

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

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène
U.S.T.H.B.

FACULTE DE CHIMIE



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du Diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : **Chimie Physique et Théorique**

Par : M^{elle} **HAMDINI Fatiha**

Sujet

Etude de quelques propriétés physico-chimiques et photo-catalytiques de Cu₂S

Soutenu publiquement le 03/05/2010, devant le jury composé de :

M ^r H. KERDJOUDJ	Professeur, USTHB.	Président
M ^r Y. BESSEKHOUD	Maître de Conférences, USTHB-ENSV	Directeur de Thèse
M ^{me} C. RABIA	Professeur, USTHB	Examinatrice
M ^{elle} D. HAMMOUTENE	Professeur, USTHB	Examinatrice
M ^r A. BOUDINA	Maître de Conférences, USTHB	Examineur

A la mémoire de mon père.

A ma très chère mère.

A mes frères et mes sœurs.

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de **Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables** (L.S.V.E.R) de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (U.S.T.H.B).*

*Je remercie Monsieur **A. BOUGUELIA**, Professeur à l'U.S.T.H.B, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.*

*Je tiens à remercier mon Directeur de thèse, Monsieur **Y. BESSEKHOUAD**, Maitre de Conférences à E.N.V et U.S.T.H.B. pour les conseils et l'aide qu'il m'a apporté au cours de ce travail, qu'il soit assuré ici de mon entière gratitude pour tout ce qu'il a fait pour moi.*

*Je tiens à remercier Monsieur **H. KERDJOUDJ**, Professeur à l'U.S.T.H.B. pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de présider ce jury.*

*Je remercie très sincèrement Melle **D. HAMMOUTENE**, Professeur à L'U.S.T.H.B, Madame **C. RABIA**, Professeur à L'U.S.T.H.B, et Monsieur **A. BOUDINA**, Maitre de Conférences à l'U.S.T.H.B. d'avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse.*

*Je remercie profondément Monsieur **M. TRARI**, Professeur à L'U.T.H.B. pour l'aide qu'il m'a apporté, son assistance, son soutien et ses conseils tout au long de ce travail.*

*Je voudrais également remercier toute l'équipe du laboratoire, M^{me} **Y. GABES**, M^r **AIDER**, et M^r **S. OMAIRI**, M^r **G. REKHILA**, M^{me} **F. MEZOURI**, M^{elle} **R. BRAHIMI**, M^{elle} **W. KETIR**, M^{me} **A. KEZZIM**, M^{me} **N. KORICHE**, M^{me} **N. HALAILI**, M^{elle} **S. BOUMAZA**, M^{me} **S. SAADI**, M^{elle} **Z. KOUDRI**, et tous ceux que j'ai oublié. Merci à tous pour les différents coups de main qu'ils m'ont apporté pour mener à bien ce travail.*

F. Hamdini

SOMMAIRE

Introduction Générale.	1
Chapitre I : Partie théorique	5
I-1 Introduction	6
I-2 La physique des semi-conducteurs.	6
I-3 Mécanisme de conduction.	8
I-4 Conductivité dans un semi-conducteur.	8
I-5 Absorption optique d'un semi-conducteur.	9
I-6. Phénomène de contacte dans les semi-conducteurs.	11
I-6.1 Modèle énergétique conventionnel de l'interface semi-conducteur/électrolyte.	11
I-6.2 Structure énergétique d'une particule semi-conductrice.	13
I-6.3 Effet de l'illumination sur la distribution des porteurs de charges.	15
I-6.4 Processus de séparation de charges induit par la lumière.	19
I-6.5 Recombinaison des porteurs de charges hors équilibre.	19
I-6.6 Potentiel de bande plate (V_{bp}).	20
I-7 Hétérojonctions..	21
I-7.1 Définitions et principes.	21
I-7.2 Processus de transfert de charges entre un semi-conducteur à bande interdite réduite et un semi-conducteur à bande interdite large en jonction	22
I-8. Photo-catalyse hétérogène.	23
I-8.1 Mécanismes mis en jeu lors de la dégradation de composés organiques en solution aqueuse.	24
I-9. Conclusion.	26
Chapitre II : Etude de quelques propriétés physico-chimiques de Cu_2S	27
II-1 Introduction	28
II-2. Partie expérimentale	28
II-2.1 Cu_2S .	28
II-2.2 Techniques de caractérisation.	29
a) Analyse radio cristallographique.	29
b) Propriétés de transport.	29

<i>c) Caractérisations électrochimiques et photo-électrochimiques.</i>	29
II-3. Résultats et discussions.	31
II-3.1 Diffraction des rayons X	31
II-3.2 Propriétés de transport.	32
<i>a) Conductivité électrique</i>	32
<i>a) Pouvoir thermoélectrique</i>	33
II-3.3 Caractérisations électrochimiques et photo-électrochimiques.	36
<i>a) Courbes $J(E)$</i>	36
<i>b) Mesures de capacitance</i>	36
<i>c) Mesures d'impédance</i>	38
Chapitre III : $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ appliquée aux processus de photo-oxydation	40
III-1 Introduction.	41
III-2 Matériels et méthodes.	41
III-2.1. Produits et réactifs.	41
<i>a) Les photo-catalyseurs.</i>	41
<i>b) Le colorant.</i>	41
III-2.2. Matériels.	42
III-3. Résultats et discussions.	43
III.3.1 Propriétés de l'orange II	44
III.3.2 Effet de la concentration en photo-sensibilisateur.	45
III-3.3 Mécanisme de transfert de charges	47
III-3.4 Effet de la concentration initiale en Orange II.	49
III-3.5 Effet du pH initial	50
III-3.6 Effet de l'intensité de la lumière	52
III-3.7 Effet de la température du réacteur.	55
IV-Conclusion générale	58
V-Références	60
VI-Annexe	64

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Bandes d'énergie d'un semi-conducteur à 0 K

Figure I-2 : Fonction de Fermi à $T=0K$ et à $T>0K$

Figure I-3 : (a) diagramme énergétique d'un SC de type-*n*.

(b) diagramme énergétique d'un SC de type-*p*.

Figure I-4 : Diagramme de bande illustrant une transition optique : (a) directe, (b) indirect.

Figure I-5 : Situations énergétiques possibles pour un semi-conducteur type-*n* : (a) situation de bande plat; (b) situation d'inversion ; (d) situation d'accumulation; (c) situation d'épuisement.

Figure I-6 : Formation de la région spatiale dans un semi-conducteur type-*n* en présence d'un système redox dans le cas : a) Large particule ; b) Petite particule.

Figure I-8 : Model de formation de la jonction p/n.

Figure I-9 : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charges entre un SC a bande interdite réduite et TiO_2 en jonction : (a) sous lumière visible, (b) sous lumière UV-Visible.

Chapitre II

Figure II-I: Spectre DRX de Cu_2S (Aldrich): (a) $Cu_{1.75}S$, (b) $Cu_{1.8}S$.

Figure II-2 : Variation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ pour Cu_2S .

Figure II-3 : Variation du pouvoir thermoélectrique S de Cu_2S en fonction de la température.

Figure II-4 : Caractéristiques $J(E)$ de Cu_2S dans le noir et sous irradiation.

Figure II-5 : Variation de C^{-2} en fonction du potentiel à fréquence fixe (10 kHz).

Figure II-6 : Diagramme de Nyquist pour Cu_2S et circuit équivalent.

Chapitre III

Figure III- 1 : Dispositif expérimental utilisé pour la détermination de la photo-activité.

Figure III-2 : Diagramme énergétique de Cu_2S , TiO_2 et OII (*hors équilibre thermique*).

Figure III-3 : Spectre d'absorbance d'orange II en fonction de la longueur d'onde, en insert les deux formes hydrazone et azoïque.

Figure III-4 : Effet de la photo-sensibilisation de TiO_2 par Cu_2S sur la dégradation d'OII.

Conditions expérimentales : $[\text{OII}]_i = 15 \text{ mg L}^{-1}$, Irradiation : Visible, $\text{pH} \sim 6.4$.

Figure III-5 : Représentation des processus susceptibles de se produire pour le système $p\text{-Cu}_2\text{S}/n\text{-TiO}_2 / \text{OII}_{\text{aq}}/\text{Visible}$ en équilibre thermique.

Figure III-6: Effet de la concentration initial en OII sur l'activité de la jonction

$\text{Cu}_2\text{S}(60\%)/\text{TiO}_2$. Conditions expérimentales : système : $\text{Cu}_2\text{S}(60\%)/\text{TiO}_2$, Irradiation : Visible, $\text{pH} \sim 6.4$.

Figure III-7: Effet de la puissance lumineuse sur les performances de $\text{Cu}_2\text{S}(60\%)/\text{TiO}_2$.

Conditions expérimentales : $[\text{OII}]_i = 15 \text{ mg L}^{-1}$, Irradiation : Visible, $\text{pH} \sim 6.8$.

Figure III-8 : Variation du photo-courant J_{ph} en fonction de la puissance lumineuse sur une électrode de Cu_2S .

Figure III-9 : Variation du photo-courant J_{ph} en fonction de la température sur une électrode de Cu_2S .

Figure III-10: Variation du photo-courant J_{ph} en fonction de la concentration en OII et de la nature de la lumière incidente.

Tableau II-1. Paramètre électrique de $p\text{-Cu}_2\text{S}$.

Tableau III-1. Structure chimique d'Orange II.

Tableau III-2. Pourcentage de l'orange II dégradé.

Tableau III-3 : Paramètres cinétique et EE/O.

Annexe :

Figure V1-1. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de la conductivité électrique.

Figure VI-2. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de pouvoir Thermoélectrique.

Figure VI-3. Dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique.

Abréviations et symboles.

BC	Bande de conduction.
BV	Bande de valence.
B	Degré de pliage .
CPE	Constante phase éléments.
E_f	Niveau de Fermi.
eV	Electron volt.
E_g	Énergie de la bande interdite.
ECS	Electrode de référence au calomel saturé.
E(V)	Potentiel de l'électrode.
EE/O	Energie électrique par ordre.
f.é.m.	Force électromotrice.
HOMO	La plus haute orbitale moléculaire occupée.
J_{ph}	Le photo courant.
J_n	Le courant induit dans le noir.
J_l	Le courant induit sous illumination.
k	Constante de Boltzmann.
kobs	Constante de vitesse apparente du premier ordre (min ⁻¹)
LUMO	La plus basse orbitale moléculaire inoccupée.
L	épaisseur de la pastille.
L_D	Longueur de Debye ou la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.
N	Densité des porteurs (N _d pour les donneurs et N _a pour les accepteurs).
P	Intensité de la lumière (kW) atteignant le système.
PH_{pzzc}	pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

R_{dl}	La résistance de la double couche.
R	Constante des gaz parfaits (8,32 J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
R_{el}	Resistance de l'électrolyte.
S	Pouvoir thermoélectrique.
SC	Semi-conducteur.
UV	Ultra-violet.
V_{bp}	Potentiel de la bande plate.
V_{ON}	Potentiel où le photo-courant commence a se manifesté.
ε₀	Permittivité du vide.
ΔE_σ	L'énergie d'activation calculée a partir de la conductivité.
σ₀	Facteur pré-exponentiel.
λ	Longueur d'onde de la lumière incidente.
ΔΦ_{sc}	Chute de potentiel du semi-conducteur.
σ	Conductivité électrique.
α	Coefficient d'absorption optique.
Z_w	Impédance de Warburg.
h	La constante de Planck.

INTRODUCTION GENERALE

1. Introduction Générale.

La photo-catalyse 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 photo-catalyse hétérogène offre tout particulièrement ce double aspect, elle permet par exemple de produire de l'hydrogène à partir de l'eau [1,2] et d'oxyder en même temps la plus part des polluants organiques [3-5].

Le moteur de la photo-catalyse est le semi-conducteur. Sous irradiation adéquate, un semi-conducteur est capable de générer des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. A la surface de ce dernier, des réactions d'oxydoréduction peuvent avoir lieu. Ainsi, la production de H_2 à partir de l'eau a été démontrée dès le début des années 70 [6,7]. Le catalyseur utilisé alors était le dioxyde de titane « TiO_2 ». La capacité à produire des radicaux en solution c'est à dire à induire des réactions de dégradation radicalaire a été établie dès les années 80, en utilisant cette fois-ci aussi TiO_2 [8,9]. Depuis ce temps, la recherche a été particulièrement focalisée sur le développement de ce matériau à usages multiples.

Le dioxyde de titane TiO_2 est reconnu pour ses propriétés photo-catalytiques, en particulier sous sa forme anatase. Il présente une bande interdite ($E_g = 3,2$ eV) large sa bande de valence dérive de l'orbitale $2p$ de l'oxygène (relativement basse) [10]. La bande de conduction est à caractère cationique et elle est constituée de l'orbitale $3d$ du Titane (haute en énergie). La structure de bande impose ainsi la largeur de la bande interdite. L'activation de TiO_2 nécessite un rayonnement UV, ce dernier ne représente que 4% du rayonnement solaire terrestre. L'amélioration des performances photo-catalytiques nécessite l'extension du spectre d'absorption vers la lumière visible qui représente la plus grande fraction de l'émission solaire.

Afin de résoudre ce problème, différentes approches ont été proposées :

- Utilisation de semi-conducteurs de remplacements tels que CdS, Cu₂O, Fe₂O₃ et WO₃ qui absorbent dans le domaine du visible [11]. Toutefois, ce type de composés présente de propriétés inappropriées, c'est à dire qu'il est difficile de trouver un compromis entre les propriétés optoélectroniques, la stabilité chimique et les performances photo-catalytiques.

- Le dopage cationique a été largement étudié pour améliorer l'activité photo-catalytique de TiO₂ [12,13]. Le principe consiste à créer des niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite du catalyseur, afin de développer une activité sous lumière visible. Des résultats positifs ont été obtenus notamment avec le Cr(VI) [14-16]. Cependant, cette approche reste largement tributaire de la méthode de préparation et de la concentration en élément dopant car des effets antagonistes ont été observés. Il est important de signaler à ce niveau que l'introduction de dopants peut avoir comme conséquence la génération de pièges électroniques qui diminuent la photo-activité [13]. Le dopage anionique (N, C, S) a montré de meilleurs résultats sur les propriétés optiques car il permet une hybridation des orbitales de la bande de valence ce qui a pour conséquence une diminution du gap [17-19]. Le dopage mixte (anion-anion ou anion-cation) est une nouvelle approche qui reste toutefois à développer [20,21].

- la photosensibilisation de TiO₂ par un colorant organique adsorbé à sa surface est une idée classique. Cependant, l'efficacité d'injection d'électrons reste limitée par la quantité de colorants adsorbés. La stabilité du photo-sensibilisateur est le principal problème de cette approche. Le remplacement du colorant organique par un semi-conducteur à bande interdite réduite semble être une démarche très prometteuse. Bessekhoud et al. ont démontré la faisabilité de l'idée en étudiant différentes configurations en l'occurrence : CdS/TiO₂, Bi₂S₃/TiO₂, Cu₂O/TiO₂, WO₃/TiO₂... [22-24]. En général, le phénomène d'injection d'électrons entre particules est établi par l'observation de l'activité de l'hétérojonction sous lumière visible. Brahimi et al. ont développé et comparé la jonction PbS/TiO₂ avec d'autres hétérojonctions dans les mêmes conditions [25]. Il a été observé que le potentiel de diffusion eV_D qui traduit la force électromotrice (*f.é.m.*) d'injection domine l'efficacité des systèmes. Une valeur critique du potentiel de diffusion de 0,5 eV sépare les systèmes performants sous lumière visible. Helaïli et al. [26] ont considéré la

configuration $\text{Cu}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$ sous différentes conditions. Les résultats ont conclu à deux principes physiques importants : i) dans le cas d'activité photo-catalytique, les jonctions de type Schottky imposent les performances devant les jonctions ohmiques ; ii) pour une même valeur de potentiel de diffusion, la cinétique de transfert de charges augmente lors du passage par des états intermédiaires.

Dans le présent travail, nous avons choisi d'étudier la jonction $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ sous lumière visible. Cu_2S se comporte comme un collecteur photonique et TiO_2 comme une passerelle à électrons. La simplification de la configuration et le choix du collecteur devra nous permettre d'améliorer les performances du système pour la dégradation de polluants organiques sous lumière visible. Une discussion des mécanismes sera aussi entreprise.

Le manuscrit comporte trois chapitres. Le premier est consacré principalement à la physique de la jonction semi-conducteur/électrolyte et semi-conducteur/semi-conducteur. Le deuxième chapitre est une étude de quelques propriétés physico-chimiques de Cu_2S . Le troisième chapitre concerne l'application de la jonction $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ à la dégradation d'Orange II sous lumière visible.

CHAPITRE I

Partie Théorique

I.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. En effet, parmi les applications, on trouve la photo-catalyse hétérogène dont l'intérêt majeur est d'induire des réactions redox en utilisant un semi-conducteur sous irradiation [27,28]. Cette science s'inscrit naturellement dans le cadre des énergies renouvelables et de la protection de l'environnement. Le semi-conducteur se trouvant à la base de cette discipline, nous lui porterons dans ce chapitre une attention particulière.

