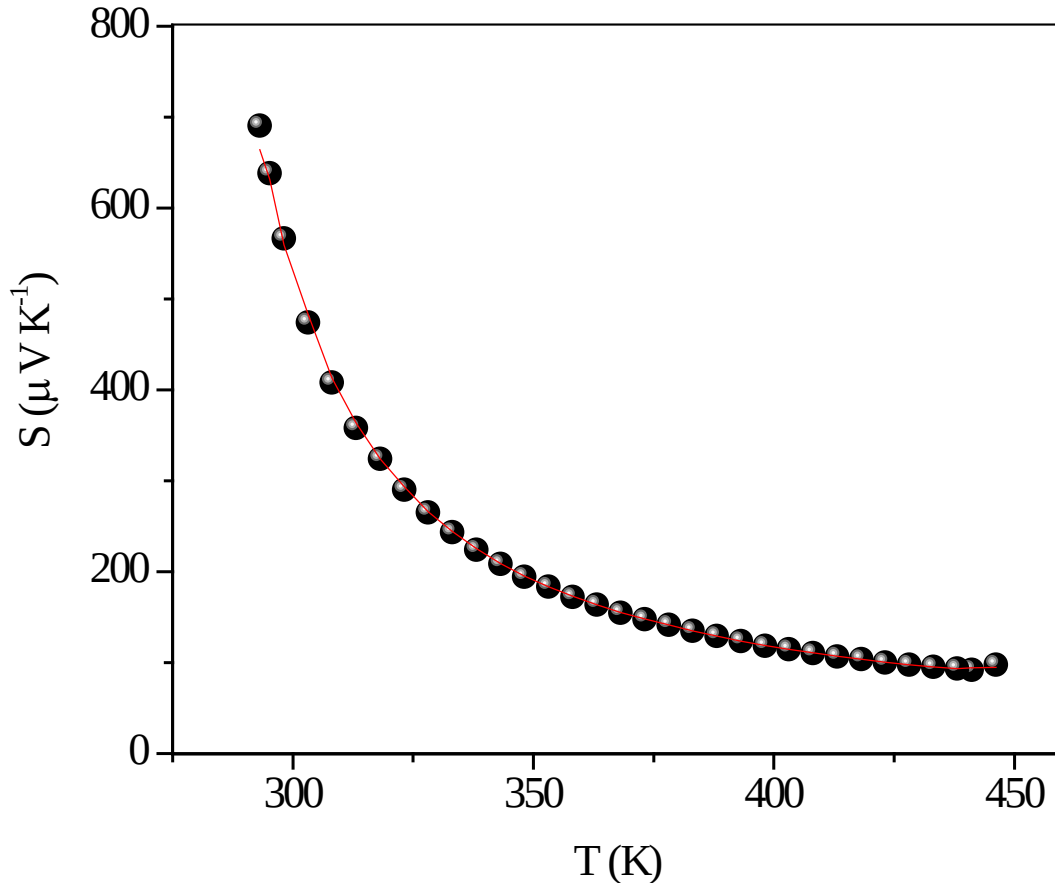


Figure III-15 : Variation du pouvoir thermoélectrique (S) en fonction de la température pour CuLaO_2 .

La valeur positive de S ($930 \mu\text{VK}^{-1}$) à 300 K indique une semi-conductivité de type- p c'est à dire une conductivité assurée par les trous. Ce comportement s'explique par l'insertion d'oxygène qui génère une valence mixte Cu^{+2+} [49]. S est strictement décroissant en fonction de T pour devenir constant au-delà de 400K. Ceci est caractéristique d'une activation thermique de la mobilité μ_t lorsque les donneurs ne sont pas totalement ionisés; dans ce cas S est donné par la relation (III-4).

L'énergie d'activation ΔE_s (0,28 eV) a été déterminée à partir de la valeur de S_{300K} . ΔE_s est plus faible que $E_g/2$ obtenue par réflectance diffuse. Ce fait est attribué à la nature extrinsèque de la conductivité.

N_0 calculée à partir de la masse volumique expérimentale ($\rho_{exp} = 5,16 \text{ g/cm}^3$) de CuLaO_2 , calculée à partir de la relation :

$$N_0 = \frac{\rho_{exp}}{M} N \quad (\text{III-7})$$

N_0 trouvée étant de $1,32 \cdot 10^{22} \text{ sites/cm}^3$ d'où une valeur de (N_A) déduite de l'équation (III-4) de $4,4 \cdot 10^{18} \text{ sites/cm}^3$. Ceci indique que la majorité des trous sont piégés et localisés sur les sites Cu^+ . A température ambiante, la faible valeur de la mobilité μ_t ($3,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) trouvée, implique que les petits polarons ont une forte concentration et une faible mobilité μ . Ceci peut être expliqué par le fait que la bande de valence à caractère Cu-3d est étroite, ne dépassant pas les 2 eV et les trous se comportent comme des pseudo-particules lourdes qui circulent difficilement et polarisent les atomes voisins. μ_t est calculée à partir de la relation $\mu = \frac{\sigma}{e N_A}$ [114].

III.2.4 Caractérisations électrochimiques et photoélectrochimiques de CuLaO_2

a) Courbes Intensité-Potentiel

Considérant les potentialités de cet oxyde, il est important d'étudier ses propriétés photoélectrochimiques. La Figure III-16 montre les courbes $J(V)$ de CuLaO_2 dans une solution de KOH 0,5 M réalisées dans l'obscurité et sous irradiation.

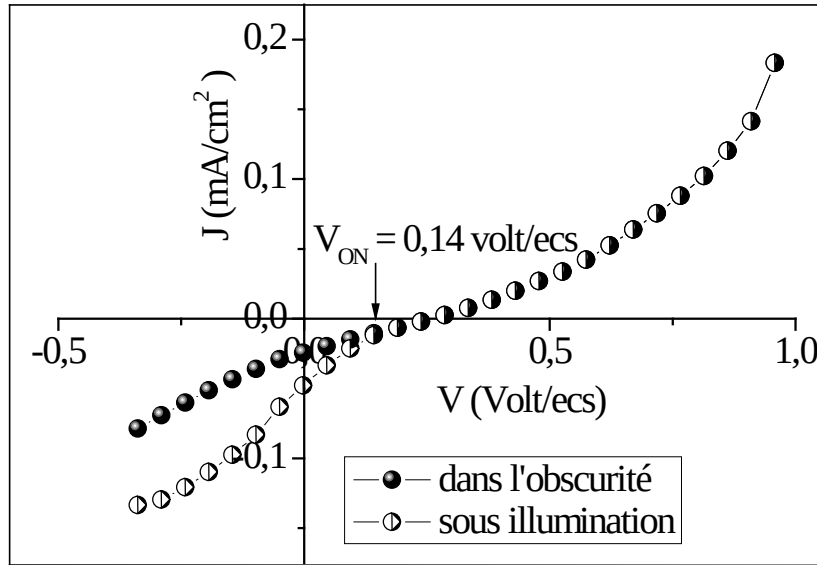


Figure III-16 : Courbe $J(V)$ de $\text{CuLaO}_2/\text{KOH } 0,5 \text{ M}$ tracée dans l'obscurité et sous illumination. Vitesse de balayage 10 mV/sec .

Les courbes montrent que le photocourant (J_{ph}) se manifeste en direction cathodique confirmant le type (*p*) de ce semi-conducteur. Le potentiel du début de photocourant (V_{on}), point de séparation des deux courbes, est de $0,14 \text{ V}$. Cette valeur est proche de celle obtenue pour le composé isotopique CuYO_2 . Ceci peut être attribué à la faible électronégativité du Lanthane χ_{La} ($=1,10$) en comparaison à celle de l'Yttrium χ_Y ($=1,22$) [7]. Avec le temps, J_{ph} a tendance à diminuer, ce qui peut être attribué à la photo-corrosion de CuLaO_2 car la solution ne contient pas d'agent réducteur qui protège le matériau. L'augmentation du photocourant J_{ph} dans cette région cathodique indique un dégagement d'hydrogène. Cette augmentation de J_{ph} s'avère lente et tend vers une saturation impliquant une recombinaison négligeable des paires ($e^- - h^+$).

b) Voltamétrie cyclique

La Figure III-17 représente le voltamogramme cyclique de CuLaO_2 tracé dans une solution de KOH 0,5 M avec une vitesse de 10 mV/s.

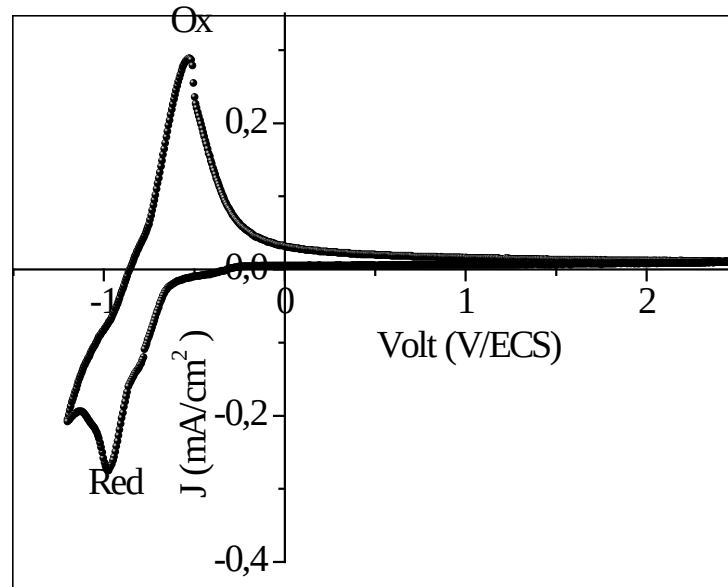


Figure III-17: Voltamogramme cyclique de CuLaO_2 / KOH 0,5 M. Vitesse de balayage 10 mV/sec.

A $-0,54$ V, on observe un pic d'oxydation dû à l'insertion électrochimique de l'oxygène dans le réseau cristallin de CuLaO_2 . En effet, à cause de la maille cristalline de type delafossite faite de couches, l'oxygène peut être inséré électrochimiquement et les e^- sortent des plans parallèles Cu_2O correspondant à l'oxydation partielle de Cu^+ en Cu^{2+} . En tenant compte des conditions d'électro-neutralité, l'oxydation se fait selon la réaction:



Lors du balayage retour, nous observons un pic de réduction au potentiel de $-0,98$ V correspondant à la désinsertion de l'oxygène.

c) Caractérisation Mott-Schottky

Cette méthode, permet de déterminer la nature (p) de ce semi-conducteur, la densité des porteurs de charges et surtout le potentiel de bande plate V_{bp} , défini comme étant le potentiel qu'il faut appliquer pour faire disparaître le pliage des bandes énergétiques à l'interface semi-conducteur/électrolyte lors de la jonction. La Figure III-18 représente le tracé de Mott-Schottky $1/C^2 = f(V)$ de l'oxyde CuLaO_2 dans une solution KOH 0,5 M.

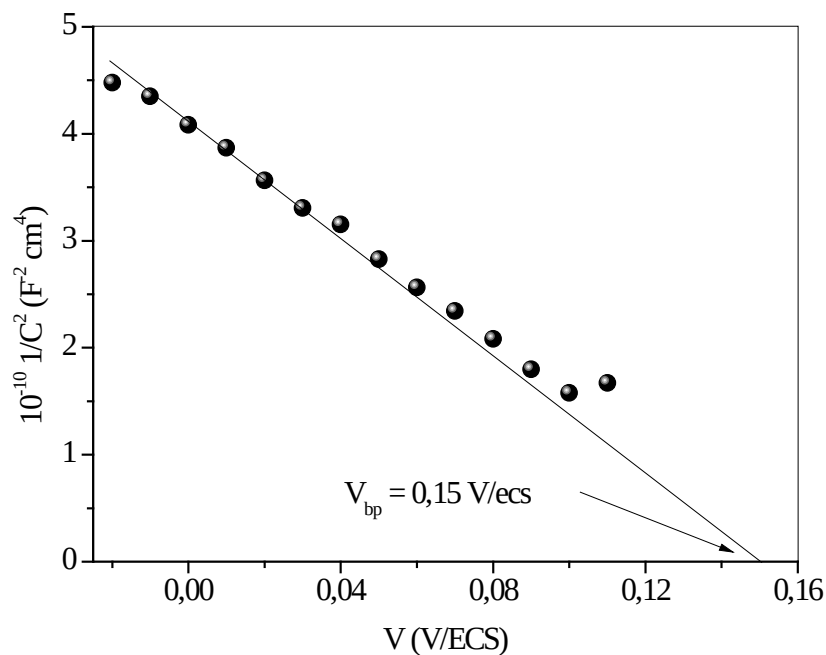


Figure III- 18: Mott-Schottky de CuLaO_2 / KOH 0,5 M.

La courbe C^{-2} (V) montre un comportement linéaire sur une gamme de potentiel s'étalant de (-0,025 à 0,10 V). Cette linéarité confirme la semi-conductivité du matériau; de plus la pente négative de la droite indique le type p de l'oxyde.

La capacité de la double couche est plus grande que celle au sein du semi-conducteur. Pour cette raison, C^{-1} est généralement prise égale à C_{RSC}^{-1} ⁵. Le modèle de Mott-Schottky reliant l'inverse du carré de la capacité au potentiel de l'électrode est donné par la relation (I-5).

⁵ Région de charge spatiale.

Le caractère linéaire C^{-2} - V en fonction du potentiel implique une densité N_A uniforme, alors que la pente négative confirme la conductivité de type- p (Figure III-17). La permittivité ϵ (~ 10) de CuLaO_2 non disponible dans la littérature, a été déterminée à partir des mesures diélectriques [26]. L'extrapolation de la partie linéaire à $C^{-2} = 0$ correspond au potentiel V_{bp} pour lequel une valeur de 0,15 V est obtenue. Cette valeur est très proche de celle obtenue pour V_{on} .

La valeur trouvée pour N_A est de $5,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur de N_A permet de calculer la largeur de la zone de déplétion W (relation I-6). En effet, lors du pliage des bandes énergétiques d'un semi-conducteur au contact d'un électrolyte, un champ électrique de jonction, permettant la séparation des paires ($e^- - t^+$), est créé dans la région de charge spatiale (**RCS**) de longueur (W) donnée par l'équation (I-7). Pour un « band banding » ($V_{bp} - V$) de 0,3 V la largeur W calculée est de 63 nm et le champ de jonction ϕ est alors de $5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$.

I.1.1.2 Le diagramme de Tafel

La stabilité de CuLaO_2 (Tafel) a été aussi abordée par le tracé de $\log J$ en fonction du potentiel appliqué. La Figure III-19 représente la courbe semi logarithmique $\log J = f(V)$ pour CuLaO_2 .

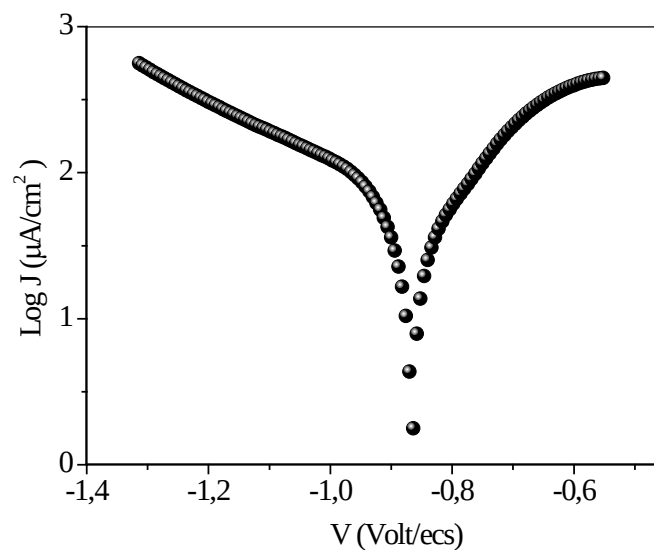


Figure III-19: Courbe de Tafel de $\text{CuLaO}_2/\text{KOH } 0,5\text{M}$.

La faible densité de courant d'échange trouvée ($\sim 68 \mu\text{A}$) confirme la stabilité chimique du composé. Les valeurs du potentiel de corrosion et de la résistance de polarisation sont respectivement $-0,865 \text{ V}$ et $1,03 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. En considérant ces résultats, il apparaît clairement que CuLaO_2 présente suffisamment de stabilité pour être utilisé comme photocatalyseur.

III.2.5 Diagramme énergétique de l'oxyde CuLaO_2

Le positionnement des bandes de conduction et de valence est l'un des facteurs les plus importants; il permet de prédire les réactions redox susceptibles de se produire. Afin d'obtenir un dégagement spontané de H_2 sans imposition de potentiel extérieur, il faut que la BC- CuLaO_2 soit plus négative que le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ représenté par la Figure III-20. Le positionnement P de la BV par rapport au vide est donné par la relation (III-5) et la valeur trouvée est :

$$P = (5,18 \pm 0,05) \text{ eV}$$

Cette valeur est typique des oxydes pour lesquels la bande de valence dérive d'un caractère Cu-3d, contrairement à la plupart des oxydes qui dérivent de l'orbitale $\text{O}^{2-} - 2p$. A partir de l'ensemble des caractérisations effectuées, nous pouvons proposer un diagramme énergétique pour l'oxyde CuLaO_2 . Le niveau de Fermi correspond au potentiel de la bande plate $V_{bp} = E_F$. La position de la bande de valence est donnée:

$$E_{BV} = V_{bp} - \Delta E = + 0,43 \text{ V}_{\text{ESC}}$$

Il est important de signaler à ce niveau que le calcul tient compte du fait que CuLaO_2 est de type-p. La position de la bande de conduction est donnée par conséquent par :

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g = - 2,34 \text{ V}_{\text{ESC}}$$

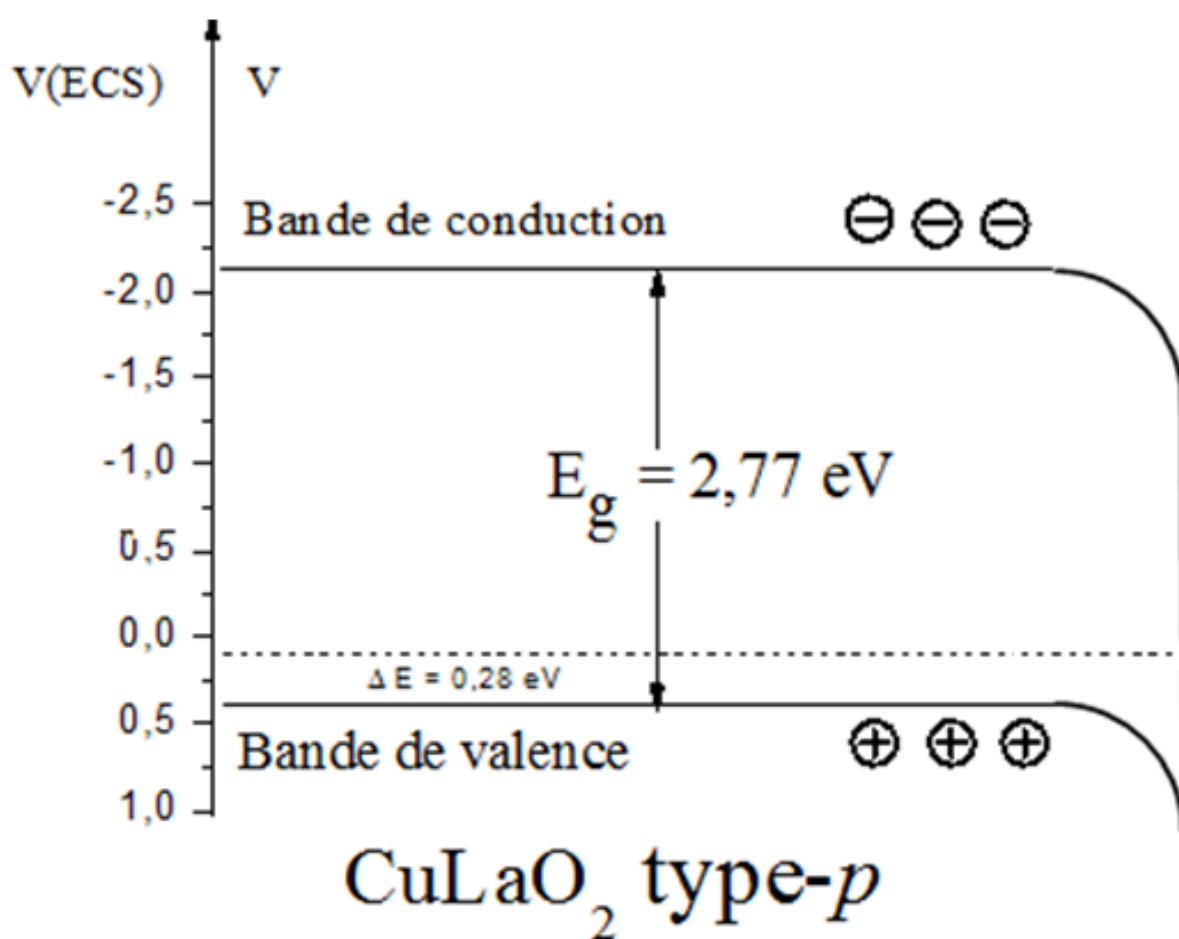


Figure III-20 : Diagramme énergétique d'une jonction CuLaO_2 /électrolyte.

Les bandes énergétiques **BC** et **BV** sont positionnées respectivement à -2,34 V/ESC et 0,43 V/ESC. Le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ étant de -0,62 V/ESC, plus positif que celui de la bande de conduction, les électrons photo-excités ont alors un fort pouvoir réducteur sur H_2O d'où une production d'hydrogène.

III.3 L'oxyde Cu_xWO_3

III.3.1 Caractérisation structurale de l'oxyde Cu_xWO_3

III.3.1.1 Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes de diffraction des rayons-X des échantillons Cu_xWO_3^d et Cu_xWO_3^i préparés respectivement par les méthodes Sol-Gel et par imprégnation, sont représentés par la Figure III-21.

