

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

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE (ALGER)

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de ***MAGISTER***

En : ***Chimie***

Spécialité : Chimie Physique et Théorique

Par : ***Mr DERBAL ABDELHAFID***

Thème :

***« Synthèse et caractérisation d'un nouveau hétérosystème
CuFeO₂/SnO₂ : Application à la production d'hydrogène ».***

Soutenu publiquement le : 30 /06/2011, devant le jury composé de :

Mr M. MOUZALI	professeur à l' USTHB	Président
Mr A. AIDER	professeur à l' USTHB	Directeur de thèse
Mr M.H. GUERMOUCHE	professeur à l' USTHB	Examineur
Mr A. BOUGUELIA	professeur à l' USTHB	Examineur



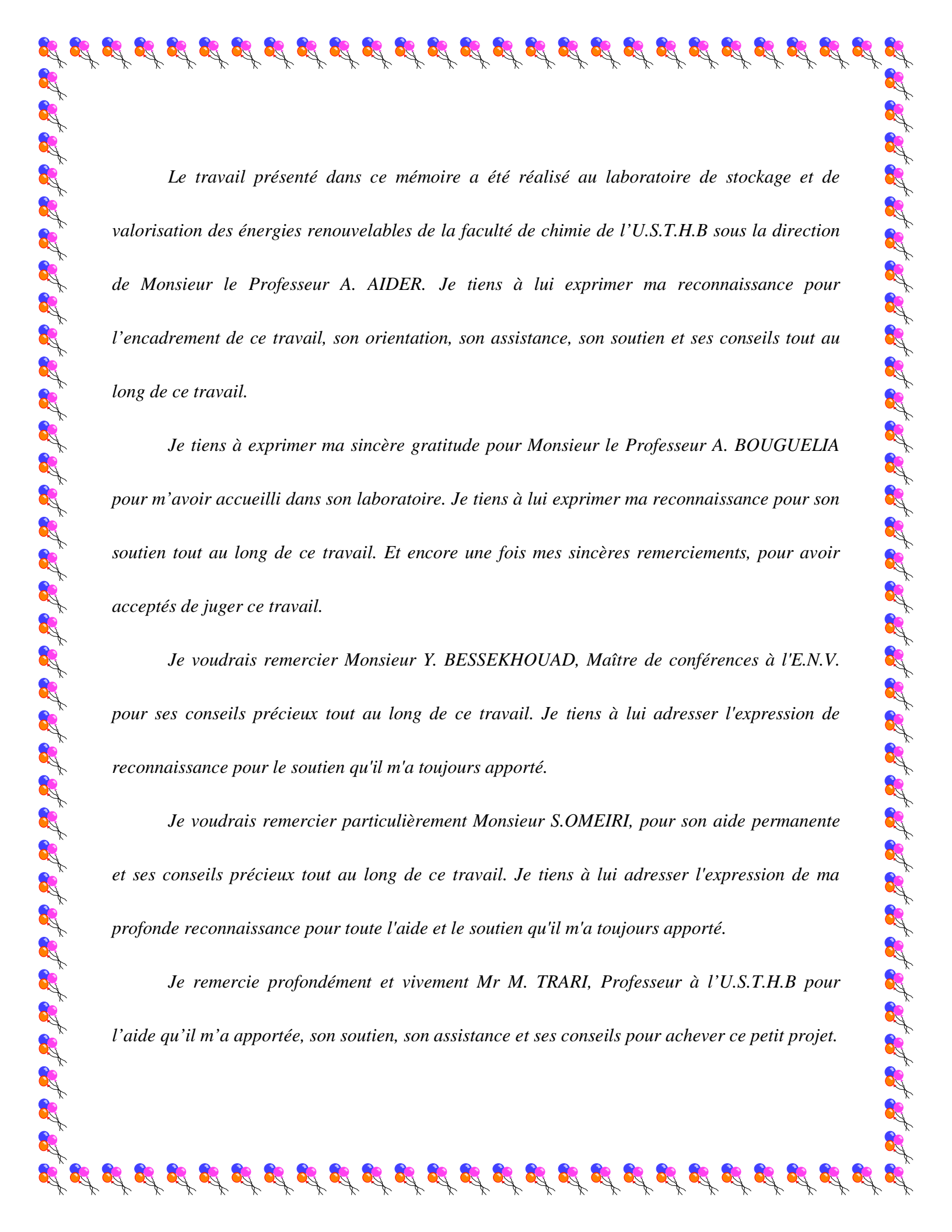
A mes très chers parents

A ma chère femme & petites filles (Maria & Katia)

A tous mes frères & soeurs

A tous mes chers amis

A tous ceux qui me sont chers.



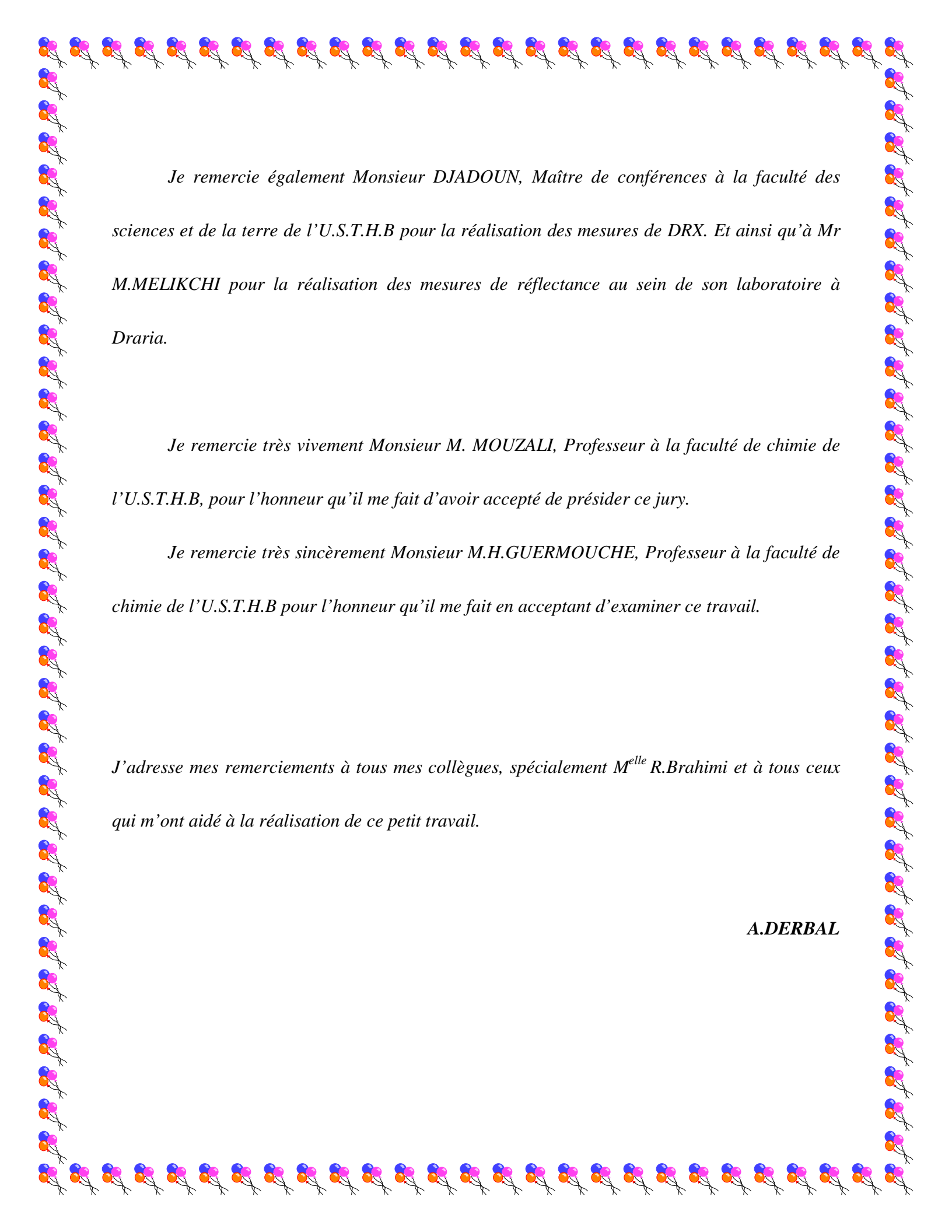
Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de stockage et de valorisation des énergies renouvelables de la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B sous la direction de Monsieur le Professeur A. AIDER. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour l'encadrement de ce travail, son orientation, son assistance, son soutien et ses conseils tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude pour Monsieur le Professeur A. BOUGUELIA pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour son soutien tout au long de ce travail. Et encore une fois mes sincères remerciements, pour avoir acceptés de juger ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur Y. BESSEKHOUD, Maître de conférences à l'E.N.V. pour ses conseils précieux tout au long de ce travail. Je tiens à lui adresser l'expression de reconnaissance pour le soutien qu'il m'a toujours apporté.

Je voudrais remercier particulièrement Monsieur S. OMEIRI, pour son aide permanente et ses conseils précieux tout au long de ce travail. Je tiens à lui adresser l'expression de ma profonde reconnaissance pour toute l'aide et le soutien qu'il m'a toujours apporté.

Je remercie profondément et vivement Mr M. TRARI, Professeur à l'U.S.T.H.B pour l'aide qu'il m'a apportée, son soutien, son assistance et ses conseils pour achever ce petit projet.



Je remercie également Monsieur DJADOUN, Maître de conférences à la faculté des sciences et de la terre de l'U.S.T.H.B pour la réalisation des mesures de DRX. Et ainsi qu'à Mr M.MELIKCHI pour la réalisation des mesures de réflectance au sein de son laboratoire à Draria.

Je remercie très vivement Monsieur M. MOUZALI, Professeur à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur M.H.GUERMOUCHE, Professeur à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail.

J'adresse mes remerciements à tous mes collègues, spécialement M^{elle} R.Brahimi et à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce petit travail.

A.DERBAL

LISTE D'ABREVIATIONS :

SC : Semi-conducteur.

PEC : Photoélectrochimique.

CuFeO₂-NO₃: CuFeO₂ préparé à partir de Nitrate.

CuFeO₂-Ac : CuFeO₂ préparé à partir d'Acétate.

CuFeO₂-Solide : CuFeO₂ préparé à partir de voie Solide.

UV : Ultraviolet.

(e⁻, t⁺) : Paire électron, trous.

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

BC-SnO₂ : Bande de conduction de l'oxyde SnO₂ .

BI : Bande interdite.

E_g : Energie de la bande interdite.

V_{bp} : Potentiel de la bande plate

R : Résistivité.

T : Température absolue.

ΔE : Energie d'activation des SC.

E_F : Niveau de Fermi.

E_{ox/red} : Potentiel du couple redox.

I_{Ph} : Photocourant.

RCS : Région de charge spatiale.

Red : Réducteur.

Ox : Oxydant.

$h\nu$: Photon de lumière.

e^-_{BC} : Electron dans la bande BC.

t^+_{BV} : Trous dans la bande BV.

B : Degré du pliage (~ champ électrique).

d : Taille du cristallite.

L_D : Longueur de diffusion.

λ : Longueur d'onde.

α : Coefficient d'absorption.

ECS : Electrode de référence au calomel saturé.

ET : Electrode de travail.

ENH : Electrode normale à hydrogène.

CE : Contre électrode.

S_{sp} : Surface spécifique.

σ : Conductivité.

S : Pouvoir thermoélectrique.

N : Nombre d'Avogadro (6.023×10^{23} molecules.mol⁻¹).

k : Constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} JK⁻¹).

μ : Mobilité électrique.

I-V : Courbe Intensité-Potentiel.

SOMMAIRE

Sommaire

	Page
CHAPITRE-I : INTRODUCTION ...	1
CHAPITRE-II- THEORIE DES SEMI-CONDUCTEURS	5
II-1 Introduction.....	5
II-2 Mécanisme de transport.....	6
II-3 Méthode optique de mesure du gap (Eg).....	9
II-4 Etude photo électrochimique.....	9
CHAPITRE-III- PARTIE EXPERIMENTALE.....	15
III-1 Préparation des échantillons.....	15
III-1-1 Produits chimiques utilisés.....	15
III-1-2 Synthèse des semi-conducteurs à base de CuFeO₂	16
III-1-2-1 Synthèse de CuFeO₂ par voie sèche.....	16
III-1-2-2 Synthèse de CuFeO₂ par voie humide.....	16
III-1-3 Préparation des pastilles.....	17
III-2 Techniques de caracterisation.....	18
III-2-1 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	18
III-2-2 Analyse par Diffraction RX.....	18

SOMMAIRE

III-2-4 Analyse par réflectance diffuse.....	19
III-2-5 Mesures électriques	19
III-3-Etude Photoélectrochimique.....	23
III-4 Photoproduction de l'hydrogène.....	25
CHAPITRE-VI- CARACTERISATION STRUCTURALE	28
IV-1 DESCRIPTION STRUCTURELLE.....	28
IV-1-1-Structure delafossite de CuFeO_2	28
IV-1-2-Structure rutile de SnO_2	29
IV-2 Analyse thermique (ATG/DTG).....	30
IV-3 Analyse par Diffraction des rayons X.....	31
IV-4 Mesure de la surface spécifique.....	33
CHAPITRE-V- PROPRIETES PHYSIQUES.....	35
V-1 PROPRIETES DE TRANSPORT.....	35
V-1-1 Mesure de la conductivité électrique.....	35
V-1-2 Mesure du Pouvoir thermoélectrique (S).....	37
V-2 PROPRIETE OPTIQUE.....	39
V-3 Etude photoélectrochimique.....	42
V-3-1 Etude photoélectrochimique de CuFeO_2	42
V-3-2 Etude photoélectrochimique de SnO_2	45

SOMMAIRE

CHAPITRE-VI- PHOTOPRODUCTION D’HYDROGENE.....	48
VI –Production d’hydrogène.....	48
VI-1 Influence de la méthode de synthèse.....	48
VI-2 Influence de la concentration massique de CuFeO_2.....	50
VI-3L’effet de la jonction $\text{CuFeO}_2/\text{SnO}_2$ et l’optimisation de la masse SnO_2	51
VI-4 Influence de pH	52
VI-5 Diagramme énergétique de l’hétérojonction $\text{CuFeO}_2/\text{SnO}_2$.....	55
VI-6 Durée de vie du catalyseur.....	56
CONCLUSION.....	57
REFERENCES.....	59

INTRODUCTION

CHAPITRE-I : INTRODUCTION

Introduction

La large consommation mondiale des énergies fossiles expose la planète à l'épuisement de ses réserves naturelles et à la pollution. Actuellement l'Hydrogène paraît comme une énergie alternative à l'énergie fossile car il est non polluant, renouvelable et une voie idéale pour la conversion directe du spectre solaire en énergie chimique stockée [1, 2]. Pour cela les travaux actuels s'orientent vers la recherche des énergies propres et renouvelables telle que l'énergie solaire.

La conversion de l'énergie solaire en une autre énergie propre telle que l'énergie chimique (Production de l'hydrogène) et/ou électrique a connu un essor considérable. Elle repose sur des réactions photocatalytiques induites par illumination des semiconducteurs (SC) en solutions aqueuses. Ces réactions se font à l'interface semiconducteur/électrolyte. Les paires électrons, trous (e^- , t^+) photogénérées se déplacent en sens opposé dans une particule semiconductrice formant ainsi une microcellule-photoélectrochimique (PEC).

Une grande importance a été donnée pour les méthodes photo électrochimiques (PEC) qui sont basées sur le choix des semi-conducteurs (SC) et le type de jonction chimiquement active [3]. Les oxydes sont des matériaux privilégiés d'un côté pour la photo réduction de l'eau en hydrogène et de l'autre côté pour leur stabilité chimique en milieu aqueux. Cependant, SnO_2 absorbe seulement dans la région ultra violet à cause de sa grande bande interdite ($E_g = 3.07\text{eV}$) et le rendement quantique est insignifiant.

CHAPITRE-I : INTRODUCTION

Deux facteurs peuvent influencer sur l'efficacité de la conversion de l'énergie solaire; le premier c'est le potentiel de la bande plate (V_{bp}), le deuxième c'est le gap (E_g). Ces deux paramètres sont reliés par la relation empirique $E_g = V_{fb} - 2,94$ [4].

Nos recherches se sont orientées vers des matériaux possédant de nouvelles structures de bandes électroniques avec une grande surface spécifique et une température de synthèse plus basse qui donne lieu à une meilleure photo activité ; car le rendement quantique (qui est du au nombre croissant de photons absorbés par le SC) augmente avec l'augmentation du surface spécifique de SC en abaissant la température de synthèse. Les oxydes ternaires $CuFeO_2$ qui cristallisent dans la structure delafossite, attirent un grand intérêt dans le domaine de la photo électrochimie [5].