I-2. La physique des semi-conducteurs.

Dans un solide cristallin parfait, assemblage régulier d'atomes aux nœuds d'un réseau tridimensionnel périodique, les états d'énergie des électrons sont répartis en bande permise et bande interdite. Pour les isolants et les semi-conducteurs, à la température 0 K, tous les états de la dernière bande contenant des électrons, appelée bande de valence (BV), sont occupés, tandis que les états de la bande immédiatement supérieure, appelée bande de conduction (BC), sont vides (Fig. I-1).

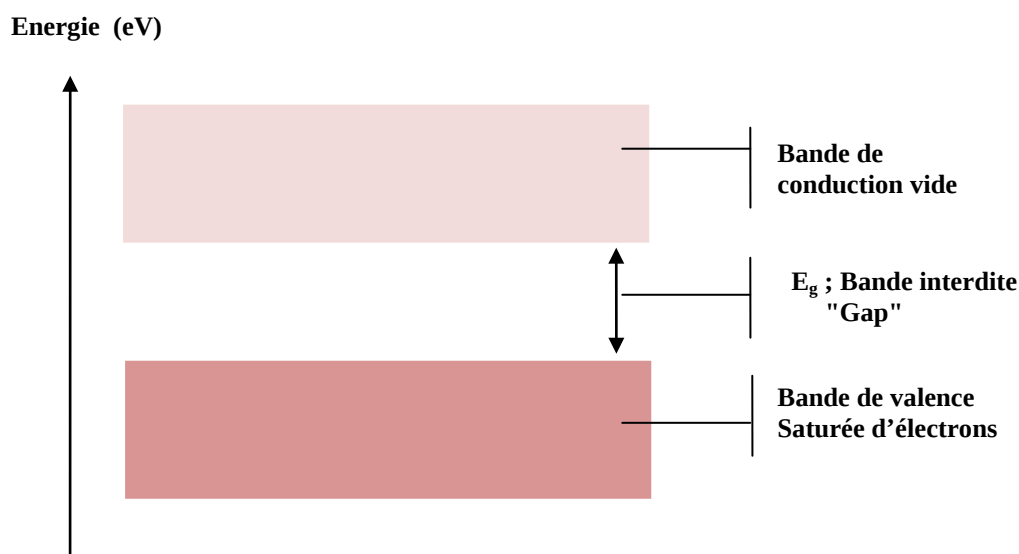


Figure I-1 : Bandes d'énergie d'un semi-conducteur à 0 K

L'écart énergétique entre BV et BC est appelé *largeur de la bande interdite* (E_g) (**band gap energy en anglais**). E_g est exprimée généralement en électronvolt (eV). Ce dernier est un paramètre fondamental déterminant les propriétés électroniques et optiques d'un semi-conducteur.

Les électrons sont régis par la statistique de **Fermi** et la probabilité d'occupation des états d'énergie E est donnée à l'équilibre thermodynamique à une température T par la formule suivante :

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} \quad (\text{Eq.I-1})$$

Où E_f est appelé niveau de *Fermi* et peut être défini comme le niveau d'énergie électronique dont la probabilité d'occupation par l'électron est égale à 1/2.

Les allures de la fonction de Fermi à 0K et à température non nulle sont représentées sur la Figure. I-2.

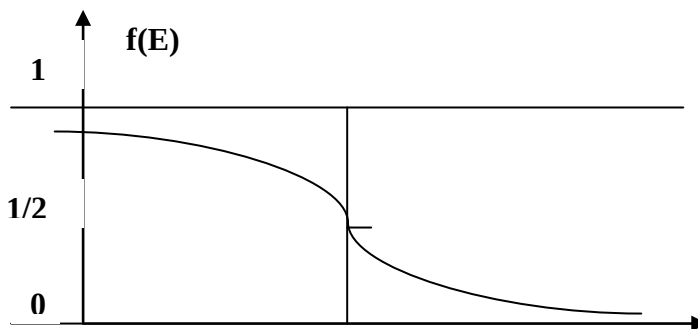


Figure I-2. Fonction de Fermi à $T=0K$ et à $T>0K$

- A $T= 0K$, tous les états d'énergie inférieure à E_f (BV) sont occupés, tous les états d'énergie supérieure à E_f (BC) sont libres. Il en résulte que le semi-conducteur se comporte comme un isolant.
- A $T>0K$ quelques électrons ont libéré des états de la BV et occupent des états de la BC. Un semi-conducteur non-dopé ou intrinsèque peut ainsi conduire le courant, et sa conductivité électrique due à la fois aux électrons et aux trous varie exponentiellement avec $-E_g/2kT$.

I-3. Mécanisme de conduction.

Quand un électron de la bande de valence acquiert une énergie au moins égale à E_g , il passe dans la bande de conduction où il peut se mouvoir s'il est soumis à un champ électrique. D'autre part, la place libérée par ce même électron dans la bande de valence crée un état énergétique vide qui peut être comblé par un électron de la même bande. Ces états vides confèrent à cette dernière les caractéristiques de la BC, c'est-à-dire des états énergétiques non occupés qui permettent le mouvement des électrons. En effet, un autre électron de la BV comble la place vacante laissée par son voisin. Ainsi, la place vacante se déplace dans le sens contraire du déplacement des électrons. Pour étudier la conduction électrique due aux électrons de la BV, il est plus aisé d'assimiler la place vide de la BV (appelée *trou*) à une particule dont la charge électrique est égale à celle de l'électron mais de signe opposé et de masse nulle.

Le saut d'un électron de BV vers BC s'appelle *génération d'une paire électron-trou* (e^-/t^+), la réversibilité est dite *recombinaison*.

I-4. Conductivité dans un semi-conducteur.

Lorsque le niveau de Fermi E_f est situé exactement au milieu de la bande interdite, le semi-conducteur est dit *intrinsèque*. C'est généralement le cas quand le semi-conducteur est pur. Par conséquent, la conductivité électrique dans ce type de matériaux est faible à cause de la faible concentration électronique ($\sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$). Des conductivités plus élevées peuvent être obtenues par dopage avec des éléments étrangers (impuretés) ou par déviation par rapport à la stœchiométrie.

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. Les matériaux de *type-p* contiennent des états électroniques accepteurs suffisamment proches de la BV pour y créer des trous. La probabilité de dissociation d'un état donneur ou d'occupation d'un état accepteur dépend de l'énergie séparant leur niveau de celui des bandes respectives de conduction ou de valence. Elle dépend en outre de la densité des états électroniques dans ces bandes. (Fig. I-3).

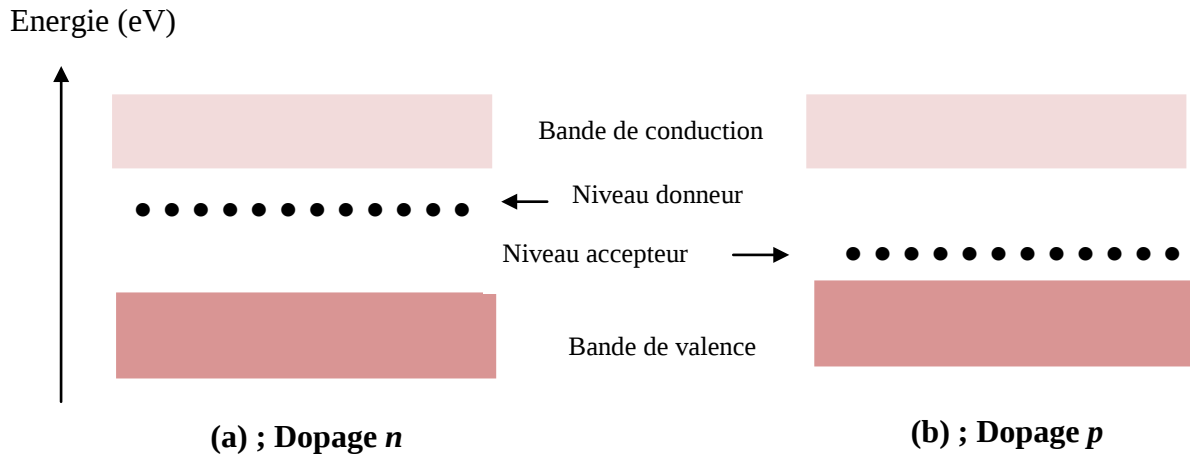


Figure I-3. (a) –diagramme énergétique d’un SC de type- n .
(b) -diagramme énergétique d’un SC de type- p .

En chaque point d’un semi-conducteur, la concentration (par cm^3) des électrons dans la BC est définie par la lettre n et celle des trous dans la BV par la lettre p . Ces concentrations dépendent du dopage, de la température, et de l’éclairement.

I-5. Absorption optique 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-trou (e^-/t^+) est alors créée dans la région où se produit l’absorption de rayonnement. Ceci exige que l’énergie $h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ 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 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 :

$$\lambda_s \text{ (nm)} = \frac{hc}{E_g \text{ (eV)}} \quad (\text{Eq.I-2})$$

Où h est la constante de Planck, c la vitesse de lumière. L’équation précédente peut

être simplifiée ainsi :

$$\lambda_s \text{ (nm)} = \frac{1240}{E_g \text{ (eV)}} \quad (\text{Eq.I-3})$$

Toutes les radiations dont la longueur d'onde λ est supérieure à λ_s , traversent le semi-conducteur sans créer de paire (e^-/t^+). On dit que le semi-conducteur est *transparent* pour cette radiation.

Par contre, une radiation de longueur d'onde λ inférieure à λ_s pourra provoquer le passage d'électrons de la BV vers la BC. L'énergie excédentaire ($hc/\lambda - hc/\lambda_s$) est transformée en radiation ou en chaleur (effet radiatif).

Par conséquent, les matériaux semi-conducteurs dont la largeur de la bande interdite est inférieure à 3 eV absorbent des photons dans le domaine du visible, tandis que ceux dont la largeur de la bande interdite est supérieure à 3 eV absorbent dans l'ultraviolet UV.

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 :

$$J(x) = j_0 \exp(-\alpha_\lambda x) \quad (\text{Eq. I-4})$$

Où j_0 est l'intensité lumineuse incidente, $j(x)$ sa valeur à la profondeur x et α_λ le coefficient d'absorption optique, dépendant de λ .

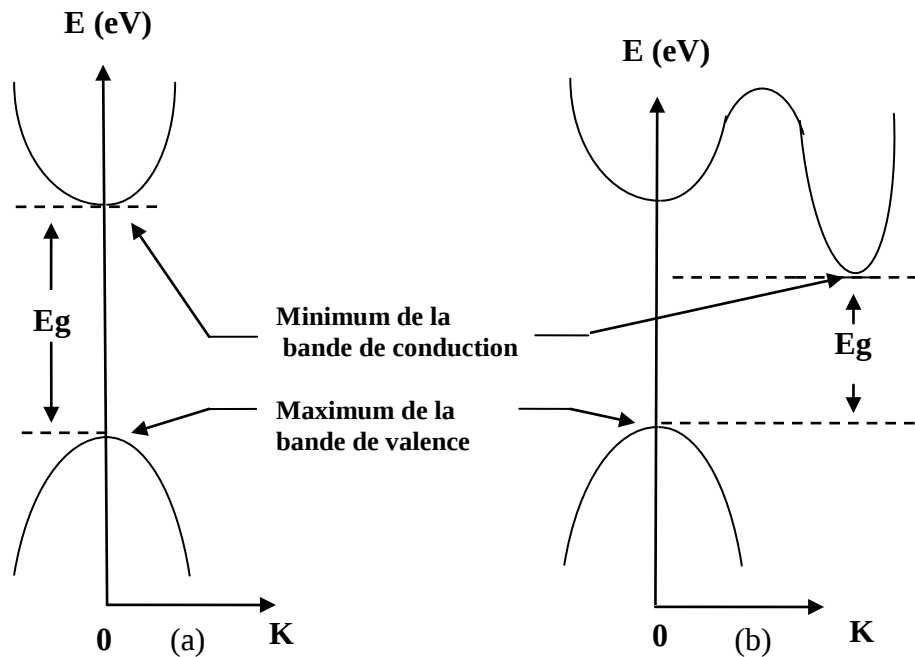
Le coefficient d'absorption (α) suit une variation avec l'énergie ($h\nu$) de type [29].

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = C (h\nu - E_g) \quad (\text{Eq.I-5})$$

Où $h\nu$ est l'énergie du photon, E_g le Gap optique, C une constante qui ne dépend pas de l'énergie, n caractérise la nature de l'absorption optique, et qui vaut théoriquement $1/2$ et 2 pour des transitions directes et indirectes permises.

Une transition optique est dite directe, si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à valeur identique du module de vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$ (Fig. I-4). Dans le cas contraire où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent

à des points différents de l'espace vectoriel k , une transition électronique entre ces deux points demande plus d'énergie qu'une transition directe. La conservation de la quantité de mouvement requiert cette fois la participation des vibrations du réseau sous la forme d'une absorption d'un phonon (quantum d'énergie de vibration du solide) d'énergie E_p et de quantité de mouvement adéquate. Une telle transition est dite transition optique *indirecte*.



I-6. Phénomène de contact dans les semi-conducteurs.

I-6. Modèle énergétique conventionnel de l'interface semi-conducteur/électrolyte.

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 d'Espace*. Une couche similaire, constituée d'ions de charge opposée à celle de la zone de charges d'espace 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 $\Delta\Phi$. Ainsi quatre situations peuvent être envisagées. Elles sont illustrées sur la Figure I-5 pour un semi-conducteur de type- n en contact avec un électrolyte.

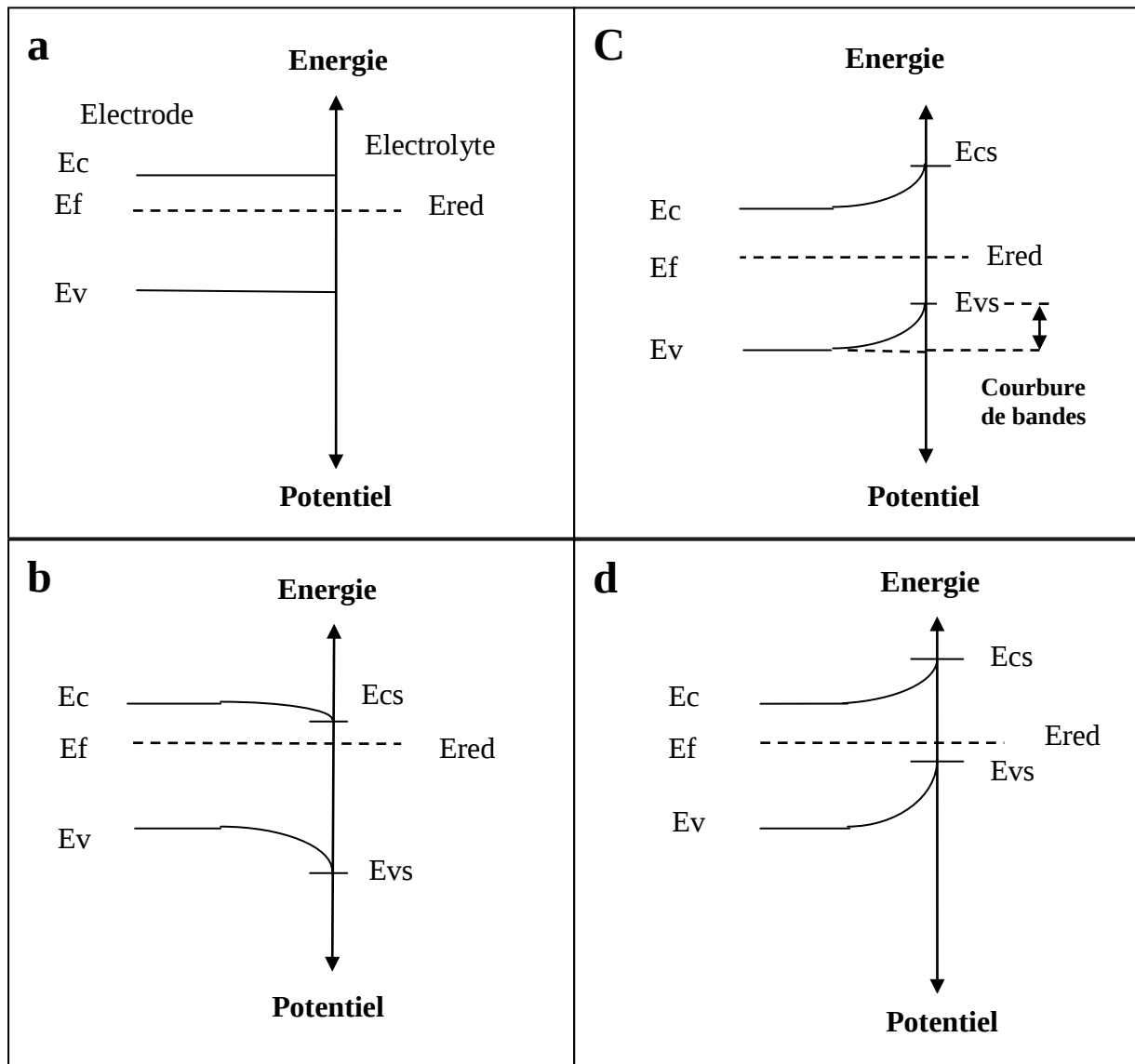


Figure I-5. Situations énergétiques possibles pour un semi-conducteur type- n :
 (a) situation de bande plate; (b) situation d'accumulation; (c) situation d'épuisement ;
 (d) situation d'inversion ;

a) En absence de charges d'espace, on a une situation de bande plate.

b) Si l'on injecte dans un semi-conducteur des charges de même signe que celui des porteurs majoritaires, on obtient une couche dite d'accumulation, et les bandes

s'incurvent au voisinage de l'interface vers le bas pour un matériau dont la conduction est de type- n .

c) Le transfert au-delà du solide de charges de même signe que celles des porteurs majoritaires aboutit à un épuisement des charges mobiles dans la couche superficielle, la charge d'excès y étant donnée uniquement par les états donneurs ou accepteurs ionisés immobiles. Dans ce cas, la zone est appelée couche d'épuisement. Pour un semi-conducteur de type- n , les bandes s'y déforment vers le haut, alors que pour un semi-conducteur de type- p , tout comme dans le cas de la couche d'accumulation, le comportement inverse est obtenu.

d) Si le champ électrique extérieur appliqué est tel que la concentration des porteurs majoritaires dans la couche d'épuisement tombe en dessous de la concentration intrinsèque, la couche superficielle va s'enrichir en porteurs minoritaires, et par conséquent, le type de conduction est changé et une apparition d'une couche d'inversion est attendue.