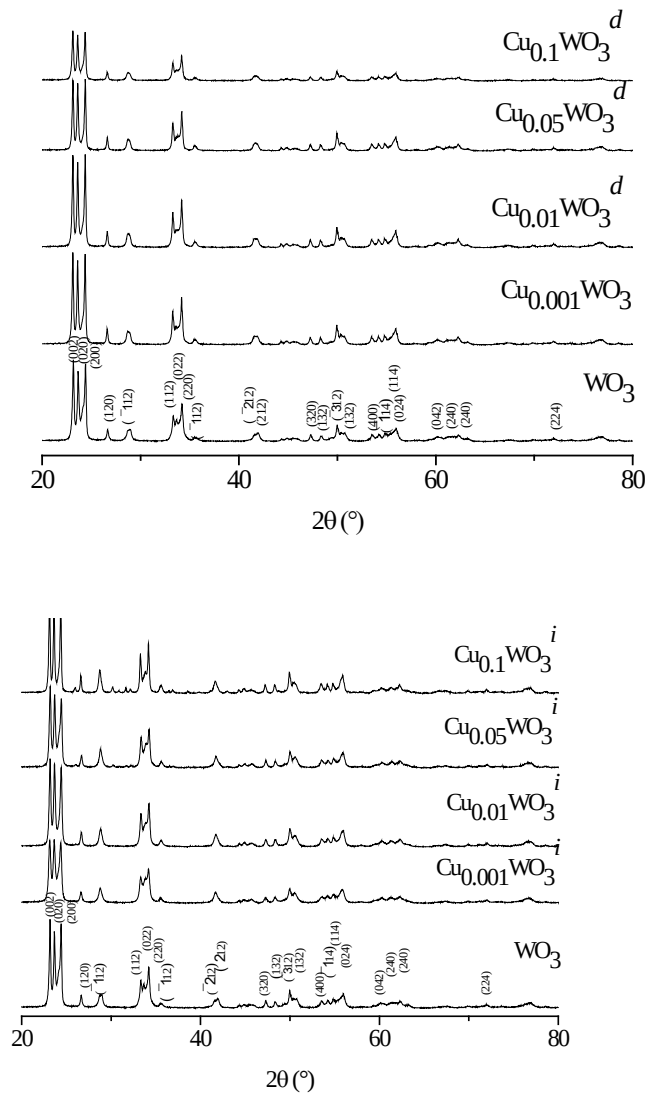


Figure III-21: Diffractogrammes de diffraction X de Cu_xWO_3 .

Tous les échantillons présentent une seule phase et sont indexés en utilisant une maille monoclinique (groupe spatial P1) en accord avec les fiches JCPDS N°20-1323. De plus, ils présentent une bonne cristallisation comme l'attestent les pics fins observés qui ont tous été indexés. En effet, le catalyseur $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{i}}$ est constitué de plus grandes particules que le catalyseur $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{d}}$ indiquant par conséquent une meilleure cristallisation. Il est important de signaler à ce niveau que le dopage par le cuivre via la méthode Sol-Gel et d'imprégnation permet d'améliorer considérablement la cristallisation des matériaux. Les paramètres de maille pour tous les oxydes sont reportés dans les tableaux III-5 et III-6. Quant à $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{d}}$, l'incorporation de Cu dans le réseau a été bien confirmée physiquement. En considérant les rayons de Shannon [36], l'augmentation des paramètres de maille peut être attribuée au dopage de W^{6+} ($r = 0,53 \text{ \AA}$) en coordination VI avec Cu^{2+} ($r = 0,73 \text{ \AA}$).

Les paramètres de maille en fonction de x sont indiqués par la figure III-22 (a et b). Dans le cas de $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{d}}$, les paramètres de maille (**b**, **c**) ont tendance à augmenter avec les valeurs de x contrairement au paramètre de maille **a**. Nous observons aussi que (**α** , **γ**) suivent la même tendance que les paramètres de maille (**b**, **c**) contrairement au paramètre **β** . Ceci est dû à l'effet de l'incorporation de Cu dans la structure de $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{d}}$ qui conduit à une distorsion non seulement par la variation de paramètres, mais aussi par le changement des angles. En revanche, aucune variation significative des paramètres de maille n'a été observée pour $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{i}}$. Ce comportement peut résulter de la méthode de préparation elle-même qui empêche la diffusion de Cu dans la structure et qui peut induire la formation de CuO à la surface de WO_3 . Des effets similaires ont été rapportés dans le cas de la formation de CuO sur des alumines- α [115]. Notons que la formation de CuO n'a pas été observée dans notre cas (voir les spectres DRX), probablement due à la très faible quantité de Cu utilisée.

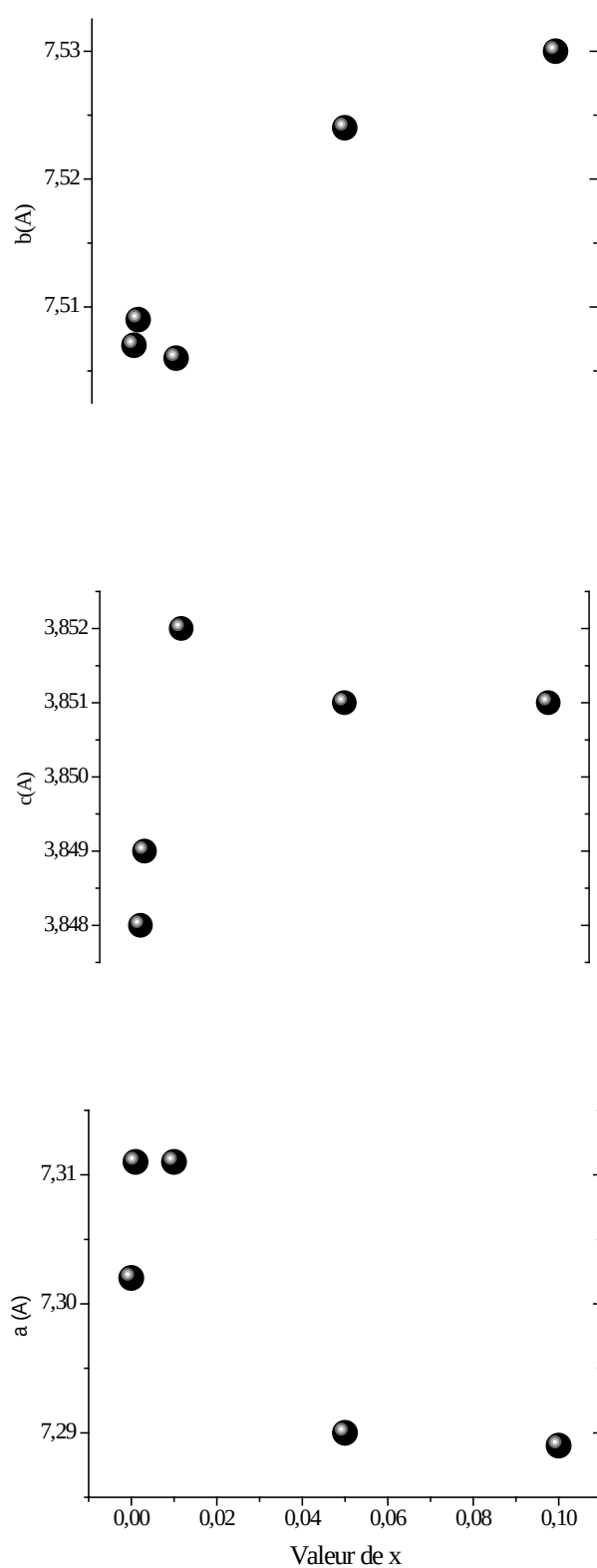


Figure III-22 : (a) Variation des paramètres de maille (a , b et c) de Cu_xWO_3 ^d.

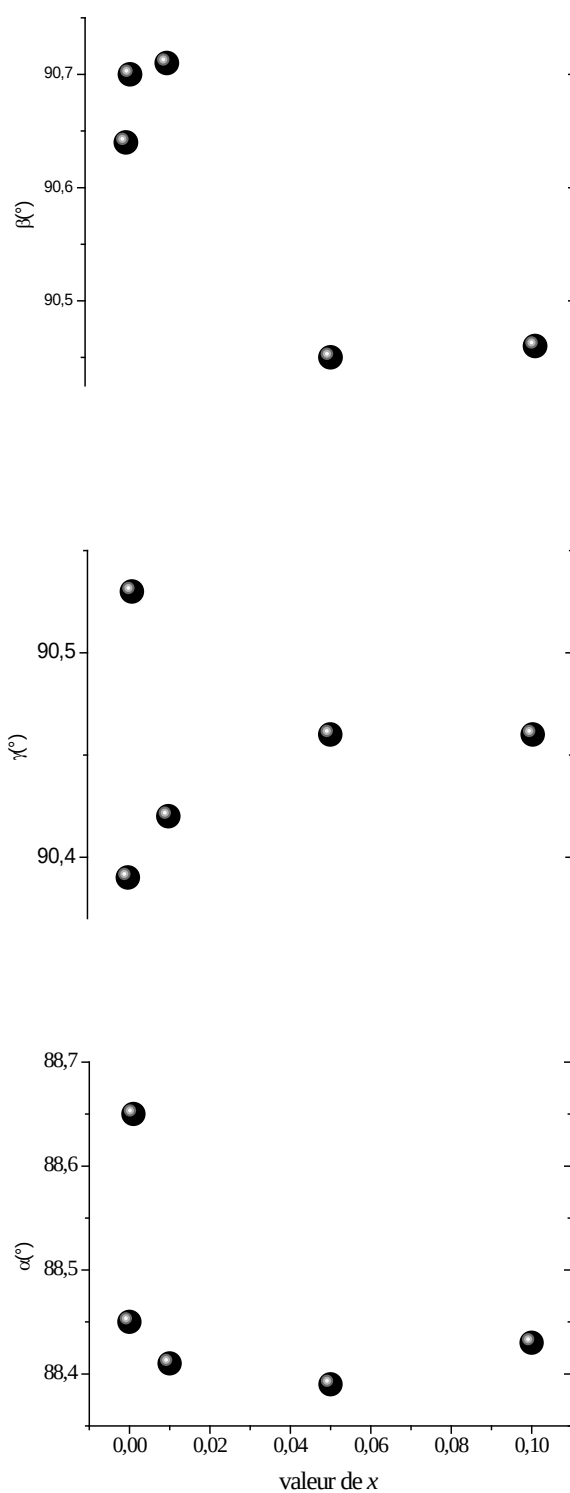


Figure III-23: (b) Variation des paramètres de maille (α , β et γ) de Cu_xWO_3^d .

La taille moyenne (L) des cristallites des échantillons a été évaluée selon l'équation de Scherrer en utilisant les données FWHM du pic le plus intense (002). Pour Cu_xWO_3^i , L augmente de 27 à 30 nm avec l'accroissement de la valeur de

x. Notons, que pour WO_3 pure, une taille de cristallite de 27 nm est obtenue (tableau III-5,6). Dans le cas des matériaux préparés par la méthode d'imprégnation, on trouve (L) beaucoup plus grand ($40 < L \text{ (nm)} < 100$) que dans le cas des matériaux préparés par la méthode d'imprégnation. Ceci indique que la méthode Sol-Gel entraîne la formation de matériaux massifs due au traitement thermique de plus longue durée.

Tableau III-5 : Paramètres de maille de Cu_xWO_3^d

	Paramètres et Angles ⁶						Taille des cristallites ⁷
	$a \text{ (Å)}$	$b \text{ (Å)}$	$c \text{ (Å)}$	$\alpha \text{ (°)}$	$\beta \text{ (°)}$	$\gamma \text{ (°)}$	$L \text{ (nm)}$
WO_3	7,302	7,507	3,848	88,45	90,64	90,39	27
$\text{Cu}_{0.001}\text{WO}_3^d$	7,311	7,509	3,849	88,65	90,70	90,53	41
$\text{Cu}_{0.01}\text{WO}_3^d$	7,311	7,506	3,852	88,41	90,71	90,42	49
$\text{Cu}_{0.05}\text{WO}_3^d$	7,290	7,524	3,851	88,39	90,45	90,46	72
$\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^d$	7,289	7,530	3,851	88,43	90,46	90,46	96

* L : diamètre des cristallites.

Tableau III-6 : Paramètres de maille de Cu_xWO_3^i

	Paramètres et Angles						Taille des cristallites
	$a \text{ (Å)}$	$b \text{ (Å)}$	$c \text{ (Å)}$	$\alpha \text{ (°)}$	$\beta \text{ (°)}$	$\gamma \text{ (°)}$	$L \text{ (nm)}$
WO_3	7,302	7,507	3,848	88,45	90,64	90,39	27
$\text{Cu}_{0.001}\text{WO}_3^i$	7,296	7,519	3,850	88,62	90,69	90,27	27
$\text{Cu}_{0.01}\text{WO}_3^i$	7,304	7,512	3,842	88,52	90,62	90,52	29
$\text{Cu}_{0.05}\text{WO}_3^i$	7,297	7,523	3,834	88,57	90,90	90,32	29
$\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^i$	7,318	7,502	3,848	88,58	90,58	90,27	30

⁶ Les paramètres de maille ont été calculés en utilisant le logiciel CELREF UNITCELL

⁷ La taille des cristallites a été évaluée par la relation de Scherrer:
$$L = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

III.3.2 Propriétés optiques de l'oxyde Cu_xWO_3

Dans le cas des oxydes WO_3 , $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^d$ et $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^i$, la transition est directe et la valeur de (E_g) est indiquée sur la Figure III- 23. Le coefficient d'adsorption optique (α) et l'énergie du photon incident ($h\nu$) sont liés par la relation:

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad [19]$$

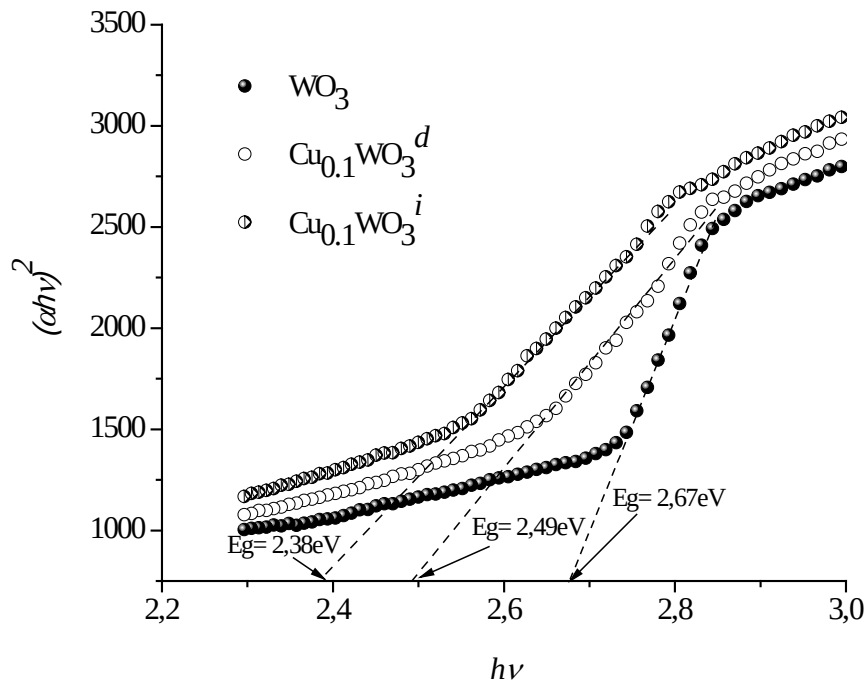


Figure III-23 : Transition optique directe des oxydes WO_3 , $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^d$ et $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^i$.

Dans le cas de WO_3 pur, la transition est directe avec un gap (E_g) de 2,67 eV qui dépend de la méthode de synthèse [116]. Dans le cas de $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^d$, pour $n=2$ une partie linéaire de la courbe est observée, son extrapolation coupe l'axe des énergies à une valeur égale à 2,49 eV. Ainsi, la valeur de 2,38 eV du gap de $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^i$ est dû à une transition optique directe. Le dopage peut modifier les propriétés optiques de la plupart des semi-conducteurs [117]. Le processus de dopage peut réduire la bande interdite c.à.d. qu'il déplace le seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde selon la méthode de préparation et la quantité de Cu.

III.3.3 Caractérisations physiques des oxydes Cu_xWO_3

a) Conductivité électrique de Cu_xWO_3

La Figure III-24 montre la dépendance de la conductivité électrique des oxydes Cu_xWO_3^d et Cu_xWO_3^i vis-à-vis de la température dans le domaine 298-600 K.

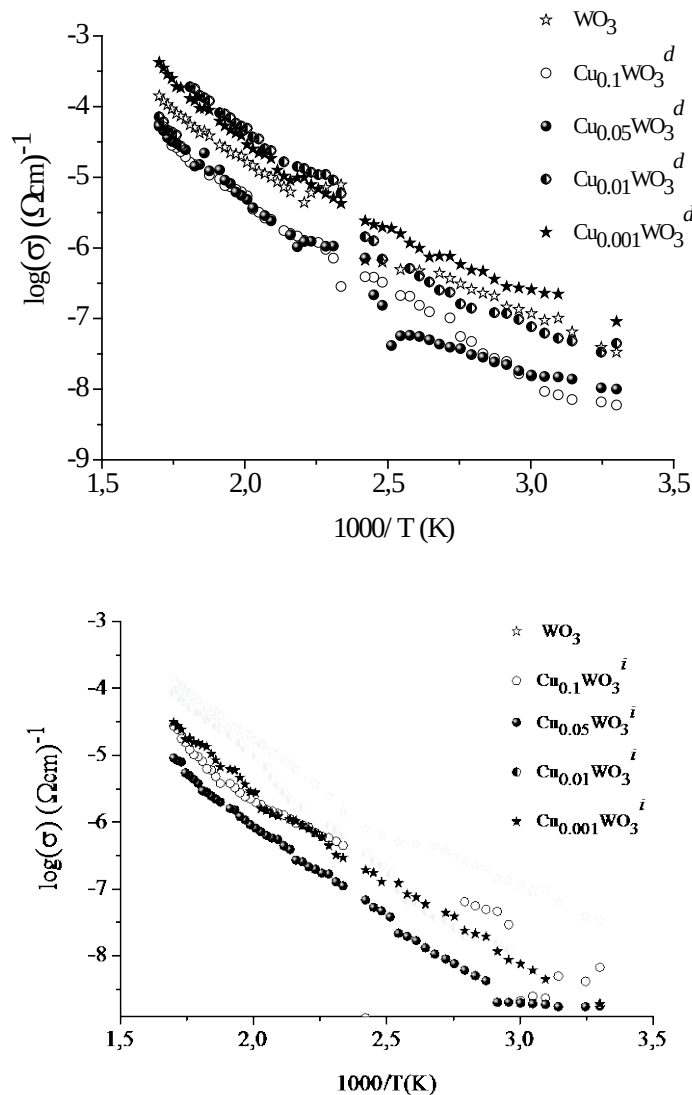


Figure III-24 : Variation du logarithme de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$, pour les catalyseurs Cu_xWO_3 .

Les échantillons présentent un comportement semi-conducteur car la conductivité augmente avec la température. Le tracé de la variation du logarithme de la conductivité

électrique (σ) en fonction de l'inverse de la température montre deux régimes de conduction différents avec une température de transition de 400 K. La linéarité indique que le modèle d'Arrhenius (III-1) s'applique parfaitement et que le mécanisme de conduction se produit par activation thermique des porteurs de charge. La conductivité et l'énergie d'activation ΔE_a sont données au tableau III-7.

Les résultats obtenus indiquent que la conductivité est liée à la composition, la structure et la morphologie. $\text{Cu}_{0.001}\text{WO}_3^d$ a une plus grande conductivité que WO_3 pur. Quant à Cu_xWO_3^i , ils présentent une conductivité pratiquement constante jusqu'à $x = 0.05$, au delà, une diminution est observée. Les échantillons préparés par Sol-Gel sont des conducteurs plus sensibles que ceux préparés par imprégnation. Cu conduit probablement à la création de pièges⁸ qui diminuent la conductivité. Nous observons aussi, que le dopage par Cu via la méthode Sol- Gel a pour effet d'augmenter légèrement l'énergie d'activation avec une valeur limite de 0,64 eV pour $\text{Cu}_{0.05}\text{WO}_3^d$. Cependant, les composés produits par la méthode d'imprégnation possèdent des énergies d'activation proches de celle de WO_3 pur. En général, les énergies d'activation sont de l'ordre de 0,4 à 0,6 eV, en fonction de la composition en Cu. Ces valeurs sont loin de la moitié de l'énergie de la bande interdite (1,4 eV), indiquant un mécanisme de conduction extrinsèque.

b) Pouvoir thermoélectrique de l'oxyde Cu_xWO_3

La variation du pouvoir thermoélectrique (S) pour Cu_xWO_3 en fonction de la température est présentée par la Figure III-25.

⁸ Un piège est un niveau d'énergie située dans la bande interdite capable de capter des charges (trous ou électrons) à partir de la bande de valence ou de la bande de conduction.