L'une des meilleures voies pour augmenter l'efficacité du procédé photo catalytique est l'utilisation des hétéros systèmes où peu de travail systématique a été fait probablement à cause de la difficulté de l'ajustement des bandes électronique de semi-conducteur.

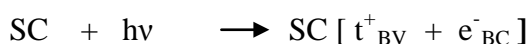
L'hétérojonction améliore la réduction de l'eau et une meilleure performance a été réalisée à travers le transfert des électrons dans l'hétéro jonction $CuAlO_2/TiO_2$ qui a été reporté auparavant au sein de notre laboratoire [6]. Dans la continuité de ce travail, on reporte ici la production de l'hydrogène à travers un système similaire $CuFeO_2/SnO_2$, ce dernier montre une excellente stabilité chimique et possède une capacité suffisante d'oxydoréduction [7, 8].

Les propriétés de transport de SnO_2 peuvent être modulées dans une certaine mesure par l'extraction de l'oxygène sous atmosphère libre et chaleur dans un tube de quarts afin de le

CHAPITRE-I : INTRODUCTION

caractériser électro chimiquement. Avec un gap large, il pourrait être employé comme matériau de fenêtre dans des hétéros systèmes. Les bandes de SnO₂ sont de type anionique qu'on peut ajuster par rapport au couple oxydant/réducteur H₂O/H₂ afin d'avoir une meilleure photo-activité.

En effet, lorsque l'interface du SC est irradié avec une lumière d'énergie supérieur ou égale à celle de la largeur de la bande interdite (gap), les photons sont absorbés et les paires (e⁻, t⁺) se séparent.



Ces électrons migrent vers la bande de conduction de CuFeO₂ puis passent vers la bande de conduction de SnO₂ qui donne lieu à la réduction des molécules d'eau. L'électron libère un site oxydant (lacune) dans la bande de valence qui migre dans le sens opposé pour oxyder l'espèce disponible en solution (capteur de trou : Na₂S₂O₃).

Grâce à toutes les informations issues de l'étude bibliographique présentée dans ce travail, notre choix s'est porté sur l'oxyde delafossite CuFeO₂ en raison des critères essentiels suivants :

- Simplicité de la méthode de préparation de l'oxyde sélectionné CuFeO₂ et de son faible coût.
- Cristallisation dans la structure delafossite avec des bandes électroniques à caractère cationique et par conséquent un potentiel assez réducteur pour la photo réduction des molécules d'eau.

CHAPITRE-I : INTRODUCTION

- Faible valeur de la bande interdite adaptée à une exploitation maximale du spectre solaire.

Le travail est consacré dans la première étape à la synthèse et la caractérisation du semi conducteur (CuFeO_2) par différentes voies. Dans la deuxième étape, nous avons testé les méthodes photo électrochimiques sur l'hétérojonction $\text{CuFeO}_2/\text{SnO}_2$ qui consistent à la production de l'hydrogène en présence de lumière visible. Chaque étude expérimentale menée est présentée par des résultats expérimentaux suivis de l'interprétation correspondante.

**THEORIE DES
SEMI
CONDUCTEURS**

CHAPITRE-II: THEORIE DES SEMI-CONDUCTEURS

II-1 Introduction

Les semi-conducteurs (SC) sont des matériaux qui conduisent l'électricité à température ambiante, mais moins aisément qu'un métal. Leurs résistivités (ρ) sont intermédiaires entre celle des métaux ($10^{-4} \Omega.cm$) et celle des isolants ($10^{+6} \Omega.cm$). ρ diminue avec l'élévation de la température contrairement aux métaux qui tend vers une valeur finie quand T tend vers 0. Le SC est caractérisé par une bande de valence (BV) remplie et une bande de conduction (BC) vide séparées par une bande interdite (E_g) qui s'étend de (0,1 à 3 eV). Pour des valeurs supérieures, le composé devient isolant. Les électrons de valence qui sont mis en commun peuvent être représentés par un diagramme de bandes énergétiques analogue aux niveaux d'énergies dans les atomes. le schéma ci-dessous illustre les bandes énergétiques des différents types de matériaux.

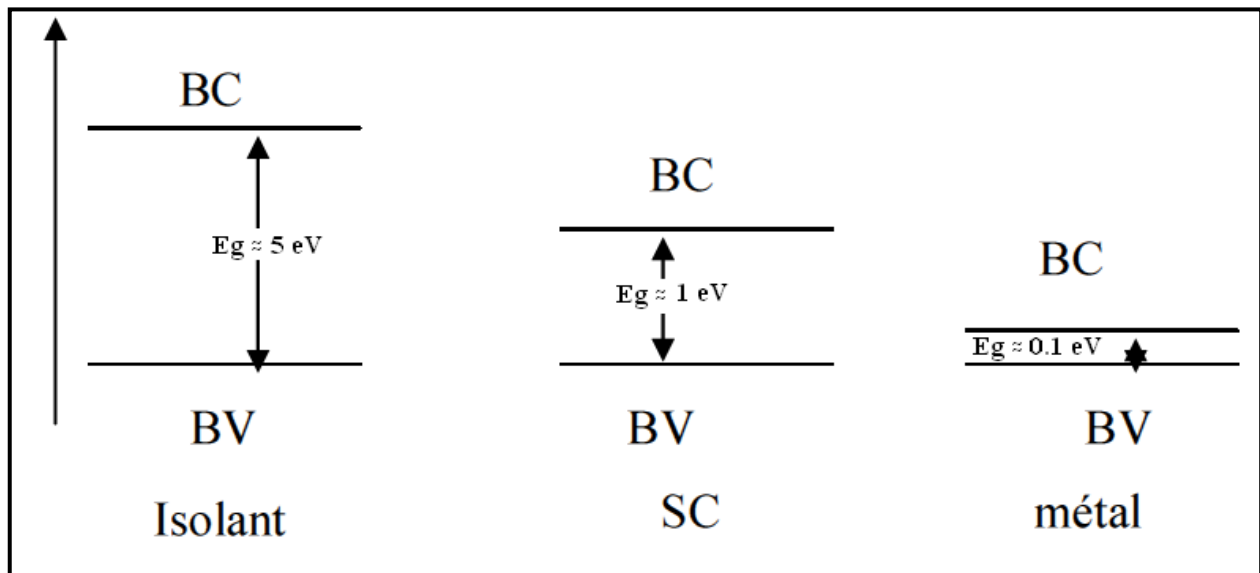


Figure-II-1 : Schéma représentatif des bandes d'énergie d'un SC.

CHAPITRE-II: THEORIE DES SEMI-CONDUCTEURS

II-2 Mécanisme de transport

L'énergie minimale requise pour que l'électron transite de la bande de valence à la bande de conduction correspond à l'énergie E_g . Par agitation thermique, l'électron qui assure la liaison covalente va acquérir une énergie supplémentaire positive qui provoque sa rupture. L'électron en quittant l'atome auquel il était lié devient porteur de charge négative par son déplacement dans le cristal et laisse derrière lui une lacune de charge positive dans la bande de valence appelée trou. La notion de trou est fictive. Le trou a une charge positive de masse nulle. En réalité, ce n'est qu'un déplacement d'électron en sens inverse.

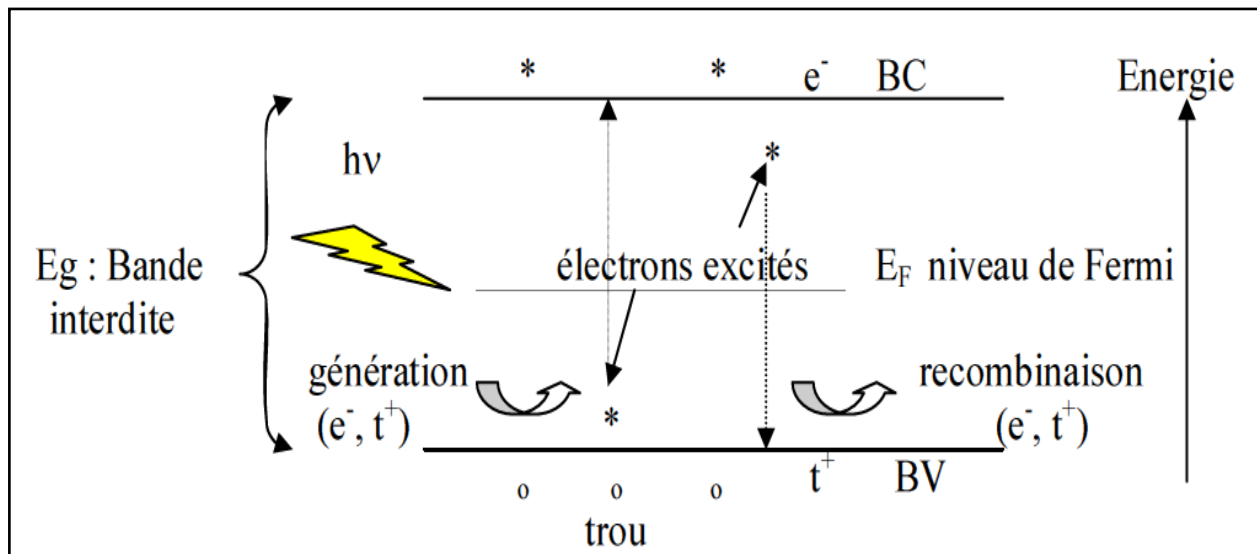


Figure-II-2 : Excitation d'un semi-conducteur par la lumière $h\nu$.

CHAPITRE-II: THEORIE DES SEMI-CONDUCTEURS

L'électron libre dans le cristal peut à son tour être capturé par un cation en passant de la bande de conduction vers la bande de valence, c'est le phénomène de recombinaison. Le semi-conducteur restitue l'énergie sous forme de chaleur ou émet une lumière (photon) d'énergie égale à :

$$E_g = h\nu = h.c/\lambda$$

Dans un matériau SC intrinsèque les concentrations d'électrons (e-) et de trous (t+) sont égales et le niveau de Fermi (E_F : correspond à l'énergie limite qui sépare les niveaux occupés des niveaux vides) se positionne au milieu de la bande interdite, cette dernière est égale à $2\Delta E_i$ (Energie d'activation intrinsèque). Dans ce cas les concentrations d'électrons et de trous sont données par la relation [9]:

$$n_i = p_i = A \exp(- E_g/2kT)$$

$$\text{Où: } A = 2 (kT / 2 \times 3,14 \times \hbar^2)^{3/2} (m_e \cdot m_t)^{3/4}$$

avec : k : constante de Boltzmann ($k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T : température absolue en K,

$$\hbar = h/2\pi$$

m_e , m_t : masses effectives de l'électron et du trou.

La conductivité électrique dans un matériau SC intrinsèque est faible à cause de la faible concentration électronique ($\sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$). L'amélioration de cette conductivité nécessite l'augmentation du nombre de charges (électrons et/ou trous). Pour cela nous pouvons distinguer

CHAPITRE-II: THEORIE DES SEMI-CONDUCTEURS

deux types de SC selon la nature du dopant. Dans le cas où le nombre d'électrons est supérieur à celui de trous, le matériau SC est de type n et les électrons deviennent majoritaires et responsables de la conduction. Dans le cas contraire pour un matériau SC de type p , le nombre de trous est supérieur et ces derniers sont responsables de la conduction.

Dans un matériau SC extrinsèque (n ou p), les concentrations en électrons et en trous peuvent s'exprimer par les relations suivantes [10]:

$$n = N_C \exp[-(-\Delta E_n)/kT]$$

$$p = N_V \exp[-(-\Delta E_p)/kT]$$

Avec : N_C , N_V , sont respectivement les densités des états d'énergie dans les bandes BC et BV.

Parmi les processus du dopage, celui par substitution qui consiste à substituer des atomes du cristal par d'autres atomes étrangères ayant une valence supérieure (resp. inférieure) à celle des atomes formant le cristal. Ces atomes ont un excès d'électrons (resp. de trous); pour cela ils ont tendance à donner (resp. à capter) des électrons formant ainsi un niveau dans la bande interdite proche du bas de la bande BC (resp. du haut de la bande BV).

II-3 Méthode optique de mesure du gap (E_g)

Les mesures de la réflectance diffuse (R_d) permettent la détermination du gap d'un semi-conducteur. En effet, la largeur de la bande interdite E_g est évaluée à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) ; α est le coefficient d'absorption optique et $h\nu$ c'est l'énergie du photon. La nature de la transition est également déterminée par les mesures de la réflectance diffuse R_d .

- $n = 2$: la transition optique est directe, elle ne fait intervenir que des photons. Dans ce cas le haut de la bande de valence coïncide avec le bas de la bande de conduction.
- $n = 1/2$: la transition optique est indirecte, elle fait intervenir à la fois des photons et des phonons (quantum d'énergie de vibration du réseau cristallin).

II-4 Etude photo électrochimie

L'étude des phénomènes photo électrochimiques est souvent menée pour essayer d'expliquer les réactions qui peuvent se dérouler à l'interface semi-conducteur/électrolyte. En pratique, lorsque une électrode semi-conductrice est irradiée par une lumière appropriée ($h\nu \geq E_g$) un photo courant (I_{ph}) est produit en court circuit. Ce photo courant représente la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique.

CHAPITRE-II: THEORIE DES SEMI-CONDUCTEURS

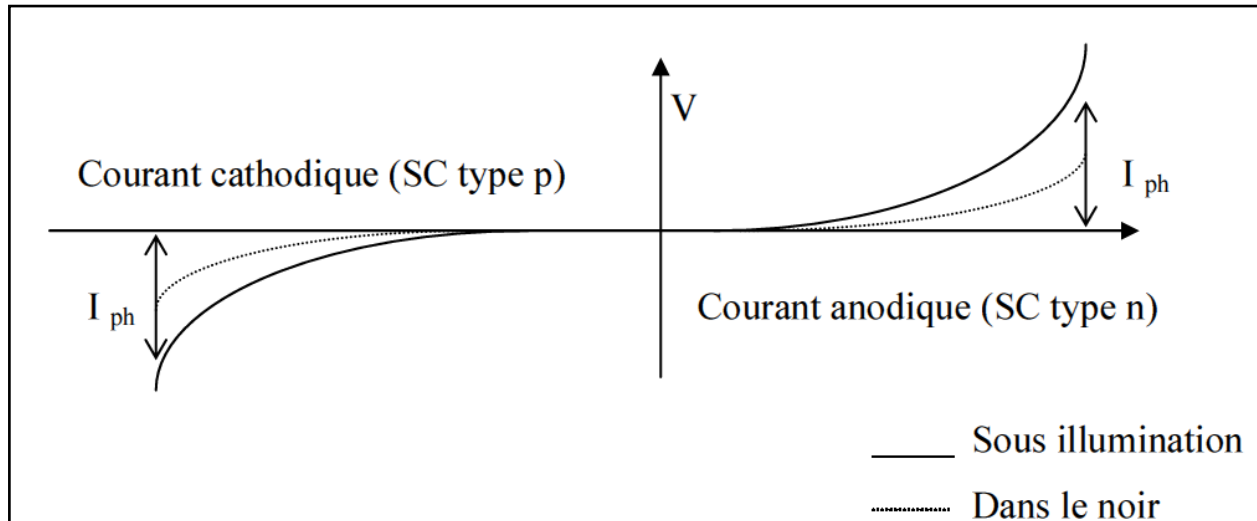


Figure-II-3: Courbes intensité potentiel (I-V) d'un SC sous illumination et dans le noir.

Quand le SC est plongé dans un électrolyte redox de potentiel ($E_{ox/red.}$), le niveau de Fermi dans le matériau (SC) et le potentiel ($E_{ox/red}$) de l'électrolyte s'égalisent. Ils sont reliés entre eux par

l'équation de GERISHER: $E_F = - (E_{ox/red} + 4,75) \text{ (eV)}$ [11]

Avec:

(- 4.75 eV) représente l'énergie de l'électrode au calomel saturé par rapport au vide.

E_F : l'énergie du niveau de Fermi du semi conducteur par rapport au vide en (eV).

$E_{ox/red}$: représente le potentiel du couple redox par rapport à l'ECS en (V)

CHAPITRE-II: THEORIE DES SEMI-CONDUCTEURS

Il apparaît une région de charge spatiale (RCS) de longueur W qui est donnée par la relation

suivante [11] :

$$W = \left[\frac{\epsilon \epsilon_0 B}{e N_A} \right]^{1/2} \text{ en (m)}$$

Avec: $B = \left| E_{ox/red}^0 - V_{bp} \right|$ degre du pliage des bandes en (V).

ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ : permittivité du semi-conducteur à 300K.

V_{bp} : potentiel de la bande plate qui représente le potentiel à partir duquel les paires (e-, t+) sont séparées et le photo courant commence à se manifester.