I-6.2. Structure énergétique d'une particule semi-conductrice.

En intégrant l'équation de linéarité de Poisson-Boltzmann, Albery et Barlett sont arrivés à calculer la distribution du potentiel dans une particule semi-conductrice soumise à un champ électrostatique sphérique extérieur [30]. La différence de potentiel $\Delta\Phi$ entre le centre de la particule ($r = 0$) et un point situé à une distance r de celui-ci à l'intérieur du solide est donnée par la relation :

$$\Delta\Phi_{sc} = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r - (r_0 - W)}{L_D} \right)^2 \left(1 + \frac{2(r_0 - W)}{r} \right) \quad \text{Eq. (I-6)}$$

Où $\Delta\Phi_{sc}$ représente la chute de potentiel dans la région de charges d'espace, k est la constante de Boltzmann, r_0 représente le rayon de la particule sphérique, W la largeur de la région de charges d'espace, T la température, e la charge d'un électron et L_D représente la longueur de Debye ou la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

L_D dépendant du nombre de molécules de dopant ionisées par cm^3 est donnée par la relation suivante :

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 kT}{2e^2 N_D} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. I-7}) \quad [30, 31]$$

Une illustration graphique de la variation du potentiel pour une particule semi-conductrice de type- n en équilibre avec une solution contenant un couple redox est donnée en Figure I-6 [32].

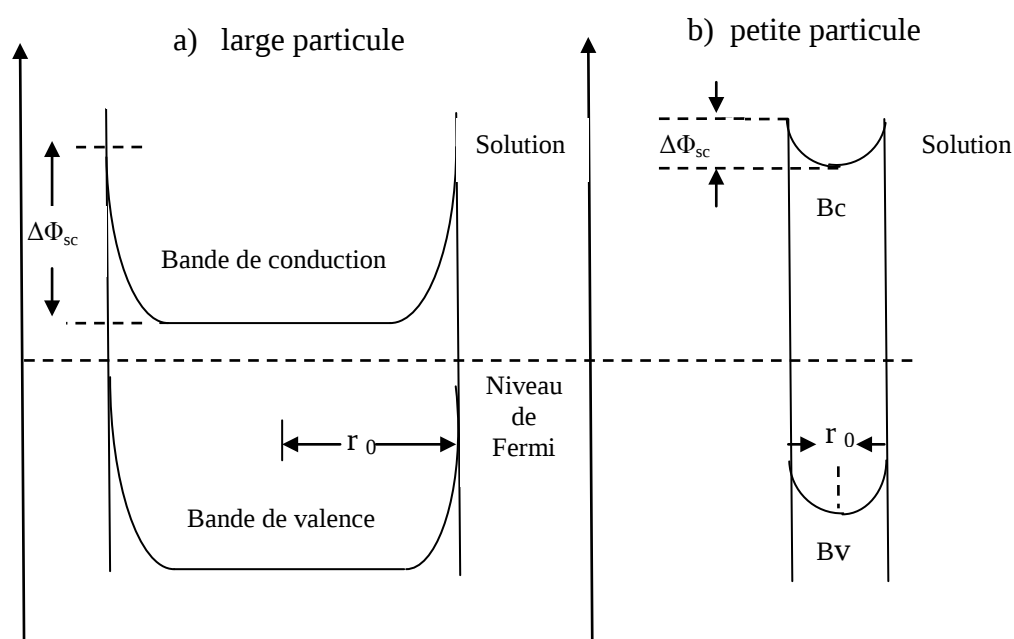


Figure I-6. Formation de la région spatiale dans un semi-conducteur de type- n en présence d'un système redox dans le cas : a) Large particule ; b) Petite particule.

Pour des particules larges, la chute de potentiel dans un semi-conducteur est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta\Phi_0 = \frac{kT}{2e} \left(\frac{W}{L_D} \right)^2 \quad (\text{Eq.I-8})$$

Pour des particules fines, la chute de potentiel est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta\Phi_0 = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r_0}{L_D} \right)^2 \quad (\text{Eq.I-9})$$

I-6.3. Effet de l'illumination sur la distribution des porteurs de charges.

L'absorption intrinsèque de la lumière sur un semi-conducteur aboutit à la génération de paires e^-/t^+ . Si les porteurs de charge sont séparés par un excès d'énergie qui surcompense les forces d'attraction coulombienne leur temps de vie avant recombinaison peut être considérable. Ce qui signifie que sous irradiation par des photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite, les concentrations en électrons et en trous libres vont dévier de leur valeur à l'équilibre. Pour des porteurs de charge majoritaires, cet effet peut être faible, par contre il est toujours important pour les porteurs minoritaires.

Dans ces conditions hors équilibre, les concentrations, n en électrons et p en trous, sont exprimées en fonction de deux paramètres $E_{f,n}^*$ et $E_{f,p}^*$ qui sont respectivement l'énergie des quasi-niveaux de Fermi pour les électrons et les trous. Ces derniers permettent d'exprimer la concentration hors-équilibre des porteurs de charge par les relations suivantes :

$$n^* = N_c \exp\left(E_{f,n}^* - \frac{E_c}{kT}\right) \quad (\text{Eq.I-10})$$

$$p^* = N_v \exp\left(E_v - \frac{E_{f,p}^*}{kT}\right) \quad (\text{Eq.I-11})$$

I-6.4 Processus de séparation de charges induit par la lumière.

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 d'espace (zone de courbure d'énergie) 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 [27]:

$$W = \frac{(2\varepsilon\varepsilon_0 \beta)^{1/2}}{ne} \quad (\text{Eq.I-12})$$

Où ε est la constante diélectrique du matériau, ε_0 constante diélectrique du vide qui vaut $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C.V.m}^{-2}$, n la concentration effective des porteurs de charge, B : le degré de pliage des bandes ($= V_{bp}-V$).

Pour les électrodes semi-conductrices qui se trouvent en situation de déplétion au voisinage de l'interface, ($V > V_{bp}$) pour un semi-conducteur type- n et ($V < V_{bp}$) pour un semi-conducteur type- p , l'orientation du champ électrique induit alors la migration des porteurs photo-générés de type minoritaire (h^{+*} dans le cas d'un semi-conducteur n , e^{-*} dans le cas d'un semi-conducteur p) vers l'interface, où ils peuvent subir le transfert en solution en produisant un courant, soit d'oxydation (s'il s'agit des h^{+*} d'un semi-conducteur type- n), soit de réduction (s'il s'agit des e^{-*} d'un semi-conducteur- p). Ce courant est appelé *photo-courant*¹ et peut se produire à un potentiel d'électrode soit imposé, soit libre. Dans le même temps, les porteurs photogénérés, e^{-*} dans un semi-conducteur n , se trouvent drainés, par migration en sens opposés, vers l'intérieur du semi-conducteur. Les paires (e^{-}/t^{+}) photo-générées se trouvent séparées par le champ électrique dans la couche de charges d'espace [29].

Le scénario est très différent dans le cas d'un semi-conducteur formé de petites particules, en raison du faible pliage des bandes. Le phénomène de migration dû au champ électrique peut être négligé. La séparation et la migration des charges produites au sein de la particule s'effectuent via un mécanisme de diffusion, car sous irradiation, les paires (e^{-}/t^{+}) générées sont réparties de manière aléatoire le long du chemin optique.

Le processus global des réactions de transfert d'électrons peut être décrit par trois étapes élémentaires successives [30] :

¹Soustraction entre le courant sous illumination et le courant dans le noir.

a) diffusion des porteurs de charges de l'intérieur vers la surface des particules :

Le temps de transit moyen d'un porteur de charges de l'intérieur de la particule vers sa surface peut être obtenu par la résolution de la deuxième loi de diffusion de Fick :

$$\zeta = \frac{r_0^2}{\pi^2 D} \quad (\text{Eq.I-13})$$

b) rencontre entre des espèces en solution et les particules du semi-conducteur :

La constante de vitesse de ce processus est donnée par la relation de Smoluchowsky, que l'on peut formuler par :

$$K_{\text{diff}} = 4\pi d_{1/2} (D_s + D_p) \quad (\text{Eq.I-14})$$

$d_{1/2}$ représente le diamètre de collision, D_s et D_p les coefficients de diffusion respectifs du soluté et des particules.

La diffusion des particules est en général négligeable par rapport aux molécules et ions en solution. Le coefficient D_p est estimé par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{6\epsilon\eta r} \quad (\text{Eq.I-15})$$

Où r est le rayon de la sphère en mouvement, et η la viscosité du milieu.

c) transfert d'électrons en solution :

La constante de vitesse bimoléculaire de la réaction globale de transfert d'électrons, comprenant les étapes (b) et (c) successive, de diffusion des espèces en solution et de transfert à l'interface, s'exprime comme en série de résistance:

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_{\text{diff}}} + \frac{1}{k_{\text{et}} k_A} \quad (\text{Eq.I-16})$$

K_{et} est la constante de vitesse du transfert d'électrons d'ordre un.

La constante d'équilibre K_A peut être exprimée par :

$$K_A(r) = \frac{4\pi N_A r^2 dr}{1000} \exp\left(\frac{-W(r)}{RT}\right) \quad (\text{Eq.I-17})$$

Où $W(r)$ est le travail nécessaire pour amener les réactants séparés par un espace compris entre r et $r+dr$ à la distance de réaction r , et qui comprend essentiellement la contribution due aux interactions coulombiennes. Si ces dernières sont négligées et la distance de réaction r prise comme étant le diamètre de collision $D_{1/2}$, l'équation peut être réarrangée sous la forme:

$$\frac{1}{K_{\text{obs}}} = \frac{1000}{4\pi N_A r^2} \left(\frac{1}{K_{\text{et}} dr} + \frac{r}{D} \right) \quad (\text{Eq.I-18})$$

Où dr représente la distance moyenne sur laquelle le mouvement de l'électron intervient dans l'état de transition, et D la somme des coefficients des espèces réactives.

I-6.5 Recombinaison des porteurs de charges hors équilibre.

Les processus de recombinaison des porteurs de charges, par lesquels l'équilibre est perturbé par l'absorption de lumière est rétabli en absence de transfert électronique à l'interface. Les processus peuvent être classés en deux catégories :

a) Recombinaison directe:

Les électrons et les trous se recombinent par passage direct d'un état occupé de la bande de conduction à un état vacant de la bande de valence, l'énergie de cette

transition, correspondant à la largeur de la bande interdite peut être transférée suivant plusieurs mécanismes, le plus simple est l'émission radiative.

Une autre manière de disposer de l'énergie ΔE est son transfert à un électron ou à un trou libre, créant un porteur de charge hautement énergétique. La particule énergétique répartit rapidement son énergie sur les autres porteurs rencontrés dans la même bande, qui se relaxe à leur tour en cédant leur énergie supplémentaire au réseau au cours d'une série de collisions. Ce mécanisme est connu sous le nom de recombinaison Agar.

b) Recombinaison par l'intermédiaire de pièges :

La recombinaison par l'intermédiaire de niveaux localisés dans la bande interdite du semi-conducteur implique qu'un électron opère une transition de la bande de conduction vers la bande de valence en deux étapes qui peuvent être séparées par un temps plus au moins long. Un électron passe près d'un centre de recombinaison, tombe sur ce niveau, comme dans un piège et il est réintégré par la suite dans la bande de valence.

I-6.6 Potentiel de bande plate (V_{bp}).

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 des bandes électroniques (BV, BC) d'un semi-conducteur dans l'échelle électrochimique. Les états physiques et électrochimiques sont liés par la relation [27]:

$$E_{f,redox} \text{ (eV)} = -(4,74 + eE_{redox}) \quad (\text{Eq.I-19})$$

La constante 4,74 est l'énergie de l'électrode au calomel saturé donnée par rapport au vide absolu.

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* (1939). Celle-ci s'obtient à partir de l'équation de *Poisson*, intégrée dans les conditions ci-dessus (situation de déplétion, en supposant une densité de charge constante dans la couche de charge d'espace). L'expression est généralement présentée sous la forme suivante :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{1}{C_{dc}^2} + \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e_0 N (V - V_{bp} - \frac{kT}{e})} \quad (\text{Eq.I-20})$$

C_{dc} étant la capacité de la double couche, la constante diélectrique du matériau à étudier, ϵ_0 la permittivité du vide, N la concentration effective des porteurs de charge, e la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, T la température, V_{bp} le potentiel de la bande plate, 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 un type- p .

I-7 Hétérojonctions.

I-7.1 Définitions et principes.

Le terme hétérojonction désigne la jonction entre deux semi-conducteurs différents. Lorsque les deux matériaux ont le même type de conductivité, on parle d'hétérojonction *isotype*, et quand le type de conductivité diffère, on parle d'une hétérojonction *anisotype*. Ce dernier type d'hétérojonction présente davantage d'intérêt [33].

Les hétérojonctions ont fait l'objet de recherches sur de nombreux périphériques, tels que les transistors, lasers à semi-conducteurs, thyristors, les photo-détecteurs et les cellules solaires.

Lorsque l'on assemble deux SCs (p/n), les niveaux de Fermi s'égalisent, un transfert de charges apparaît, les trous de la zone p vont diffuser vers la zone n laissant des atomes ionisés, qui constituent autant de charges négatives fixes. Il en est de même pour les électrons de la zone n qui diffusent vers la zone p laissant des charges positives. Il apparaît ainsi au niveau de la jonction une zone contenant des charges fixes positive et négatives, ces charges créent un champ électrique E qui s'oppose à la diffusion des porteurs de façon à ce qu'un équilibre électrique s'établisse [34].

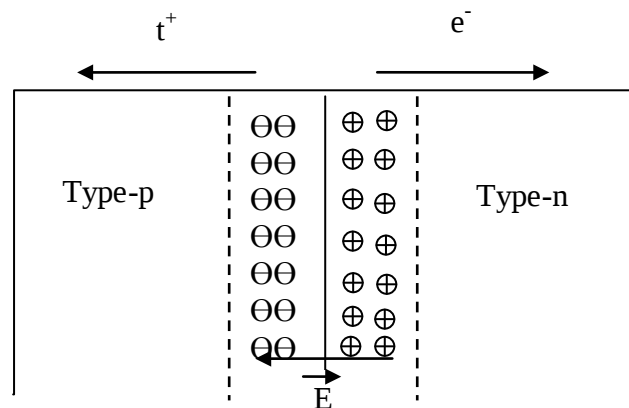


Figure I-8 : Modèle de formation de la jonction p/n .

I-7.2 Processus de transfert de charges entre un semi-conducteur à bande interdite réduite et un semi-conducteur à bande interdite large en jonction [35].

L'utilisation de deux semi-conducteurs en jonction avec des bandes de conduction et de valence à des niveaux d'énergies différentes est considérée actuellement comme une bonne conception d'électrode pour permettre d'une part d'améliorer la séparation des charges, et d'autre part d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges. Pour un transfert efficace entre un semi-conducteur (considéré comme photo-sensibilisateur avec une conductivité p) et un semi-conducteur à bande interdite large par exemple $n\text{-TiO}_2$, la bande de conduction de TiO_2 doit être plus anodique que la bande correspondante du sensibilisateur $p\text{-SC}$.