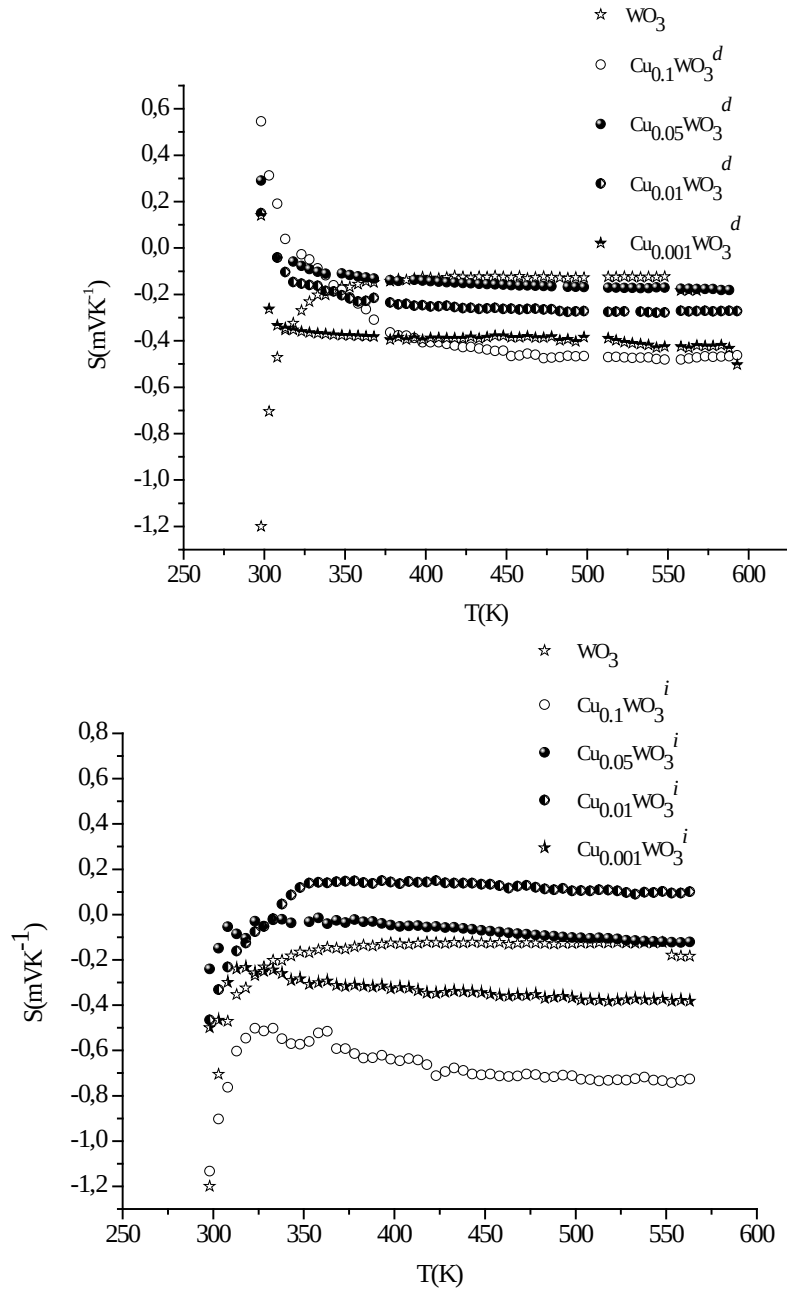


Figure III-25: Variation du pouvoir thermoélectrique (S) en fonction de la température de Cu_xWO_3 .

Pour WO_3 pur, S est négatif à température ambiante et augmente en fonction de T pour devenir constant au-delà de 340 K. La valeur négative de S indique une semi-conductivité de type- n c'est à dire un mécanisme de conduction assuré par les électrons. Il est important aussi d'observer que tous les catalyseurs produits par Sol-Gel sont de type- p (semi-conductivité assurée par les trous), alors que ceux produits par imprégnation sont de type- n . Ceci indique que la méthode de préparation joue un

rôle prépondérant dans la modification des propriétés de transport notamment en ce qui concerne la nature des porteurs de charge. Cu^{2+} étant d'une valence inférieure à W^{+6} , il est alors normal d'obtenir un SC de type-*p* lors du dopage. Inversement, la persistance de la conductivité de type-*n* pour les catalyseurs produits par imprégnation indique que le dopage se produit différemment; probablement, la modification ne s'est produite qu'en surface (tableau III-7). Généralement, la convergence de *S* vers une valeur constante traduit le fait que tous les porteurs de charge sont thermiquement activés au-delà d'une certaine température [118]. Les énergies d'activations E_s sont calculées à partir de l'équation (III.2).

Dans tous les cas, une diminution de ΔE_s est observée en comparaison avec WO_3 pur. Ceci s'explique par l'augmentation d'impuretés dans le réseau qui favorise le transport de charges et diminue la barrière énergétique. ΔE_s est l'énergie d'activation obtenue à partir de la mesure du pouvoir thermoélectrique et représente la différence entre la bande de valence et le niveau de Fermi dans le cas des semi-conducteurs de type-*p* ou la différence entre la bande de conduction et le niveau de Fermi dans le cas des semi-conducteurs de type-*n*. L'énergie d'activation obtenue à partir du pouvoir thermoélectrique est en générale très faible par rapport à celle obtenue par la mesure de la conductivité. Ceci est dû à sa nature même, puisqu'elle exprime l'énergie à fournir pour exciter les impuretés à partir des défauts. Ces porteurs de charges participent à la conduction électrique. L'énergie E_s nous permettra d'établir un diagramme énergétique.

(N_A/N_0) représente le rapport de la densité de polarons qui sont responsables de la conduction et la densité de sites disponibles. N_0 peut être calculé à partir de la densité ($N_0 = 1,89 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). La mobilité calculée ($\mu = (\sigma N_A e)^{-1}$) est donnée dans le tableau III-7. En général, l'oxyde dopé donne une mobilité de charge beaucoup plus petite que WO_3 pur probablement due à l'accumulation des défauts.

La Figure III-26 montre la variation de la conductivité, du pouvoir thermoélectrique et le rapport de densité en fonction de *x* pour les oxydes Cu_xWO_3^d et Cu_xWO_3^i .

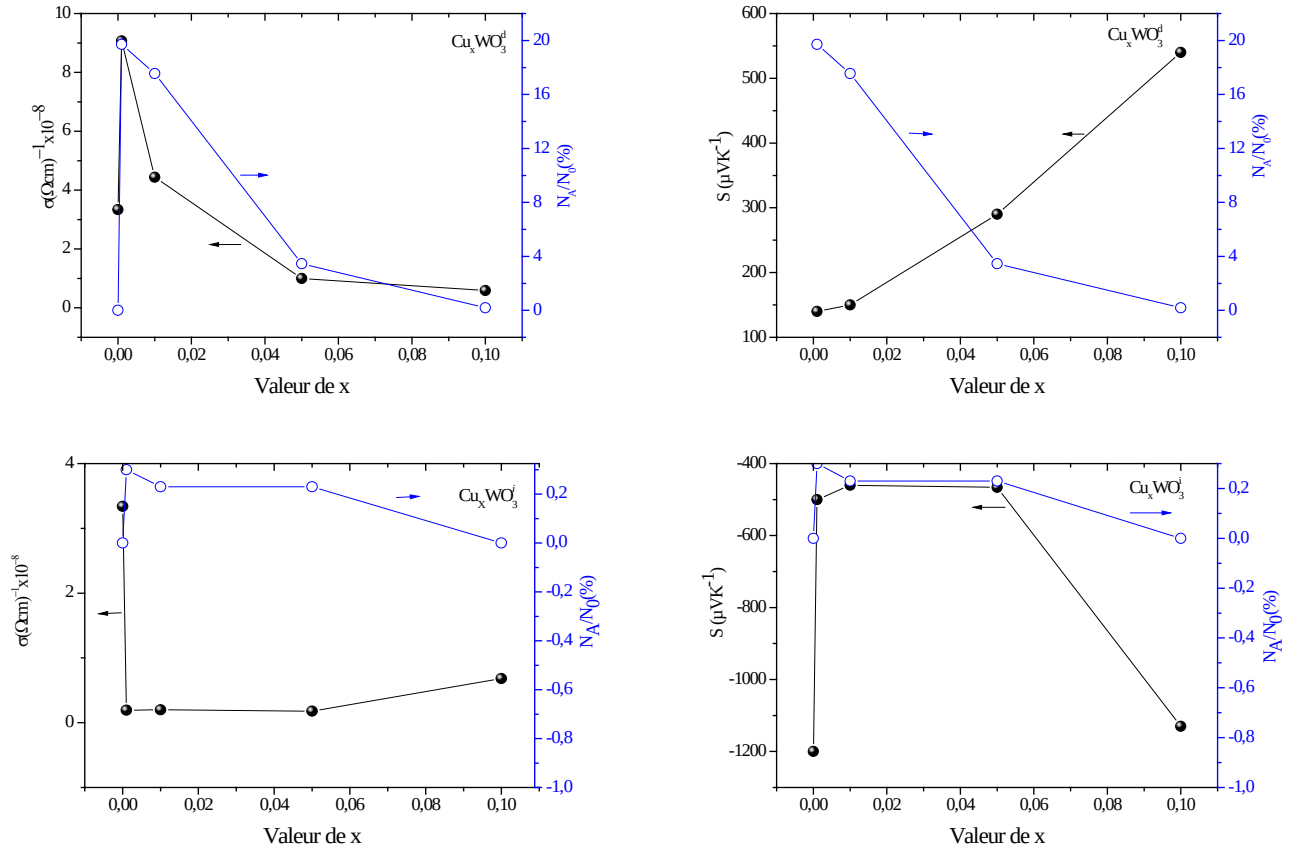


Figure III-26: Variation de la conductivité électrique (σ), le rapport (N_A/N_0) et du pouvoir thermoélectrique (S) de Cu_xWO_3^d et Cu_xWO_3^i en fonction de x .

Pour Cu_xWO_3^d ($x \neq 0$), nous observons une augmentation de la conductivité et le rapport (N_A/N_0) avec l'augmentation de x , au delà de $x=0.05$, on observe une décroissance des deux paramètres. Ce comportement peut être attribué à la formation d'impuretés à base de Cu ($x \geq 0.05$) qui réduisent la conductivité à cause des sites agissant comme pièges. Le même comportement a déjà été observé dans le cas de ZnO dopé par Sb et de CuAlO_2 dopé par Ca [119-120]. Pour l'oxyde Cu_xWO_3^i ($x \neq 0$), l'effet inverse est observé c'est à dire la diminution de (N_A/N_0) se produit avec l'augmentation de S . En revanche, le rapport de la densité et la conductivité restent constants indépendamment de x . De plus, l'évolution de S a été déjà observée pour Ni-ZnO dopé [121]. Le mécanisme de conduction a été attribué à un saut de petits polarons.

Tableau III-7: Paramètres physiques de Cu_xWO_3 de type-*n* et-*p*.

Oxyde	$\sigma (\Omega \text{ cm})^{-1}$	ΔE_a (eV)	S (μVK^{-1})	ΔE_s (eV)	N_A/N_0 (%)	μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	TC*
$\text{Cu}_{0,001}\text{WO}_3^d$	$9,07 \times 10^{-8}$	0,45	+140	0,04	19,71	$1,52 \times 10^{-10}$	<i>p</i>
$\text{Cu}_{0,01}\text{WO}_3^d$	$4,44 \times 10^{-8}$	0,55	+150	0,04	17,55	$0,83 \times 10^{-10}$	<i>p</i>
$\text{Cu}_{0,05}\text{WO}_3^d$	1×10^{-8}	0,64	+290	0,09	3,45	$0,95 \times 10^{-10}$	<i>p</i>
$\text{Cu}_{0,1}\text{WO}_3^d$	$0,59 \times 10^{-8}$	0,50	+540	0,16	0,19	$10,35 \times 10^{-10}$	<i>p</i>
WO_3	$3,34 \times 10^{-8}$	0,43	-1200	0,37	9×10^{-5}	$1,7 \times 10^{-6}$	<i>n</i>
$\text{Cu}_{0,001}\text{WO}_3^i$	$1,93 \times 10^{-9}$	0,47	-500	0,15	0,30	$2,12 \times 10^{-10}$	<i>n</i>
$\text{Cu}_{0,01}\text{WO}_3^i$	$1,99 \times 10^{-9}$	0,45	-460	0,14	0,23	$2,76 \times 10^{-10}$	<i>n</i>
$\text{Cu}_{0,05}\text{WO}_3^i$	$1,79 \times 10^{-9}$	0,50	-466	0,14	0,23	$2,48 \times 10^{-10}$	<i>n</i>
$\text{Cu}_{0,1}\text{WO}_3^i$	$6,8 \times 10^{-9}$	0,43	-1130	0,35	$2,02 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-6}$	<i>n</i>

*TC type de conduction

III.3.4 Caractérisations électrochimiques et photoélectrochimiques de l'oxyde Cu_xWO_3

Les oxydes préparés ont été caractérisés photoélectrochimiquement dans le but de déterminer le potentiel de la bande plate V_{bp} et/ou V_{ON} . Les courbes $J(V)$ des deux *SC* sont tracées dans l'obscurité et sous irradiation en effectuant un balayage de potentiel en direction cathodique et/ou anodique selon le type de semi-conducteur, avec une vitesse de 10 mV s^{-1} (Figure III-27).

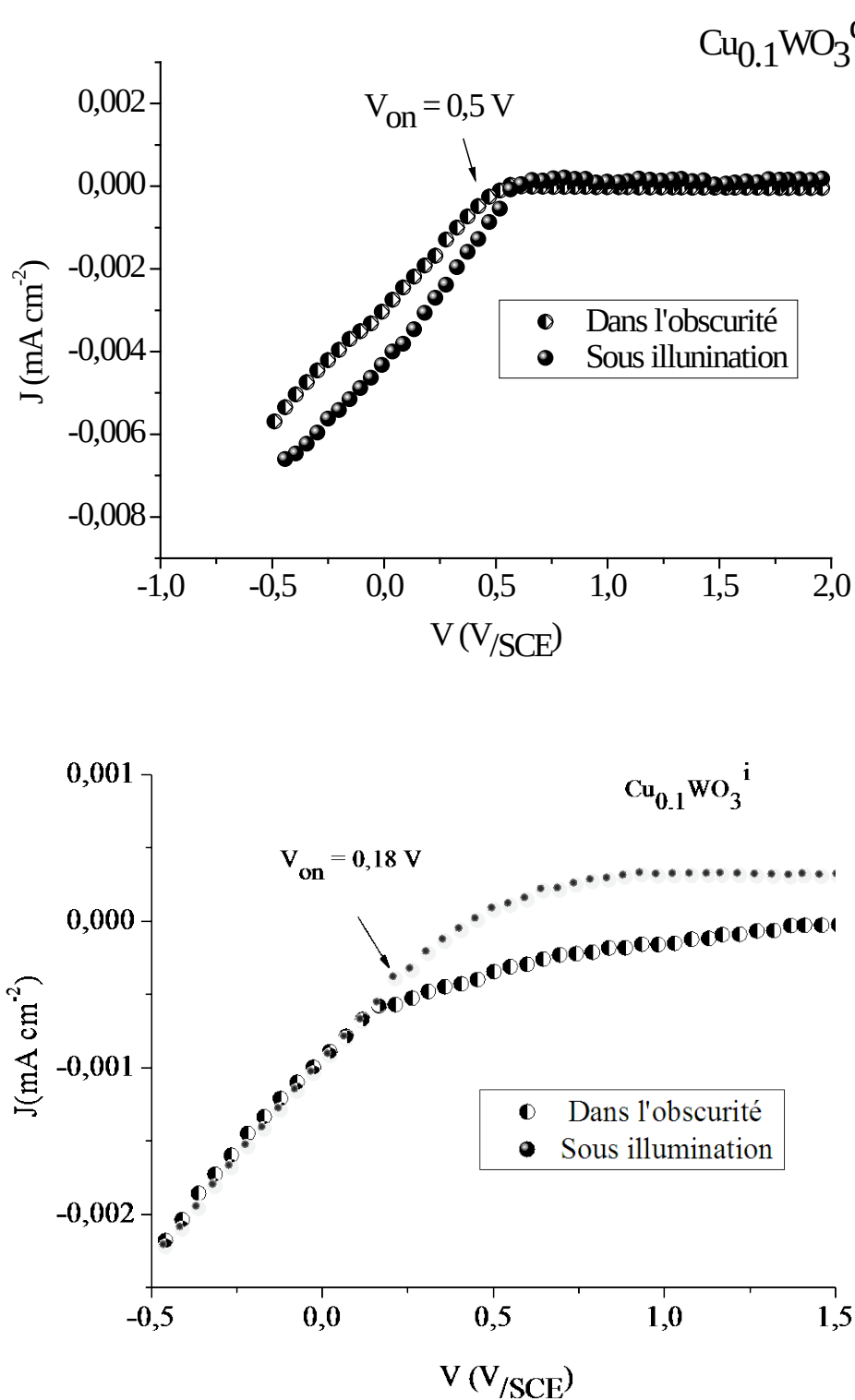


Figure III-27: Courbe $J(V)$ dans l'obscurité et sous illumination des oxydes $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{d}}$ et $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{i}}$ dans la solution de H_2SO_4 0,1 M. Sous N_2 avec une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} .

Pour $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}$, l'apparition du photo-courant J_{ph} qui augmente dans la direction cathodique confirme le type- p du semi-conducteur. Quant à $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{i}}$, l'apparition de J_{ph} qui augmente dans la direction anodique indique un comportement semi-conducteur de type- n . Ce résultat est en accord avec celui obtenu à partir du signe positif ou négatif du pouvoir thermoélectrique pour les deux catalyseurs. Rappelons que le potentiel où J_{ph} apparait est appelé V_{ON} . Les valeurs de V_{ON} pour $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}$ et $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{i}}$ sont respectivement 0,5 et 0,18 $\text{V}_{/ECS}$. Il est aussi important d'observer que J_{ph} augmente sans atteindre la saturation. Ce fait est attribué à la perte de charges existant aux joints de grains par recombinaison.

Le potentiel V_{ON} peut être considéré comme le potentiel de bande plate V_{bp} qui correspond à la position du niveau de Fermi. Dans tous les cas, V_{bp} dépend du pH. Un comportement similaire a été observé pour TiO_2 et SrTiO_3 [122] qui suppose que la bande de valence BV est formée essentiellement de l'orbitale $\text{O}^{2-}\text{-}2p$ de l'oxygène. Cette dernière est profonde en énergie (~ -7 eV/vide). Dans le cas d'un SC de type- p , la position de la bande de valence est calculée à partir de la relation empirique suivante [123]:

$$D = 4,75 + eV_{bp} + 0,059 (\text{pH} - \text{pH}_{pzzp}) + \Delta E_{\sigma}$$

Dans le cas d'un SC de type- n , la bande de valence est donnée par:

$$D = 4,75 + eV_{bp} + 0,059 (\text{pH} - \text{pH}_{pzzp}) + \Delta E_{\sigma} - E_g$$

pH_{pzzp} est le pH au point de charge zéro ($pzzp$), ΔE_{σ} ($=|E_F - E_{BV}|$) est l'énergie d'activation et correspond à la séparation entre le niveau de Fermi et la bande de valence dans le cas d'un SC de type- p , si le SC est de type n , ΔE_{σ} ($=|E_F - E_{BC}|$) est la différence entre le niveau de Fermi et la bande de conduction. Pour WO_3 pur et Cu_xWO_3 , la bande de valence est localisée à $7 \pm 0,2$ eV par rapport au vide, une valeur en bon accord avec celle observée pour TiO_2 [124]. Le résultat confirme que la bande de valence de WO_3 provient de l'orbitale d'oxygène. Le même comportement est

observé dans le cas de $N_x\text{-TiO}_2$ [125]. Les positions des bandes électroniques des oxydes préparés sont listées dans le tableau III-8 en fonction des techniques de préparation et la quantité de Cu. Un diagramme énergétique a été établi sur la base des résultats obtenus Figure III-28.

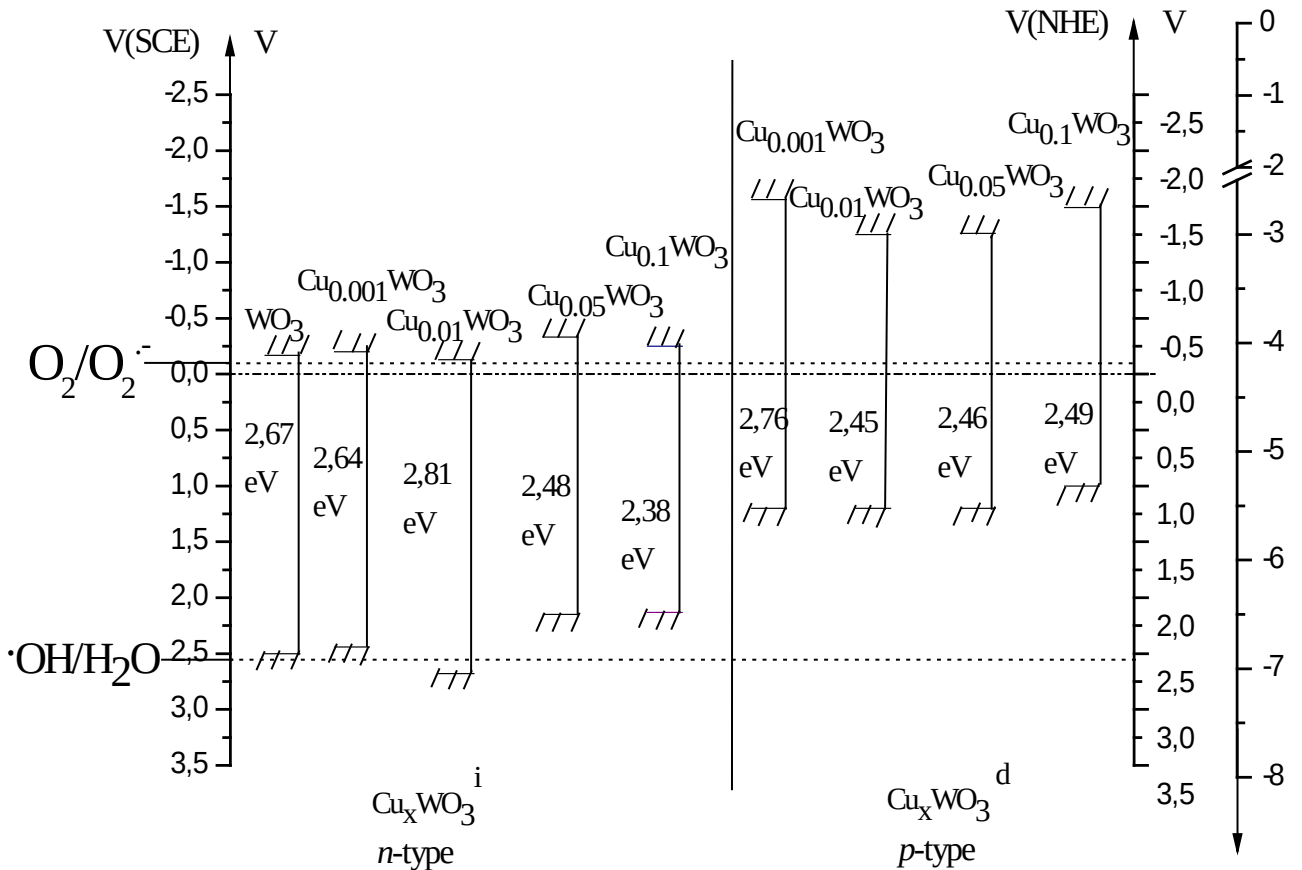


Figure III-28 : Diagramme énergétique d'une jonction Cu_xWO_3 /électrolyte.