N_A : concentration effective des trous responsables de la conduction.

e : charge de l'électron.

Dans la zone RCS, un champ électrique est alors généré. Il favorise le déplacement des trous dans le sens du champ et celui des électrons dans le sens opposé avec une vitesse d'ensemble

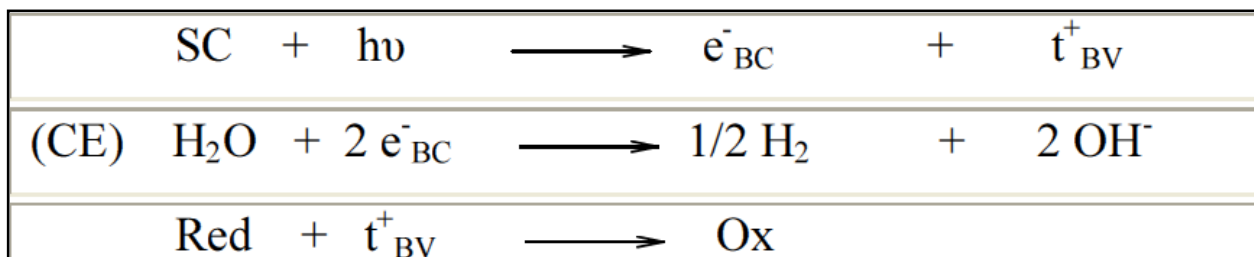
[12]:
$$v_p = \mu_p \cdot E \quad v_n = -\mu_n \cdot E$$

μ_i : la mobilité des porteurs de charge qui augmente avec la température.

CHAPITRE-II: THEORIE DES SEMI-CONDUCTEURS

Après mise en contact du SC avec un couple redox, le champ électrique de jonction entraîne un pliage des bandes énergétiques du semi-conducteur vers le bas pour un SC de type p et vers le haut pour un SC de type n.

L'illumination de l'électrode semi conductrice fait apparaître des paires électrons-trous (e^- , t^+) sur une longueur (l) appelée longueur de pénétration de la lumière. Ces paires (e^- , t^+) sont séparées dans la zone de charges spatiale grâce au champ électrique de jonction. Au delà de la distance parcourue par les porteurs de charge (L_D) appelée longueur de diffusion, les paires se combinent. Une séparation efficace des paires (e^- , t^+) nécessite un fort pliage de bandes. A l'interface semi conducteur/électrolyte les électrons réagissent avec les métaux ou réduisent l'eau pour libérer l'hydrogène [13], alors que les trous générés dans la bande de valence après séparation des (e^- , t^+) se déplacent dans la direction opposée pour oxyder le SC, où les espèces ioniques sont présentes dans la solution afin d'éviter la photo corrosion du SC. Les réactions photoélectrochimiques entre les paires photogénérées dans le SC et les espèces réductrices à l'interface sont illustrées comme suit:



CHAPITRE-II: THEORIE DES SEMI-CONDUCTEURS

Sur la *Figure-II-4* suivante, le diagramme relie dans la même échelle l'état physique d'une électrode à l'état électrochimique de la solution.

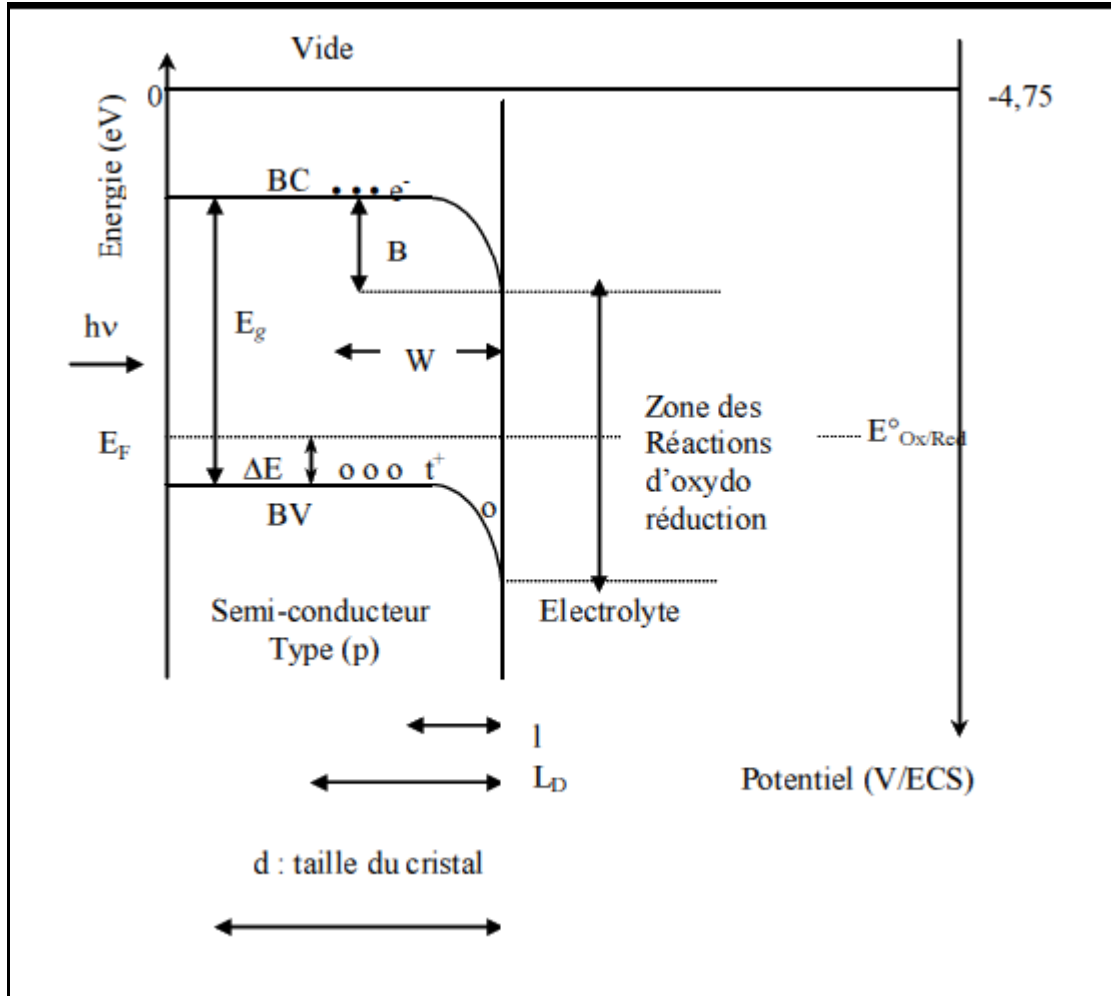


Figure-II-4: Diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur (type p) électrolyte.

CHAPITRE-II: THEORIE DES SEMI-CONDUCTEURS

Avec:

B : band bending ou pliage de bandes

ΔE : Energie d'activation

l : longueur de pénétration de la lumière $l = 1/\alpha$, fonction de la longueur d'onde λ

α : Coefficient d'absorption.

W : domaine d'existence du champ électrique

L_D : distance parcourue par les porteurs de charge avant leur recombinaison, longueur de diffusion.

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE-III: PARTIE EXPERIMENTALE

III-1 Préparation des échantillons

III-1-1 Produits chimiques utilisés :

Les produits de départ utilisés dans la préparation des différents échantillons étudiés dans ce présent travail ont été préalablement séchés. Nous avons porté au Tableau-III-1 la marque et la pureté de tous les produits chimiques utilisés.

Produit chimique	Marque	Grade ou Pureté (%)
Fe	Merck	--
CuO	Flucka	> 98
Fe ₂ O ₃	Flucka	99
Acide Acétique	Flucka	Puriss
HNO ₃	G Buchmann Gmbh	37
KOH	Merck	> 99.99
SnO ₂	Aldrich	99.9
Na ₂ SO ₃	Merck	96
Na ₂ S ₂ O ₃ ,5 H ₂ O	Merck	> 99.5
N ₂	SNGI	99.99

Tableau -III-1: Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

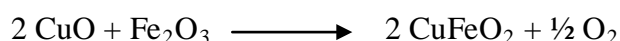
III-1-2 Synthèse des semi-conducteurs à base de CuFeO_2 :

Deux voies de synthèse réalisées sous atmosphère d'air normale, pour la préparation des oxydes à base de CuFeO_2 :

- voie sèche (réaction à l'état solide).
- voie humide (réaction à partir des différents sels comme précurseurs).

III-1-2-1 Synthèse de CuFeO_2 par voie sèche :

L'oxyde de structure delafossite CuFeO_2 est préparé à partir de CuO et de Fe_2O_3 par réaction à l'état solide selon le schéma réactionnel suivant :

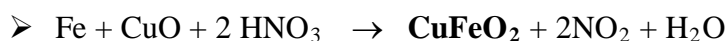


Les produits de départ soigneusement broyés dans des proportions stoechiométriques, subissent un traitement thermique (chauffage et recuit) en nacelle d'alumine à une température de 1050 °C. L'échantillon obtenu est à nouveau broyé avant de subir un recuit à la même température. Cette opération est répétée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

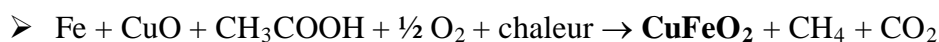
III-1-2-2 Synthèse de CuFeO_2 par voie humide :

Deux mélanges stœchiométrique CuO (préalablement séchés à 400 °C pendant 1 heure) et Fe sont dissous séparément l'un dans un minimum d'acide Nitrique concentré selon la réaction suivante :

CHAPITRE-III: PARTIE EXPERIMENTALE



Et l'autre mélange dans un minimum d'acide Acétique selon la réaction ci-dessous :



Les solutions obtenues sont évaporées séparément dans un bain de sable, et les poudres ainsi obtenues ($\text{CuFeO}_2\text{-NO}_3$ et $\text{CuFeO}_2\text{-Ac}$) sont homogénéisées séparément par broyage dans un mortier en agate puis chauffées à l'air à des températures respectives (800°C et 850°C) dans un creuset pendant 8 heures. Ce processus opératoire est répété jusqu'à l'obtention d'un diffractogramme X comportant les raies d'une phase unique pour chaque mélange.

III-1-3 Préparation des pastilles :

L'étude du pouvoir thermoélectrique, la conductivité électrique ainsi que le tracé des courbes électrochimiques (I-V) nécessitent des pastilles frittées.

Les pastilles sont préparées grâce à une pastilleuse de diamètre 13mm. Une masse (0.4g) de l'échantillon finement broyé est compactée sous une pression uni-axiale de 3.5 kbar, les pastilles ainsi obtenues sont frittées à 1100°C .

Le taux de compacité **C** des pastilles préparées, exprimée en (%), est une caractéristique importante du frittage, elle est calculée à partir de la relation suivante:

$$\mathbf{C} (\%) = (\rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{th}}) \cdot 100 = (m/v) / (M_m / V_m) \cdot 100 = (m \cdot N \cdot V_m / v \cdot z \cdot M) \cdot 100$$

Avec : v : volume de la pastille ($v = \pi r^2 L$).

m : masse de la pastille (g)

CHAPITRE-III: PARTIE EXPERIMENTALE

ρ_{th} : masse volumique théorique (g/cm³). V_m : volume de la maille (cm³)

ρ_{ex} : masse volumique expérimentale (g/cm³). M : la masse molaire

L : épaisseur de la pastille (cm).

z : le nombre de motifs par maille et, N : le nombre d'Avogadro = 6.023×10^{23} molécules/mole.

Le taux de compacité est généralement compris entre 70 et 80%, assurant aux pastilles une bonne tenue mécanique.

III-2 Techniques de caractérisation

III-2-1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Dans le but de contrôler la stabilité de l'échantillon par le gain ou par la perte de masse au cours d'une augmentation de la température, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée sous atmosphère contrôlée au moyen d'un appareil Metler toledo (Laboratoire de chimie de DRARIA) avec une vitesse de chauffe 3.5°C/min.

III-2-2 Analyse par Diffraction RX

L'identification des phases des échantillons synthétisés a été effectuée par diffraction X sur poudre à l'aide d'un diffractomètre (Philips PW 1710) en utilisant le rayonnement K_α d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$).

III-2-4 Analyse par réflectance diffuse:

Les spectres de réflectance diffuse sur poudre dans le domaine 210-2300 nm ont été tracés à l'aide d'un spectrophotomètre CARY équipé d'une sphère d'intégration. Cette mesure permet la détermination de la bande interdite (E_g) des échantillons à partir du tracé de la réflectance diffuse ($R\%$) en fonction de la longueur d'onde (λ). Le point d'inflexion correspond à λ_0 et en utilisant l'expression: $\lambda_0 = 1240/E_g$, on en déduit la largeur de la bande interdite (E_g).

Le tracé de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $(h\nu)$ permet aussi la détermination de la nature de la transition (directe si $n = 2$ et indirecte si $n = 1/2$) ; α est le coefficient d'absorption optique et $(h\nu)$ l'énergie du photon.

III-2-5 Mésures électriques :

➤ La variation thermique de la conductivité électrique $\sigma = (L/\rho) = L/R.S$, a été déterminée à partir de la mesure de la résistance de surface (**R**) en fonction de l'augmentation de température (**T**) dans la gamme (25- 400°C) en courant continu selon la méthode des deux pointes. Ces mesures nous permettent de calculer les énergies d'activation ΔE des pastilles fritees. Voir Figure-III-1.

Avec :

(1) : résistances de chauffage

(2) : échantillon sous forme de pastille

(3) : laque d'argent pour assurer le contact

CHAPITRE-III: PARTIE EXPERIMENTALE

(4) : Ohm-mètre type Prolabo CD6N

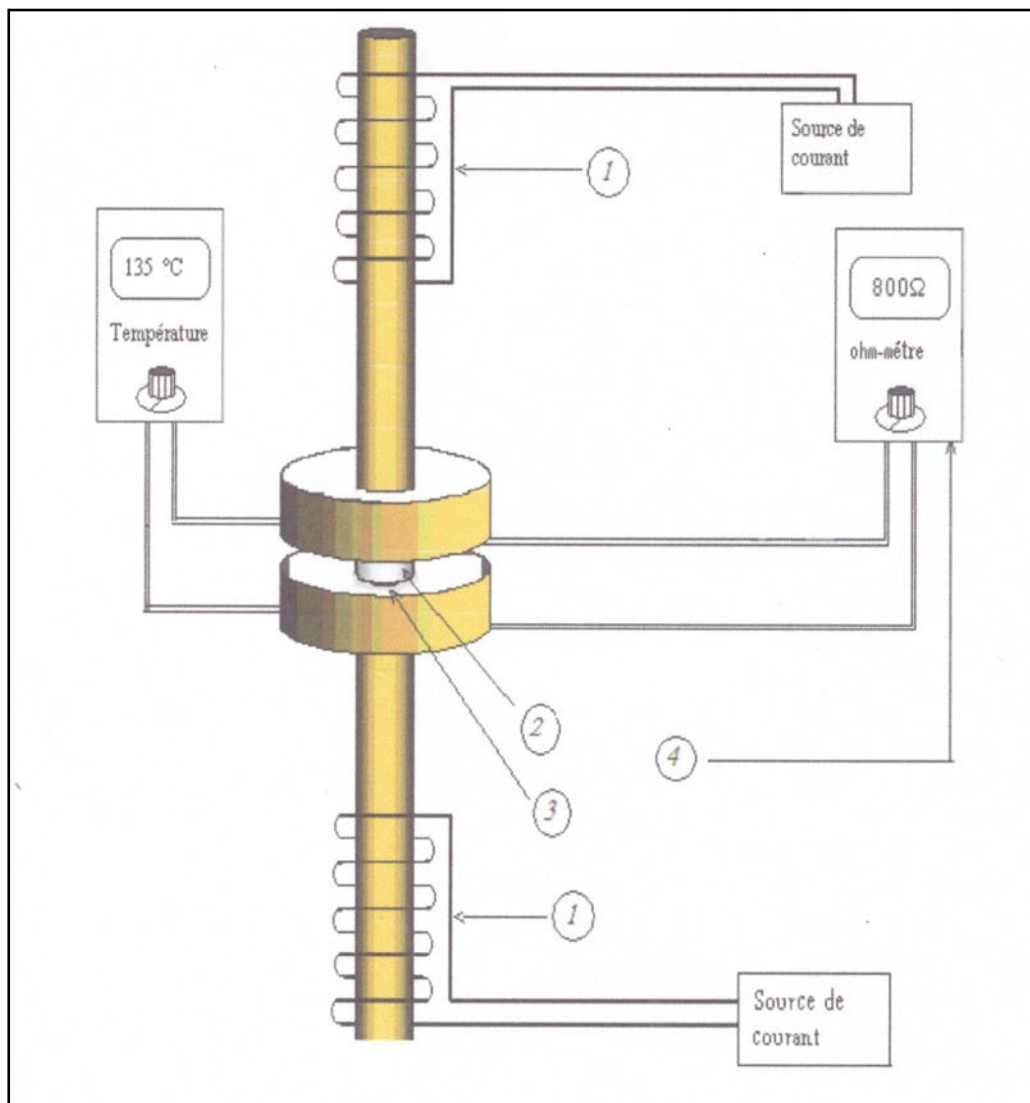


Figure-III-1 Dispositif expérimental pour la mesure des résistances.