Quand la jonction SC/TiO_2 est sous une irradiation de lumière visible, seul le sensibilisateur SC est excité, des paires électrons-trous sont générées, le champ

électrique de la jonction entraîne les trous vers la zone p , et les électrons vers la zone n . En outre, si la bande de conduction de TiO_2 est plus anodique que la bande correspondante du sensibilisateur SC, les électrons photo-générés vont être injectés dans la bande de conduction de TiO_2 (non activé). Si la bande de valence du photo-sensibilisateur est plus cathodique que la bande valence de TiO_2 , les trous générés restent dans le sensibilisateur et ne peuvent migrer vers TiO_2 . Ces conditions thermodynamiques favorisent le phénomène d'injection d'électrons. Une illustration du transfert d'électrons entre les deux semi-conducteurs est représentée sur la Figure I-9.

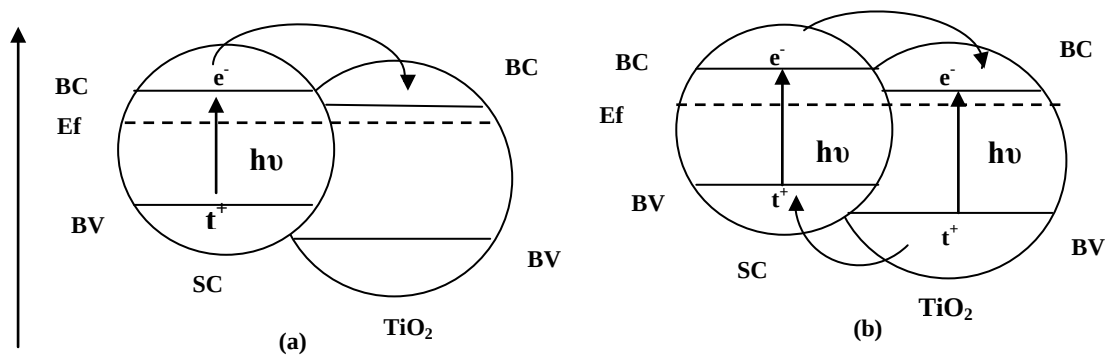


Figure I-9 : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charges entre un SC à bande interdite réduite et TiO_2 en jonction : (a) sous lumière visible, (b) sous lumière UV-Visible.

Quand le système est soumis à une irradiation UV-Visible, les deux semi-conducteurs sont excités, les électrons sont injectés du sensibilisateur vers TiO_2 comme dans le cas d'une excitation par la lumière Visible. Il en résulte alors une forte concentration d'électrons dans la bande de conduction de TiO_2 , car à l'injection d'électrons par le sensibilisateur s'ajoute les électrons générés naturellement par TiO_2 .

L'interface TiO_2 /électrolyte est par conséquent très riche en électrons. Les trous générés dans la bande de valence de TiO_2 sont transférés vers la bande de valence du sensibilisateur. A ces dernières s'ajoutent les trous générés naturellement par le sensibilisateur. Il en résulte également une grande concentration en trous à l'interface photo-sensibilisateur/électrolyte.

I-8. Photo-catalyse hétérogène.

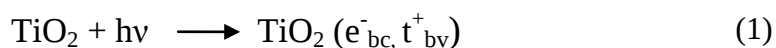
Le terme "photo-catalyse " a été introduit en 1930, il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photo-catalyseur. La photo-catalyse présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement utilisées pour le traitement de l'eau et de l'air. En effet, elle peut se réaliser à température ambiante, et ne nécessite pas l'ajout d'agents chimiques oxydants comme O₃, NH₃, H₂O₂ et permet l'utilisation directe de l'énergie solaire dans certaines conditions.

Comme toutes réactions de catalyse hétérogène, les réactions photo-catalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [36]:

- 1- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la double couche.
- 2- Adsorption à la surface du semi-conducteur.
- 3- Réaction redox entre la molécule adsorbée et le catalyseur.
- 4- Désorption des produits de réaction.
- 5- Transfert des produits de la couche limite vers la solution.

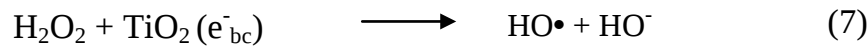
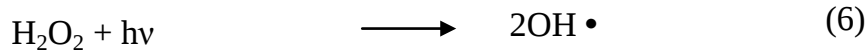
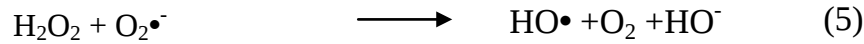
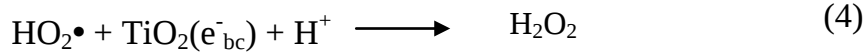
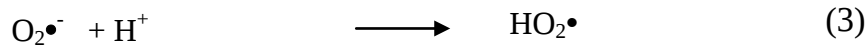
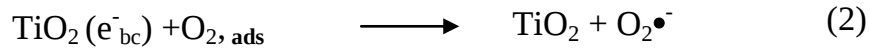
I-8.1 Mécanismes mis en jeu lors de la dégradation de composés organiques en solution aqueuse.

Le processus photo-catalytique hétérogène est une succession complexe de réactions qui peuvent être représentées dans le cas d'un semi-conducteur (comme TiO₂) dans une solution contenant deux couples redox comme suit [36] :

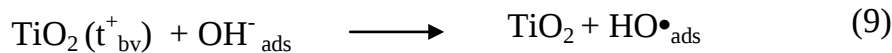
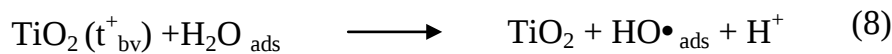


Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec les substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons, ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

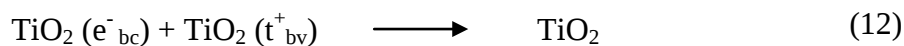
D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs en électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes (2) puis en présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde (3) puis de peroxyde d'hydrogène (4) décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec $O_2\bullet$ (5-7).



D'autre part, les trous t^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons ou des molécules donneurs D, ainsi ils forment des radicaux hydroxyles en oxydant des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH. Les réactions sont présentées ci-dessous :



Ces paires électron-trous ont une durée de vie de l'ordre de la picoseconde. En l'absence d'accepteur et de donneur d'électron, elles se recombinent (12).



Les radicaux générés ($OH\bullet$, $O_2^{\bullet-}$) ont un fort pouvoir oxydant et peuvent oxyder des composés adsorbés à la surface du semi-conducteur.

I-9. Conclusion.

Dans cette partie nous avons présenté les outils qui permettent de comprendre les différents aspects de la photo-catalyse hétérogène. Les propriétés physico-chimiques des semi-conducteurs sont discutées en fonction de leur impact sur la réactivité. Ainsi, il apparaît clairement que le développement de cette science passe obligatoirement par l'amélioration des connaissances sur les hétérojonctions à travers la mise au point de nouvelles configurations. Notre jonction $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ s'inscrit parfaitement dans cette perspective.

CHAPITRE II

ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES

PHYSICO-CHIMIQUES DE Cu_2S

II-1 Introduction

Le sulfure de cuivre (Cu_xS) possède cinq phases stables à température ambiante : covellite (CuS), anilite ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$), digenite ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$), djurleite ($\text{Cu}_{1.95}\text{S}$) et calcocite (Cu_2S) [37]. Cu_xS est un matériau incontournable pour différentes applications solaires. Son intérêt remonte à 1952, date à laquelle la fameuse hétérojonction $\text{CdS}/\text{Cu}_x\text{S}$ a été utilisée comme cellule solaire. Cu_xS est largement utilisé comme collecteur photonique. Il possède une faible réflectance dans la région du visible ($<10\%$) [38]. Il est bien connu que Cu_xS présente une composition distincte due à la variation de x ($1 < x < 2$). Ainsi, la température est responsable de la variation de la stœchiométrie et de l'oxydation [37-41].

Dans le cadre de notre travail, il est important de connaître les propriétés physico-chimiques de ce matériau afin de pouvoir l'utiliser comme collecteur dans la nouvelle hétérojonction $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$. Cette dernière sera appliquée à la dégradation d'Orange II sous lumière visible.

II-2. Partie expérimentale.

II-2.1 Cu_2S .

Afin d'éviter les problèmes de mélange de phases, nous avons choisi d'utiliser directement Cu_2S commercialisé par la firme Aldrich sans traitement préalable (référence produit : 34.245-9).

Les pastilles de Cu_2S sont obtenues après compression de la poudre sous une pression de 10 bars pendant 5 min et capsulage sous vide (1 mbar) dans un tube en verre. Ce dernier est porté à 300°C pendant trois heures pour que la pastille soit compacte. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, la pastille est récupérée après destruction de la capsule.

Les électrodes de Cu_2S sont préparées de la manière suivante : les contacts sur les pastilles ont été réalisés en utilisant du fil de cuivre et de la laque d'argent. L'ensemble est relié à un tube de verre pour être raccordé avec une colle forte. Dans la chaîne électrochimique, les électrodes préparées sont considérées comme étant des électrodes de travail.

II-2.2. Techniques de caractérisation.

a) Analyse radio cristallographique.

L'identification des phases a été obtenue par analyse aux rayons-X de la poudre de Cu_xS commerciale. La source d'irradiation est une anticathode de cuivre générant une longueur d'onde $\text{Cu K}\alpha$ de 0.15418 nm. L'angle de diffraction (2θ) est de 10 à 80°. L'équipement utilisé est de marque (Philips de type PW 1710). La taille des cristallites (L) est déterminée à partir de l'équation de Scherrer (Eq.II-1) en utilisant la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense caractéristique de la phase concernée :

$$L = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (\text{Eq.II-1})$$

Où λ est la longueur d'onde de l'anticathode, ici $\text{Cu K}\alpha = 0.15418$ nm, K est une constante généralement égale à 0.94, β est la largeur à mi-hauteur du pic considéré après correction de la ligne de base.

b) Propriétés de transport.

Les propriétés de transport ont été étudiées par la mesure de la variation thermique de la conductivité (σ) et du pouvoir thermoélectrique (S). Cu_xS est utilisé sous forme de pastilles. Les contacts sont réalisés avec de la laque d'argent appliquée directement sur la pastille. Un balayage de température est effectué à partir de la température ambiante. Le dispositif expérimental est détaillé dans la partie annexe.

c) Caractérisations électrochimiques et photo-électrochimiques.

Les mesures électrochimiques et photo-électrochimiques ont été effectuées en utilisant une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes : électrode de travail (constituée de notre semi-conducteur), une contre électrode en Pt et une électrode de référence en calomel saturé ($E.C.S$). Tous les potentiels donnés dans ce travail sont relatifs à cette référence. Les électrodes sont reliées à un potentiostat de type Voltalab PGP201. Les courbes intensités-potentiels ($J-E$) sont réalisées dans le noir et sous irradiation avec une lampe de type tungstène-halogène (PHILIPS) de 200 W.

Les mesures de capacitance (Mott-Schottky) ont été effectuées en utilisant trois électrodes (électrode de platine, électrode au calomel saturé et une électrode de travail) immergées dans une solution de Na_2SO_4 . Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par un potentiostat Voltalab PGZ 301. Une fréquence de 10 kHz ou 20 kHz est habituellement appliquée. Un incrément de potentiel de 10 mV est utilisé.

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

II-3. Résultats et discussions.

II-3.1 Diffraction des rayons X

Le diagramme des rayons X réalisé directement sur la poudre commerciale montre la coexistence de deux phases: anilite ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$) et digenite ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) (Fig.II-1). Ce résultat est en bon accord avec celui rapporté par d'autres auteurs [42]. De plus, ces derniers ont démontré que la poudre est composée de 75% $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ et 25 % $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ [42]. D'après les spécifications commerciales, cette poudre est constituée de grosses particules de tailles inférieures à 44 μm . Nous avons estimé la taille des cristallites à partir de la formule de Scherrer en considérant le pic le plus intense relatif à chacune des phases. Le résultat montre une taille de cristallite respectivement pour $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ et $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ de 22 et 15 nm.

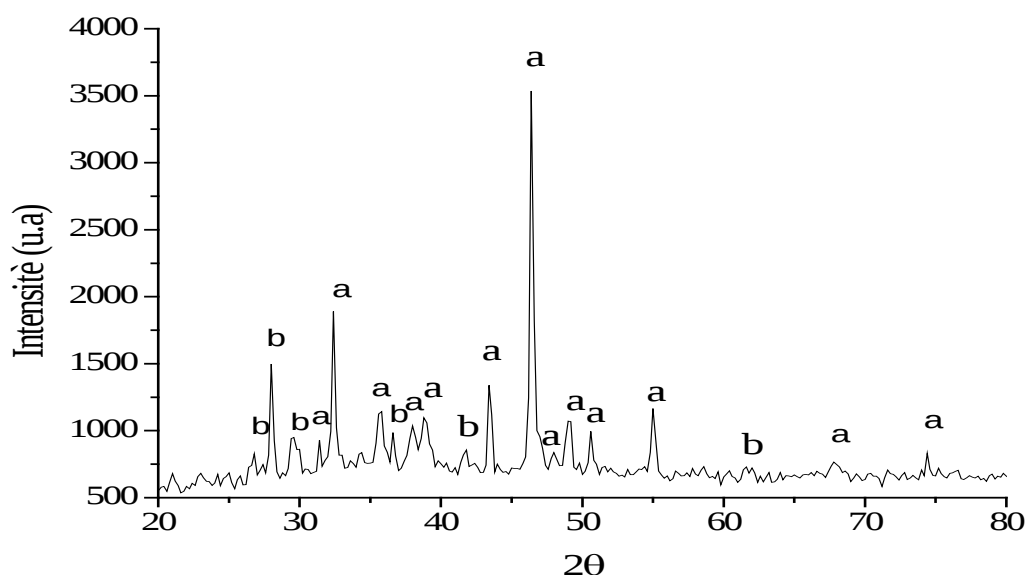


Figure II-I: Spectre DRX de Cu_2S (Aldrich): (a) $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$, (b) $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$.

II-3.2. Propriétés de transport.

(a) Conductivité électrique

La variation de la conductivité électrique de Cu_2S en fonction de la température a été déterminée par la mesure de la résistance (ρ) d'un échantillon sous forme de pastille frittée de surface (S) et d'épaisseur (l). La résistivité est ensuite convertie en conductivité en utilisant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho \times S} \quad (\text{Eq.II-2})$$

La figure II-2, montre la dépendance de la conductivité électrique de Cu_2S vis-à-vis de la température. Cu_2S présente un comportement semi-conducteur car la conductivité augmente avec la température. Le tracé de la variation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température montre deux régimes de conduction différents avec une température de transition de 433 K. l'application de la forme linéaire de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'énergie d'activation relative à chaque mode de conduction. Cette équation est donnée par la relation suivante :

$$\text{Ln} \sigma = \text{Ln} \sigma_0 + \left(\frac{10^3}{T} \right) \left(\frac{\Delta E_\sigma}{R \cdot 10^3} \right) \quad (\text{Eq.II-3})$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits ($9.32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et σ_0 le facteur pré-exponentiel.

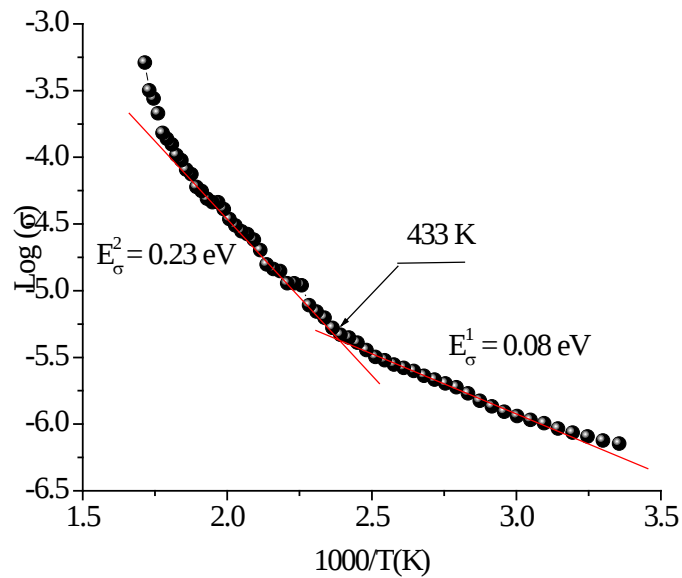


Figure II-2 : Variation du logarithme de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$ pour Cu_2S .

La variation de la pente indique probablement un nouvel écart à la stœchiométrie [43]. Nous considérerons dans ce cas uniquement l'énergie d'activation à basse température $\Delta E_{\sigma}^1 = 0,08$ eV.

b) Pouvoir thermoélectrique S

La figure II-3, exprime la variation du pouvoir thermoélectrique (S) de Cu_2S en fonction de la température. Comme constaté, S est positif dans tout le domaine de température étudié indiquant une conductivité de type-*p*, c'est à dire une conductivité assurée par les trous. De 300 à 350K, S diminue drastiquement avant de devenir constant entre 350 et 430K. La forte diminution de S indique une activation thermique des porteurs de charges. Ces derniers sont par la suite piégés dans la structure. Une nouvelle activation n'intervient qu'au-delà de 430K. Cette transition confirme une nouvelle fois un changement de mécanisme de conduction.