En général, le photocourant J_{ph} ($=|J_l - J_d|$), obtenu au potentiel libre augmente avec la quantité du dopant. La variation de J_{ph} et E_g en fonction de x est illustrée par la Figure III-29.

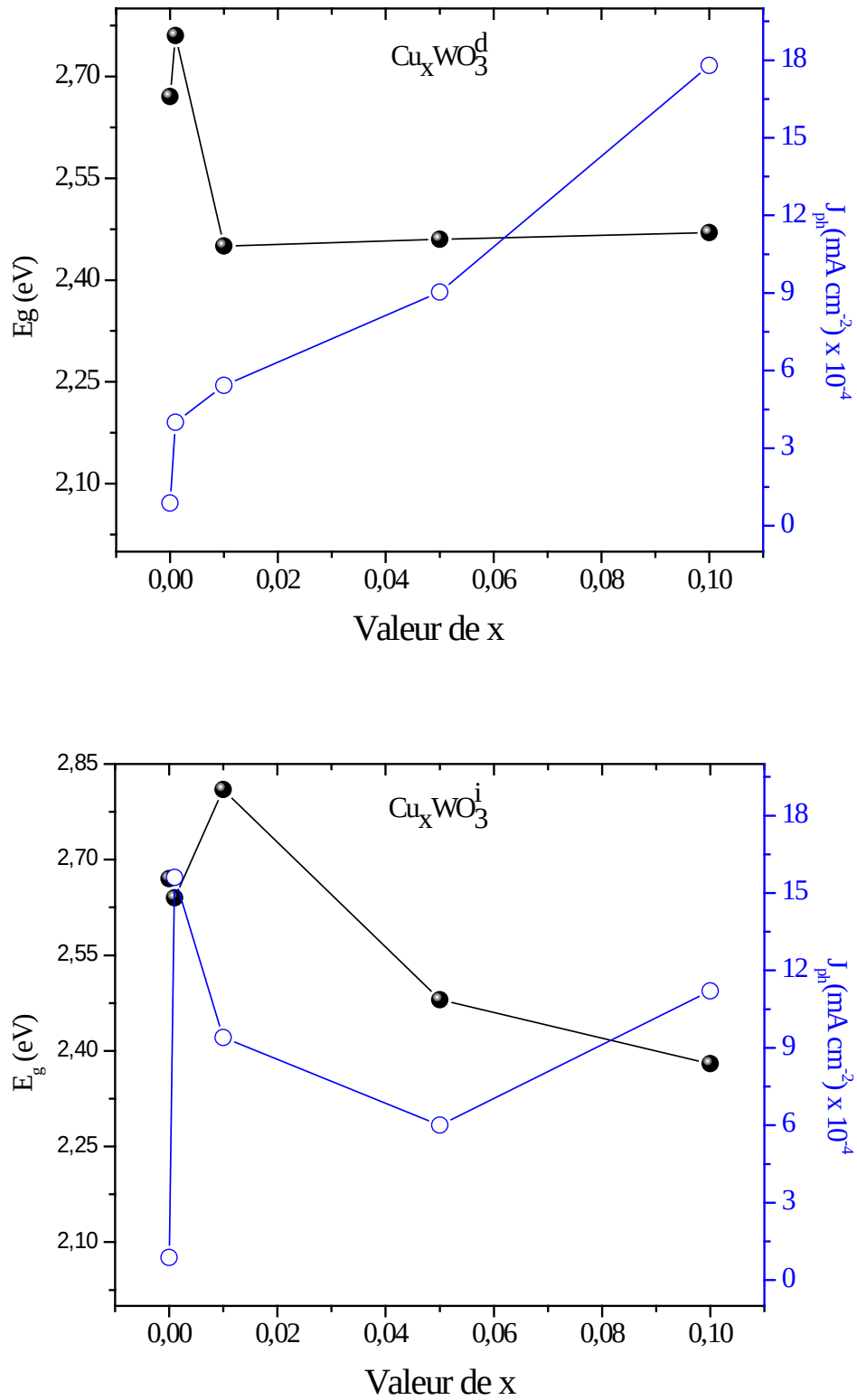


Figure III-29: Variation du gap E_g et le photocourant J_{ph} en fonction de x pour les catalyseurs $Cu_xWO_3^d$ et $Cu_xWO_3^i$.

Nous observons que J_{ph} augmente fortement avec l'ajout de Cu, ceci peut être attribué à la diminution du gap E_g induisant une forte absorption de la lumière. Si on considère que E_g reste constant dans la gamme $0.01 \leq x \leq 0.1$, alors d'autres facteurs doivent être pris en considérations pour expliquer l'augmentation de J_{ph} . Il est bien connu que la région de la charge d'espace W est donnée par la relation [24].

$$W = (2 \varepsilon \varepsilon_0 \beta / N_A)^{1/2} \quad (III-8)$$

Où

ε : Constante diélectrique du matériau.

ε_0 : Constante diélectrique du vide ($8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C.V.m}^{-2}$)

N_A : Concentration effective du dopant.

β : ($= V_{bp} - V$) la différence entre le potentiel de la bande plate et le potentiel du couple redox.

Selon l'équation (III-8), la diminution de N_A provoque une augmentation de W qui par conséquent induit une meilleure séparation de charges [126-127]. L'amélioration de l'efficacité de séparation de charges augmente directement le J_{ph} [23]. Comme nous l'avons déjà vu, l'amélioration de J_{ph} est due à la diminution de la concentration des porteurs de charge N_A provoquée par l'ajout de Cu (tableau III-8). Il est possible de conclure à ce niveau, que l'augmentation de J_{ph} est une conséquence du rétrécissement de la bande interdite et de l'amélioration de la séparation de charge à travers la diminution de la concentration en porteur N_A . Pour Cu_xWO_3^i , la tendance générale de la variation de J_{ph} n'est pas claire en raison de l'indépendance du rétrécissement de la bande interdite et de J_{ph} . Dans ce cas, les impuretés existant à la surface, comme discuté plus haut, jouent le rôle de centre de recombinaison⁹ qui induit la perte de charges.

⁹Un centre de recombinaison est un niveau d'énergie capable de capter les charges et de les recombiner.

Tableau III-8 : Propriétés photo-électrochimiques, transitions optiques et band gap de Cu_xWO_3 de type-*p* et-*n*.

<i>Oxide</i>	V_{on} (V)	V_{Free} (V)	$J_{ph}= J_l-J_d $ (mA cm ⁻²)	E_g (eV)	E_{VB} (V)	E_{CB} (V)	D (eV)
$\text{Cu}_{0.001}\text{WO}_3^d$	0,75	0,539	$4,00 \times 10^{-4}$	2,76	1,20	-1,56	5,95
$\text{Cu}_{0.01}\text{WO}_3^d$	0,65	0,590	$5,43 \times 10^{-4}$	2,45	1,20	-1,25	5,95
$\text{Cu}_{0.05}\text{WO}_3^d$	0,56	0,600	$9,04 \times 10^{-4}$	2,46	1,20	-1,26	5,95
$\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^d$	0,50	0,553	$17,8 \times 10^{-4}$	2,49	1,00	-1,49	5,75
WO_3	0,26	0,495	$0,87 \times 10^{-4}$	2,67	2,50	-0,17	7,25
$\text{Cu}_{0.001}\text{WO}_3^i$	0,27	0,442	$15,6 \times 10^{-4}$	2,64	2,44	-0,20	7,19
$\text{Cu}_{0.01}\text{WO}_3^i$	0,32	0,414	$9,40 \times 10^{-4}$	2,81	2,68	-0,13	7,43
$\text{Cu}_{0.05}\text{WO}_3^i$	0,17	0,445	$6,00 \times 10^{-4}$	2,48	2,15	-0,33	6,90
$\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^i$	0,18	0,563	$11,2 \times 10^{-4}$	2,38	2,13	-0,25	6,88

Chapitre IV : Etude de la photoactivité

1. Photoactivité de CuLaO_2 (Production d'hydrogène)

**2. Photoactivité des oxydes Cu_xWO_3 (dégradation de
polluants organiques)**

IV.1 Photoactivité de CuLaO_2

L'établissement d'un diagramme énergétique corrélé à une échelle électrochimique permet de prédire la photoactivité d'un matériau semi-conducteur. La figure IV-1 représente le diagramme de CuLaO_2 au contact de différents électrolytes.

A première vue, les deux types de réaction photoélectrochimique qui nous intéressent peuvent avoir lieu, en l'occurrence la réduction de l'eau et l'oxydation des sulfures. Ceci est dû au fait que le potentiel du couple redox de l'eau est plus positif que la bande de conduction. Analogiquement, celui des sulfures est moins positif que celui de la bande de valence.

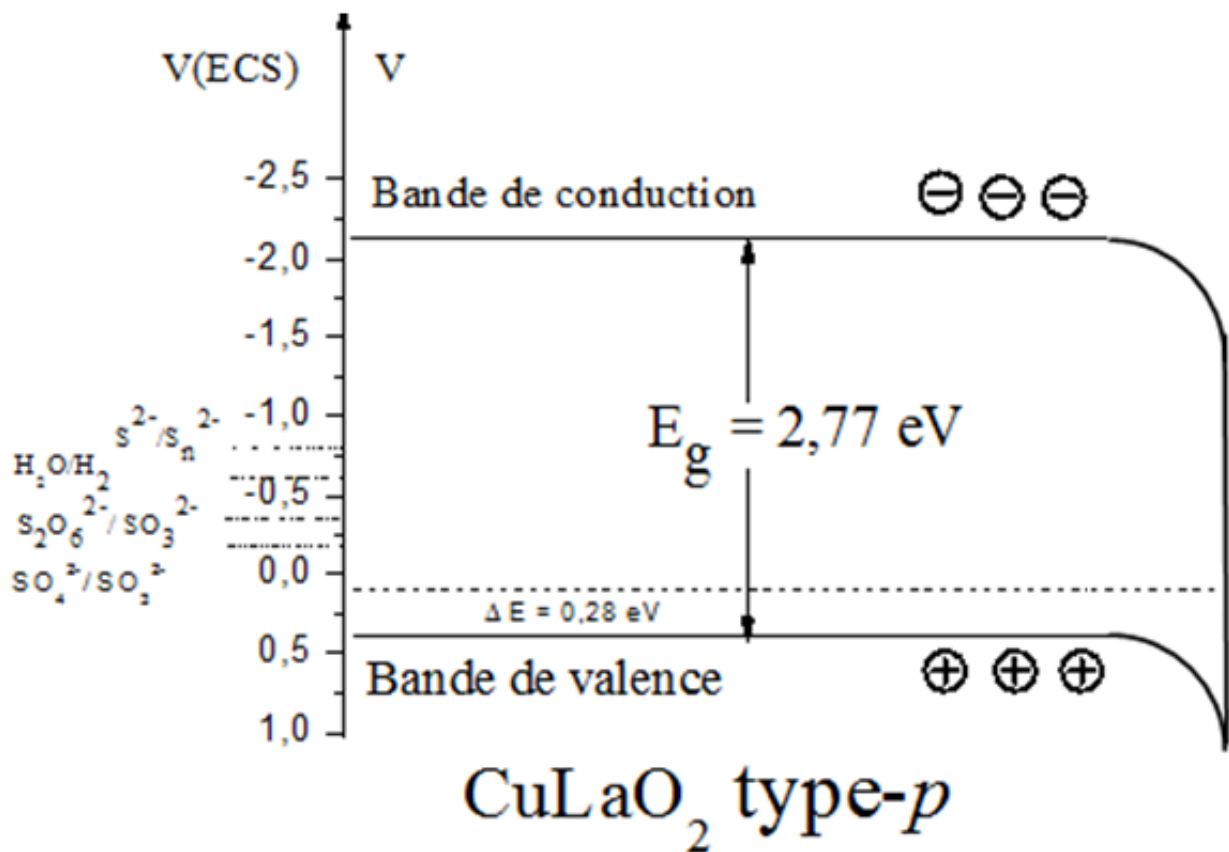
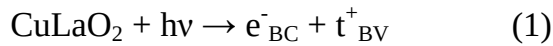


Figure IV-1 : Diagramme énergétique d'une jonction CuLaO_2 /électrolyte.

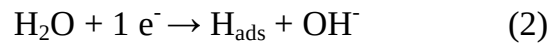
D'un point de vue théorique, les deux réactions sont possibles, cependant, seule l'expérimentation peut le confirmer. En effet, la production d'hydrogène a été confirmée qualitativement par chromatographie en phase gazeuse, suivant le protocole décrit dans la partie expérimentale. En ce qui concerne l'oxydation de S^{2-} , elle a été confirmée par la forte coloration de la solution induite par la formation des polysulfures S_n^{2-} .

Lors d'une application photocatalytique où le semi-conducteur est sous forme de particules, le système se comporte comme un circuit fermé où les processus anodique et cathodique ont lieu simultanément sur une même particule, mais dans des sens opposés. Dans notre cas, les processus peuvent être simplifiés et présentés de la manière suivante :

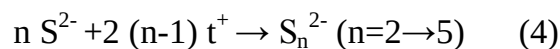
Excitation du semi-conducteur :



Amorcement de la réduction à la surface du semi-conducteur :



Processus d'oxydation :



Si on considère la réaction de réduction de l'eau, le potentiel du couple H_2O/H_2 est déduit à partir de la courbe $J(V)$ donnée à la Figure IV-2, en extrapolant la courbe à partir du potentiel d'apparition de H_2 .

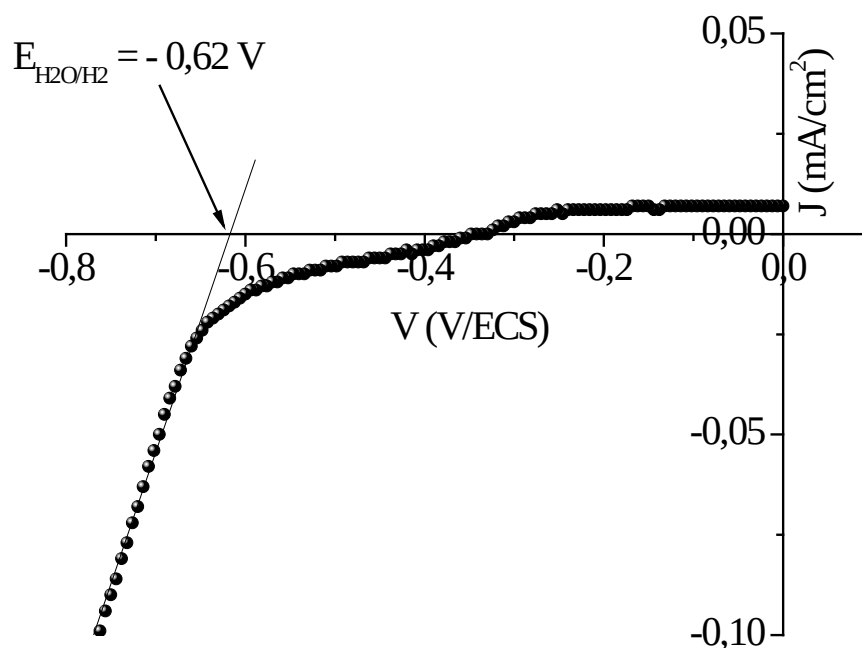
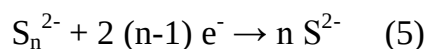


Figure IV-2 : Détermination du potentiel de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ à partir de la courbe $J(V)$ de l'électrode CuLaO_2 , vitesse de balayage 10 mV s^{-1} , sous atmosphère de N_2 .

La valeur du potentiel obtenu pour la réaction E_S ($\sim -0,77 \text{ V}$) d'oxydation est déduite à partir de nos travaux antérieurs où la voltamétrie a été utilisée [128]. En général, cette réaction d'oxydation donne lieu à la formation de polysulfure S_n^{2-} ($n=2 \rightarrow 5$) avec un décalage en potentiel de 25 mV vers des valeurs plus négatives lorsque n augmente [128].

D'un point de vue cinétique, la production d'hydrogène suit en premier lieu un ordre apparent égal à 1, avant d'atteindre une saturation au delà de 20 min (Figure IV-3). Cette saturation est généralement attribuée à la formation des polysulfures de coloration jaunes qui joue le rôle de filtre optique. Ce phénomène est bien connu et contribue à diminuer le flux lumineux destiné au photocatalyseur. A cela, il faut ajouter une réaction concurrente qui concerne la réduction des polysulfures. En effet, lorsque la concentration des S_n^{2-} devient critique, ils ont tendance à se réduire. Nous reportons la réaction de réduction des S_n^{2-} :



Dans ce cas, la consommation des électrons par les polysulfures va concurrencer la réduction de H_2 et limiter sa production.

Le catalyseur $CuLaO_2$ étant le moteur de la production de H_2 , la connaissance de l'effet de sa concentration massique (CM) dans le réacteur est alors primordiale. Sur la Figure IV-3, on peut voir que l'augmentation de la quantité de catalyseur pour un volume constant (200 ml) induit une diminution sensible de l'activité. En théorie, l'augmentation de la quantité de photocatalyseur devrait augmenter le nombre de grains, chaque grain se comportant comme une microcellule photoélectrochimie. Donc augmenter la masse devrait induire une augmentation de la production de H_2 . Dans notre cas, cela n'a pas été observé systématiquement, car au delà de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$, la photoactivité diminue.

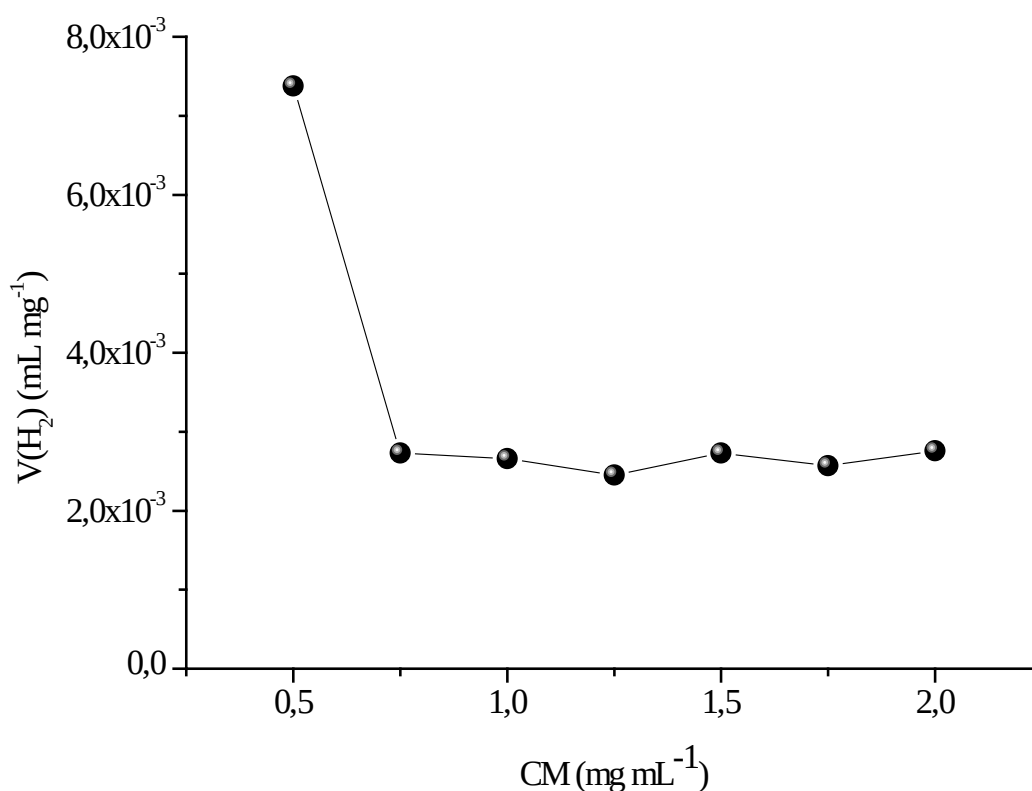


Figure IV-3 : Influence de la quantité de catalyseur sur la production de H_2 .

Nous avons démontré très récemment que dans ce type de réacteur, une décroissance du chemin optique était rapidement obtenue, dès que la quantité de matière (catalyseur) devient importante [129].

Nous avons étudié l'effet du pH sur la vitesse de production de H_2 (R_{H_2}). D'une manière générale R_{H_2} a tendance à diminuer lorsque le pH fait de même (Figure IV-4). En outre, cette variation suit une loi linéaire. Nous rappelons à ce niveau, que la structure de bandes est indépendante du pH pour les composés de type delafossite car les bandes de valence et de conduction sont à caractère cationique. Nous avons aussi démontré plus haut que les espèces S^{2-} et S_n^{2-} ont un impact direct sur la production de H_2 . Ceci nous amène à attribuer ce comportement à la prédominance des ions S^{2-} . Si l'on considère que la deuxième acidité de H_2S ($HS^- + H_2O^- \rightarrow S^{2-} + H_3O^+$) se situe à $pH = 11,95$ [7], alors plus le pH diminue, plus la concentration en S^{2-} diminue. Nous concluons que la désactivation du catalyseur lors de la diminution du pH est due à la diminution de la concentration en espèce réactive S^{2-} qui joue le rôle de capteur de trous.