CHAPITRE-III: PARTIE EXPERIMENTALE

➤ La détermination du **pouvoir thermoélectronique (α)** des semi-conducteurs, permet d'expliquer les mécanismes de transport et la nature des porteurs de charge (p ou n) dans les matériaux solides. Ce pouvoir thermoélectrique (α) est mesuré en fonction de deux températures chaude et froide entre deux blocs métalliques en cuivre, qui sont reliés respectivement à une source électrique chaude et à une source d'eau froide. Une différence de potentiel (ΔV) est ainsi créée (effet Seebeck). Voir la Figure-III-2

Le Pouvoir thermoélectrique (α) est défini comme le rapport entre la différence de potentiel ΔV mesurée en circuit ouvert et le gradient thermique ΔT dans la gamme 25 et 400 °C

$$\alpha (\mu\text{V/K}) = \Delta V / \Delta T$$

$$\text{Où : } \begin{cases} \Delta T (\text{K}) = T_{\text{chaude}} - T_{\text{froide}} \\ \Delta V (\mu\text{V}). \end{cases}$$

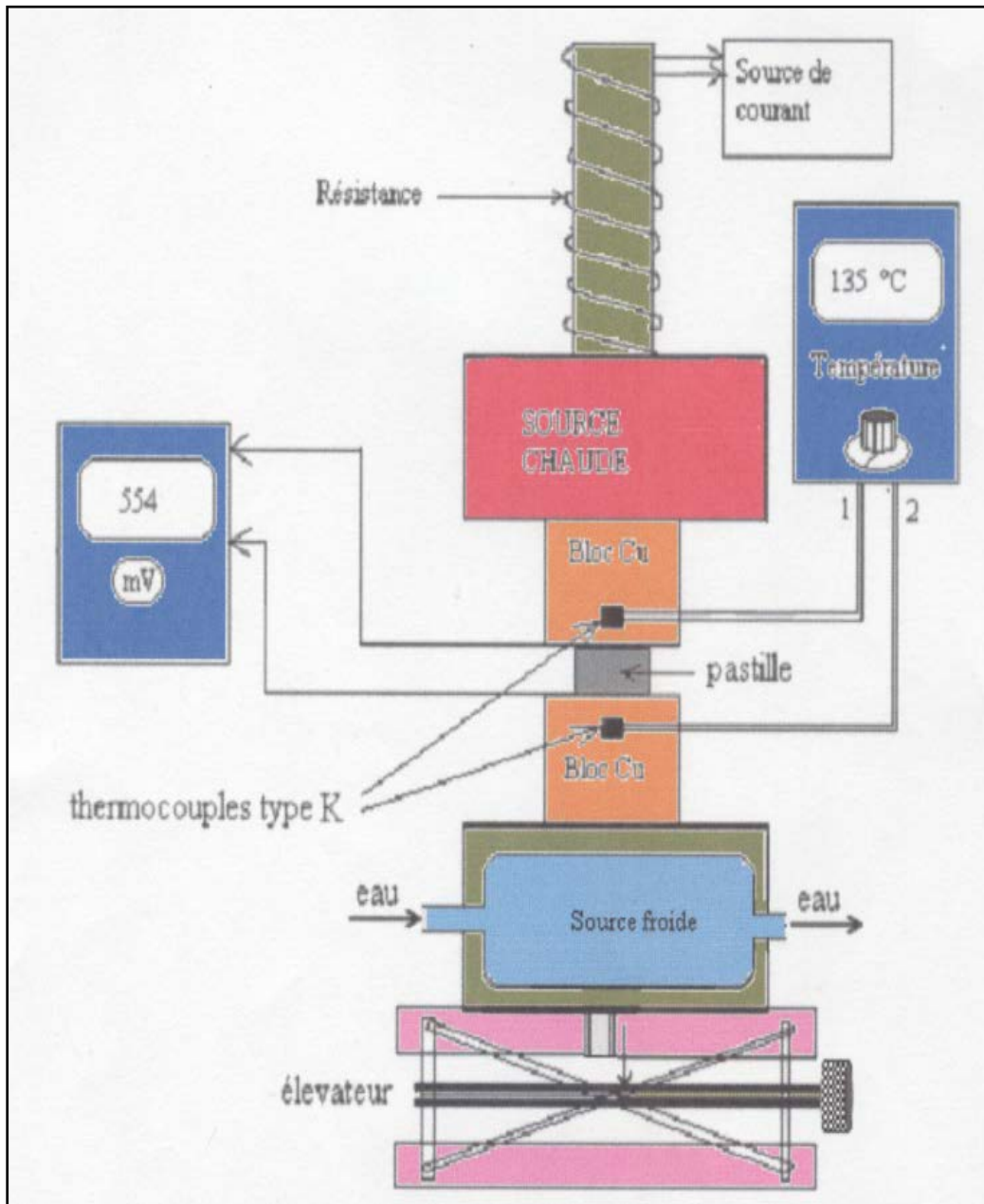


Figure-III-2 : Dispositif expérimental pour la mesure du pouvoir thermoélectrique.

III-3-Etude Photoélectrochimique :

Pour les caractérisations photoélectrochimiques, nous avons utilisé une cellule électrochimique à double parois cylindriques en verre. Le montage utilisé est un montage classique à trois électrodes (Electrode de travail (ET), Contre électrode (CE) et Electrode de référence (ECS)).

➤ Electrode de travail (ET) :

Les électrodes de travail sont obtenues à partir des pastilles frittées. Le contact ohmique de la pastille avec un fil électrique est assuré par une soudure à l'étain sur la laque d'argent déposée sur la face de la pastille. La pastille est enrobée dans un tube en verre avec de la résine époxy de sorte que seule une face soit en contact avec l'électrolyte. Voir *Figure-III-3*.

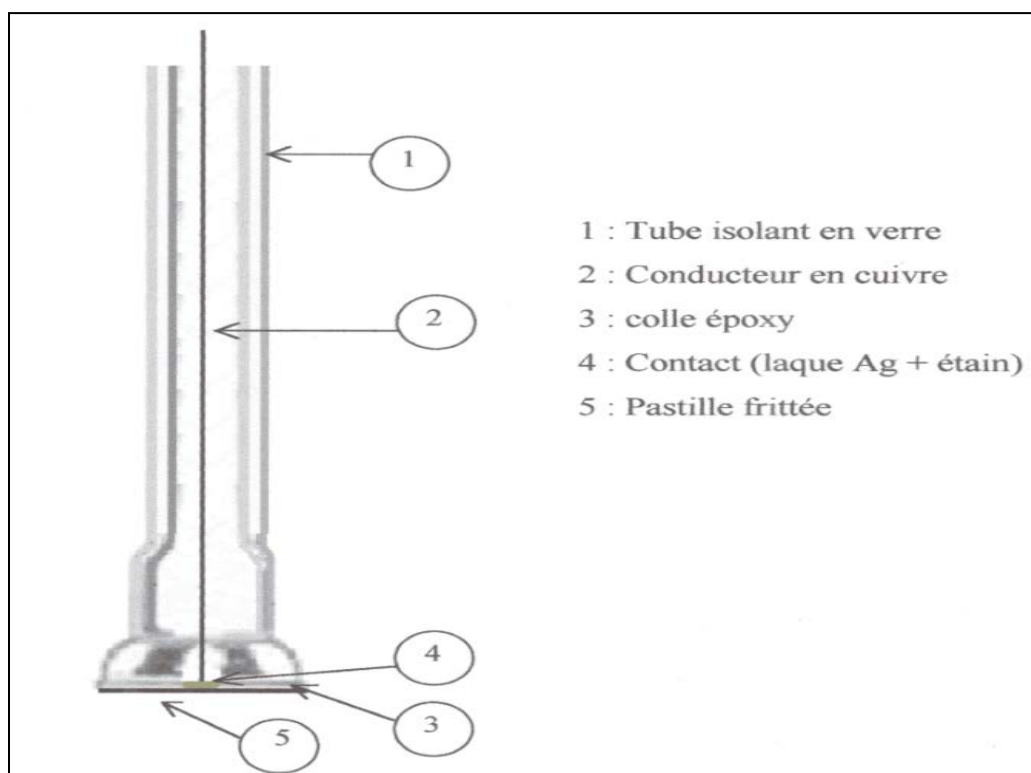


Figure-III-3 : Electrode de travail

CHAPITRE-III: PARTIE EXPERIMENTALE

- Electrode auxiliaire ou contre électrode (CE) :

L'électrode auxiliaire est en platine idéalement polarisable de type Radiomètre Analytical XM140.

- Une Electrode de référence (ER) au calomel saturé (ESC) :

Cette électrode est stable en milieu basique et son potentiel est de (+ 0.246 eV/ENH) par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Dans la suite de ce travail, tous les potentiels seront donnés par rapport à l'électrode (ECS).

Les courbes (I.V) ont été tracées au moyen du dispositif expérimental représenté par la *Figure-III-4*.

Un potentiostat type Voltalab 102 permet de donner le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode saturée en calomel en fonction du courant. La vitesse de balayage est de 10 mV.mn^{-1} .

Les trois électrodes sont plongées dans une solution de KOH (0.5M). L'électrode de travail est illuminée par une lampe de tungstène de 200 W. Les expériences ont été réalisées sous atmosphère inerte par barbotage continu d'azote (N_2), et à température ambiante ($T=298 \text{ K}$).

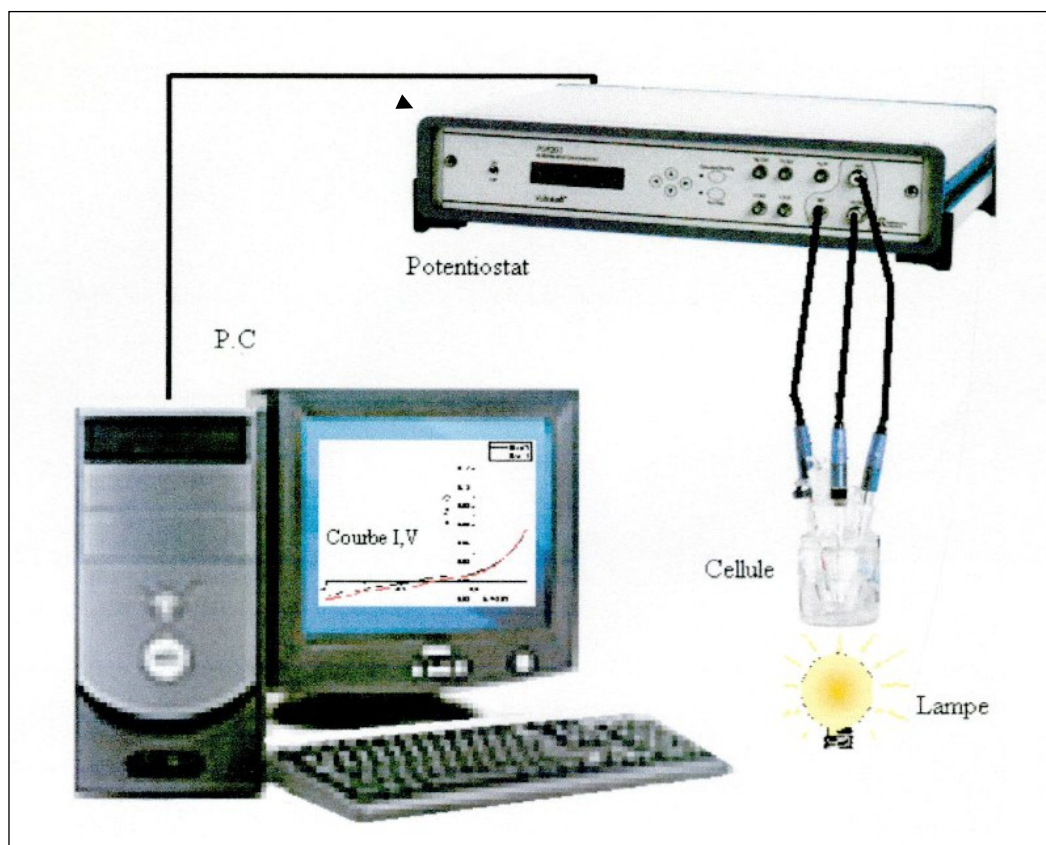


Figure-III-4 : Dispositif expérimental de la Cellule photoélectrochimique.

III-4 Photoproduction de l'hydrogène

Le montage expérimental utilisé pour mesurer la quantité d'hydrogène dégagé est représenté par la *Figure-III-5*. Ce montage comprend essentiellement un agitateur magnétique et un réacteur à double parois en verre fermé par un bouchon muni de deux robinets qui permettent au réacteur de communiquer, soit avec l'atmosphère lors du barbotage par l'azote, soit avec un système de deux burettes de mesure des volumes gazeux.

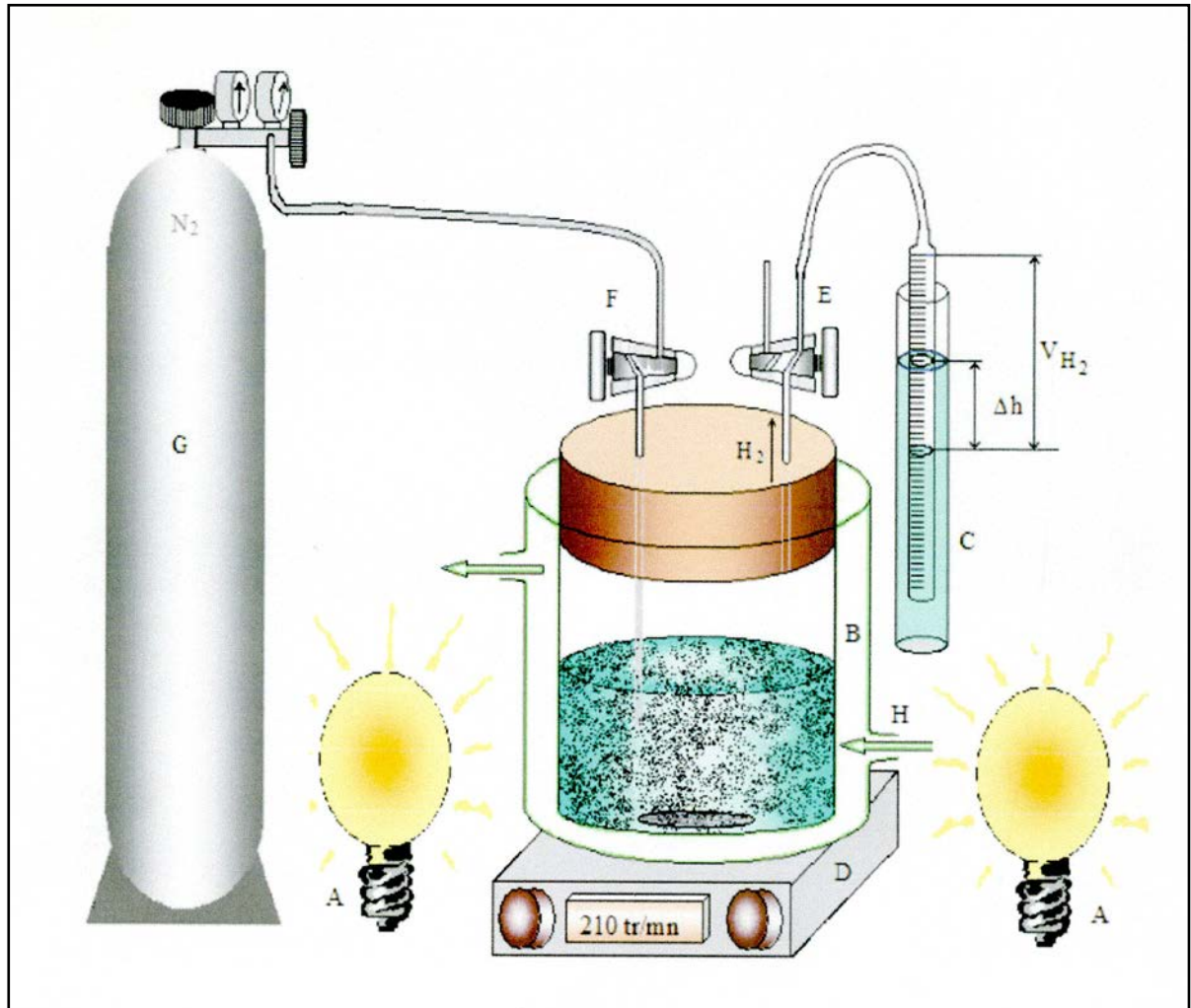


Figure-III-5 Dispositif expérimental pour la mesure du volume d'hydrogène dégagé [14].