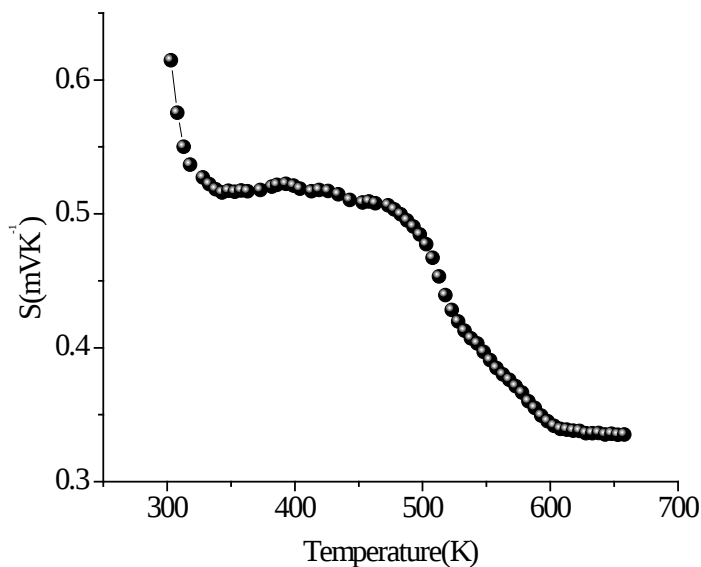


Figure II-3. Variation du pouvoir thermoélectrique S de Cu_2S en fonction de la température.

La corrélation entre la structure cristalline de Cu_2S et ses propriétés électriques conduit à proposer un mécanisme de conduction par petite polaron qui est thermiquement active à travers les trous, dans lequel le transfert d'électrons se fait par des sauts entre états de valence mixtes du cuivre ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$).

Le type p de Cu₂S est attribué au défaut de Cu dans la structure de Cu_xS, et la formation de petite polaron prend place dans les matériaux dont leurs bandes de conduction appartiennent à l'orbitale "d " ou " f". Dans ce cas, l'énergie d'activation (ΔE_{TEP}) est donnée par la relation :

$$S = \frac{k}{e} \left[\frac{\Delta E_{TEP}}{kT} \right] = \left(\frac{k}{e} \right) \text{Ln} \left(\frac{N_0}{N_A} \right) \quad (\text{Eq.II-4})$$

Où ΔE_{TEP} est l'énergie d'activation obtenue à partir des mesures de pouvoir thermoélectrique, (N_A/N_0) représente le rapport de la densité de polarons qui sont responsables de la conduction et la densité de sites disponibles.

La mobilité des porteurs majoritaires est calculée à partir de la relation suivante :

$$\mu = (\sigma N_A e)^{-1} \quad (\text{Eq.II-5})$$

Tableau II-1 : Paramètres électriques de p-Cu₂S.

	σ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	ΔE_{σ}^1 (eV)	S ($\mu\text{V/K}$)	ΔE_{TEP} (eV)	(N_A/N_0) (%)	N_A (cm ⁻³)	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
p-Cu ₂ S	$2,17 \times 10^{-3}$	0,08	+615	0,18	9×10^{-4}	$2,1 \times 10^{19}$	$6,4 \times 10^{-4}$

II-3.3. Caractérisations électrochimiques et photo-électrochimiques.

(a) Courbes $J(E)$.

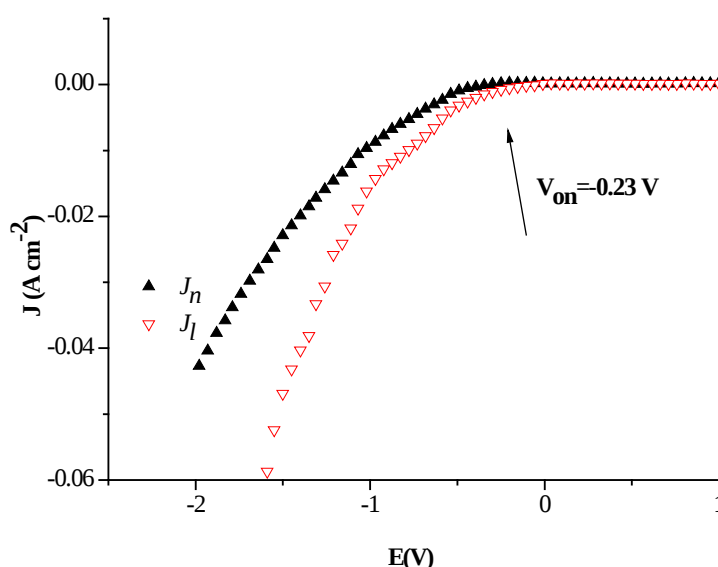


Figure II-4 : Caractéristiques $J(E)$ de Cu_2S dans le noir et sous irradiation.

Les caractéristiques $J(E)$ de Cu_2S sont réalisées dans un électrolyte Na_2SO_4 avec une vitesse de balayage de potentiel de 10 mV s^{-1} (Fig. II-4). Avant chaque tracé, un barbotage d'azote est effectué. Le courant induit par la lumière J_l se manifeste à un potentiel $V_{\text{on}} = -0,23 \text{ V}_{\text{ECS}}$ et augmente en direction cathodique. Ce comportement est caractéristique d'une conductivité de type- p . Ce résultat est en bon accord avec l'étude du pouvoir thermoélectrique. On peut aussi observer que J_l augmente sans atteindre de saturation. Ce comportement peut être attribué à la recombinaison des porteurs de charge aux joints de grain, ce qui induit un faible rendement de conversion photonique [44].

(b) Mesures de capacitance

Le tracé du modèle de Mott-Schottky est utilisé pour la détermination du potentiel de la bande plate V_{bp} . La technique consiste à mesurer la capacité de la région de charge d'espace (C_{sc}) en fonction du potentiel de l'électrode en condition de pliage. La relation de Mott-Schottky est la suivante :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{Ne\epsilon\epsilon_0} \left(V - V_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{Eq.II-6})$$

Où e est la charge de l'électron, N est la densité des dopants : concentration des donneurs pour un semi-conducteur type- n ou accepteur pour type- p . ϵ est la constante diélectrique du semi-conducteur considéré et ϵ_0 la permittivité du vide.

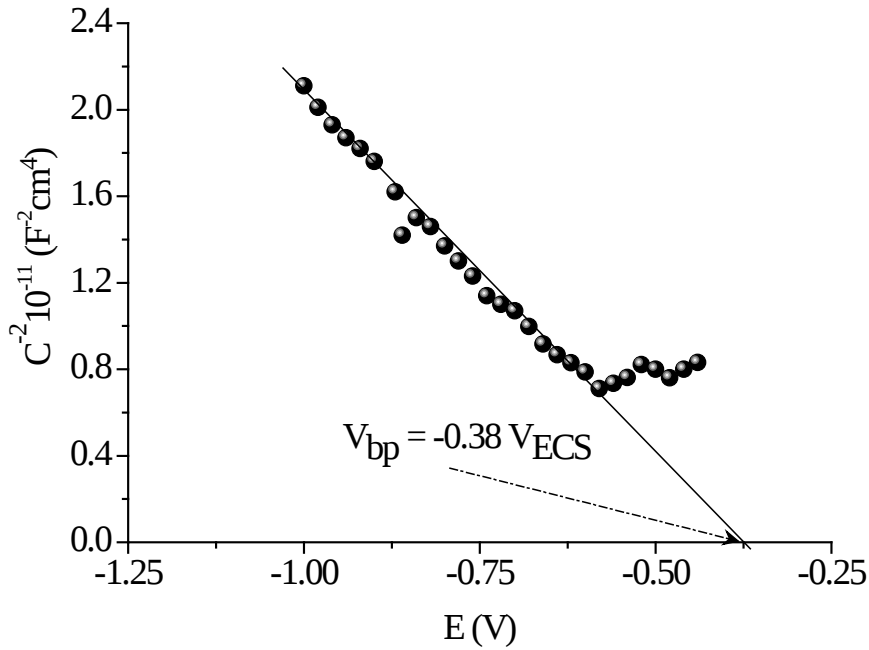


Figure II-5: Variation de C^{-2} en fonction du potentiel à fréquence fixe (10kHz).

Le tracé Mott-Schottky pour le matériau Cu_2S mesuré à une fréquence de 10 kHz est présenté à la Figure II-5. Le tracé est linéaire dans un domaine particulier de potentiel, le prolongement de la droite de tendance pour $C^{-2} = 0$ correspond au terme $(V_{bp} - kT/e)$. Ainsi V_{bp} a la valeur $-0,38 V_{ECS}$. Une rapide comparaison entre V_{on} ($-0,23 V_{ECS}$) et V_{bp} ($-0,38 V_{ECS}$) montre que les deux potentiels diffèrent d'une valeur de $(|V_{on} - V_{bp}| = 0,15 \text{ eV})$. Cette différence indique l'existence d'états de surface d'énergies comprises dans la bande interdite [27].

Le positionnement de la bande de valence par rapport au vide est donné par la relation :

$$E_{BV} = 4,75 + eV_{bp} + \Delta E_{\sigma} + 0,056 (\text{pH} - \text{pH}_{pzc}) \quad (\text{Eq.II-7})$$

Le pH_{pzc} est le pH de charge zéro, c'est-à-dire le pH pour lequel la charge adsorbée égale à zéro. Dans notre cas, la valeur est de l'ordre de 7,2. ΔE_{σ} (0,08 eV) est l'énergie d'activation calculée à partir de la conductivité et correspond physiquement à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la bande de valence pour un semi-conducteur de type-p. La position de la bande de valence est de 5,25 $\pm$ 0,10 eV par rapport au niveau du vide. Cette valeur est typique des semi-conducteurs pour lesquelles la bande de valence est formée de l'orbitale 3d du cuivre. Avant de pouvoir proposer un diagramme d'énergie (Voir chapitre III) dans une échelle électrochimique, nous devons déterminer la position des bandes de Cu_2S . Considérons que le potentiel de la bande plate V_{bp} correspond au positionnement du niveau de Fermi, la bande de valence de Cu_2S est donnée par l'équation :

$$E_{\text{BV}} = V_{\text{bp}} + \Delta E_{\sigma} = -0,38 + 0,08 = -0,30 \text{ V}_{\text{ECS}} \quad (\text{Eq.II-8})$$

Il a été rapporté dans la littérature que la bande interdite E_{g} de $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ et celle de $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ est de l'ordre de 1,2 eV [41]. La position de la bande de conduction est donnée par l'équation :

$$E_{\text{BC}} = E_{\text{BV}} - E_{\text{g}} = -0,30 - 1,2 = -1,5 \text{ V}_{\text{ECS}} \quad (\text{Eq.II-9})$$

(b) Mesures d'impédance

L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique permet de corréler le spectre de capacitance aux propriétés physico-chimiques d'un matériau à travers l'établissement d'un circuit électrique d'équivalence. Le résultat est rapporté en figure II-6.

La résistance de la double couche R_{dl} (53,03 $\Omega \text{ cm}^2$) est déterminée à partir de l'intersection avec l'axe des impédances réelles. Notons également un léger décalage près de l'origine qui indique une faible résistance en série qui a été attribuée à la résistance de l'électrolyte R_{el} (7,673 $\Omega \text{ cm}^2$). La ligne droite à basse fréquence est attribuée à la diffusion des espèces électro-actives dans la solution connue sous le nom de l'impédance de Warburg (Z_{w}). Cette dernière indique que la diffusion

anionique l'emporte sur le transfert d'électrons et que la diffusion ionique et le transfert de charges se produisent en tant que mécanismes successifs.

Le centre de l'arc est localisé sous l'axe réel avec un angle $\phi = -18,8^\circ$. Cette légère déplétion est exprimée par l'impédance CPE ($422,5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) (Constant Phase Element), qui peut être attribuée à différents phénomènes: (i) l'hétérogénéité et la rugosité de la surface [45], (ii) la porosité de l'électrode [46], (iii) la distribution du courant et du champ de potentiel [47] ou (iv) une adsorption lente [48].

L'interface électrochimique est représentée par un circuit électrique équivalent comprenant une résistance de transfert de charge (R_{el}), l'impédance de Warburg (Z_w) en parallèle avec (CPE) et en série avec R_{el} .

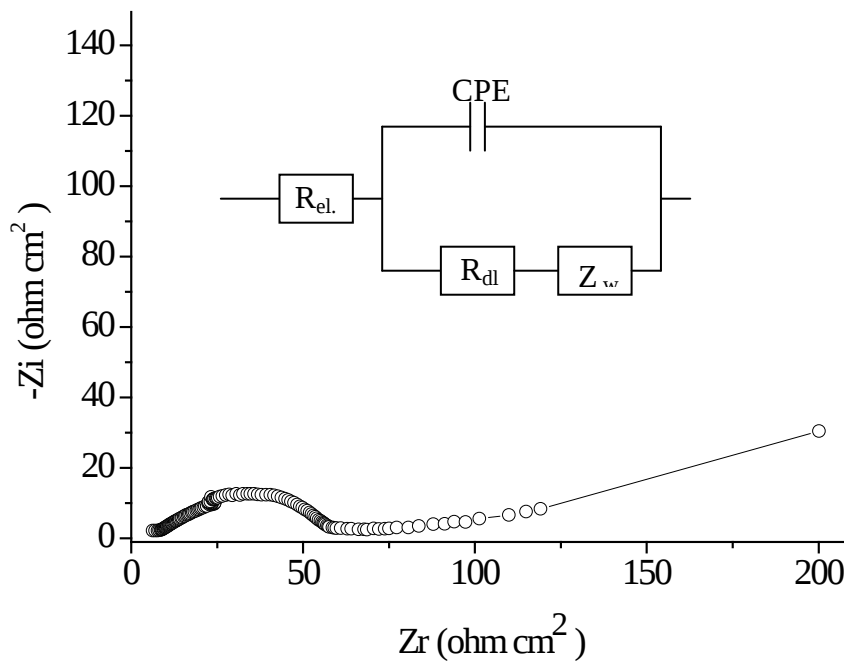


Figure II-6 : Diagramme de Nyquist pour Cu_2S et circuit équivalent.

Chapitre III:

$\text{Cu}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ appliquée aux processus de photo-oxydation

III-1 Introduction.

Afin d'étudier le pouvoir oxydant de la jonction $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ et d'élucider les mécanismes de son fonctionnement, différents paramètres seront étudiés: l'effet de la concentration en photo-sensibilisateur Cu_2S , l'effet de la concentration en orange II, l'effet de l'intensité de la lumière et l'effet du pH et de la température.

III-2 Matériels et méthodes.

III-2.1. Produits et réactifs.

a) Les photo-catalyseurs.

Dans notre étude, nous avons utilisé le dioxyde de titane TiO_2 sous forme de poudre, c'est un produit commercialisé, il s'agit du TiO_2 -P25 fabriqué par Degussa. Ce catalyseur est considéré comme une référence dans le domaine. Ses caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes :

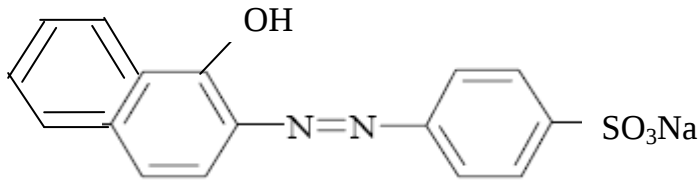
- Phases cristallines : 80% anatase, 20% rutile.
- Largeur de la bande interdite E_g : 3,2 eV.
- Surface spécifique : $55 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Taille des cristallites : 20-25 nm.
- pH_{pzzc} : 6,8.

Le sulfure de cuivre Cu_2S est un produit commercialisé et fabriqué par ALDRICH. Ses propriétés ont été étudiées dans le chapitre précédant.

b) Le colorant.

Le colorant utilisé dans cette étude est l'acide Orange II (Acide orange 7). Cette molécule est considérée comme représentative d'une pollution induite par l'industrie du textile car largement utilisée. La solution a été préparée en dissolvant le colorant sans purification préalable dans l'eau distillée. La structure chimique est donnée dans le tableau III-1.

Tableau III-1. Structure chimique d'Orange II.

Colorant	Structure chimique
Orange II	

III-2.2. Matériels.

Les tests de dégradation ont été effectués en utilisant le même mode opératoire pour chaque expérience. Un réacteur à double paroi en borosilicate est utilisé. Ce dernier est thermostaté par circulation d'eau à travers le réacteur et un bain contenant un régulateur. La source d'irradiation est une lampe de type tungstène-halogène (PHILIPS) positionnée verticalement au réacteur (Fig. III.1).