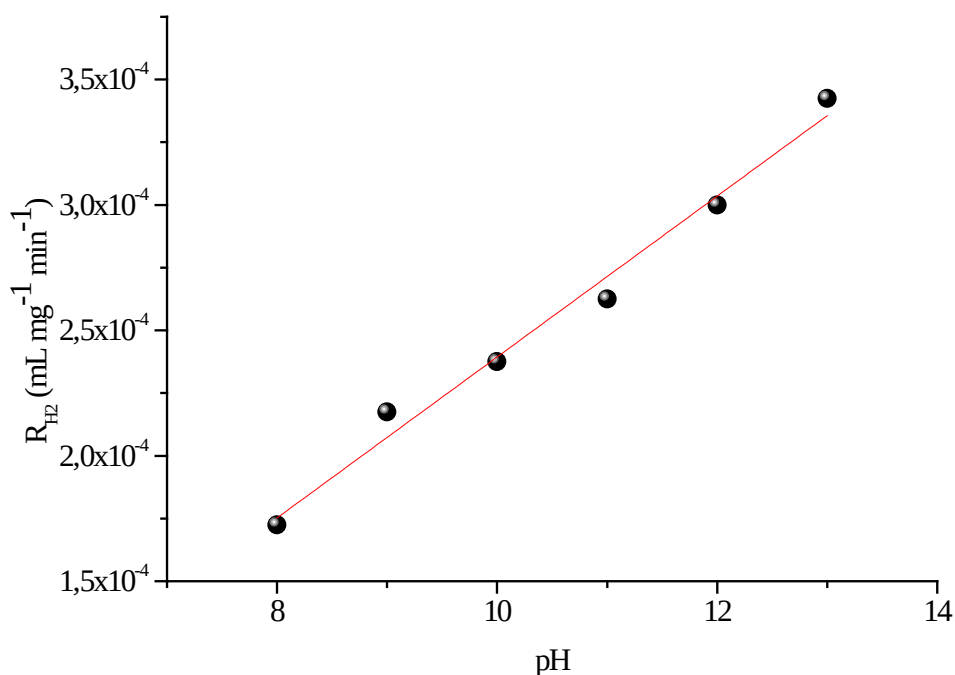
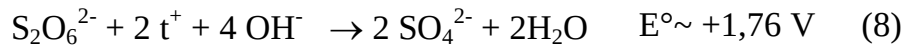
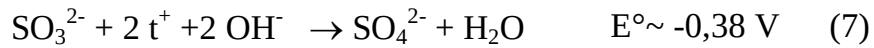


Figure IV-4 : Effet du pH sur la vitesse de production de H_2 .

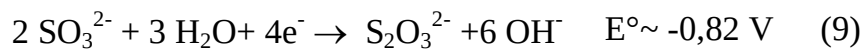
Dans un processus d'activation photonique comme le notre, les paires (e^- - t^+) générées par la lumière sont séparées par le champ électrique de jonction, ce champ électrique s'établit dès la mise en contact du semi-conducteur avec l'électrolyte et sa valeur est fonction du potentiel standard E° du couple rédox et de la position de la bande de valence du semi-conducteur. Pour cette raison, nous avons aussi choisi de tester un autre capteur de trous, en l'occurrence SO_3^{2-} .

Les réactions d'oxydation du sulfite par les trous sont bien connues, et se présentent ainsi [67]:



En considérant le potentiel des couples rédox, ainsi que la position de la bande de valence, seules les réactions (6) et (7) peuvent avoir lieu (voir le diagramme énergétique) Figure IV-1.

Pour un pH donné, la vitesse de production de H_2 est largement supérieure en présence de SO_3^{2-} à celle observée en présence de S^{2-} . Cette différence s'atténue lorsque le pH augmente pour devenir quasiment identique à pH~13. De ce résultat, on peut conclure que SO_3^{2-} est plus approprié. Il a souvent été rapporté qu'à pH > 13 la réaction de réduction du sulfite pouvait devenir prépondérante, elle se présente ainsi [7]:



Cette réaction concurrence la réduction de H_2 en consommant les électrons. Pour des pH inférieurs à 8, la diminution de la photoactivité est due au déplacement de l'énergie du couple H_2O/H_2 en direction cathodique. La variation du potentiel E_{H_2} en fonction du pH est présentée par la Figure IV-6. Cette variation est linéaire et le potentiel devient de plus en plus négatif avec l'augmentation du pH. Il en résulte, un rapprochement avec la bande de conduction et une amélioration de la vitesse de transfert électronique, induisant par conséquence, une augmentation de la photoactivité. On peut conclure à ce niveau que le meilleur compromis entre les effets antagonistes est obtenu à $pH \sim 8$.

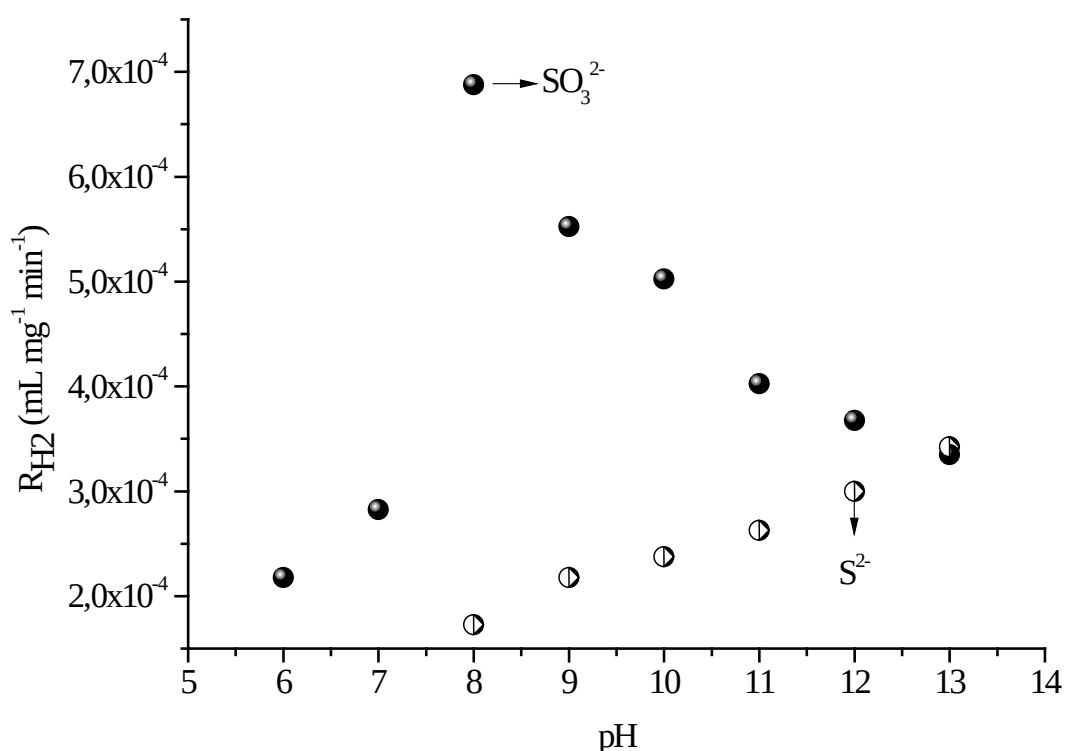


Figure IV-5 : Effet du pH sur l'activité de $CuLaO_2$ en milieu SO_3^{2-} , et corrélation avec S^{2-} .

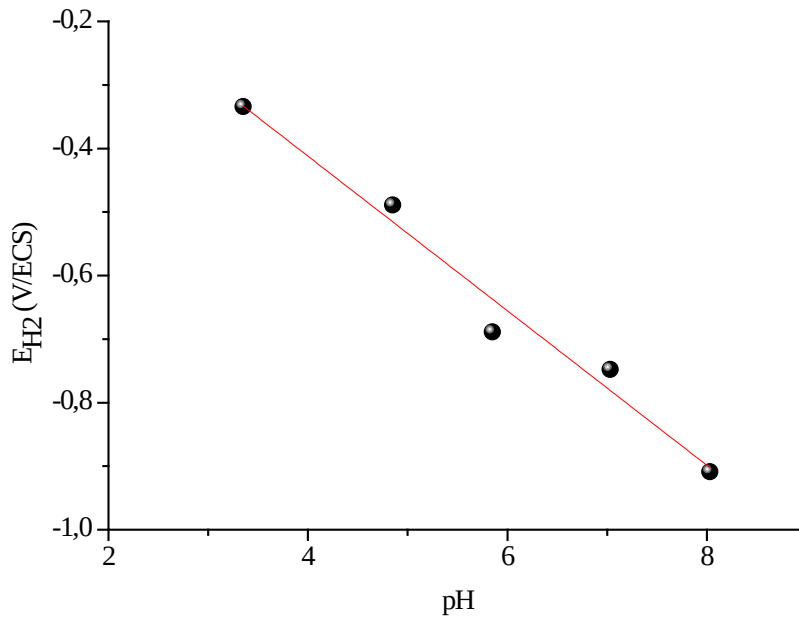


Figure IV-6 : Effet du pH sur le potentiel de réduction de H₂.

Après avoir étudié l'effet de quelques paramètres, notamment : la concentration massique, l'effet du pH et du capteur de trous sur la photoactivité CuLaO₂, nous pouvons calculer le rendement quantique de conversion photon/hydrogène dans les meilleures conditions à partir de la relation suivante [62]:

$$\eta(\text{H}_2) = \frac{2V(\text{H}_2)}{J} \times 100\%$$

Où $\eta(\text{H}_2)$ est le rendement quantique, $V(\text{H}_2)$ est le volume de H₂ produit après 20 min d'irradiation et J^{10} le nombre de photons atteignant le système pendant cette période. Le facteur 2 est dû au nombre d'électrons nécessaires pour former la molécule H₂. Des rendements quantiques de 0,08% et 0,10 % sont obtenus respectivement en milieu S²⁻ (pH~13) et SO₃²⁻ (pH~8). Les performances obtenues sont très honorables pour ce type de matériaux, mais restent loin des performances exigées pour une rentabilité au stade industriel.

¹⁰ $J = 2,09 \cdot 10^{19} \times \text{surface} \times \text{temps (s)}$

IV.2 Photoactivité des oxydes

Cu_xWO_3

Afin d'étudier le pouvoir d'oxydation photo-catalytique des oxydes Cu_xWO_3 , nous avons appliqué ces derniers à la dégradation de deux molécules modèles très utilisées en industrie, le bleu de Méthylène (BM) et l'Eosine (EOS). Le spectre d'absorbance ainsi que la structure moléculaire des deux colorants sont donnés par la Figure IV-7.

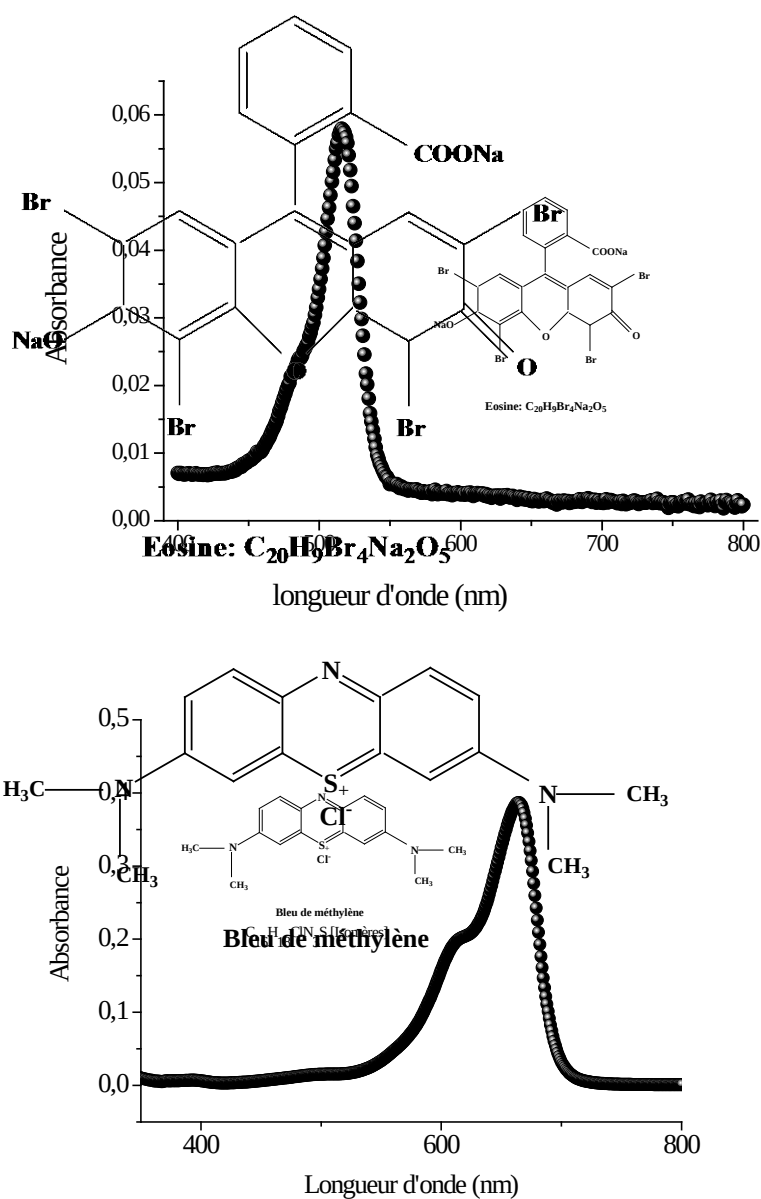


Figure IV-7 : Spectre d'absorption de l'Eos et BM en fonction de la longueur d'onde, en insert la forme chimique de l'Eos et BM.

Le BM est une molécule très stable d'un point de vue photonique. Ceci explique son utilisation comme photo-sensibilisateur de semi-conducteurs à bande interdite large. Le BM est aussi récalcitrant au traitement biologique et induit dans l'environnement la formation d'un filtre optique. L'utilisation d'une technique d'oxydation avancée est alors très indiquée pour ce type de molécules.

L'EOS est une molécule capable de se dégrader par photolyse directe contrairement au BM; *c.à.d* que lorsqu' une solution d'EOS est soumise à une lumière dans le domaine du spectre visible, la molécule se dégrade pour former des sous-produits sans avoir à utiliser un catalyseur. Cependant, la vitesse de dégradation reste très lente et le processus de dégradation fait intervenir l'oxygène dissous dans le milieu. Cette molécule devient alors, dans le milieu naturel, toxique pour l'environnement par son absorption de la lumière et la formation d'un écosystème anaérobique.

En considérant les différents aspects discutés ci-dessus, le choix de ces deux colorants nous semble pertinent pour évaluer les performances de nos photocatalyseurs.

IV.2.1 Effet du dopage de WO_3 sur la dégradation du BM

Avant d'étudier la photoactivité des catalyseurs, nous avons vérifié si l'adsorption du BM sur Cu_xWO_3 pouvait avoir lieu. Les tests sont réalisés dans le noir, après avoir reconstitué le milieu réactionnel. Les prélèvements sont effectués après 12 h d'agitation. La concentration déterminée est appelée ' C_{eq} ' et la concentration de départ C_0 . La fraction molaire est donnée par : $(C_0 - C_{eq})/C_0$.

Comme le montre la Figure IV-8, l'adsorption du BM a lieu fortement sur nos catalyseurs. Cette dernière est d'autant plus importante que le catalyseur est préparé par imprégnation. En effet, pour $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{d}}$, le pourcentage adsorbé varie entre 0,20 et 0,37 alors que pour $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{i}}$, il varie de 0,27 à 0,46. Globalement, l'adsorption diminue légèrement avec l'augmentation de x .

La photoactivité est exprimée en termes de pourcentage de concentration résiduelle après 150 min d'irradiation ' C/C_{eq} ' (Figure IV-8). Deux constatations peuvent être faites :

- 1- Une augmentation de la photoactivité est observée en fonction de la valeur de x dans le cas du système $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{d}}/\text{BM}$, et les performances photo catalytiques suivent les variations de l'adsorption (*sauf pour $x=0.1$*).
- 2- Pour le système $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{i}}/\text{BM}$, la photoactivité diminue avec l'augmentation de la valeur de x et suit dans ce cas aussi la variation de l'adsorption.

Nous rappelons à ce niveau que la nature des porteurs de charge change en fonction de la méthode de synthèse, pour cette raison, nous aborderons les deux systèmes de manière différente.

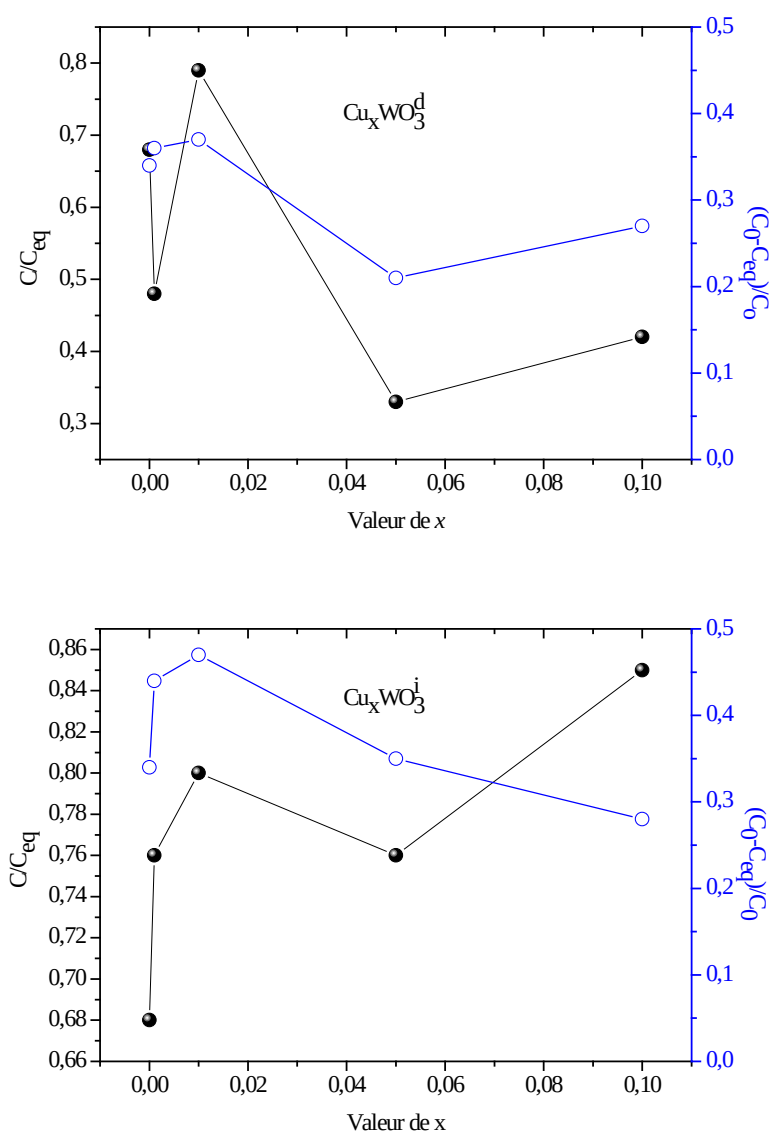


Figure IV-8 : Propriétés d'adsorption et de photoactivité des oxydes Cu_xWO_3 en présence de BM.

Les composés Cu_xWO_3^d sont des semi-conducteurs de type-*p* avec des positions de bandes de conduction plus négative que la LUMO ($E_{\text{LUMO}} = -0,47 \text{ V/ECS}$) du BM (Figure IV-9). Il est bien connu que le BM peut se comporter comme photosensibilisateur lorsqu'il est adsorbé à la surface d'un semi-conducteur [130]. Dans ce type de processus, le colorant excité injecte des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur et participe au mécanisme de génération des charges. Pour que le phénomène puisse se produire, deux conditions sont impératives :

- 1- Le colorant doit être adsorbé à la surface du semi-conducteur [90].

- 2- Le potentiel de la LUMO du colorant doit être plus cathodique que celui du semi-conducteur [90].

Bien que la première condition soit satisfaite, la seconde n'est pas remplie (Figure IV-9). Le phénomène d'injection d'électrons est alors écarté. L'accroissement de la photoactivité avec x doit être, dans ce cas, relié aux nouvelles propriétés induites par le dopage. Nous avons déjà observé, dans la partie des propriétés physiques de Cu_xWO_3^d , que l'augmentation de la quantité de cuivre induisait une diminution du gap (donc, une meilleure absorption de la lumière) et une augmentation du photocourant lors de l'utilisation d'une électrode. Ces deux effets sont, sans aucun doute, à l'origine de l'amélioration des performances photocatalytiques.