Avec :

(A) : Lampe en tungstène de puissance 200w,

(B) : Réacteur à doubles parois

(C) : Manomètre à eau,

(D) : Agitateur magnétique

(E) : Robinet d'évacuation d'hydrogène,

(F) : Robinet d'entrée d'azote fermé

(G) : Bouteille d'azote,

(H) : Entrée d'eau

CHAPITRE-III: PARTIE EXPERIMENTALE

Les essais photo catalytiques ont été réalisés dans un réacteur à double parois en pyrex dont la température est maintenue constante à 50°C grâce à la circulation d'eau dont la température est régulé par un bain thermostat. Le réacteur contient 200 ml d'une solution de (0.5M KOH + 0.1M $S_2O_3^{2-}$), et 300 mg de catalyseur $CuFeO_2$ sous agitation magnétique constante afin d'assurer la dispersion de cette poudre en solution. Le réacteur de capacité 600 cm³, est éclairé par trois lampes en tungstène de 200 W chacune, disposées à 120° autour du réacteur en position fixe.

Avant chaque expérience la solution est barbotée avec l'azote pendant 35 mn pour éliminer l'oxygène dissous qui risque de favoriser la recombinaison (e^- , t^+), et pour empêcher la capture des trous (électron positif) par O_2 .

Des tests à blanc sous illumination ont été réalisés dans la cellule dans les mêmes conditions expérimentales en l'absence du catalyseur, et les volumes trouvés ont été retranchés des volumes obtenus en présence de catalyseur. La quantité d'hydrogène dégagé est mesurée volumétriquement par lecture de la dénivellation Δh sur le système de deux burettes graduées. Compte tenu de la solubilité de l'hydrogène dans l'eau (15ml.l⁻¹ d'eau à 25°C) [15], l'incertitude sur la mesure du volume d'hydrogène est estimée à 5 %.

CARACTERISATION STRUCTURALE

IV-1 DESCRIPTION STRUCTURELLE

IV-1-1-Structure delafossite de CuFeO_2 :

La delafossite $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{O}_2^{2-}$ est l'une des compositions stables du système ternaire Cu-Fe-O. La structure est représentée sur la *Figure-IV-1*, elle est formée de doubles couches d'empilement compact d'atomes d'oxygène dont les sites octaédriques sont occupés par les ions Fe^{3+} pour former des octaèdres FeO_6 à arrêtes communes, et dont la cohésion interne est assurée par les ions Cu^+ associés linéairement à deux oxygènes de couches consécutives formant des groupement CuO_2^{3-} dans des sites linéaires parallèle à l'axe c .

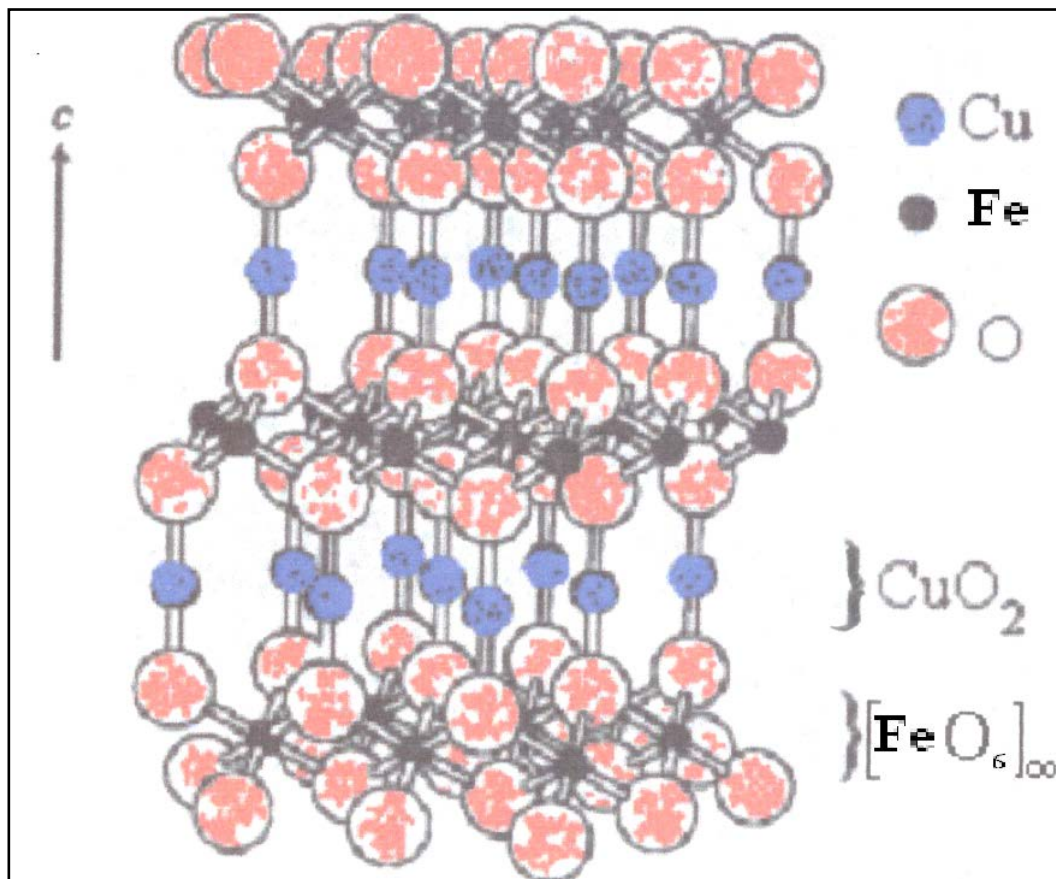


Figure-IV-1 : Structure cristalline de la delafossite CuFeO_2

CHAPITRE-IV: CARACTERISATION STRUCTURALE

Les bandes électroniques sont définies par les orbitales Cu-3d. Les niveaux t_{2g} non liants les plus bas forment la bande de valence (BV) par contre la bande de conduction (BC) est formée à partir de l'orbitale Cu-3d hybridée avec l'orbitale Cu-4s.

IV-1-2-Structure rutile de SnO₂:

SnO₂ cristallise dans la structure rutile, il absorbe dans l'UV avec un gap optique de 3.7 eV [16]. La structure rutile est quadratique. Elle est constituée d'octaèdres SnO₆ mettant une arête en commune dans la direction [001] (le long de l'axe c) et des sommets en commun dans la direction [111] avec un arrangement de contact cation-anion-cation.

Voir la *Figure-IV-2*. Les paramètres de maille de SnO₂ sont ($a = 4.737 \text{ \AA}$, $b = 3.185 \text{ \AA}$) et le group spatial est de P4₂/mnm [17].

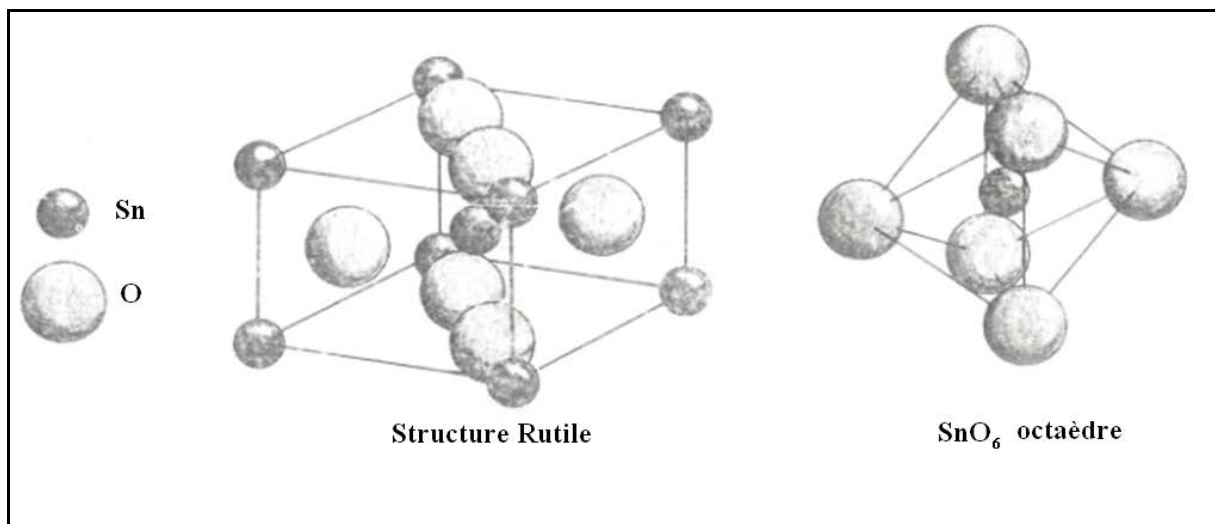


Figure-IV-2 La structure rutile de SnO₂

IV-2 Analyse thermique (ATG/DTG)

L'analyse thermique (ATG/DTG) de l'échantillon ($\text{CuFeO}_2\text{-NO}_3$) après évaporation de l'eau dans un bain marie est représentée sur la *Figure-IV-3*, qui montre ; une perte de masse à 100°C attribuée à l'élimination de l'eau, deux pertes successives sont attribuées respectivement à la décomposition des nitrates cuivreux et ferreux à (190°C et 290°C). Au-delà de 800°C , la masse reste stable ce qui indique le début de formation de la phase delafossite.

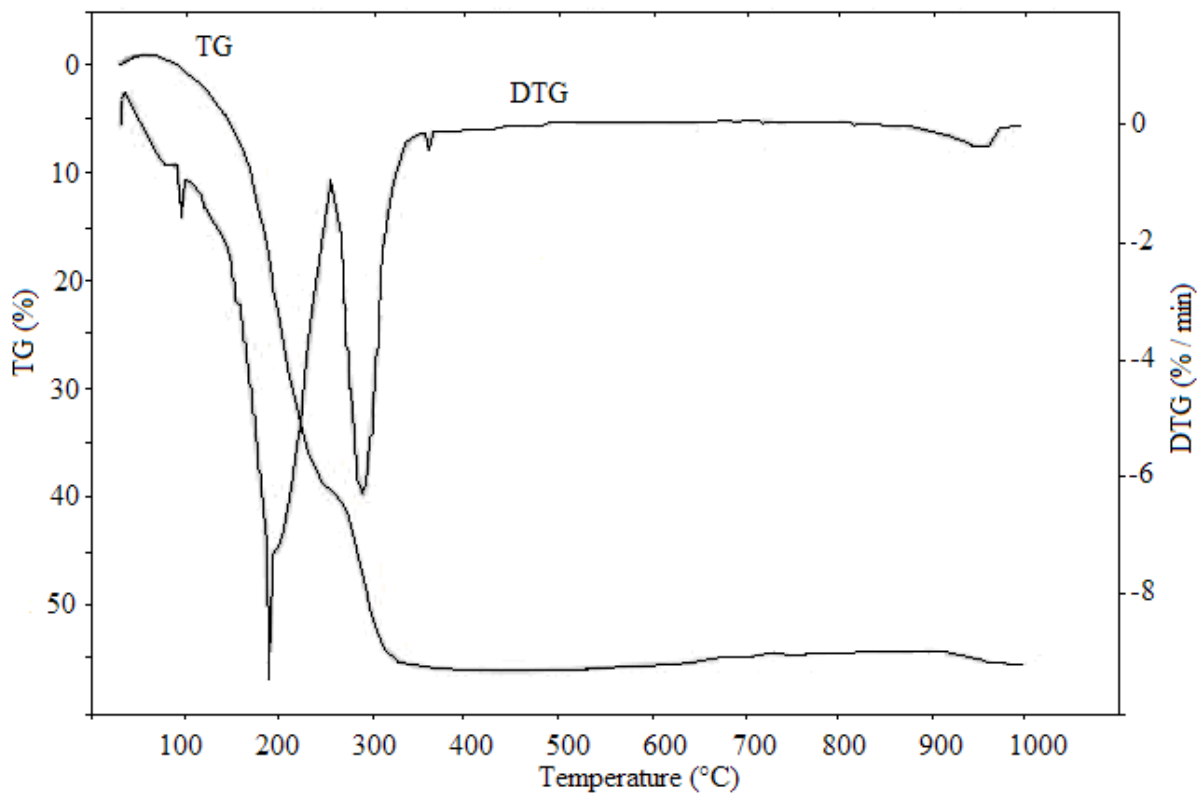


Figure-IV-3: Analyse thermique (ATG/DTG) de $\text{CuFeO}_2\text{-NO}_3$

IV-3 Analyse par Diffraction des rayons X

Les produits obtenus après frittage ont été analysés par la diffraction des rayons X (DRX) et sont représentées sur les *Figure-IV-3,4,5*.

Ces spectres révèlent l'existence d'une phase pure et homogène qui est en accord avec la fiche ASTM N° 39-0246 [18], il est exempt des oxydes de départ ou de la phase parasite telle que CuFe_2O_4 . Tous les pics s'indexent dans le système hexagonale (Groupe spatiale $R\bar{3}m$) avec les valeurs de paramètres de maille qui sont en bon accord avec celles données dans la littérature [19]. Voir les valeurs calculées dans le *Tableau- IV-1*

La taille de la cristallite (d) a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (β) le plus intense (012) du spectre DRX, par la relation empirique [20] suivante :

$$d = 0,94 \lambda / \beta \text{ Cos } \theta$$

Avec : θ : correspond à l'angle de diffraction.

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

$\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$: anticathode en cuivre.