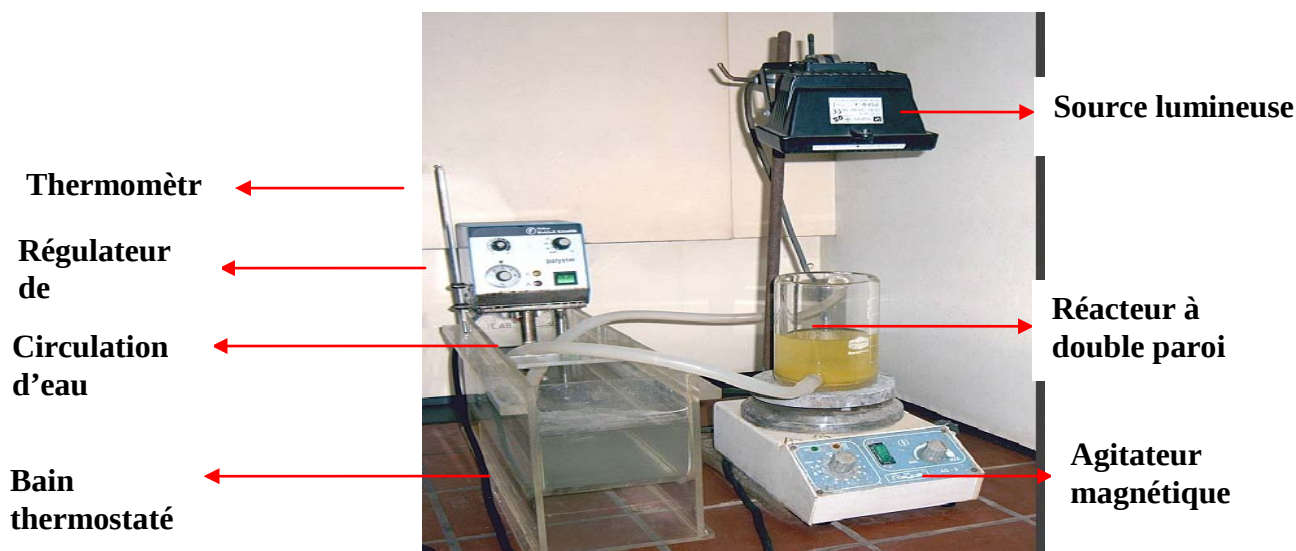


Figure III- 1 : Dispositif expérimental utilisé pour la détermination de la photo-activité

La puissance de sortie de la lampe est ajustée par un diviseur de tension. L'irradiance est mesurée par un luxmètre (testo545) ($1 \text{ Lux} = 1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$).

Le rayonnement infrarouge de la lampe est dissipé par la circulation de l'eau. Le polluant est dissous dans 250 ml d'eau, puis le catalyseur en poudre (125 mg TiO_2 , x% mg Cu_2S) est ajouté à la solution. L'ensemble est maintenu sous agitation pendant 60 min dans le noir avant de commencer l'irradiation. Un échantillon de la solution est prélevé à intervalle de temps régulier pour être analysé. Le catalyseur est soustrait par centrifugation. La concentration résiduelle de l'orange II est déterminée par spectrophotométrie. Un spectrophotomètre (JENWAY 6305) est calibré à une longueur d'onde de 482 nm. Cette dernière est relative à la longueur d'onde d'absorption maximale d'Orange II.

III-3. Résultats et discussions.

Le fonctionnement des hétérojonctions est largement tributaire des positionnements des bandes d'énergie des semi-conducteurs utilisés et de la position de la HOMO et la LUMO dans le cas d'un colorant. La Figure III-2 montre le positionnement des bandes de Cu_2S , TiO_2 et Orange II (*hors équilibre thermique*).

Rappelons que pour Cu_2S les caractéristiques ont été établies au chapitre II et que pour TiO_2 et Orange II, les données sont obtenues à partir de la littérature [24]. Les conditions thermodynamiques qui permettent l'injection d'électrons sont respectées. En effet, la bande de conduction de Cu_2S ($-1,5 \text{ V}_{\text{ECS}}$) est plus cathodique que celle de TiO_2 ($-0,75 \text{ V}_{\text{ECS}}$). Ceci suggère que Cu_2S peut photo-sensibiliser TiO_2 lorsque les deux composés forment une jonction. De plus, une participation de la photosensibilisation par Orange II des deux semi-conducteurs est possible grâce à la position de la LUMO.

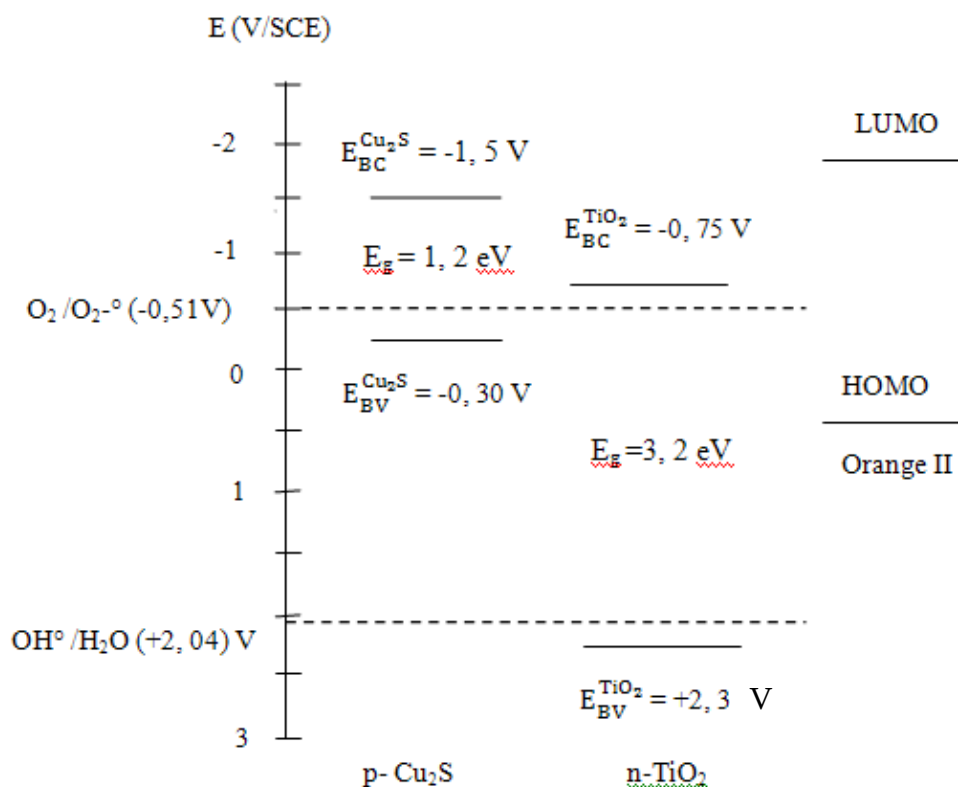


Figure III-2 : Diagramme énergétique de Cu_2S , TiO_2 et OII (hors équilibre thermique) [24]

Il est bien connu que l'orange II n'est pas sujet à une photolyse directe sous irradiation [49-51]. Ainsi, tout changement de la concentration d'Orange II (OII) ne peut être attribué qu'à un processus de dégradation.

III-3.1 Propriétés d'Orange II.

Le spectre d'absorbance UV-Visible ainsi que la structure moléculaire de l'orange II sont donnés sur la Fig. III-3

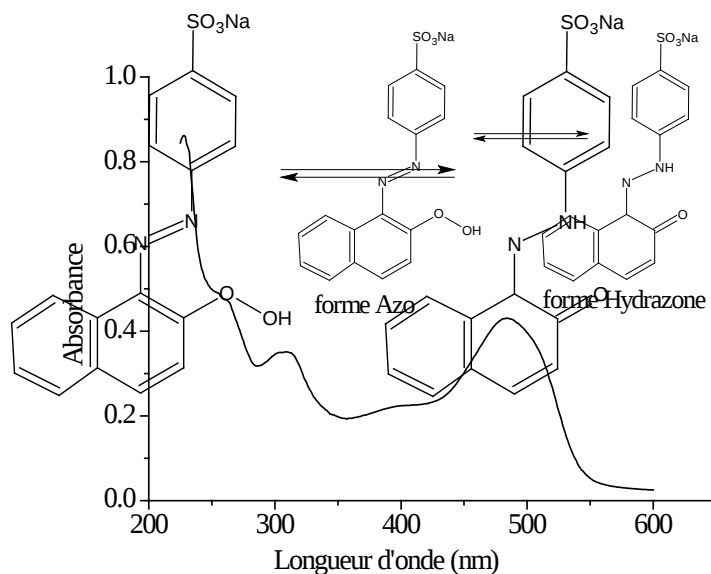


Figure III-3. Spectre d'absorbance d'Orange II en fonction de la longueur d'onde, en insert les deux formes hydrazone et azoïque [52]

Dans le domaine de longueurs d'ondes visibles, on observe deux bandes d'absorption à 485 et 430 nm correspondant respectivement aux formes hydrazone et azoïque du colorant. Ces formes résultent de la liaison hydrogène intramoléculaire qui induit une interaction tautomérique entre l'oxygène du groupement naphthyle et l'hydrogène en β de la fonction azoïque [53,54]. Les bandes à 228 et 310 nm correspondent respectivement à la transition $\pi-\pi^*$ du cycle benzoïque et naphthalène de OII [55-56].

III.3.2 Effet de la concentration en photo-sensibilisateur.

La cinétique de décoloration d'OII sous différentes configurations est rapportée sur la Figure III-4.

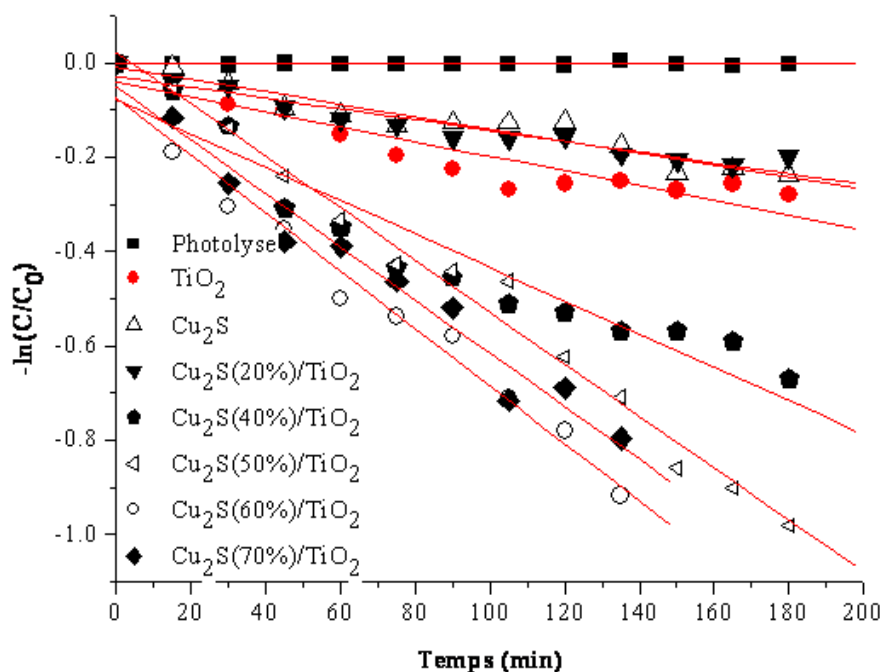


Figure III-4 : Effet de la photo-sensibilisation de TiO_2 par Cu_2S sur la dégradation d'OII. Conditions expérimentales : $[\text{OII}]_i = 15 \text{ mg L}^{-1}$, Irradiation : Visible, $\text{pH} \sim 6.4$.

A première vue, les tracés indiquent un modèle cinétique apparent de disparition de OII d'ordre un. Les droites de tendance présentant le meilleur coefficient de corrélation sont considérées afin de déterminer les constantes de vitesse k_{obs} . Notons que l'ordre un indique que la vitesse de dégradation est limitée par la diffusion du polluant vers les sites actifs des catalyseurs (*sites où les radicaux sont produits*).

La dégradation d'OII en présence de TiO_2 est observée sous lumière visible, mais avec une vitesse très lente. En considérant le fait que TiO_2 n'est pas actif sous ces conditions, la décoloration ne peut être attribuée qu'à une photo-sensibilisation par OII. Le colorant excité injecte des électrons de la LUMO vers la BC- TiO_2 pour produire le radical $\text{O}_2^{\circ-}$. Ce dernier induit la dégradation d'OII. Ce phénomène est bien connu et est déjà rapporté dans la littérature [57-59]. Néanmoins, la faible vitesse de dégradation peut être attribuée à la faible adsorption d'OII sur l'oxyde considéré. Cette condition est impérative pour permettre un transfert efficace des charges. Comparativement, Cu_2S présente les mêmes performances que TiO_2 . Cependant, le mécanisme mis en jeu est différent, car dans ce cas Cu_2S est actif sous lumière visible. A ce niveau, nous considérons qu'OII est dégradé soit par la capacité de Cu_2S à

produire $O_2^{\circ-}$ et/ou par l'action de ses trous t^+ . La contribution de l'injection d'électrons à partir d'OII peut aussi être envisagée. Nous reviendrons sur ce point à la fin de ce chapitre.

L'effet de Cu_2S sur l'activation de TiO_2 a été étudié en maintenant la masse de TiO_2 constante (125 mg) et en variant la masse en photo-sensibilisateur. Nous exprimons ici le pourcentage en photo-sensibilisateur par rapport à la masse totale en catalyseur (Fig.III-3).

Toutes les hétérojonctions montrent une activation de TiO_2 sous lumière visible. Cette activation augmente avec la quantité de Cu_2S . Ce comportement démontre l'injection d'électron. Cette augmentation de la vitesse de dégradation est attribuée en premier lieu à l'augmentation du nombre de particules collectrices de lumière, et à l'augmentation de la probabilité de collision entre particules. Ce dernier aspect favorise le transfert d'électrons. Rappelons que l'injection d'électrons prend place lors de la collision des particules des deux semi-conducteurs antagonistes [23]. La meilleure photo-activité est observée pour l'hétérojonction Cu_2S (60%)/ TiO_2 . Au-delà, une diminution de l'activité est constatée, due à une dissipation des charges induite par un excès de photo-sensibilisateur.

III-3.3 Mécanisme de transfert de charges.

Les processus qui se produisent pour l'hétérojonction $p-Cu_2S/n-TiO_2$ sont présentés sur la Figure III-4. L'irradiation de Cu_2S/TiO_2 par la lumière visible induit l'activation de Cu_2S qui se comporte comme un photo-sensibilisateur. Les électrons générés dans la BC- Cu_2S sont injectés à travers BC- TiO_2 pour produire le radical $O_2^{\circ-}$ à partir de l'oxygène dissous. Lorsque la jonction p/n est en équilibre thermique, une égalisation des niveaux de Fermi se produit par compensation de charges entre porteurs de charges majoritaires donneurs et accepteurs. Ceci induit l'apparition d'un potentiel de diffusion (eV_D) [33,34]. Ce dernier est pris comme étant la différence entre les énergies des bandes de conduction respectives des deux semi-conducteurs ($eV_D = |E_{BC-TiO_2} - E_{BC-Cu_2S}| = 0,75 \text{ eV}$). Ce potentiel joue le rôle d'une force électromotrice (*f.e.m*) qui favorise le phénomène d'injection d'électrons. L'efficacité est ainsi gouvernée principalement par le pliage des bandes et le positionnement des bandes de conduction.

Sous irradiation, le potentiel de diffusion, et par conséquent la *f.é.m.* induit une augmentation de la vitesse de transfert de charges et améliore la séparation des charges par un échange physique d'électrons entre particules antagonistes. L'ensemble des phénomènes induit une accélération du mouvement des électrons et diminue la probabilité de recombinaison des charges. Il est important de signaler que l'apparition du potentiel de diffusion engendre la formation d'un champ électrique (*induit par la formation d'un dipôle, résultat de la compensation de charges*) qui inhibe la diffusion et prévient le transfert de charges [33,34]. Ce fait est suspecté se produire lorsqu'un excès de photo-sensibilisateur est utilisé.

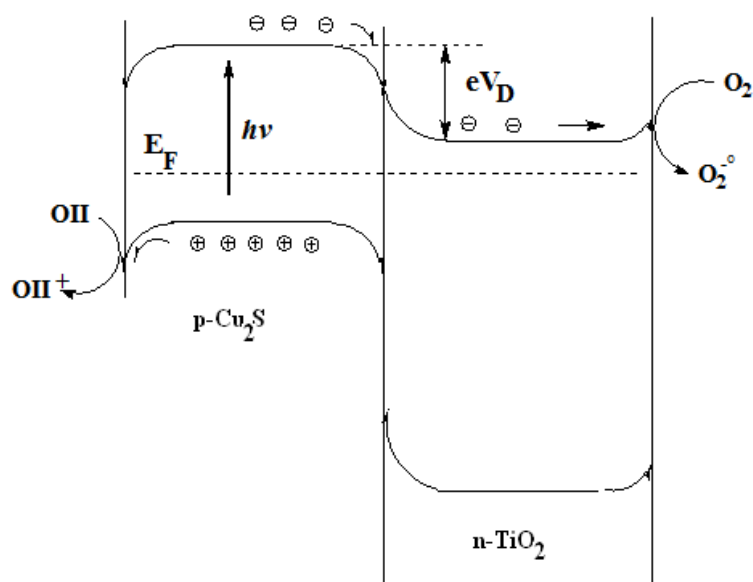


Figure III-5 : Représentation des processus susceptibles de se produire pour le système $p\text{-Cu}_2\text{S}/n\text{-TiO}_2$ /OII_{aq}/Visible en équilibre thermique.