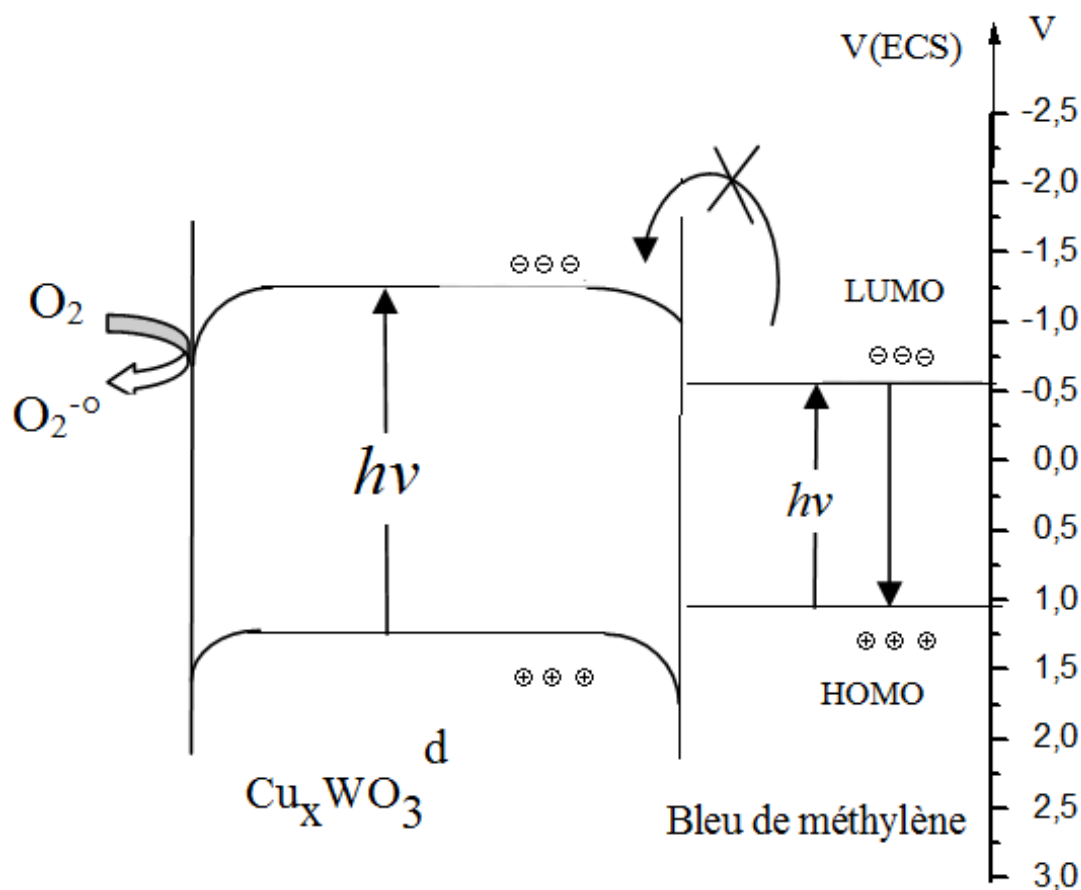


Figure IV-9 : Processus de transfert de charge défavorable entre l'oxyde Cu_xWO_3^d et BM sous lumière visible.

En ce qui concerne les composés Cu_xWO_3^i , la semi-conductivité est de même nature que WO_3 , c.à.d de type-*n* et le positionnement des bandes de conduction sont moins négatifs que la LUMO du BM. Dans ce cas, l'injection d'électrons peut avoir lieu et vient s'ajouter au processus de génération des charges par le semi-conducteur lui-même. Le mécanisme prenant place est représenté à la Figure IV-10.

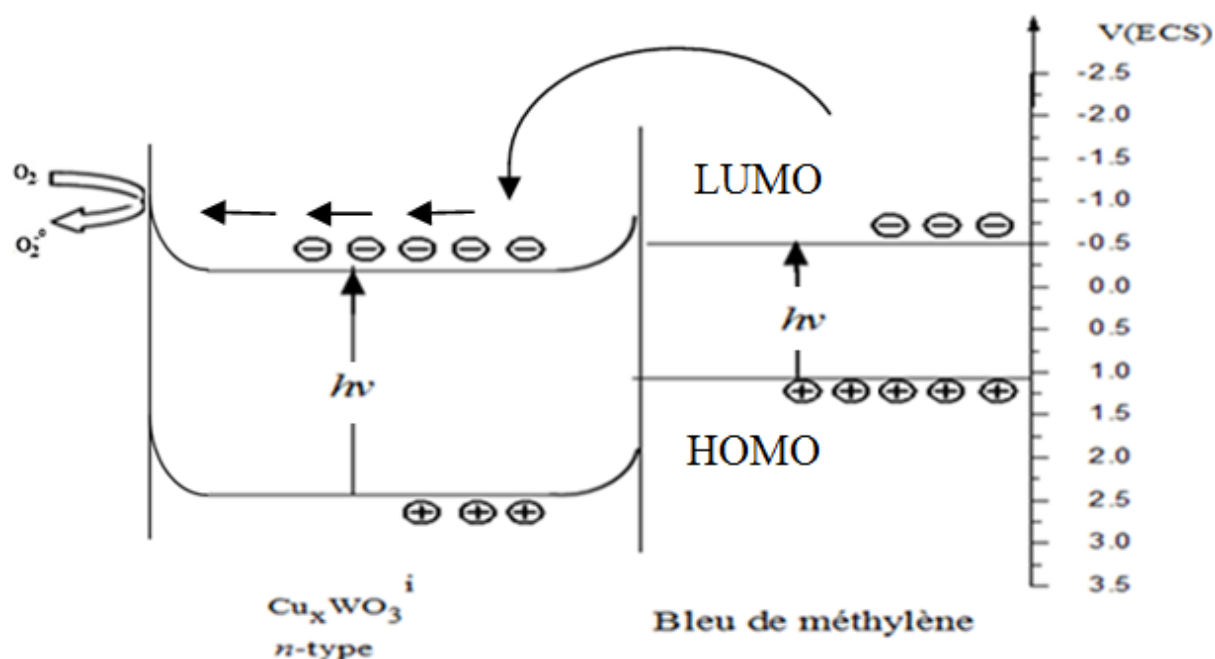


Figure IV-10 : Processus de transfert de charge entre l'oxyde Cu_xWO_3^i et BM sous lumière visible.

Pour $x < 0.1$, l'augmentation de l'adsorption a pour effet de désactiver les composés Cu_xWO_3^i alors que l'injection d'électrons devrait être synergique. Si l'on relie les performances de Cu_xWO_3^i aux différentes propriétés physiques que nous avons déterminées, on remarque que le photocourant généré par cette famille de matériau reste pratiquement constant malgré la diminution du gap. En théorie, une même photo activité aurait dû être observée. Dans ce cas, le changement des performances ne peut être attribué qu'à l'interaction photocatalyseurs/BM. Il a été rapporté dans certains cas, que des processus de recombinaison pouvaient avoir lieu, dans lesquels les électrons injectés dans la bande de conduction sont perdus par leur transmission

vers l'HOMO du photosensibilisateur [131]. Ainsi, le déplacement des charges forment un cycle où seuls les photons sont consommés (Figure IV-11).

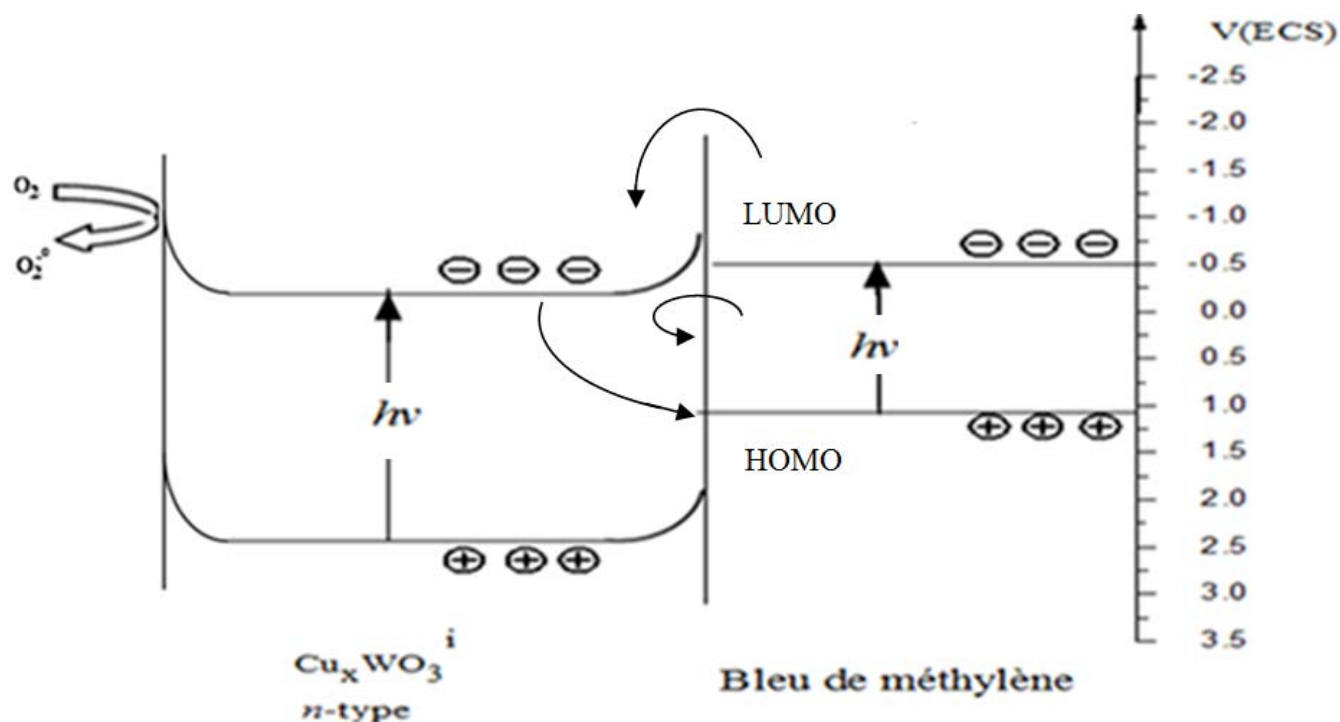


Figure IV-11 : Processus de transfert de charge entre l'oxyde Cu_xWO_3^i et BM sous lumière visible (cycle de recombinaison).

Si on considère que l'adsorption du BM s'effectue sur des sites identiques à ceux utilisés pour la formation des radicaux ($\text{O}_2^{\cdot-}$), alors la forte présence du BM à la surface de Cu_xWO_3^i induit forcément une désactivation des sites actifs. Ce type de phénomène a déjà été observé auparavant [132].

En ce qui concerne le photocatalyseur pour lequel $x=0.1$, il semble que la désactivation est due soit aux impuretés induites par un excès de Cu, ou alors par des centres de recombinaison de charges formant des niveaux d'énergie dans la bande interdite.

IV.2.2 Effet du dopage de WO_3 sur la dégradation de l'EOS

Lorsque l'EOS est utilisé comme source de pollution à dégrader, le profil de la photoactivité ainsi que de l'adsorption change globalement (Figure IV-12). A première vue, le phénomène d'adsorption diminue sensiblement par rapport à celui observé pour le BM et reste inférieur à 0.10, indépendamment de la composition et de la méthode de synthèse. Dans le cas du système $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{d}}/\text{EOS}$, le phénomène d'injection d'électrons est tout simplement impossible d'un point de vue thermodynamique. Cependant pour le système $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{i}}/\text{EOS}$, l'injection d'électrons est possible, mais devrait rester limitée au regard de la faible adsorption du colorant.

En ce qui concerne la photoactivité, le dopage par Cu en utilisant la méthode sol-gel semble là aussi positif, et l'activité de $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{d}}$ augmente avec la valeur de x . Ce résultat vient confirmer celui obtenu avec le BM et l'amélioration des performances peut être attribuée sans équivoque à l'augmentation du photocourant et à la diminution du gap.

Contrairement à ce qui a été remarqué dans le cas du BM, une très forte activation des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{i}}$ est observée. Ces derniers deviennent alors plus performants que $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{d}}$. La limitation de l'adsorption rend le phénomène d'injection d'électrons très limité et le mécanisme de transfert de charges est cantonné aux processus intrinsèques du semi-conducteur. Nous rappelons à ce niveau que d'un point de vue physique, pour $\text{Cu}_x\text{WO}_3^{\text{i}}$, le dopage induit une diminution du gap alors que le photocourant reste pratiquement constant. A ce niveau, l'augmentation de l'efficacité peut être attribuée en partie à la diminution du gap, par conséquent à une meilleure absorption de la lumière.

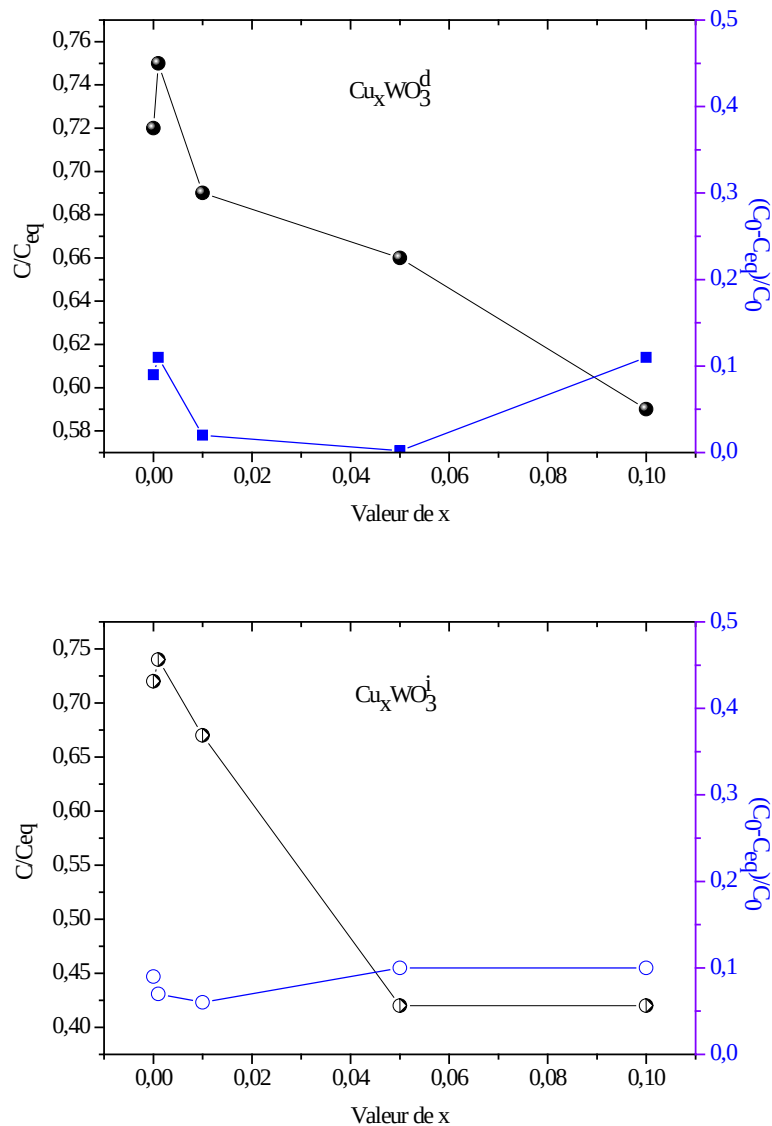


Figure IV-12 : Propriétés d'adsorption et de photoactivité des oxydes Cu_xWO_3 en présence de l'EOS.

Mise au point sur les résultats obtenus.

Si l'on considère le dopage pour une valeur de $x=0.05$, et en considérant les deux milieux réactionnels, il est évident que le dopage constitue une avancée majeure (Tableau IV-1). Il fait aussi apparaître que la nature des porteurs (*électron* vs *trou*) ne joue d'importance que dans la mesure où nous avons un déplacement des bandes d'énergies. Le dopage fait apparaître l'existence d'une sélectivité dans les

performances photo-catalytiques car $p\text{-Cu}_{0.05}\text{WO}_3^{\text{d}}$ est le plus actif pour le BM, alors que pour l'EOS c'est $n\text{-Cu}_{0.05}\text{WO}_3^{\text{i}}$ qui est approprié. Enfin, le phénomène d'injection d'électrons qui est dans le cas des cellules solaires une manifestation physique favorable, constitue dans notre cas une source d'empoisonnement dans le mécanisme de transfert de charge.

Tableau IV-1 : Comparatif des performances pour $x=0.05$.

polluant	$n\text{-WO}_3$	$n\text{-Cu}_{0.05}\text{WO}_3^{\text{i}}$	$p\text{-Cu}_{0.05}\text{WO}_3^{\text{d}}$
BM	0,68	0,76*	0,33
EOS	0,72	0,42	0,66

*indique la présence d'injection d'électrons.

IV.2.3 Etude de quelques paramètres photocatalytiques du système $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}$ / EOS

Nous avons choisi de poursuivre la suite de notre travail en utilisant le photocatalyseur $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}$ car il présente une photoactivité acceptable tout en possédant un mécanisme de transport différent de celui de WO_3 .

Le tracé de $\text{Ln}(C/C_{\text{eq}})$ indique, à première vue, un modèle cinétique apparent de disparition de l'EOS d'ordre un. La droite de tendance, présentant le meilleur coefficient de corrélation, est considérée afin de déterminer la constante de vitesse k . L'ordre un, indique que la vitesse de dégradation est limitée par la diffusion de l'EOS vers les sites actifs du catalyseur (sites où les radicaux sont produits).

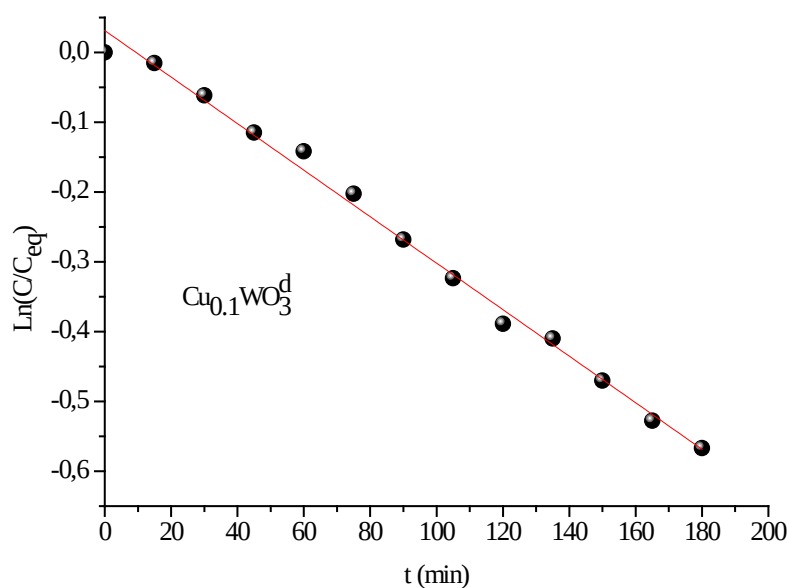


Figure IV-13 : Modèle cinétique pour le système $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}$ /EOS.

En considérant que le processus de diffusion des molécules peut être modifié par la variation de la concentration en EOS au sein de la solution, il est alors impératif d'étudier l'effet de la concentration initiale en polluant. A la Figure IV-14 est rapporté l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption de $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}$. Comme observé, l'augmentation de la concentration initiale a pour effet d'augmenter le pourcentage d'adsorption.

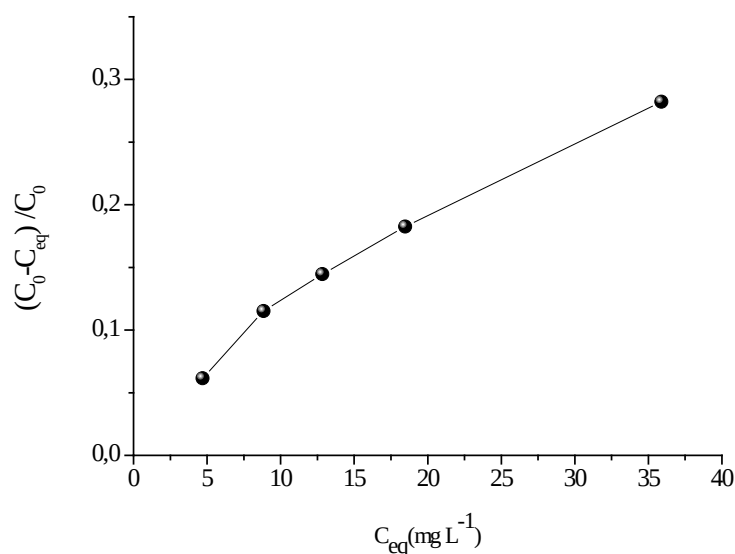


Figure IV-14 : Isotherme d'adsorption de l'EOS sur $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}$.

En partant des mêmes conditions rapportées ci-dessus, l'activité photocatalytique a été déterminée. Le modèle cinétique de dégradation ne variant pas (sous nos conditions), les performances sont exprimées en termes de constante de vitesse k et de vitesse initiale $R_i = C_{eq} \times k$; (Figure IV-15 (a,b)).

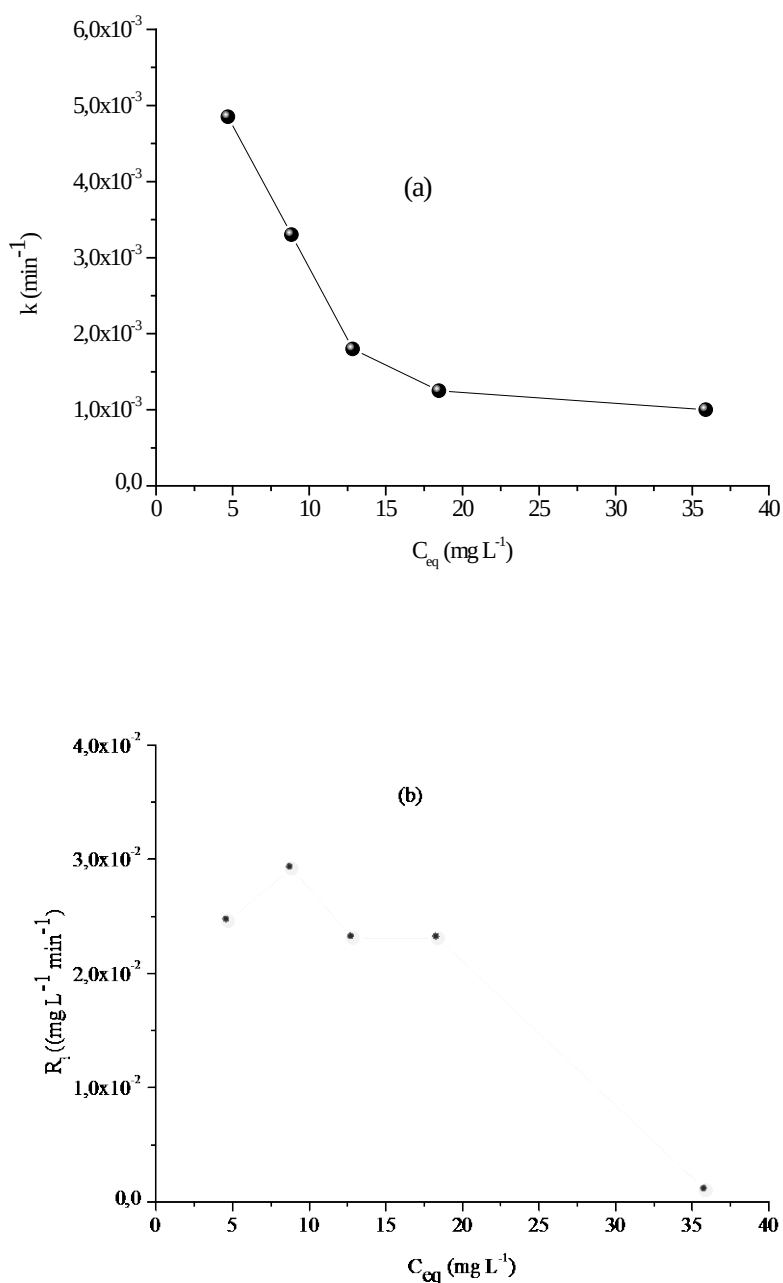


Figure IV-15 : Effet de la concentration initiale en EOS sur la photoactivité de $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^d$, (a) exprimé en termes de constante de vitesse k , (b) exprimé en terme de vitesse initiale R_i .