CHAPITRE-IV: CARACTERISATION STRUCTURALE

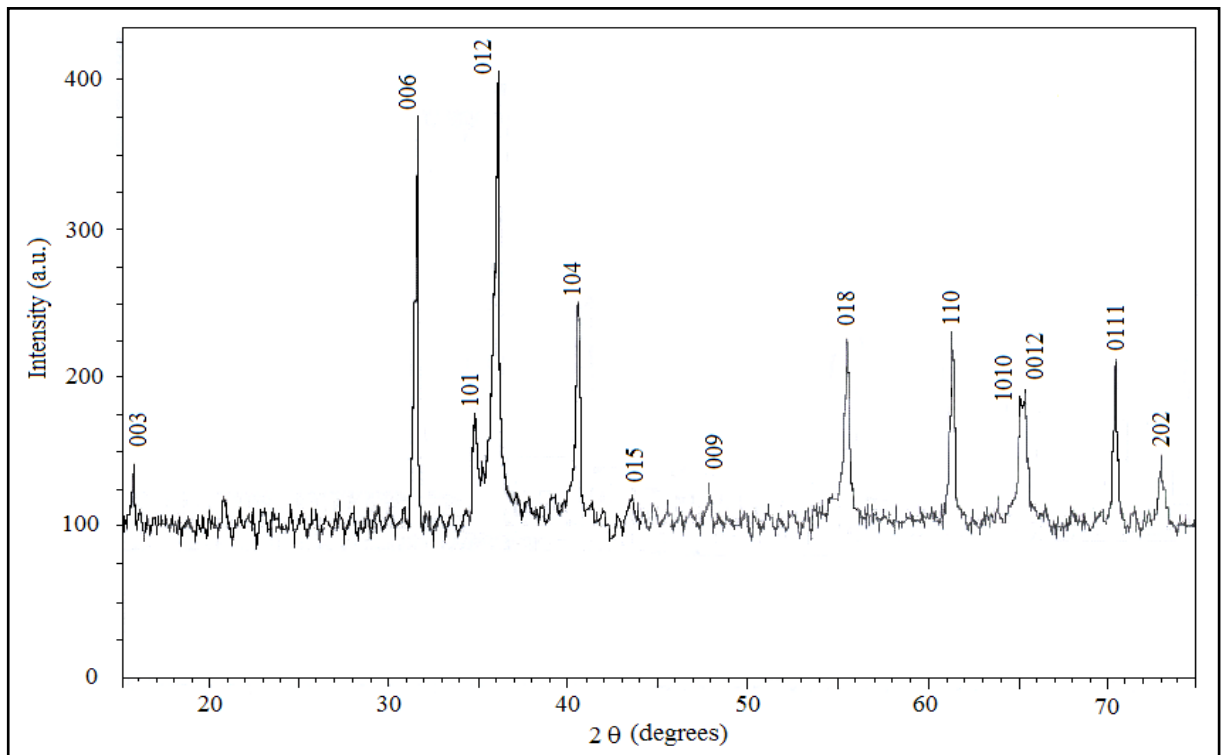


Figure-IV-3 : Spectre de diffraction X de CuFeO₂-NO₃

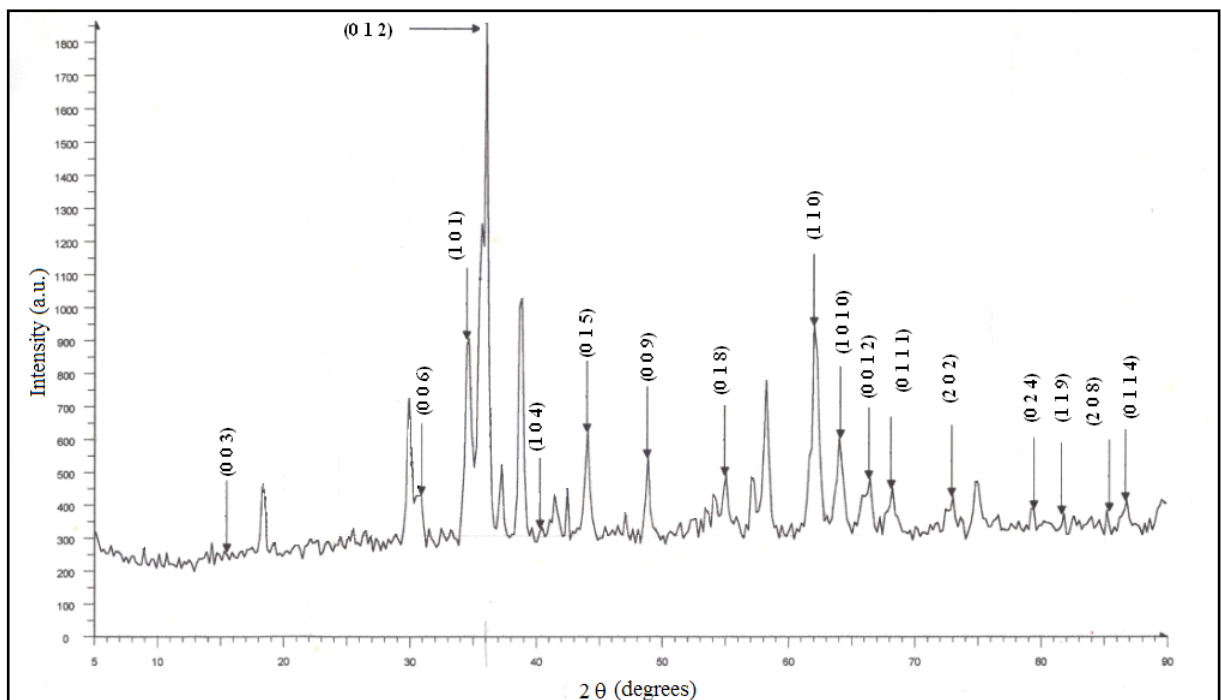


Figure-IV-4 : Spectre de diffraction X de CuFeO₂-Ac

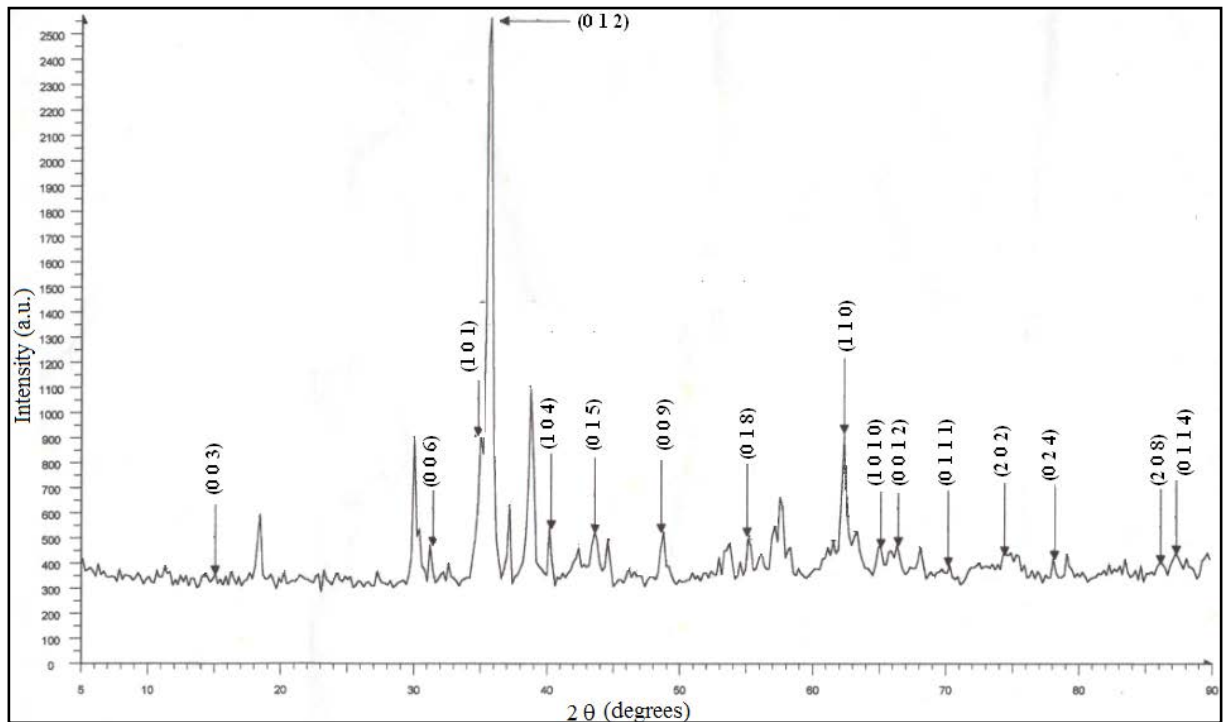


Figure-IV-5 : Spectre de diffraction X de CuFeO₂-S

IV-4 Mesure de la surface spécifique :

La surface spécifique S_{sp} (m²/g) de CuFeO₂ est définie par le rapport de la surface de la particule cristalline à sa masse. La particule cristalline étant supposée sphérique et non poreuse, ce qui conduit à une surface spécifique de formule suivante:

$$S_{sp} = \frac{4\pi(r)^2}{\rho_{exp} \frac{4}{3}\pi(r)^3} = \frac{6}{\rho_{exp} d}$$

Et les valeurs calculées de (S_{sp}) sont tenues sur le *Tableau-IV-1*.

CHAPITRE-IV: CARACTERISATION STRUCTURALE

Oxydes	ρ_{exp} (g/cm ³)	d (nm)	a (nm)	c (nm)	S _{sp} (m ² /g)
CuFeO ₂ -NO ₃	5.20	18	0.3033	1.730	~ 60
CuFeO ₂ -Ac	5.55	21	0.2592	1.886	~ 52
CuFeO ₂ -Solide	5.49	40	0.2575	1.655	~ 27

Tableau-IV-1 : Valeurs des paramètres de maille et les surfaces spécifiques des CuFeO₂

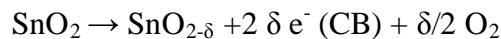
**PROPRIETES
PHYSIQUES**

CHAPITRE-V: PROPRIETES PHYSIQUES

V-1 PROPRIETES DE TRANSPORT :

V-1-1 Mesure de la conductivité électrique :

SnO_2 est un semi-conducteur inactif dans la région du visible à cause de sa couleur blanche. Il est utilisé pour étendre son spectre d'absorption vers le visible quand il est combiné à un matériau SC ayant une bande interdite réduite (hétérojonctions SnO_2/SC avec $\text{SC} = \text{CuFeO}_2$). Pour améliorer ses caractéristiques physiques de conduction, une extraction de l'oxygène sous vide est effectuée afin de le doper. Cela est prévisible car la couleur change du blanc vers le gris et le mécanisme de conduction se fait par saut d'électrons entre Sn^{4+} vers Sn^{2+} qui se situe dans la bande de conduction avec création de sites SnO_{2-x} selon la réaction suivante :



La conductivité électrique de nos oxydes [CuFeO_2 et SnO_2] a été mesurée à l'aide d'un montage décrit précédemment (*Figure III-1*). Dans la *Figure-V-1* ci-dessous, la variation thermique de $\text{Log}\sigma$ en fonction de $(10^3/T)$ nous a permis d'évaluer les énergies d'activation (ΔE) de nos oxydes par la linéarisation de l'équation d'Arrhenius.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/RT)$$

La linéarisation de l'équation d'Arrhenius est :

$$\text{Log}(\sigma) = \text{Log}(\sigma_0) + (\Delta E/R10^3) (10^3/T)$$

CHAPITRE-V: PROPRIETES PHYSIQUES

Avec :

ΔE : l'énergie d'activation, étant la différence d'énergie entre la bande de valence et le niveau de Fermi (E_F), les valeurs calculées sont portées dans le *Tableau (IV-1)*, elles sont proches de celles citées auparavant au sein de notre laboratoire [21].

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

σ_0 : une constante.

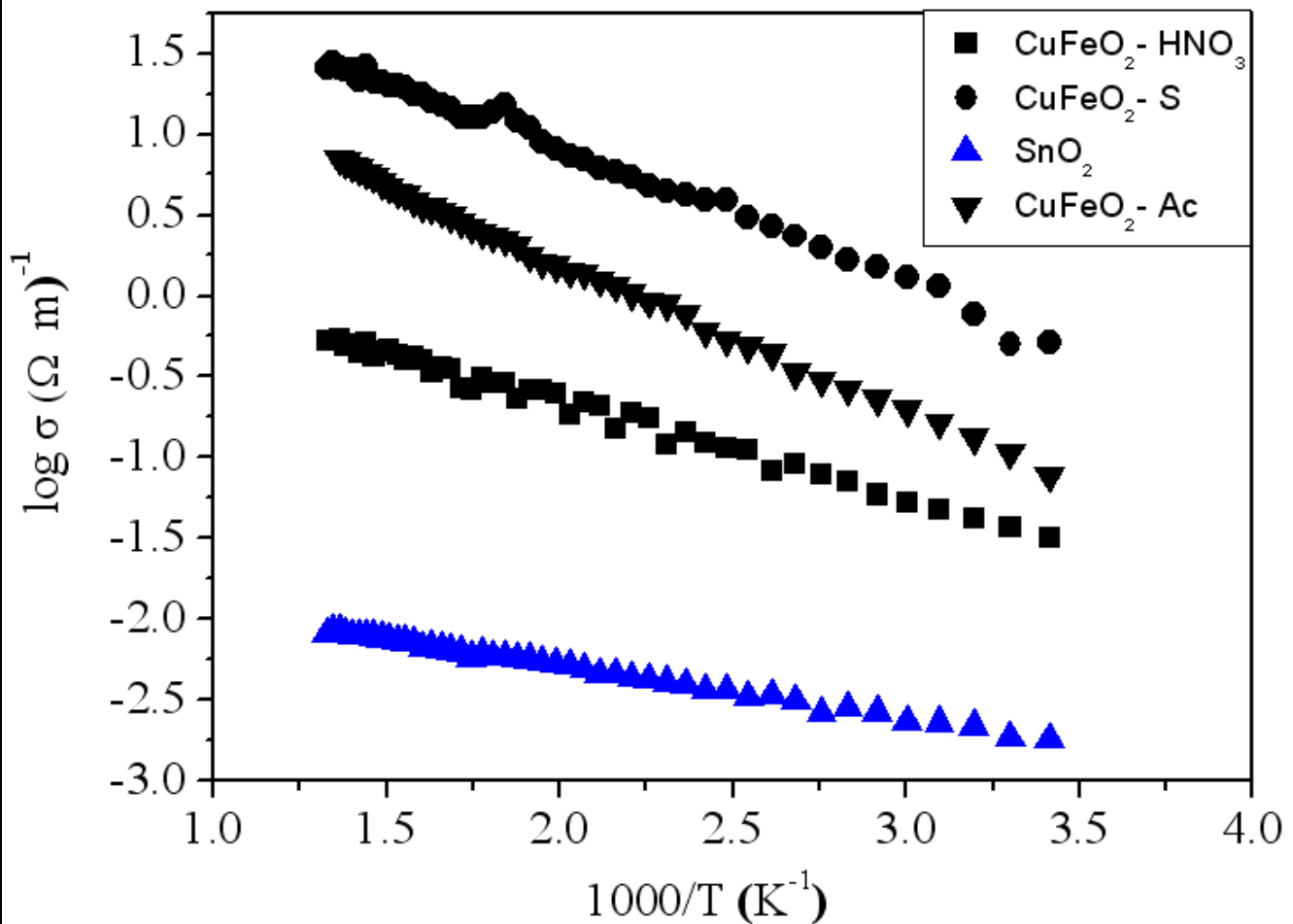


Figure-V-1: Conductivité électrique en fonction de $10^3/T$ (K).

V-1-2 Mesure du Pouvoir thermoélectrique (S) :

Le pouvoir thermoélectrique (S) de nos oxydes a été mesuré au moyen du dispositif décrit précédemment (Voir *Figure-III-2*). Dans la *Figure-IV-2*, le pouvoir thermoélectrique est négatif pour SnO₂ dans tout le domaine de température, ce qui indique une semi-conductivité de type *n*, et les porteurs de charges sont des électrons.

Par contre, le pouvoir thermoélectrique est positif pour l'ensemble des composés CuFeO₂ dans la gamme (298 à 700 K), ce qui confirme une semi-conductivité de type *p* et les porteurs de charges sont des trous. Le mécanisme de conduction se fait par petits polarons (polarons= Saut d'électron avec transport d'énergie) où l'apparition de trous provient de l'insertion de l'oxygène dans le réseau lamellaire de la structure entre deux ions cuivreux (Cu⁺). Ceci entraîne un processus redox au sein du cristal avec oxydation de Cu⁺ en Cu²⁺.

La concentration (N₀) en sites Cu⁺ disponibles est calculée à partir de la relation suivante :

$$N_0 = (\rho_{\text{exp}} \times N) / M$$

M et N étant respectivement la masse molaire (151.371 g.mol⁻¹) et le nombre d'Avogadro (6.023 x 10²³ molécules.mol⁻¹).

CHAPITRE-V: PROPRIETES PHYSIQUES

La valeur de (N_A) des sites effectifs est déduite de la relation [22]:

$$S = k/e [\text{Ln}(N_A/N_0)]$$

Avec :

K : Constante de Boltzman = $R/N = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

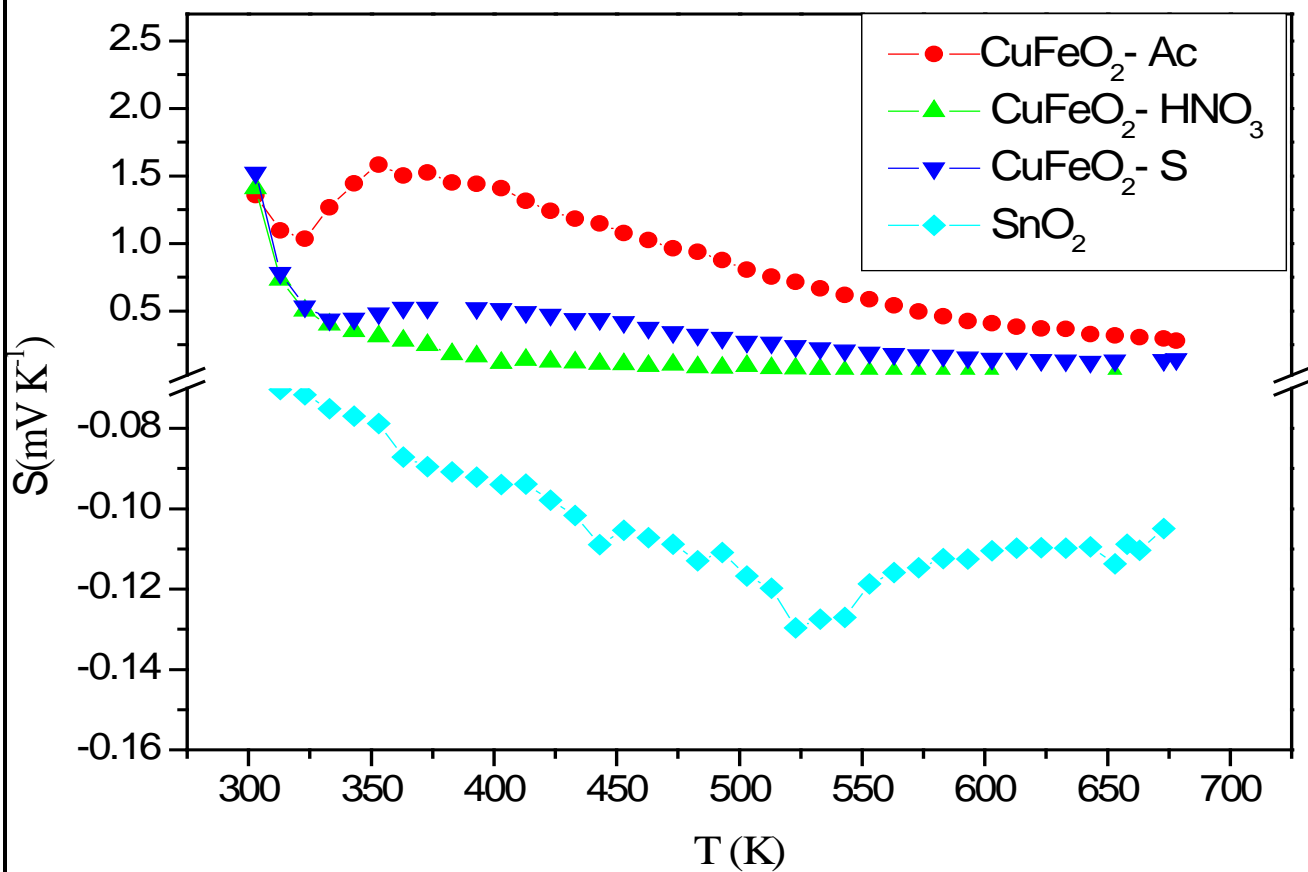


Figure-IV-2 : Variation du pouvoir thermoélectrique (S) avec la température chaude.