III-3.4 Effet de la concentration initiale en Orange II.

L'étude de l'effet de la concentration initiale en OII vis-à-vis de la photo-activité est réalisée en utilisant l'hétérojonction Cu_2S (60%)/ TiO_2 , le résultat est visible sur la Figure III-5. Les vitesses sont calculées à partir de l'équation : $R_{\text{initiale}} = C_0 k_{\text{obs}}$. Il apparaît qu'une augmentation de la vitesse se produit jusqu'à une concentration initiale de 15 mg L^{-1} , au-delà de laquelle une diminution est constatée. L'efficacité est intimement liée à la capacité à produire des radicaux à la surface des catalyseurs et à la probabilité de réactions des radicaux avec le polluant. L'augmentation de la concentration d'OII induit un accroissement de la probabilité de

réaction entre le polluant et les radicaux. Ce raisonnement reste valide jusqu'à une concentration critique, au-delà de laquelle des processus concomitants peuvent prendre place. OII peut se comporter comme un écran optique et absorber les photons destinés à Cu_2S [60]. Il est aussi possible que la forte concentration en OII induise une accumulation de composés intermédiaires qui concurrence la dégradation de la molécule de base. Cette dernière raison est confortée par le fait que la décoloration c'est-à-dire la destruction du groupement azoïque se produit simultanément à la destruction des groupements naphthalènes et benzènes, ce qui conduit à l'accumulation de petites molécules organiques [60]. Ces dernières concurrencent le processus de décoloration.

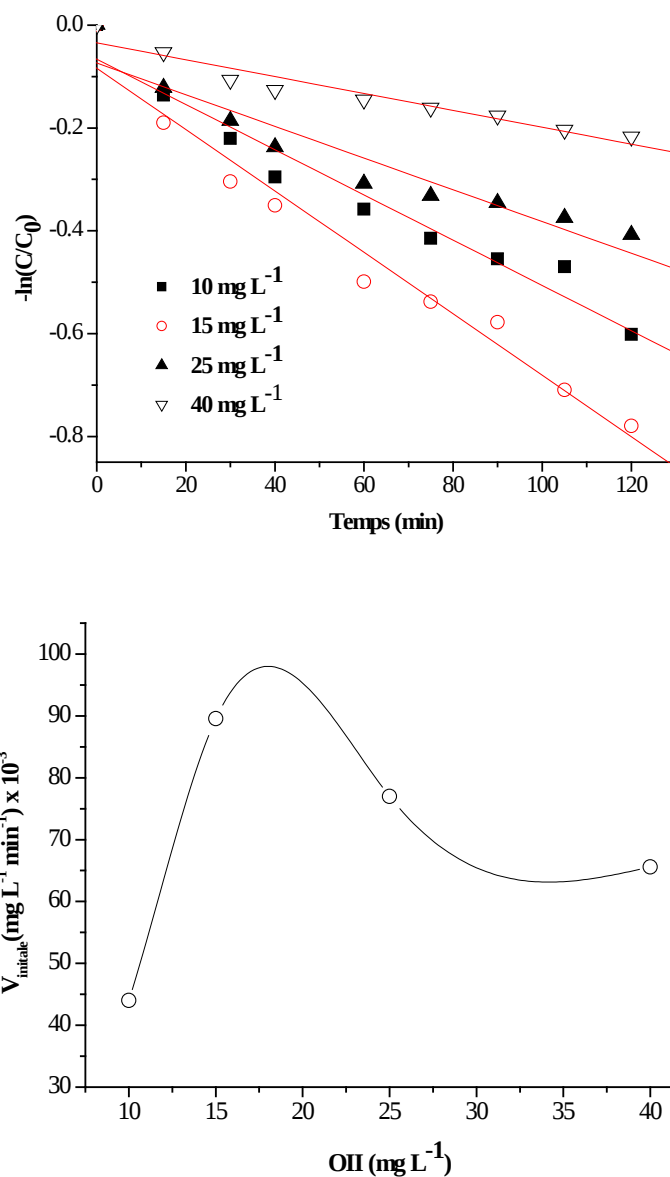


Figure III-6: Effet de la concentration initiale en OII sur l'activité de la jonction Cu₂S (60%)/TiO₂. Conditions expérimentales : système : Cu₂S (60%)/TiO₂, Irradiation : Visible, pH~6.4.

III-3.5 Effet du pH initial

Le pH est un facteur important en photo-catalyse hétérogène, l'étude de son impact sur l'efficacité d'une jonction est alors primordial. Nous reportons sur le Tableau III-2, le pourcentage d'OII dégradé après 120 min d'irradiation pour TiO₂ et le système Cu₂S (60%)/TiO₂. Les valeurs de pH considérées sont : ~ 5, 7 et 9.

Tableau III-2 Pourcentage de l'orange II dégradé.

pH	5	7	9
TiO ₂	10%	15%	0,90%
Cu ₂ S (60%) /TiO ₂	35%	50%	15%

La contribution de la photosensibilisation peut être observée lors de l'utilisation de TiO₂ seul. Une légère augmentation est observée à pH neutre, puis une diminution. D'une manière générale, OII n'améliore pas de manière spectaculaire l'injection d'électrons. Cette dernière est plutôt défavorisée en milieu basique due à l'absence d'adsorption.

Dans le cas du système Cu₂S (60%)/TiO₂, une forte augmentation est observée lorsqu'on passe du milieu acide vers le milieu neutre (perte de Cu₂S par hydrolyse) suivie d'une décroissance importante en milieu basique. Cu₂S est un semi-conducteur pour lequel les bandes d'énergies ne dépendent pas du pH. Cependant, TiO₂ est bien connu pour avoir des bandes d'énergies qui dépendent fortement du pH puisqu'elles varient par un facteur $-0,059/\text{pH}$. Ainsi, la variation de réactivité de l'hétérojonction ne peut être expliquée qu'en considérant l'effet sur le potentiel de diffusion puisque ce dernier dépend du positionnement des bandes d'énergies des semi-conducteurs concernés. Le potentiel de diffusion eV_D peut s'exprimer de la manière suivante :

$$eV_D = ||E_{\text{BC-Cu}_2\text{S}} - E_{\text{BC-TiO}_2} | - 0,059 (\text{pH} - \text{pH}_{\text{ref}})| \text{ pour } \text{pH} > \text{pH}_{\text{ref}}$$

et

$$eV_D = ||E_{\text{BC-Cu}_2\text{S}} - E_{\text{BC-TiO}_2} | + 0,059 (\text{pH}_{\text{ref}} - \text{pH})| \text{ pour } \text{pH} < \text{pH}_{\text{ref}}$$

Dans notre cas, $\text{pH}_{\text{ref}} = 7$, ce qui correspond à $E_{\text{BC-TiO}_2} = -0,75 V_{\text{ECS}}$. eV_D a les valeurs $0,86 V_{\text{ECS}}$ à $\text{pH} \sim 5$, $0,75 V_{\text{ECS}}$ à $\text{pH} \sim 7$ et $0,63 V_{\text{ECS}}$ à $\text{pH} \sim 9$. Comme observé, l'augmentation du pH a pour effet de diminuer le potentiel de diffusion. Deux effets doivent être considérés : la thermodynamique et la cinétique de transfert d'électrons.

En effet, l'augmentation de eV_D induit une meilleure séparation des charges, mais diminue la cinétique de transfert de charges. Inversement, la diminution de eV_D provoque une diminution de la probabilité de séparation des charges et accroît la cinétique d'injection d'électrons [25]. Le meilleur compromis entre les deux effets antagonistes semble être obtenu à pH neutre.

III-3.6 Effet de l'intensité de la lumière

L'effet de l'intensité de la lumière sur l'activité photo-catalytique est un paramètre important car les conditions réelles d'utilisation peuvent varier. L'étude a été menée en prenant en considération 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'oxydation avancés (POAs). EE/O est définie comme étant le nombre kW/ h requis pour réduire la concentration de départ d'un polluant d'un ordre de magnitude (90%) dans 1 m³ d'eau contaminée. EE/O (kW h m⁻³) peut être obtenue à partir de l'équation :

$$EE/O = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \ln\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad (\text{Eq.III.1})$$

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_f}\right) = k_{\text{obs}} \times t \quad (\text{Eq.III-2})$$

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

$$EE/O = \frac{38,4 \times P}{V \times k_{\text{obs}}} \quad (\text{Eq.III-3})$$

La Figure III-7 et le Tableau III-3 montrent l'effet de la lumière sur l'activité de la jonction Cu₂S (60%)/TiO₂.

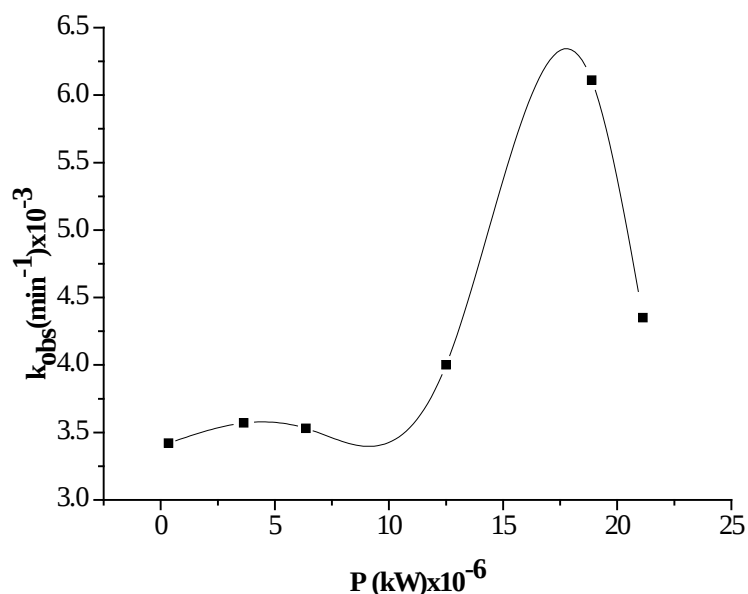


Figure III-7: Effet de la puissance lumineuse sur les performances de Cu₂S (60%)/TiO₂.

Conditions expérimentales : [OII]_i = 15 mg L⁻¹, Irradiation : Visible, pH~6,8.

Tableau III-3 : Paramètres cinétiques et EE/O.

Syst catalytique	k _{obs} (min ⁻¹) x 10 ⁻³	t _{1/2} (min)=0.693/k _{obs}	P kW x 10 ⁻⁶	EE/O (kW/h)
Cu ₂ S(60%)/TiO ₂	3,42	202,63	0,35	0,69
OII(15mg L ⁻¹)	3,57	194,11	3,64	6,91
Lumière visible	3,53	196,31	6,37	12,24
	4,00	173,25	12,50	21,19
	6,11	113,42	18,88	20,95
	4,35	159,31	21,13	112,89

Au-départ, nous observons que la constante de vitesse reste pratiquement constante, jusqu'à une valeur critique de puissance de la lumière ($P=18,88 \times 10^{-6}$ kW) où une forte accélération est observée. Au-delà, une diminution est constatée. A faible intensité, le processus de formation des paires e^-/t^+ domine les mécanismes de recombinaison dans le semi-conducteur activé. Dans ce cas, la génération des paires (e^-/t^+) doit augmenter en même temps que l'intensité de la lumière. Ainsi, nous devrions observer une augmentation de l'activité de la jonction. Afin de vérifier notre hypothèse, nous avons

étudié la variation du photo-courant J_{ph} en fonction de la puissance d'irradiation sur une électrode de Cu_2S (Fig.III-8). Notre hypothèse se vérifie très bien puisque le photo-courant augmente drastiquement pour devenir pratiquement constant. La variation d'EE/O avec l'intensité de la lumière, montre que cette dernière augmente considérablement. Ceci exprime précisément un affaiblissement du rendement de conversion des photons en réactivité chimique. Puisque dans ce contexte, Cu_2S augmente sa capacité à produire des paires (e^-/t^+) alors que EE/O augmente, nous concluons à ce niveau que la dissipation des charges ne peut être attribuée qu'aux transferts des électrons de la BC- Cu_2S vers BC- TiO_2 .

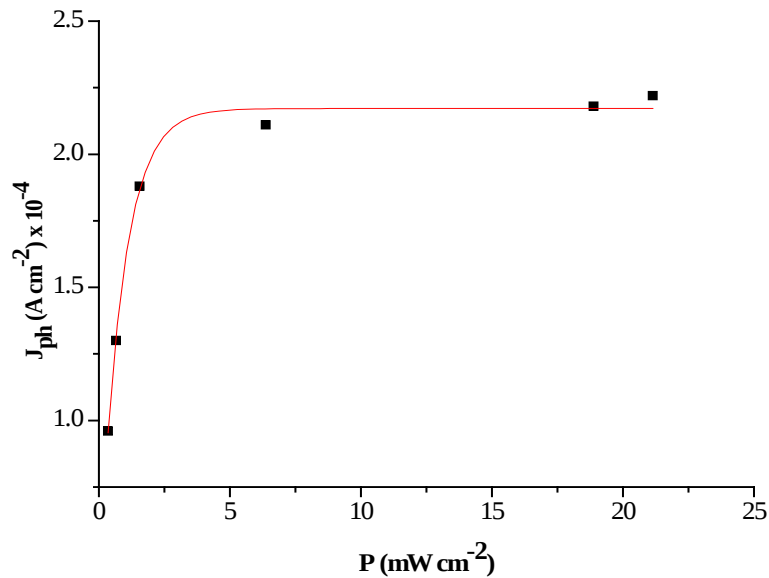


Figure III-8 : Variation du photo-courant J_{ph} en fonction de la puissance lumineuse sur une électrode de Cu_2S .

Pour $P > 18,88 \times 10^{-5}$ kW, une faible photo-activité de la jonction est observée avec une grande valeur EE/O, indicatrice d'un fort taux de recombinaison des charges. Sur la Figure III-8, la saturation de J_{ph} au-delà d'une valeur critique démontre que le processus dominant dans Cu_2S est la recombinaison des charges. EE/O indique enfin que les processus de recombinaison et la limitation de la diffusion induisent le faible rendement de conversion. $P \sim 18,88 \times 10^{-5}$ kW est sans équivoque la valeur qui donne le meilleur compromis entre les effets antagonistes car la constante de vitesse est la

plus grande possible ($k_{\text{obs}}=6,11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) avec un temps de demi-vie largement acceptable ($t_{1/2}=113 \text{ min}$).

III-3.7 Effet de la température du réacteur.

L'étude de l'effet de la température (T) sur l'activité photo-catalytique de $\text{Cu}_2\text{S}(60\%)/\text{TiO}_2$ a été effectuée dans le but de simuler les conditions réelles d'utilisation. Nous avons été surpris de constater que dans un domaine de température $25^\circ\text{C} < T < 60^\circ\text{C}$ et après 120 min d'irradiation, les concentrations résiduelles de OII étaient pratiquement identiques ($\sim 50\%$ de C_i). Afin de mieux cerner ce phénomène, nous avons étudié la variation du photo-courant J_{ph} en fonction de T (Fig.III-9).

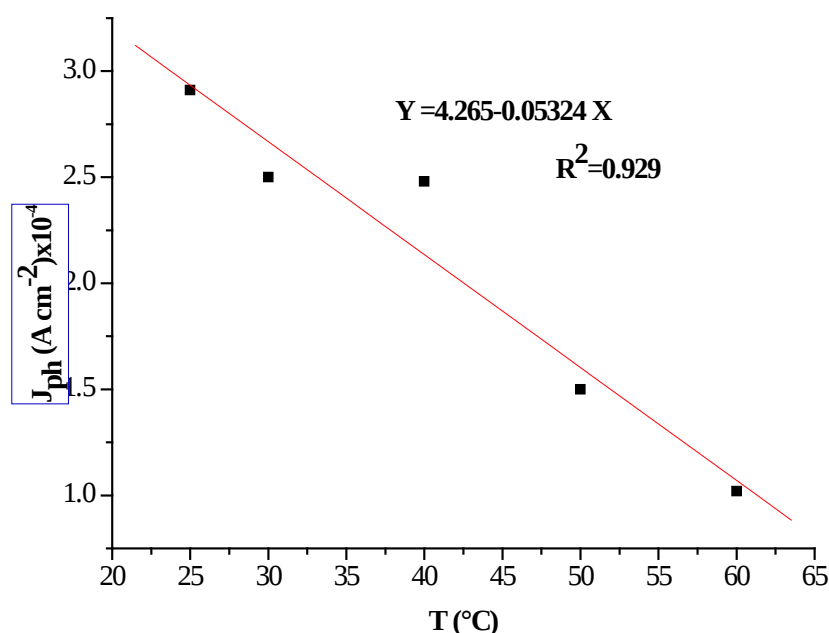


Figure III-9. Variation du photo-courant J_{ph} en fonction de la température sur une électrode de Cu_2S .