Bien que k diminue de manière drastique lorsque la concentration augmente, la vitesse de dégradation R_i reste relativement stable pour des $C_{eq} < 20 \text{ mg L}^{-1}$ et atteint un maximum pour $C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$. Pour un C_i de l'ordre de 50 mg L^{-1} , nous remarquons que la photoactivité diminue alors que l'adsorption est maximale.

La vitesse de dégradation est liée d'une part, à l'aptitude qu'a un photocatalyseur à produire des radicaux à sa surface, et d'autre part à la probabilité de rencontrer des radicaux avec les molécules à dégrader.

Quand la concentration en EOS augmente, la probabilité de réaction entre les molécules du colorant et les radicaux devient plus favorable, ce qui tend à améliorer la vitesse de dégradation. Le taux d'occupation de la surface est lui aussi un facteur favorable jusqu'à un certain seuil. Dans notre cas, il se situe aux alentours de 20 mg L^{-1} . L'excès en EOS peut constituer un filtre optique qui diminue par conséquent le nombre de photons incidents susceptibles d'atteindre la surface du semi-conducteur. Les fortes concentrations en EOS induisent également une augmentation des intermédiaires réactionnels. Ces derniers concurrencent la dégradation de l'Eos [133]. Cependant, il nous semble que la raison majeure de cette décroissance de la photoactivité provient de l'occupation massive des sites actifs, due à la forte adsorption de l'Eos lorsqu'une concentration de l'ordre de 50 mg L^{-1} est utilisée (voir Figure IV-13).

Le problème de la limitation des performances par la diffusion est un aspect complexe qui semble en partie résolu pour de faibles concentrations ($< 20 \text{ mg L}^{-1}$).

IV-2.3 (a) Effet du pH sur l'activité photocatalytique de $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^d$

Le pH est un paramètre important en photocatalyse, car il induit une variation importante des propriétés physico-chimiques pour un semi-conducteur. Nous avons choisi d'étudier la photoactivité de $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^d$ dans trois milieux différents: acide ($\sim 4,1$), basique ($\sim 10,9$) et neutre ($\sim 6,8$). Les résultats de cette étude sont présentés à la Figure IV-16.

WO_3 comme TiO_2 possède des groupements $-\text{OH}$ à sa surface et possède par conséquence des propriétés acido-basiques [132]. Le pH_{pzzp} , qui est le pH de charge zéro, a été déterminé pour ce matériau est de l'ordre de 6,3. Dans ce cas, en milieu acide $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}$ est chargé positivement, alors qu'en milieu basique sa charge est négative. En considérant que l'EOS est un colorant di-anionique [134] dans tout le domaine d'étude du pH, la variation de l'adsorption est inévitable. Cette présomption a été confirmée expérimentalement (Figure IV-17).

D'un point de vue photoactivité, l'augmentation de l'adsorption en milieu acide induit une désactivation du matériau. Nous avons discuté plus haut que les sites d'adsorption et les sites de réaction de O_2 étaient identiques, ainsi l'occupation des sites par l'EOS est responsable de la diminution de l'activité par inhibition de la production du radical $\text{O}_2^{\cdot-}$. Pour que ce raisonnement reste valable, nous devrions obtenir la plus grande photoactivité en milieu basique car l'adsorption de l'EOS est inexistante, or ce n'est pas le cas. La variation du pH a pour effet de modifier la physique de ce type de matériau. En effet, il est bien connu que la position des bandes des semi-conducteurs à caractère anionique (bande de valence $\text{O} : 2\text{p}$) varie suivant le pH d'un facteur de $-0,059 \text{ eV}$ par unité de pH. Dans notre cas, le potentiel de la bande de conduction devient plus négatif d'une valeur de $0,24 \text{ eV}$, ce qui amplifie la différence d'énergie entre la bande de conduction et le potentiel $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$. Ceci a pour effet de rendre la cinétique de transfert d'électrons moins favorable [23]. Nous concluons à ce niveau que la diminution de la photoactivité en milieu basique est due au déplacement négatif de la bande de conduction de notre semi-conducteur.

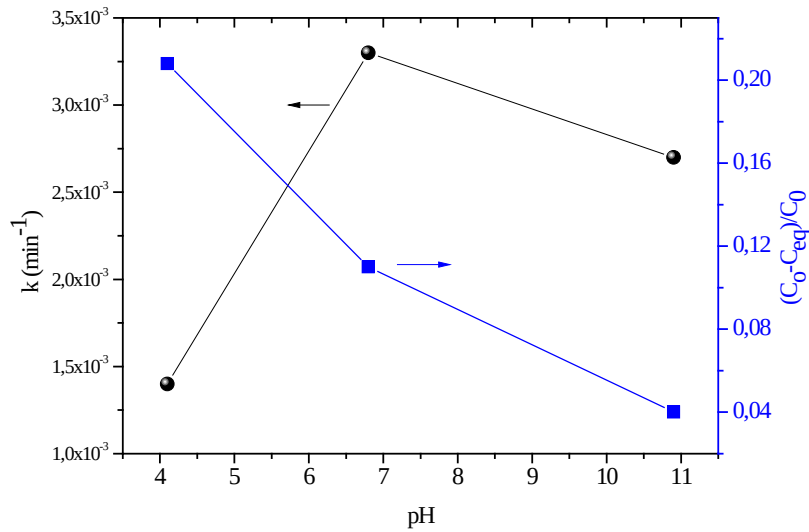


Figure IV-16: Effet du pH initial sur la photoactivité de $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^d$.

IV-2.3 (b) Effet de l'intensité de la lumière sur l'activité photocatalytique de $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^d$

L'effet de l'intensité de la lumière sur l'activité photo-catalytique est un paramètre non-négligeable, en particulier, si l'on veut que notre système soit opérationnel en conditions réelles d'exploitation. L'étude a été menée en considérant les recommandations de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) qui préconise l'utilisation d'une figure de mérite. L'énergie électrique par ordre (EE/O) est le modèle proposé pour des processus d'oxydations avancées (POA). EE/O est définie comme étant le nombre kW h^{-1} requis pour réduire la concentration de départ d'un polluant d'un ordre de magnitude (90%) dans 1 m^3 d'eau contaminée. EE/O (kW h m^{-3}) peut être obtenue à partir de l'équation:

$$EE/O = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log(C_i / C_f)} \quad (\text{IV-2})$$

$$\ln(C_i / C_f) = k \times t \quad (\text{IV-3})$$

Où P la puissance lumineuse (kW) atteignant le système, t le temps d'irradiation (min), V le volume de l'eau dans le réacteur, C_i et C_f respectivement les concentrations initiale et finale et k la constante de vitesse apparente du premier ordre (min^{-1}). L'équation précédente peut être simplifiée ainsi:

$$EE/O = \frac{38,4 \times P}{V \times k} \quad (\text{IV-4})$$

Les valeurs de EE/O relatives à la dégradation de l'éosine par le catalyseur $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}$ sont rapportés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Paramètres cinétiques et EE/O pour la dégradation de l'EOS.

$k (\text{min}^{-1}) \times 10^{-3}$	$t_{1/2} (\text{min}) = 0.693 / k$	$P (\text{kW}) \times 10^{-3}$	EE/O (kW/h)
3,3000	210	1,4454	2,9503
2,9000	238	1,1234	2,6093
2,2000	315	1,0633	3,2556
1,0300	672	0,5921	3,8722
0,7250	955	0,1205	1,1195
0,0818	8471	0,0130	1,0705
0,0932	7435	0,0027	0,1951

La Figure IV-17 montre l'effet de la lumière sur l'activité de l'oxyde $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}$, ainsi que sur le rendement de conversion.

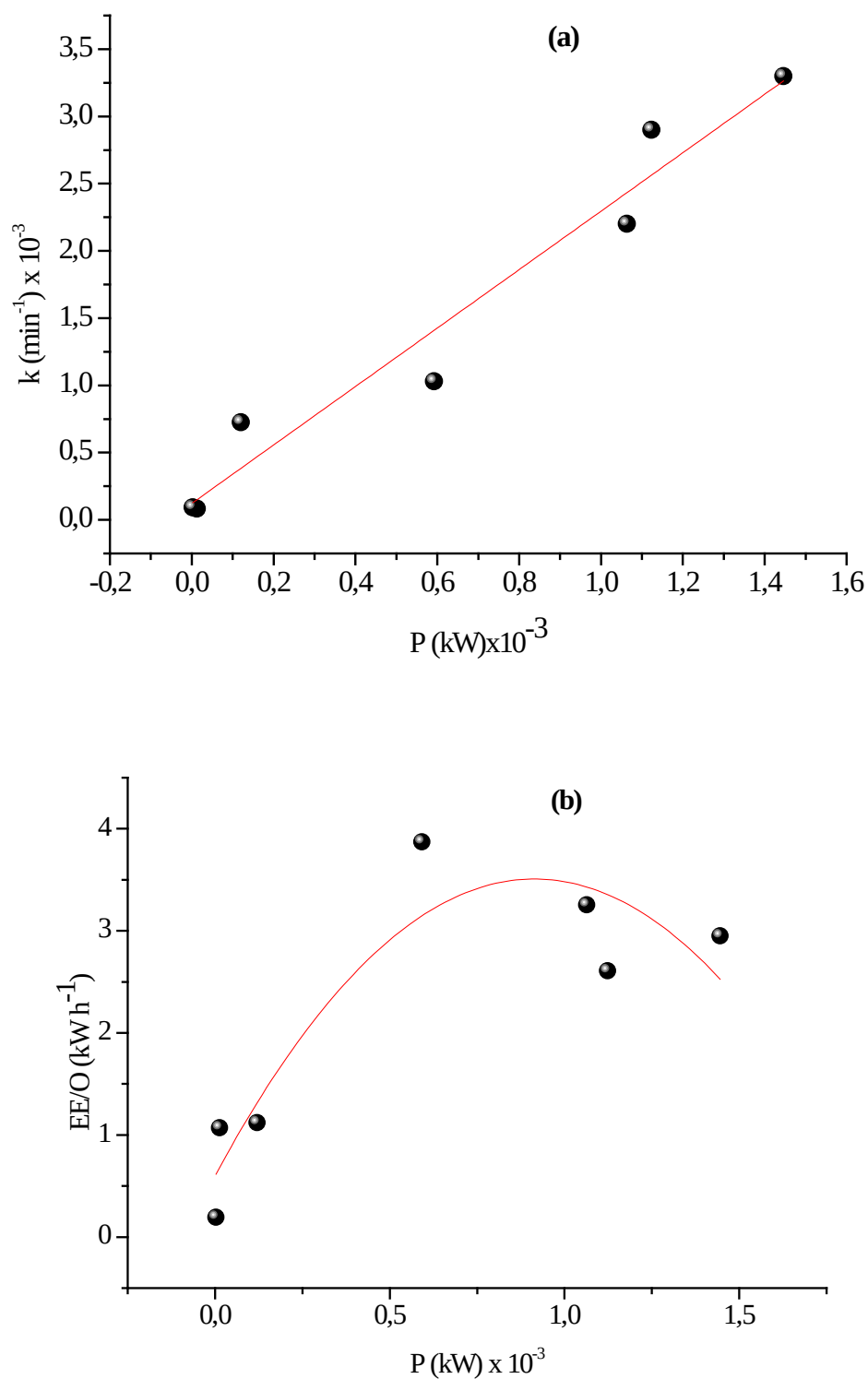


Figure IV-17: Effet de la puissance lumineuse sur la performance de $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^{\text{d}}$: (a) effet cinétique, (b) effet sur la figure de mérite. Conditions expérimentales : $[\text{Eosine}]_{\text{i}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, Irradiation : Visible, $\text{pH} \sim 6,8$.

A première vue, l'augmentation de l'intensité de la lumière a pour effet d'augmenter sensiblement la décoloration de la solution. Cette dernière suit une loi linéaire dans le domaine étudié. Quelque soit les conditions d'illumination, il existe toujours une compétition entre deux phénomènes antagonistes, en l'occurrence, le processus de production de charges (e^-/h^+) et l'effet de recombinaison [135].

Pour $P < 0,5921 \times 10^{-3}$ kW, l'augmentation de P s'accompagne de l'augmentation de k ainsi que de EE/O . Ceci traduit une diminution de l'efficacité de conversion même si un accroissement de la constante de vitesse est obtenu. Dans ce cas, le processus de recombinaison des charges semble être un processus limitant. Généralement, ce processus est attribué à l'existence de centres de recombinaison formant des barrières de potentiel à franchir pour permettre le transfert de charges et à l'effet radiatif (conversion de l'énergie photonique en chaleur dégagée). Ce dernier prend place pour des irradiations de forte intensité.

Pour $P > \sim 0,5921 \times 10^{-3}$ kW, une nette amélioration de l'efficacité de conversion est obtenue. Cette dernière se traduit par une diminution EE/O ainsi qu'une augmentation de la constante de vitesse k . L'effet dominant est alors le processus de production de charges avec un transfert rapide vers la surface pour produire les radicaux $O_2^{\cdot -}$ et l'oxydation de l'EOS.

La valeur de $P = \sim 0,5921 \times 10^{-3}$ kW correspond, dans notre cas, à la valeur pour laquelle le flux photonique permet de surmonter la barrière de potentiel induit par les centres de recombinaison. Notre système trouve, en conséquent, toute son efficacité au delà de cette valeur d'intensité lumineuse.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce présent travail, trois oxydes à savoir : AgMnO_2 , CuLaO_2 et Cu_xWO_3 ont été synthétisés puis caractérisés par différentes méthodes en vue de leur application à la photo-production de l'hydrogène et la dégradation de polluants organiques.

✓ L'oxyde AgMnO_2

La préparation d'oxydes basée sur Ag par réaction d'échange est très attractive à cause de la faible énergie d'activation mise en jeu. Le présent travail décrit la synthèse réussie d'un nouvel oxyde AgMnO_2 par réaction d'échange réalisée à basse température. La synthèse directe n'est pas possible et produit Ag métallique. La caractérisation structurale a été effectuée par diffraction des rayons-X sur poudre en utilisant le composé iso-structural CuMnO_2 . La variation thermique de la conductivité électrique démontre un comportement semi-conducteur de type-*p* avec une énergie d'activation en accord avec un mécanisme de conduction induit par saut de petit polarons.

✓ L'oxyde CuLaO_2

CuLaO_2 a été synthétisé par voie solide et cristallise dans la structure delafossite. La stabilité thermique de l'oxyde a été menée par analyse thermogravimétrique **ATG** sous air et sous atmosphère réductrice. Il a été montré que sous air à des températures supérieures à 690°C , CuLaO_2 subit une décomposition irréversible en CuLa_2O_4 . Sous atmosphère réductrice la phase et conduit à l'apparition de cuivre métallique Cu et d'oxyde de lanthane La_2O_3 .

Une valeur de $E_g = 2,77$ eV permet de confirmer l'activation par la lumière visible. La valeur positive de S à 300 K indique une semi-conductivité de type-*p* c'est à dire une conductivité assurée par les trous. Ce comportement s'explique par l'insertion d'oxygène qui génère une valence mixte $\text{Cu}^{+/2+}$. L'énergie d'activation ΔE_s (0,28 eV) a

été déterminée à partir de la valeur de S_{300K} ($930 \mu\text{VK}^{-1}$). ΔE_s se situe loin de la moitié de l'énergie de bande interdite (1,4 eV) indiquant un mécanisme de conduction extrinsèque. A température ambiante, la faible valeur de la mobilité μ_t ($3,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) est attribuée à la bande étroite $3d$ de Cu et aux pièges situés au niveau des joints de grain. Les propriétés photoélectrochimiques confirment le comportement semi-conducteur de type- p .

Les capacités réductrices de l'oxyde CuLaO_2 ont été étudiées dans le cadre de la photoproduction d'hydrogène sous lumière artificielle appartenant au domaine du visible. La concentration massique (CM) optimale obtenue de l'ordre de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Deux types de capteur de trous ont été expérimentés : S^{2-} et SO_3^{2-} . Des rendements quantiques de 0,08% et 0,10 % sont obtenus respectivement en milieu S^{2-} (pH~13) et SO_3^{2-} (pH~8). Les performances obtenues sont très honorables pour ce type de matériaux, mais restent loin des performances exigées pour une rentabilité au stade industriel.

✓ L'oxyde Cu_xWO_3

Cu_xWO_3 est préparé par la méthode Sol-Gel et par imprégnation dans lequel ($x=0, 0.001, 0.01, 0.05$ et 0.1). Tous les matériaux se trouvent bien cristallisés et présentent une seule phase avec la gamme de taille des cristallites variant de 17 à 100 nm, selon la quantité de Cu et de la méthode de préparation. La dépendance de conductivité en fonction de la température montre un comportement semi-conducteur des échantillons, qui suit le modèle d'Arrhenius. Les énergies d'activation ΔE_a sont de l'ordre de 0,4 - 0,6 eV. Les catalyseurs produits par Sol-Gel sont de type- p (semi-conductivité assurée par les trous), alors que ceux produits par imprégnation sont de type- n . Le mécanisme de conduction est attribué à un saut de petit polaron. L'énergie de la bande interdite peut être réduite de 2,67 à 2,38 eV. ΔE_s se situe loin de la moitié de l'énergie de la bande interdite (1,4 eV) indiquant un mécanisme de conduction extrinsèque. La caractérisation photoélectrochimique confirme le type de conductivité et le photocourant J_{ph} augmente avec le processus de dopage.

L'étude du pouvoir oxydant des oxydes Cu_xWO_3 a été réalisée en utilisant le bleu de méthylène et l'éosine comme source de pollution. Ce travail a mis en évidence que le dopage constitue une avancée majeure et que la nature des porteurs (*électron* vs *trou*) joue un rôle important que dans la mesure où nous avons un déplacement des bandes d'énergie. Le dopage fait apparaître aussi l'existence d'une sélectivité dans les performances photocatalytiques. Enfin, le phénomène d'injection d'électrons qui est, dans le cas des cellules solaires une manifestation physique favorable, constitue dans notre cas une source d'empoisonnement dans le mécanisme de transfert de charge.

L'étude de quelques paramètres photo-catalytiques pour le système $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^d/\text{EOS}$ a permis de mettre en évidence que la cinétique de dégradation était limitée par la diffusion de l'Eos vers la surface de $\text{Cu}_{0.1}\text{WO}_3^d$. Ce problème ne peut être résolu que pour des concentrations inférieures à 20 mg L^{-1} . De plus, le pH du milieu réactionnel modifie sensiblement le mécanisme de transfert de charges ainsi que la physique du semi-conducteur étudié.

La valeur pour laquelle le flux photonique permet de surmonter la barrière de potentiel induit par les centres de recombinaison est de $\sim 0,5921 \times 10^{-3} \text{ kW}$ définissant ainsi le seuil d'efficacité photonique.

Perspectives

Comme perspectives :

- 1- Développer les jonctions suivantes: $\text{Cu}_x\text{WO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Cu}_x\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ et $\text{Cu}_x\text{WO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ pour des applications en photocatalyse.
- 2- Etudier le dopage de WO_3 par d'autres éléments de transition 3d (Fe, Co, Ni et Zn) et corrélérer leur impact sur la photoactivité.

Bibliographie

- [1] Y. Hea, T. Shenga, Y. Wuc, J. Chena, R. Fua, S. Hua, X. Wua, J. Hazardous Materials 168 (2009) 551.
- [2] N. Koriche, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, Physica B 407 (2012) 1175.
- [3] J. E. Clayton, D. P. Cann, N. Ashmore, Thin Solid Films (2002) 411.
- [4] N. Miyasaka, Y. Doi, Y. Hinatsu, J. Solid State Chemistry 182(8) (2009) 2104.
- [5] D. M. Rojas, G. Subias, J. O. Sole, J. Fraxedas, B. Martinez, M. C. Cabanas, J. C. Vazquez, J. G. Calbet, E. G. Gonzalez, R. I. Walton, N. C. Pastor, J. Solid State Chemistry 179 (12) (2006) 3883.
- [6] V. G. Rienacker, K. Werner, Z. Anorg, Allg. Chem. 320 (1963) 141.
- [7] Handbook of chemistry and physics, 78th edn. 1997–1998. Editor-in-Chief David R. Lide, CRC Press.
- [8] J. Topper, M. Trari, P. Gravereau, J.P. Chaminade, J.P. Doumerc, Z Krist. 10 (1995) 184.
- [9] H. Su, H. Zhang, X. Tang, Y. Jing, Mater. Chem. Phys.102 (2007) 271.
- [10] H. Su, H. Zhang, X. Tang, Mater. Sci. Eng. B 117 (2005) 231.
- [11] L. Djellal, A. Bouguelia, M. Trari, Mater. Chem. Phys. 109 (2008) 99.
- [12] E. Mugnier, A. Barnabe, P. Tailhades, Solid State Ion. 177 (2006) 607.
- [13] V. Khatko, E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, K. Malysz, X. Correig, Sens. Actuators B: Chem. 111-112 (2005) 45.
- [14] S. M. Kanan, C. P. Tripp, Solid State Mater. Sci 11 (2007) 19.
- [15] C. F. Lin, C. H. Wu, Z. N. Onna, J. Hazard. Mater. 154 (2008) 1033.
- [16] Y. Pang, Q. Chen, X. Shen, L. Tang ,H. Qian, Thin Solid Films 518 (8) (2010) 1920.
- [17] A. Hameed, M. A. Gondal, Z. H. Yamani, Catal. Commun. 5 (2004) 715.
- [18] X. Li, X. Quan, C. Kutal. Scripta Materialia 50 (2004) 499.
- [19] Y. Wang, Y. He, T. Li, J. Cai, M. Luo, L. Zhao, J. Chemical. Engineering. 189–190 (1) (2012) 473.