CHAPITRE-V: PROPRIETES PHYSIQUES

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

$$\mu = \frac{\sigma}{e.N_A} \quad [23]$$

Le Tableau-V-1 suivant regroupe les paramètres physiques de nos oxydes:

Oxydes	S _{300K} (μV K ⁻¹)	ΔE (eV)	σ _{300K} (Ω ⁻¹ m ⁻¹)	N ₀ (Site/cm ³)	N _A (Site/cm ³)	μ (m ² /(V.s))
CuFeO ₂ -NO ₃	142	0.12	3.80 x 10 ⁻⁴	2.0690 x 10 ²²	3.9879 x 10 ²¹	5.950 x 10 ⁻⁷
CuFeO ₂ -Ac	136	0.16	7.80 x 10 ⁻⁴	2.2083 x 10 ²²	4.5630 x 10 ²¹	1.068 x 10 ⁻⁶
CuFeO ₂ -Solid	152	0.18	50.0 x 10 ⁻⁴	2.1844 x 10 ²²	3.7494 x 10 ²¹	8.334 x 10 ⁻⁶
SnO ₂	-70	0.06	0.18 x 10 ⁻⁴	---	---	---

Tableau-V-1 : Valeurs des paramètres physiques des oxydes CuFeO₂ et SnO₂.

V-2 PROPRIETE OPTIQUE:

Dans le but de déterminer les valeurs des bandes interdites (E_g) et la nature des transitions optiques (n), les spectres de réflectance diffuse des oxydes sur poudre ont été enregistrés entre 300 et 2000 nm. Cette valeur d'énergie est déterminée grâce à la partie linéaire de la courbe (αhv)ⁿ= f(hv).

Avec: hv : l'énergie incidente

α: le coefficient d'absorption optique.

Les valeurs des E_g sont représentées sur les Figures-V-3-1, 2, 3 et 4 suivantes [24] :

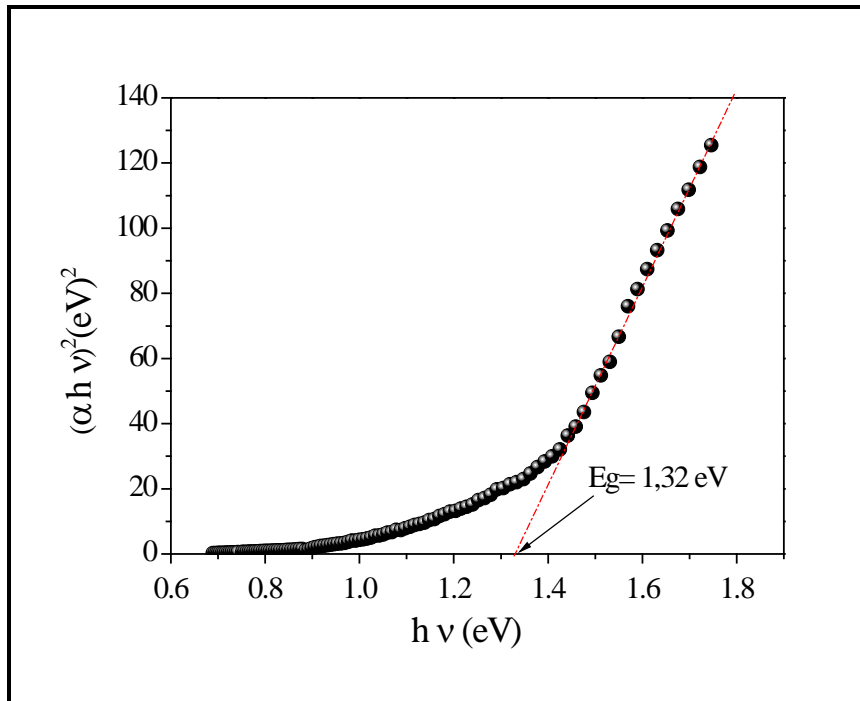


Figure-V-3-1 Transition optique directe pour $\text{CuFeO}_2\text{-NO}_3$

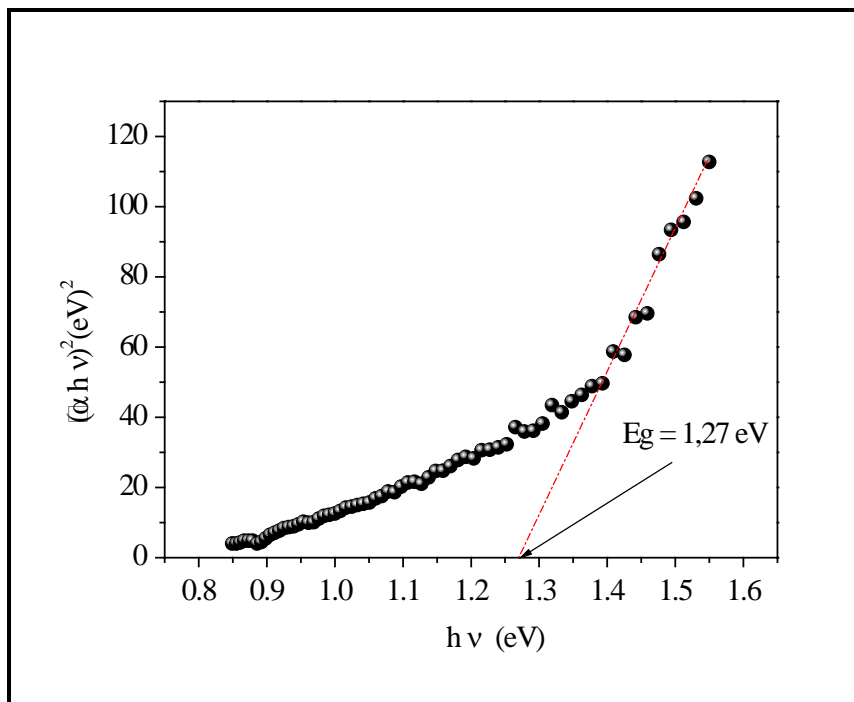


Figure-V-3-2 Transition optique directe pour $\text{CuFeO}_2\text{-Ac}$

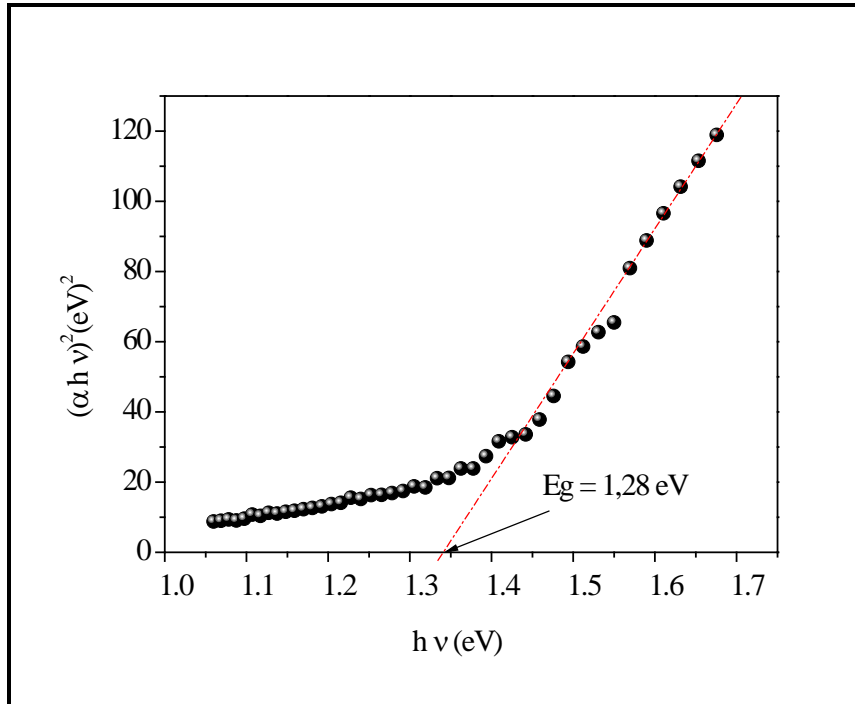


Figure-V-3-3 Transition optique directe de CuFeO₂ –Solide

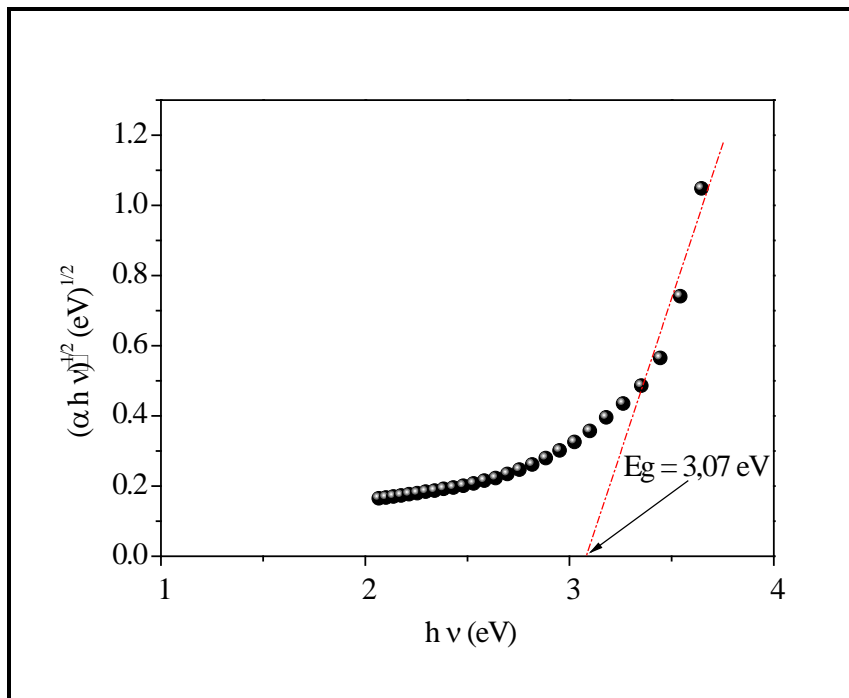


Figure-V-3-4 Transition optique indirecte pour SnO₂

CHAPITRE-V: PROPRIETES PHYSIQUES

Nous constatons que les oxydes CuFeO_2 présentent l'avantage d'avoir des transitions optiques directes qui absorbent la totalité du spectre solaire, et une valeur de E_g variant entre (1.27 à 1.32 eV) qui sont en accord avec celles trouvées dans les recherches précédentes [21]. Par contre, l'oxyde SnO_2 présente une transition indirecte avec une valeur de ($E_g= 3.07$ eV) et qui est aussi en accord avec celle trouvée dans la littérature ($E_g= 3.05$ eV) [17].

V-3 Etude photo électrochimique:

V-3-1 Etude photo électrochimique de CuFeO_2 :

L'étude photo électrochimique nous permet d'établir le diagramme des bandes énergétiques afin de prévoir si la photo activité de l'oxyde est possible ou non. Pour cela, nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes : une électrode de travail (ET), une électrode au calomel saturé (ECS) ($E^\circ = +0,246$ V/ENH) et une contre électrode de platine (CE). Les trois électrodes sont immergées dans une solution éclairée avec une lampe en tungstène (200 W) (quand on utilise CuFeO_2 comme ET) et avec une lampe d'intensité de (500W) pour le cas de SnO_2 comme ET.

Pour déterminer le potentiel de la bande plate (V_{bp}) de CuFeO_2 , un balayage est effectué du côté anodique à partir de 1.5 V à -1.5 V et les courbes (I-V) sont tracées dans l'obscurité et sous illumination en milieu basique (KOH 0.5M, PH : 13.5). Voir la *Figure-V-4*

CHAPITRE-V: PROPRIETES PHYSIQUES

Le point où le I_{ph} commence à se manifester dans la partie cathodique (séparation des paires e^- , t^+) est assimilé au potentiel V_{bp} (+0.11V). Ce qui confirme la semi-conductivité de type p mise en évidence précédemment par la mesure du pouvoir thermoélectrique positif. Il est légèrement plus cathodique que celui cité précédemment au sein de notre laboratoire (+0.12V) [21].

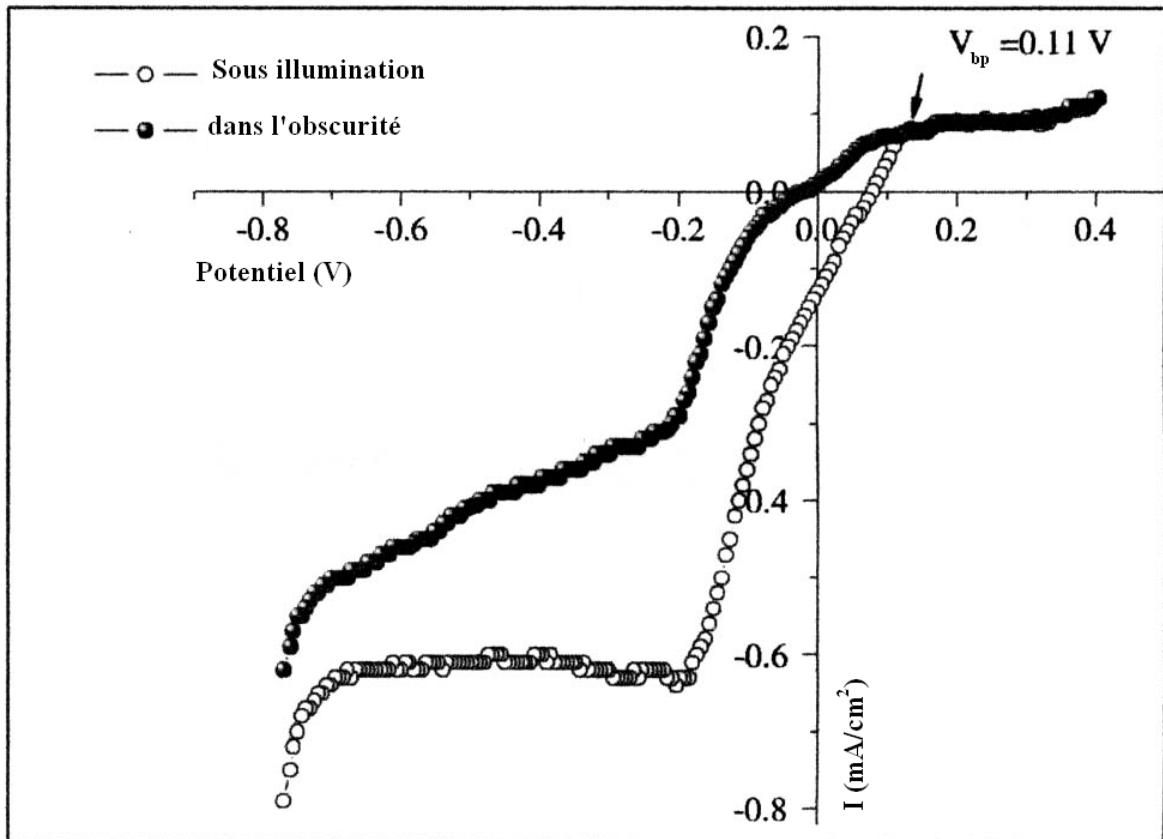


Figure-V-4. Courbe I(V) de CuFeO_2 dans KOH (0.5M, pH 13.5), vitesse de balayage $10 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$, 25°C sous barbotage N_2 .