Une diminution linéaire de J_{ph} est observée. Un tel comportement devrait induire une diminution de la photo-activité puisque Cu_2S est considéré comme un photo-sensibilisateur. Néanmoins, il est possible que la diminution de J_{ph} soit compensée par une augmentation de la mobilité des porteurs de charges. La mobilité étant dépendante de la conductivité, elle subit la même variation (voir chapitre II). Les deux effets

antagonistes sont supposés se neutraliser pour rendre la photo-activité de la jonction indépendante de la température.

Avant de conclure ce travail une question d'ordre fondamental reste en suspend :

- Existe-il une injection d'électrons entre Orange II et Cu_2S ?

Pour répondre à cette question, nous avons étudié la variation du photo-courant en fonction de la concentration d'OII sous irradiation directe et en utilisant un filtre optique qui permet d'obtenir une irradiation monochromatique à 578 nm (Fig. III-10).

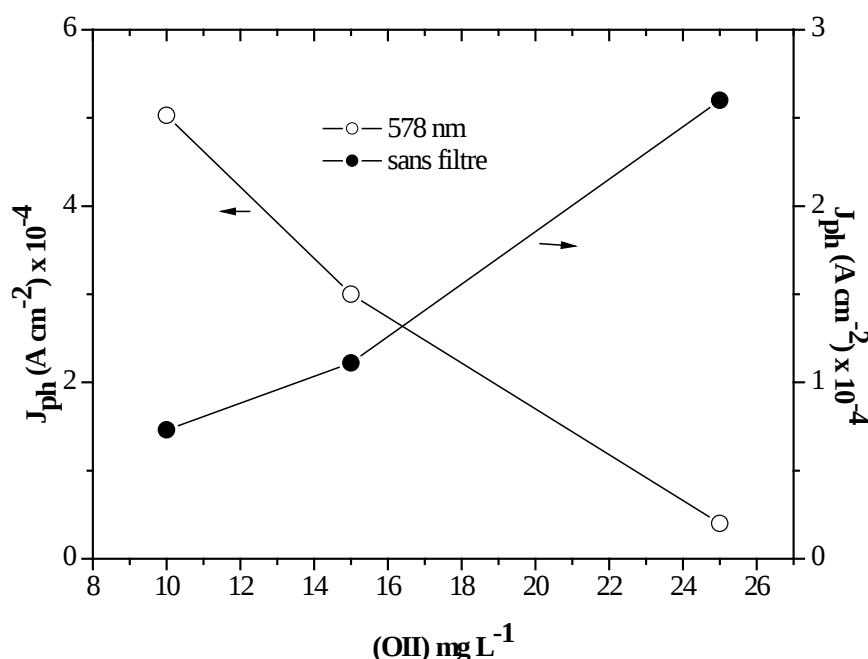


Figure III-10: Variation du photo-courant J_{ph} en fonction de la concentration en OII et de la nature de la lumière incidente.

Il apparaît clairement qu'OII contribue aux performances de Cu_2S . Lorsqu'un filtre optique est utilisé, OII n'est pas excité et J_{ph} diminue en fonction de la concentration d'OII. Sans filtre optique, OII est excité et J_{ph} augmente avec la concentration en OII indiquant la contribution des électrons d'OII. L'injection d'électrons se fait alors de la LUMO vers la BC- Cu_2S . D'un point de vue photocatalytique, cette contribution est très faible au regard des performances de Cu_2S (*seul*) vis-à-vis de la dégradation de OII (*voir section III-3.1*).

Conclusion Générale

IV- Conclusion Générale.

Le présent travail nous a permis d'étudier les propriétés de Cu_2S (Aldrich) et de son éventuelle utilisation comme capteur photonique lors de la formation de la jonction $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TiO}_2$. Cu_2S (Aldrich) est composé de deux phases sous stœchiométriques $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ et $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$. L'étude de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique a permis de déterminer l'énergie d'activation (0.08 eV) et de montrer que la conductivité est de type-p. La combinaison entre l'étude électrochimique, photo-électrochimique et les mesures de capacitance a permis de proposer un digramme énergétique pour Cu_2S . L'application du tracé de Nyquist a montré que l'interface $\text{Cu}_2\text{S}/\text{électrolyte}$ peut être représentée par un circuit électrique équivalent comprenant une résistance de transfert de charge (R_t), l'impédance de Warburg (Z_w) en parallèle avec (CPE) et en série avec R_{el} .

La dégradation d'Orange II a été réalisée lors de l'irradiation de la jonction $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ sous lumière visible. Plusieurs paramètres simulant des conditions réelles d'utilisation ont été étudiés. La cinétique de dégradation suit un ordre un. La meilleure configuration d'hétérojonction est Cu_2S (60%)/ TiO_2 . Cette dernière présente le meilleur compromis entre photosensibilisation et transfert de charges. L'augmentation de la photo-activité est attribuée au potentiel de diffusion développé par la jonction p/n qui favorise la séparation physique des charges. La vitesse maximale de dégradation ($V_{\text{Initial}} \sim 9 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) est obtenue pour une concentration initiale de 15 mg L^{-1} et est discutée en terme de probabilité d'occupation des sites et de rencontre Orange II/ O_2° . L'effet de l'intensité de la lumière est discuté en utilisant une figure de mérite proposée par l'IUPAC qui s'exprime par l'énergie électrique par ordre (EE/O). Pour le système $\text{Cu}_2\text{S}(60\%)/\text{TiO}_2/\text{Orange II}/18.88 \times 10^{-6} \text{ kW}$, EE/O est égale à 20.95 kW/h avec une constante de vitesse $k_{\text{obs}} = 6.11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. D'autres paramètres comme le pH ou la température du réacteur ont aussi été étudiés et discutés.

Références bibliographiques

V- Références

- [1] M. Ni, M. K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, *Renew. Sust. Energy: Reviews*, 11(3) (2007) 401.
- [2] Y. Bessekhoud, M. Mohammedi, M. Trari, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 3 (2002), 339-350.
- [3] Y. Mansourpanah, S.S. Madaeni, A. Rahimpour, A. Farhadian, A.H. Taheri, *J. Membrane Sci.*, 330(1-2)(2009) 297.
- [4] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. Weber, *Int. J. Photoenergy*, 05 (2003) 153.
- [5] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 157(1) (2003) 47.
- [6] A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, K. K. Zasshi, *J.Chem. Soc. Jpn* 72 (1969) 108.
- [7] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [8] J-M Herrmann, M-N Mozzanega, P. Pichat, *J. Photochem.*, 22(4) (1983) 333.
- [9] N. Serpone, E. Borgarello, M. Barbeni, E. Pelizzetti, P. Pichat, J-M. Hermann, M. Ann Fox, *J. Photochem.*, 36(3) (1987) 373.
- [10] U. Diebold, *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53.
- [11] K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 1067.
- [12] V. Brezová, A. Blazková, L. Karpinski, J. Groskovii, B . Havlinová, V. Jorik, M. Ceppan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 109 (1997) 177.
- [13] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. Weber, N. Chaoui, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 167 (2004) 49.
- [14] R. Dholam, N. Patel, M. Adami, A. Miotello, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (13)(2009) 5337.
- [15] G.H. Takaoka, T. Nose, M. Kawashita, *Vacuum*, 83(3)(2008) 679.
- [16] X. Fan, X. Chen, S. Zhu, Z. Li, T. Yu, J. Ye, Z. Zou, *J. Molecular Catal. A: Chemical*, 284 (1-2) (2008) 155.
- [17] M. Zhou, J. Yu, *J. Hazard. Mater.*, 152 (3) (2008) 1229.
- [18] F. Wei, L. Ni, P. Cui, *J. Hazard. Mater.*, 156(1-3) (2008) 135.
- [19] L. Zhou, J. Deng, Y. Zhao, W. Liu, L. An, F. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, 117(2-3)(2009) 522.
- [20] B. Tian, C. Li, F. Gu, H. Jiang, *Catal. Commun.*, 10(6)(2009) 925.

- [21] Z. Liu, Y. Zhou, Z. Li, Y. Wang, C. Ge, *J. Univ. Sci. Tech. Beijing: Mineral, Metallurgy Material*, 14(6)(2007) 552.
- [22] Y. Bessekhoud, D. Robert, J-V. Weber, *Catal. Today*, 101 (2005) 315.
- [23] Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemisry*, 163 (2004) 569.
- [24] Y. Bessekhoud, N. Chaoui, M. Trzpit, N. Ghazzal, D. Robert, J.V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemisry*, 183 (2006) 218.
- [25] R. Brahimi, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemisry*, 194 (2008) 173.
- [26] N. Helaïli, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, *J. Hazard. Mater.*, 168 (1) (2009) 484.
- [27] A. J. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13061.
- [28] M. Grätzel, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4 (1999) 314.
- [29] A. J. Bard, L. R. Fanlkner, "*ELECTROCHIMIE Principes, Méthodes et Applications*", Masson (1983).
- [30] M. Grätzel, Semiconductor nanoclusters in : P.V. Karnat, D. Meisel (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 103, Elsevier, Amsterdam, (1995).
- [31] M. Grätzel, in: *Proceeding of the DOE Workshop on: Research Opportunities in Photochemical Sciences*, (1996).
- [32] M. Tomkiewicz, S. Kelly, in: E. Pelizzetti (Ed.), *Fine Particles Science and Technology From Micro to Nanoparticles*, Reidel, Dordrecht, (1996).
- [33] B. Sapoval, C. Hermann, *Physics of Semiconductors*, Springer-Verlag, (2003).
- [34] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, J. Wiley & Sons, (2007).
- [35] Y. Bessekhoud, *Thèse de Doctorat, Université de Metz*, (2003).
- [36] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, (1993).
- [37] F. Zhuge, X. Li, X. Gao, X. Gan, F. Zhou, *Materials Letters*, 63 (2009) 652.
- [38] GM. Liu, T. Schulmeyer, J. Brotz, A. Klein, W. Jaegermann, *Thin Solid Films*, 82 (2003) 431.
- [39] RLN. Chandrakanthi, MA. Careem, *Thin Solid Films*, 51 (2002) 6.
- [40] M. Ashry, SA. Fayek, *Renew Energy*, 23 (2001) 50.
- [41] GM. Liu, T. Schulmeyer, A. Thissen, A. Klein, W. Jaegermann, *Appl. Phys. Lett*, 82 (2003) 2269.

- [42] L. Winkel, J. Wochele, C. Ludwig, I. Alxneit, M. Sturzenegger, *Minerals Engineer.*, 21 (2008) 731.
- [43] S. Wang, L. Guo, X. Wen, S. Yang, J. Zhao, J. Liu, Z. Wu, *Mater. Chem. Phys.*, 75(1-3)(2002) 32.
- [44] Y. Bessekhoud, Y. Gabes, A. Bouguelia, M. Trari, *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 6469.
- [45] Z. Kerner, T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.*, 448 (1998) 139.
- [46] R. De Levie, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Vol. VI, New York: Wiley, (1967).
- [47] K. Nisancioglu, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 523.
- [48] T. Pajkossy, T. Wandlowski, DM. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 414 (1996) 209.
- [49] Y. Mu, H-Q. Yu, J-C Zheng, S-J. Zhang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 163(3) (2004) 311.
- [50] A. Bhattacharyya, S. Kawi, M.B. Ray, *Catal. Today*, 98(3) (2004) 431.
- [51] E. Rego, J. Marto, P. São Marcos, J.A. Labrincha, *Appl. Catal. A: General*, 355(1-2) (2009) 109.
- [52] M. Styliidi et al, *Applied catalysis B : environnemental* 47 (2004) 189- 201.
- [53] J. Griffiths, C. Hawkins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1977) 747.
- [54] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 140 (1985) 87.
- [55] W.Feng. D.Nansheng, H. Helin, *Chemosphere* 41 (2000) 1233.
- [56] C.Schwweitzer, P. Jacques, A. Kalt, *J. Adv. Oxid. Techol.* 4 (1999) 400.
- [57] K-M Lee, C-Y Hsu, W-H Chiu, M-C Tsui, Y-L Tung, S-Y Tsai, K-C Ho, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(11) (2009) 2003.
- [58] C-S Chou, R-Y Yang, M-H Weng, C-H Yeh, *Powder Tech.*, 187(2) (2008) 181.
- [59] C-S Chou, R-Y Yang, C-K Yeh, Y-J Lin, *Powder Tech.*, 194(1-2) (2009) 95.
- [60] N. Helaïli, *Univ. Sci. Tech. H-B, Mémoire de Magister*, (2008).

Annexe

Les propriétés de transport des matériaux (conductivité et pouvoir thermoélectrique) ont été déterminées à l'aide d'un montage mis au point au laboratoire.

(a) Mesure de conductivité électrique σ .

Les mesures de la variation thermique de la résistance électrique R ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Tacussel (type CD 6N) dans la gamme (30-430°C) entre les bornes d'une pastille frittée pour chaque type de matériau (fig. VI-1).



Figure VI-1. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de la conductivité électrique.

(b) Mesure du pouvoir thermoélectrique.

Le pouvoir thermoélectrique (S) du matériau est mesuré en fonction de la température au moyen du dispositif représenté sur la figure VI-2, ce montage conçu et réalisé dans notre laboratoire, permet de mesurer le pouvoir thermoélectrique des matériaux semi-conducteurs pour une gamme étendue de température (298K-723 K).

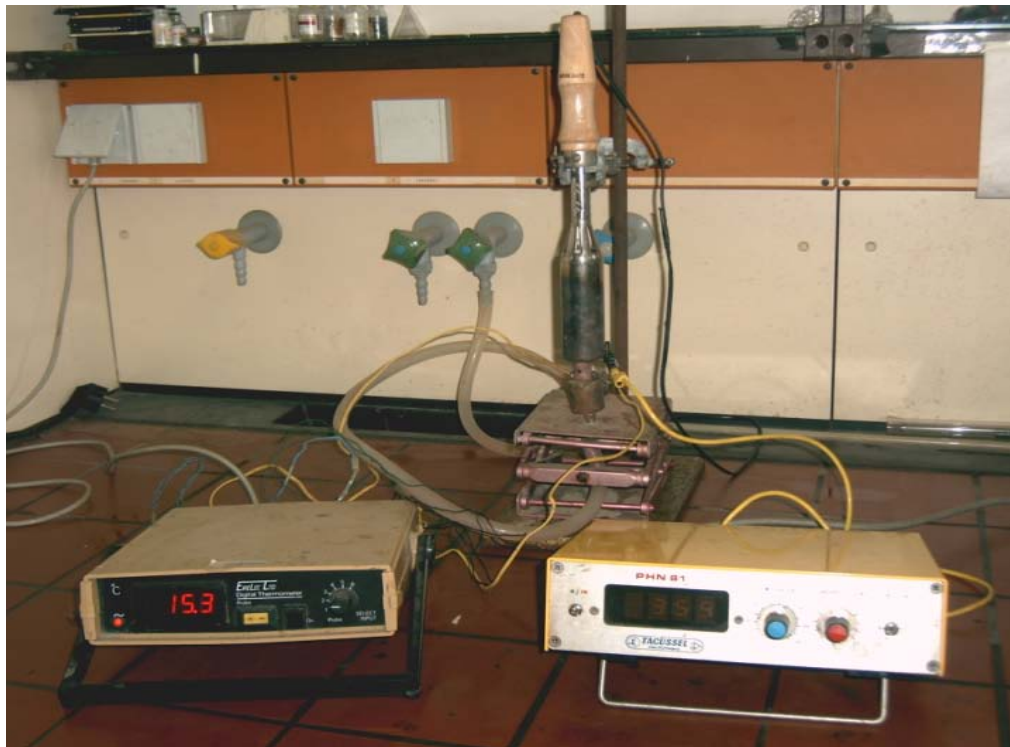


Figure VI-2. Dispositif de mesure de pouvoir thermoélectrique

L'échantillon sous forme de pastille est serré entre deux blocs métalliques cuivre, l'une des jonctions est maintenue à la température (T_F) au moyen d'une circulation d'eau froide, l'autre à la température (T_C), plus élevée grâce à une résistance électrique, une différence de potentiel (ΔV) est ainsi créée (effet Seebeck).

Le pouvoir thermoélectrique (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 obtenus grâce à deux thermocouples 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.



Figure VI-3. Dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique.

La figure VI-3 donne le dispositif de base d'un montage expérimental couramment utilisé dans toutes expériences électrochimiques, il est composé d'une cellule électrochimique à trois électrodes.

- une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.
- une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.
- une électrode auxiliaire appelée aussi contre électrode, qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.

Le potentiostat permet de réguler la tension entre l'électrode de travail et la contre électrode, de manière à maintenir constante la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Afin d'éliminer quand il est nécessaire, l'oxygène dissous, le mode opératoire généralement utilisé est de faire barboter un gaz inerte pendant quelques minutes.