- [20] M. A. Buttler, J. Appl. Phys. 48 (1977) 1914.
- [21] A. J. Nozik, R. Memming, J. Phys. Chem., 100 (1996) 13061.
- [22] N. Benahmed, Univ. Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, These de Magister (2006).
- [23] H. Gerisher, Energy Conversion with Semiconductor Electrodes, Topics in applied Physics, Solide State Physics Aspects 1978; Editor B.O. Seraphin.
- [24] Besson Précis de la thermodynamique et cinétique électrochimiques Edition Marketing 1984.
- [25] K. Ramesha, A.S. Prakash, M. Sathiya, Giridhar Madras, A.K. Shukla, Materials Science and Engineering: B 176 (2) (2011)141.
- [26] B. Bellal, S. Saadi, N. Koriche, A. Bouguelia, M. Trari, J. Physics and Chemistry of Solids 70 (2009) 1132.
- [28] A. Nada, M. H. Barakat, H. A. Hamed, N. R. Mohamed, T. N. Veziroglu, J. Hydrogen Energy Interne 30 (2005) 687.
- [29] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, J. Hydrogen Energy Interne 30 (2005) 1053.
- [30] V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, G. E. Shahnazaryan, énergie olar DE S 78 (2005) 581.
- [31] R. Bruce Gall, N. Ashmore, M. A. Marquardt, X. Tan, D. P. Cann, J. Alloys and Compounds 391(1-2) (2005) 262.
- [32] V. Jayalakshmi, R. Murugan, B. Palanivel, J. Alloys et composés 388/1 8 (2005)19.
- [33] S. Saadi, A. Bouguelia, H. Derbal, A. Aider, M. Trari, J. Photochem. Photobiol. A 97 (2007) 187.
- [34] M. k. Jayaraj, A. D. Draesek, J. Tate, A. W. Sleight, solide mince filme 397 (2001) 244.
- [35] J. P. Doumerc, A. Ammarn, A. Wichainchai, M. Pouchard, P. Hagenmuller, J. Phys. Chem. 48 (1987) 47.
- [36] S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, Energie Solaire 80 (2006) 272.
- [37] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt, Inorg. Chem. 10 (1971) 713.
- [38] A. Wichainchai, P. Dordor, J. P. Doumerc, M. Marquestaut, M. Pouchard, P. Hagenmuller, A. Ammar, J. Solid State Chem. 74 (1988) 126.

- [39] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 925.
- [40] B.U. Kohler, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 543 (1986) 73.
- [41] K. Isawa, Y. Yaegashi, M. Komatsu, M. Nagano, S. Sudo, *Phys. Rev., B* 56 (1997) 3457.
- [42] M. Shimode, Y. Hayashi, M. Sasaki, K. Mukaida, *Mater. Trans.* 41 (2000) 1111.
- [43] J. Li, A.F.T. Yokochi, A.W. Sleight, *Solid State Sci.* 6 (2004) 831.
- [44] A. Buljan, P. Alemany, E. Ruiz, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8060.
- [45] A. Jacob, C. Parent, P. Boutinaud, G. Le Flem, J. P. Doumerc, A. Ammar, M. Elazhari, M. Elaammani, *Solid State Commun.* 103 (1997) 529.
- [46] M. Tanaka, M. Hasegawa, T. Higuchi, T. Tsukamoto, Y. Tezuka, S. Shin, H. Takei, *Phys., B Condens. Matter* 245 (1998) 157.
- [47] H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa, H. Hosono, *J. Electroceram.* 4 (2000) 407.
- [48] B. J. Ingram, T. O. Mason, R. Asahi, K. T. Park, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 155.
- [49] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie, Masson* (1983).
- [50] L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* (1958) 4186.
- [51] C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 60 (2000) 201.
- [52] B. J. Ingram, G. B. Gonzalez, T. O. Mason, D. Shahriari, A. Barnabe, D. Ko, K. Poppelmeier, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5616.
- [53] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tate, A.W. Sleight, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 265.
- [54] M. S. Lee, Y. T. Kim, D. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2028.
- [55] X. Feng, L. Wang, S. Min, *Applied Energy* 86 (2009) 1767.
- [56] J. Wang, E.J. Anthony, *Applied Energy* 85 (2008) 73.
- [57] R. Bernard, G. Menguy, M. Schawrtz, *Rayonnement solaire* (1980) 41.
- [58] K. Koumoto, H. Kouduka, W.S. Seo, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 251.
- [59] Y. Ono, K. Satoh, T. Nozaki, T. Kajitani, *J. Appl. Phys.* 46 (2007) 1071.
- [60] S. Sun, Z. Fan, Y. Wang, K. Winston, C. E. Bonner, *Mat Sci Eng B: Solid* 116 (2005) 279.

- [61] W. Ketir, A. Bouguelia, M. Trari, J. Hazard. Mater., 158 (2008) 257.
- [62] A. Derbal, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari, Int J Hydrogen Energ 33 (2008) 4274.
- [63] H. Dong, Z. Li, X. Xu, Z. Ding, L. Wu, X. Wang, X. Fu, Applied Catalysis B Environmental 89 (2009) 551.
- [64] S. Kato, R. Fujimaki, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, S. Nakata, Applied Catalysis B: Environmental 89 (2009) 183.
- [65] N. Koriche, A. Bouguelia, A. Aider, M. Trari, Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 693.
- [66] N. Koriche, A. Bouguelia, M. Trari, Int. J. Hydrogen Energy 31 (2006) 1196.
- [67] M. Younsi, S. Saadi, A. Bouguelia, A. Aider, M. Trari, Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 1102.
- [68] M. Younsi, A. Aider, A. Bouguelia, M. Trari, Solar Energy 78 (2005) 574.
- [69] T. J. Szymansk. C. A. Roberts, Canadian Mineralogist. 22 (1984) 681.
- [70] I. M. Szilagyi, B. Forizs, O. Rosseler, A. Szegedi, P. Nemeth, P. Kiraly, G. Tarkanyi, B. Vajna, K. Varga-Josepovits, K. Laszlo, A. L. Toth, P. Baranyai, M. Leskela, J. Catalysis 294 (2012) 119.
- [71] P. Pinter, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Thèse de Doctorat (2002).
- [72] C. L. Mauriat, V. Oison, J. Phys. Condens. Matter 18 (31) (2006) 7361.
- [73] K. J. Patel, C. J. Panchal, V. A. Kheraj, M. S. Desai, Materials Chemistry and Physics 114 (2009) 475.
- [74] X. F. Cheng, W. H. Leng, D. P. Liu, J. Q. Zhang, C.N. Cao, Chemosphere 68 (10) (2007) 1976.
- [75] C. F. Lin, C. H. Wu, Z. N . Onna, J. Hazardous Materials 154 (2008) 1033.
- [76] T. Arai, M. Yanagida, Y. Konishi, A. Ikura, Y. Iwasaki, H. Sugihara, K. Sayama. Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 42.
- [77] H. Tian, J. Ma, K. Li, J. Li. Ceramics International 35 (2009) 1289.
- [78] K. Rajeshwara, M.E. Osugib, W. Chanmanee, C.R. Chenthamarakshana, M.V.B. Zanonib, P. Kajitvichyanukuld, R. Krishnan-Ayera, J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9 (2008) 15.

- [79] S. Qourzal, M. Tamimi, Ali Assabbane, Y. Ait-Ichou. *C. R. Chimie* 10 (2007) 1187.
- [80] L. Bian, M. Song, T. Zhou, X. Zhao, Q. dai. *J. Rare Earths* 27(3) (2009) 461.
- [81] C.G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 60 (2000) 201.
- [82] D.J. Smith, J.F. Vatelino, R.S. Falconer, E.L. Wittman, *Sensors Actuators B: Chemical* 13 (1993) 264.
- [83] S. O. Neill, I. P. Parkin, R. J. H. Clark, A. Mills, N. Elliott, *Chem. Vapor Deposit.* 10 (2004) 136.
- [84] H. Wang, P. Xu, T. Wang, *Mater. Des.* 23 (2002) 331.
- [85] G. Hodes, D. Cahen, J. Manassen, *Nature* 260 (1976) 312.
- [86] H. Wang, T. Lindgren, J. He, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5686.
- [87] C. Santato, M. Ulmann, J. Augustynski, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 936.
- [88] R. Solarzka, B. D. Alexander, J. Augustynski, *C. R. Chim.* 9 (2006) 301.
- [89] J. H. Park, A. J. Bard, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) 5.
- [90] T. Huang, X. Lin, J. Xing, W. Wang Z. Shan F. Huang, *Materials Science and Engineering B* 141 (2007) 49.
- [91] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technologie Kadansha*. Springer (2003).
- [92] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Renew. Sust. Energy: Reviews*, 11(3) (2007) 401.
- [93] Y. Mansourpanah, S. S. Madaeni, A. Rahimpour, A. Farhadian, A. H. Taheri, *J. Membrane Sci.*, 330 (1-2) (2009) 297.
- [94] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. Weber, *Int. J. Photoenergy*, 05 (2003) 153.
- [95] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemisry*, 157 (1) (2003) 47.
- [96] S. Yamazaki, S. Matsunaga, K. Hori, *Water Research* 35 (2001) 1022.
- [97] K. Tanaka, M. F. V. Capule, T. Hisanaga, *Chemical Physics Letters* 187 (1991) 73.
- [98] G. Rothenberg, J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone, D. K. Sharma, *J. American Chemical Society* 107 (1985) 8054.

- [99] V. Tappeiner, H. Zur, Dtsch Med Wochenschr 8 (1904) 265.
- [100] C.S. Foote, T.Y. Ching, J. Am. Chem Soc. 97 (1975) 6209.
- [101] R. D. Shannon Acta Cryst A 32 (1976) 751.
- [102] T.A. Hewston, B.L. Chamberland, J Phys Chem Solids 48 (1987) 97
- [103] M. Tabushi, K. Ado, H. Koyashi, H. Kageyama, C. Masquelier, A. Kondo, R. Kano, J Electrochem Soc 145(4) (1998) 46
- [104] G. S. Rushbrooke, P.J. Wood, Mol Phys 6 (1963) 409
- [105] Z. Jiang, S. Huang, B. Qian, Electrochim Acta 39 (1994) 2465.
- [106] S. Kumar, S. Marinel, M. Miclau, C. Martin, Materials Letters 70 (2012) 40.
- [107] P. Day, R. Robine, Inorg Chem 10 (1966) 247.
- [108] N. Koriche, A. Bouguelia, M. Mohammedi et M. Trari, J. Mater. Sci. 42 (13) (2007) 4778.
- [109] A. Trestmann-Matts, S.E. Dorris, S. Kumarakrishnan, T.O. Mason, J. Am. Ceram. Soc. 66 (8) (1983) 589.
- [110] Elazhari M, A. Ammar, M. Elaatmani, M. Trari, J. P. Doumerc, Eur J. Inorg À Chem. 34 (1997) 503.
- [111] R. A. Nyquist, R. O. Kagel, éventails infrarouges les composés inorganiques, édition académique inc. New York (1973).
- [112] P. Boutinaud, D. Garcia, C. Parent, M. Faucher, G. Le .em, J. Phys. Chem. 56 (1995) 1147.
- [113] P. Siffert. *Journal de Physique. Colloque C3*, Supplément au N°6, Tome 39:C3-40.
- [114] W. Soller, A. J. Thompson, Phys. Rev. 47 (1935) 644.
- [115] M. Kotter, L. Riekert, Stud. Surf. Sci. Catal. 3 (1979) 51.
- [116] A.M. Cruz, D.S. Martýnez, E.L. Cuellar, Solid State Sci. 12 (2010) 88.
- [117] V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 89 (2005) 15.
- [118] W. V. Stahlin, R.H. Oswald, Z Allg Chem, 373 (1970) 69.
- [119] K. Park, J.K. Seong, S. Nahm, J. Alloys Compd 455 (2008) 331.
- [120] K. Park, K.Y. Ko, W.S. Seo, Mater. Sci. Eng. B 129 (2006) 1.

- [121] H. Colder, E. Guilmeau, C. Harnois, S. Marinel, R. Retoux, E. Savary, J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 2957.
- [122] M.D. Ward, J.M. White, A .J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 27.
- [123] F.P. Koffyberg, F.A. Benko, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 2476.
- [124] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. 48 (2003) 53.
- [125] T. Ohawa, I. Lyubinetsky, Y. Du, M.A. Henderson, V. Shutthanandan, S.A. Chambers, Phys. Rev. B 79 (2009) 085401.
- [126] B. Sapoval, C. Hermann, Physics of Semiconductors, Springer-Verlag (2003).
- [127] S.M. Sze, K.K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, J. Wiley & Sons (2007).
- [128] M. Trari, A. Bouguelia, Y. Bessekhoud, Solar Energy Materials and Solar Cells, 90 (2) (2006)190.
- [129] Y. Bessekhoud, R. Brahimi, F. Hamdini, M. Trari, J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 248 (2012)15.
- [130] D.S. Martinez, A. Martinez, E.L. Cuellar, Applied Catalysis A: General 398 (1–2) 15 (2011) 179.
- [131] M. Grätzel, Curr.Opin. Colloid Interface Sci. 4 (4) (1999) 314.
- [132] Bessekhoud, Univ. de Metz, Thèse de Doctorat (2003).
- [133] R. Brahimi, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 194 (2008) 173.
- [134] D. Fompeydiem, F. Onrm, P. Levillain, Bull. Soc. Chim. Fr. (1979) 375.
- [135] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, Appl. Catal. B: Environ. 49 (1) (2004) 1.

Annexe 1

1. Mesures électriques

(a) Conductivité électrique

Le dispositif de mesure est représenté par la figure 1.

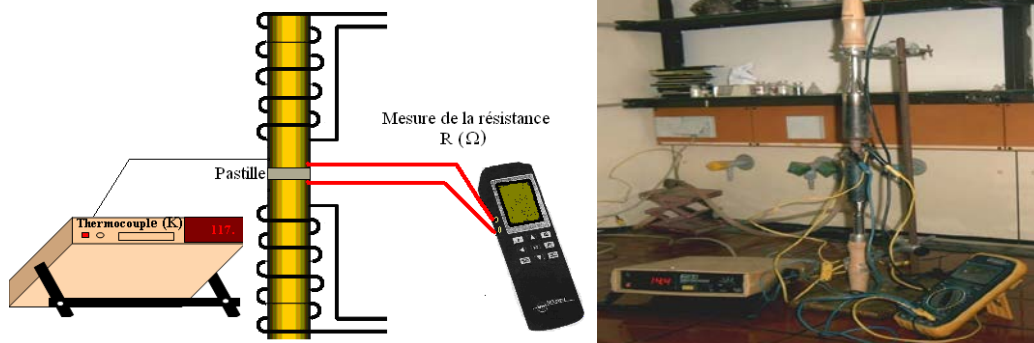


Figure I-1 : Dispositif permettant la mesure de la conductivité électrique

(b) Pouvoir thermoélectrique

Le dispositif de mesure est représenté par la figure 2.

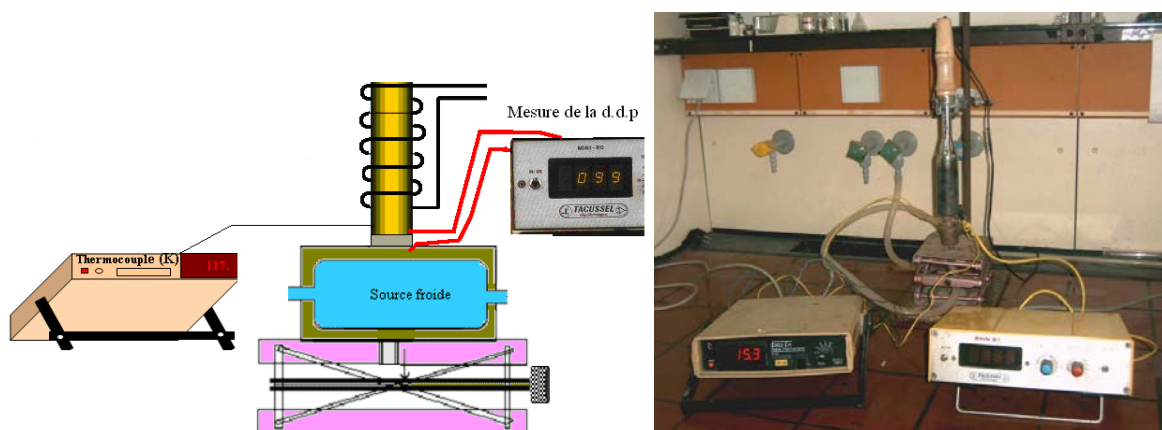


Figure 2 : Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique.

2. Caractérisations électrochimiques et photo-électrochimiques

Le dispositif de mesure est représenté par la figure 3.

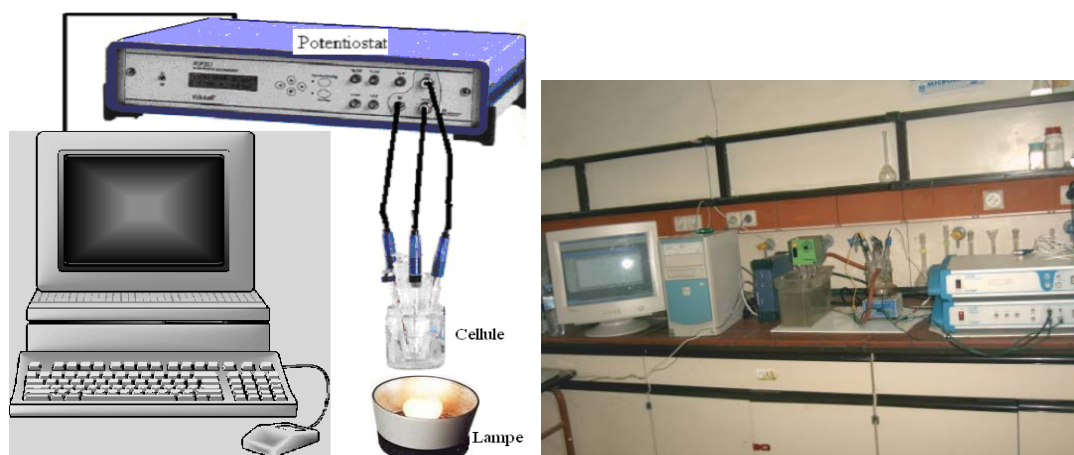


Figure 3 : Dispositif de mesure électrochimique et photoélectrochimique.

3. Etude de la photoactivité

(a) Photo production d'hydrogène

Le dispositif de mesure est représenté par la figure 4.

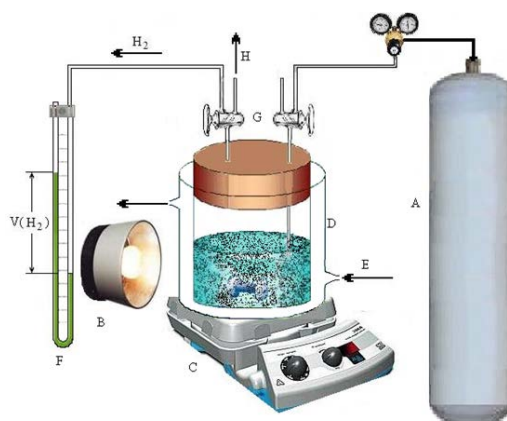


Figure 4 : Dispositif expérimental pour la mesure du volume d'hydrogène.

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

(b) Dégradation de polluants organiques

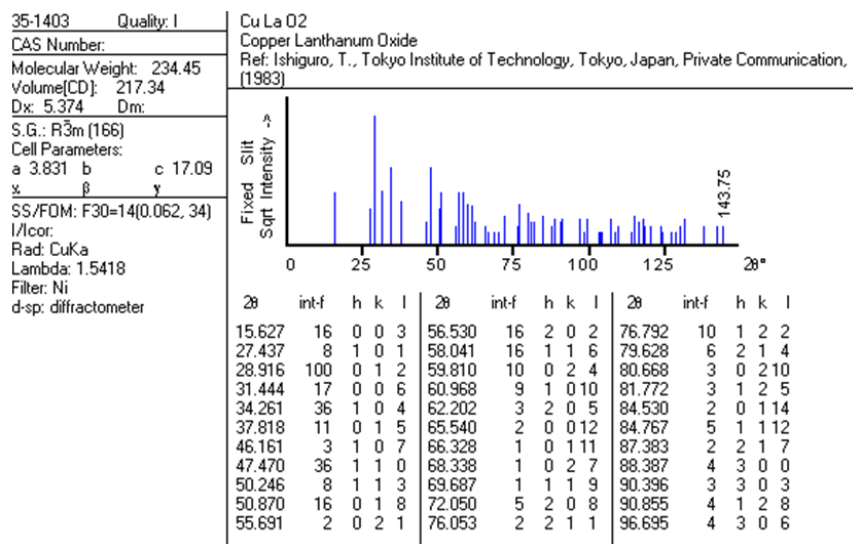
Le dispositif de mesure est représenté par la figure 5.



Figure 5: Dispositif expérimental utilisé pour l'évaluation de la photo-activité.

Annexe2

1- Fiche JCPDS de CuLaO₂



2- Fiche JCPDS de WO₃