CHAPITRE-V: PROPRIETES PHYSIQUES

Les bandes électroniques BC et BV sont alors positionnées en utilisant les relations suivantes

[25] :

➤ Par rapport à ECS: $E_{BV} = V_{bp} + \Delta E/e = 0,23 \text{ V/ECS}$

$$E_{BC} = V_{bp} + \Delta E/e - E_g/e = -1,09 \text{ V/ECS}$$

➤ Par rapport au vide : $E_{BV} = eV_{bp} + \Delta E - 4.75 = -4,98 \text{ eV/vide}$

$$E_{BC} = E_{BV} + E_g = -3,43 \text{ eV/vide}$$

On remarque que le potentiel de H_2O/H_2 (-0,76 V) qui est déduit de la courbe I(V) noir de $CuFeO_2$ (Voir *Figure-V-4*) est moins cathodique que la bande de conduction BC- $CuFeO_2$ (-1,09 V), qui permet une photo-réduction spontanée des molécules d'eau en hydrogène, par contre la photo-oxydation de H_2O en O_2 ne peut avoir lieu car le couple O_2/H_2O est plus anodique que celui de BV- $CuFeO_2$. Voir le diagramme dans la *Figure-V-5* ci-dessous.

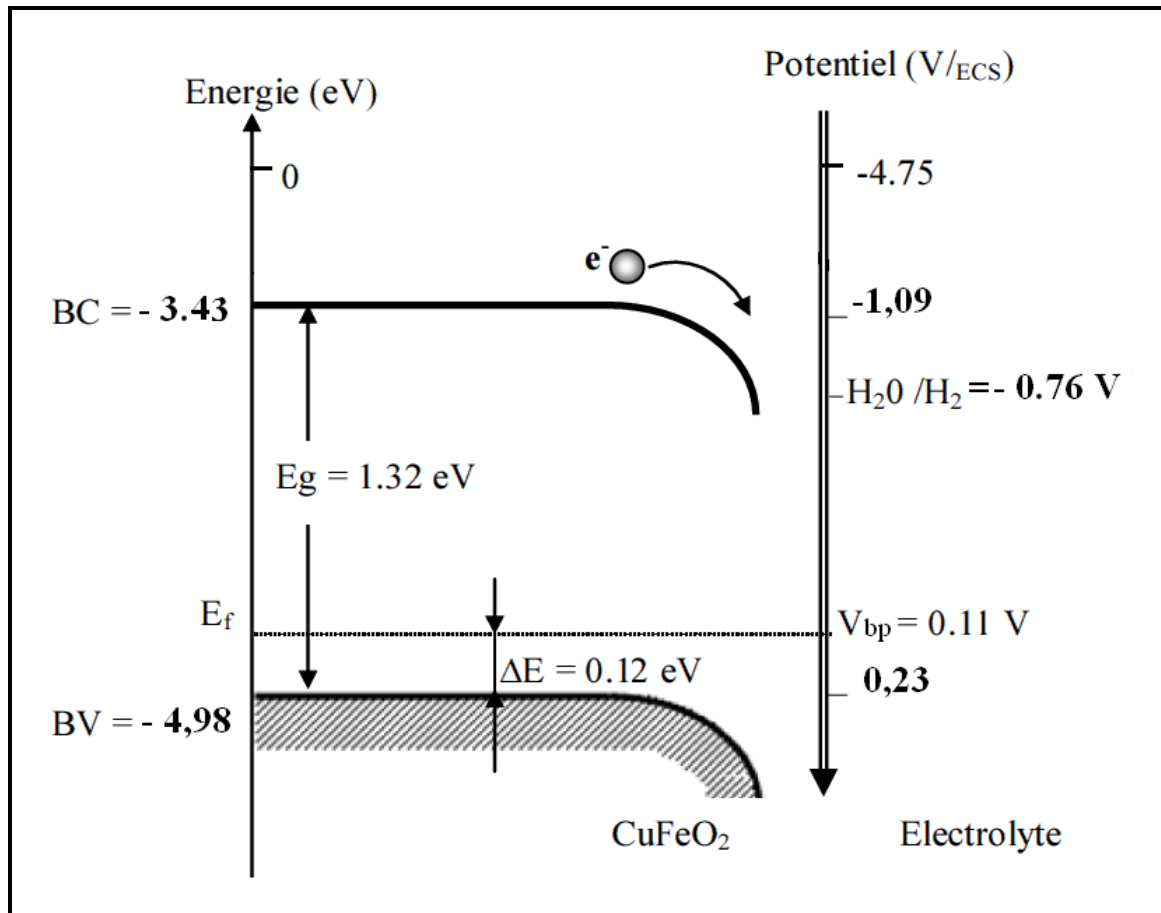


Figure-V-5 : Diagramme énergétique de la jonction CuFeO₂/Eléctolyte (KOH:0.5 M).

V-3-2 Etude photo électrochimique de SnO₂:

La courbe cyclique I(V) de SnO₂ dans le noir schématisée dans la *Figure-V-6*, montre qu'elle possède une grande stabilité électrochimique dans le domaine de potentiel étudié (-1.5 V à 1.5 V) en milieu KOH (0.5 M, pH 13.5) c'est-à-dire la densité du courant dans l'obscurité est faible

CHAPITRE-V: PROPRIETES PHYSIQUES

($0.45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Le pic à (0.00 V) correspondant au couple $\text{Sn}^{4+/2+}$ confirme une forte localisation des électrons dans l'orbitale $5s^2$, deux importants courants aux côtés cathodique et anodique commencent a se manifester respectivement à (-0,70 V) et à (1.20 V) et qui correspondent respectivement aux couples $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Voir la *Figure-V-6* ci-dessous.

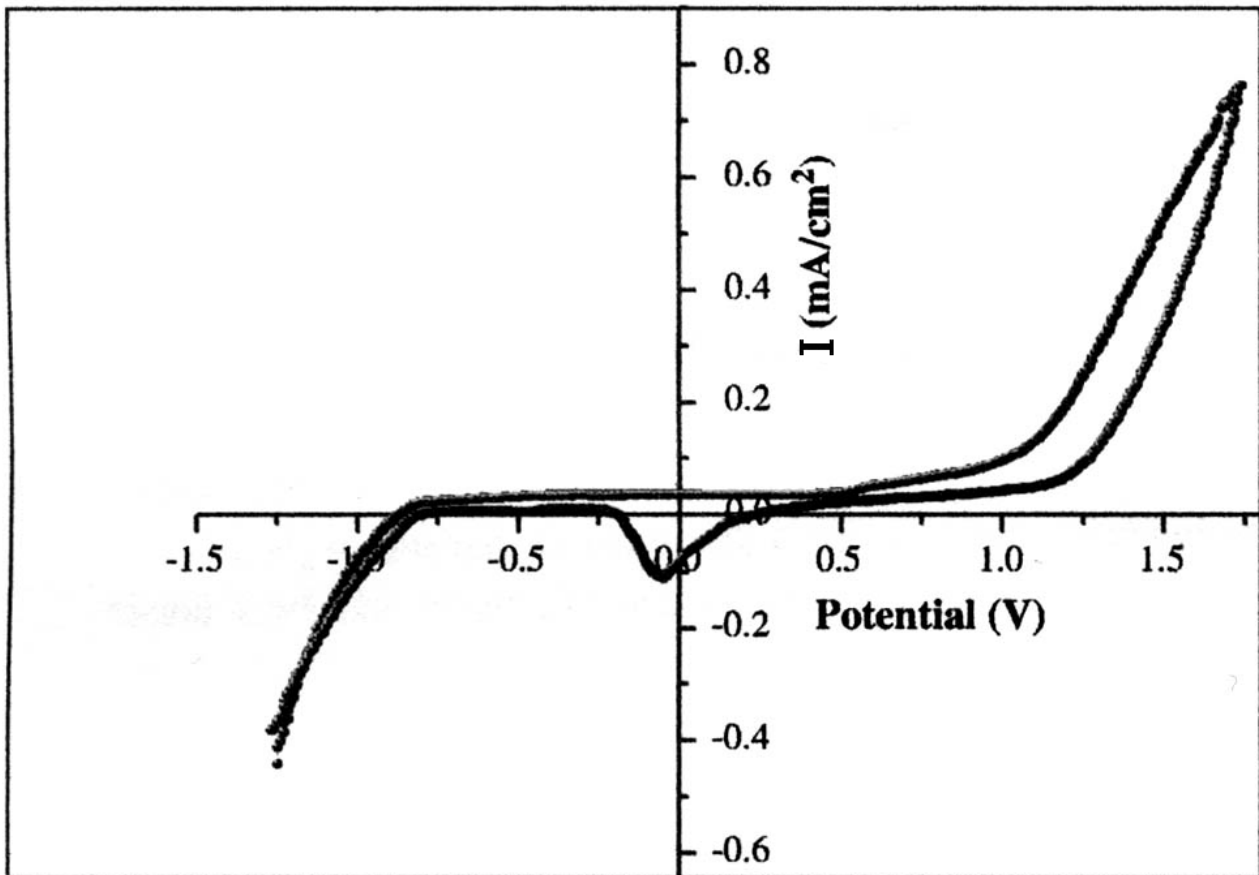


Figure-V-6: Courbe cyclique I (V) de SnO_2 en milieu KOH (0.5M, $\text{pH} 13.5$) dans l'obscurité

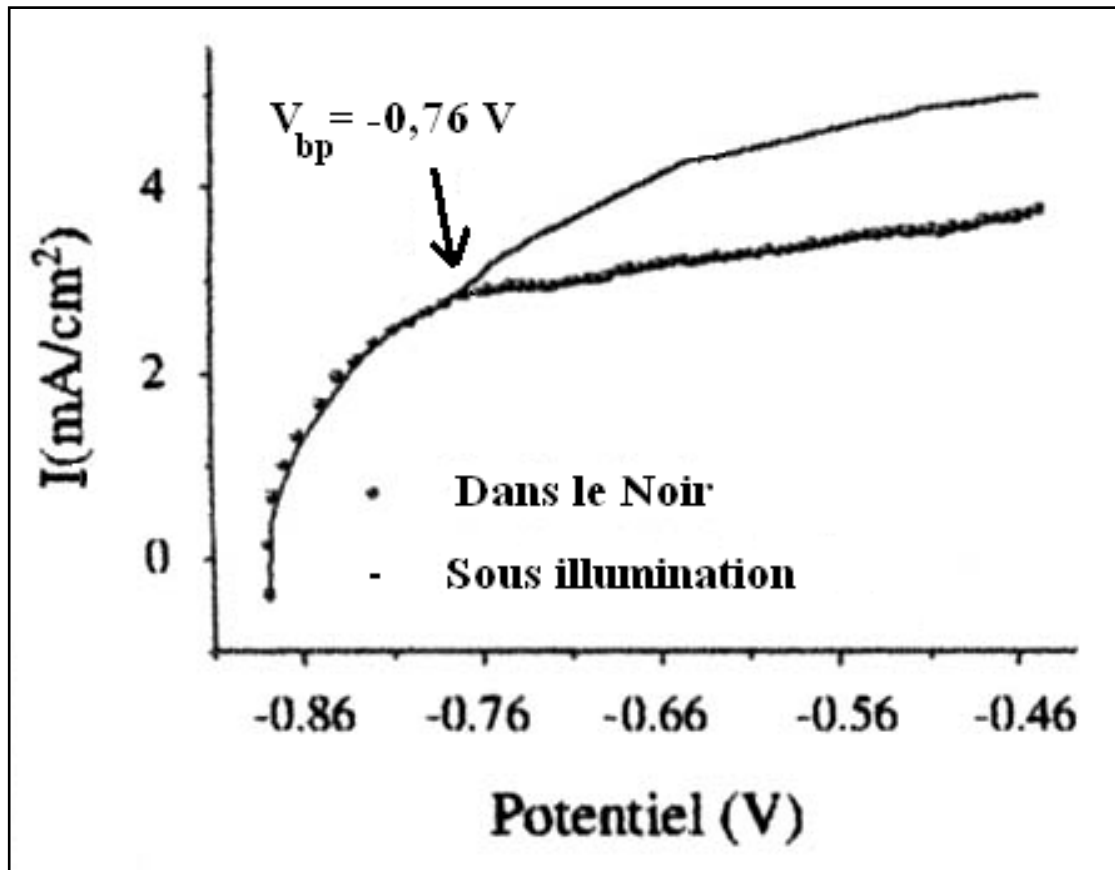


Figure-IV-7 : Courbes de combinaison $I(V)$ de SnO_2 dans le noir et sous lumière UV. Vitesse de balayage est de 10 mV S^{-1} .

L'oxyde SnO_2 ayant un gap de 3.07 eV , la bande BC- SnO_2 est localisée à (-0.47 V/ECS) , qui est calculée à partir de la relation suivante :

$$E_{BC} = V_{bp} - \Delta E + 0.059 (\text{pH} - \text{PZZP}) \quad [11], \quad \text{Avec :} \quad \text{PZZP} = 7.6$$

Et la bande BV- SnO_2 peut se calculer à partir de:

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g = 2,6 \text{ V}$$

PHOTOACTIVITE

VI –Production d'hydrogène

Tous les essais photo catalytiques ont été réalisés dans un réacteur à double parois en pyrex, voir *Figure-III-5*

VI-1 Influence de la méthode de synthèse:

Dans la *Figure-VI-1* ci-dessous, qui représente l'évolution du volume d'hydrogène en fonction du temps pour les semi-conducteurs synthétisés à base de CuFeO_2 seule (Sans Jonction), on constate que le volume d'hydrogène dégagé en présence de l'oxyde préparé par voie humide est plus important par rapport à celui préparé par voie solide. De plus, dans la voie humide, on constate que l'oxyde préparé à partir des nitrates produit plus d'hydrogène comparé à celui préparé à partir des Acétates.

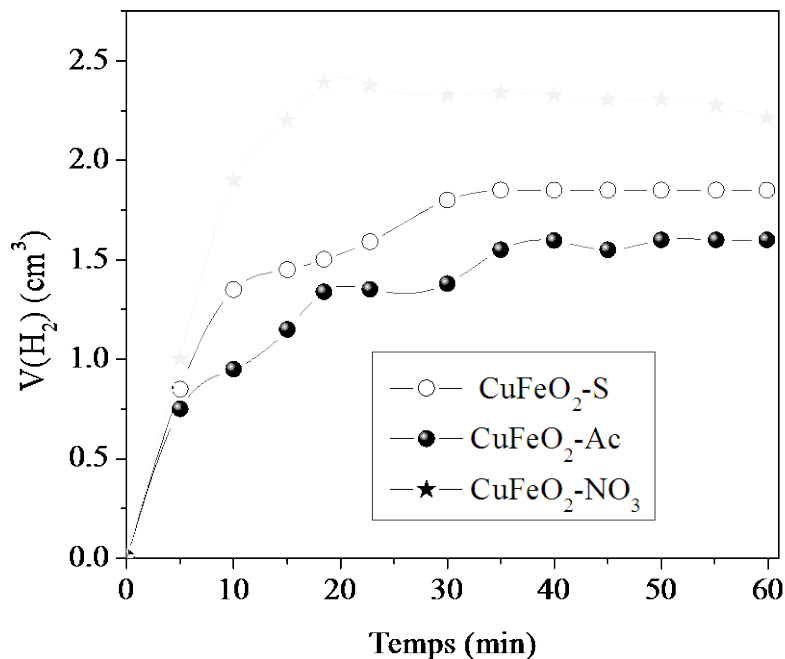


Figure VI-1 : Volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps pour différents SC- CuFeO_2 dans une solution $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.1M) / KOH (0.5M)].

CHAPITRE-VI: PHOTOPRODUCTION D'HYDROGENE

L'évolution de H₂ dépend fortement des conditions de synthèse car la meilleure performance photocatalytique se produit avec des oxydes présentant une surface spécifique élevée et une taille de cristallite réduite (d) proche à la longueur de diffusion (L). Ceci nous rapproche du cas idéal pour limiter la perte des paires (électrons/trous). Cela entraîne une augmentation significative du rendement quantique (η).

(η) est défini par le nombre d'électrons ayant servi à la réaction de photo réduction des molécules d'eau au nombre de photons incidents (n_e/n_{ph}) déterminé grace à un luxmètre.

Le nombre d'électrons est calculé à partir du volume d'hydrogène mesuré à la saturation $n_e = 2 n(H_2)$ (Car la réduction d'une mole d'eau en hydrogène nécessite 2 e⁻). Les valeurs calculées sont rassemblées dans le Tableau-VI-1 ci-dessous :

Oxydes	d (nm)	S _{sp} (m ² /g)	η (%)
CuFeO ₂ -NO ₃	18	~ 60	0.50
CuFeO ₂ -Ac	21	~ 52	0.20
CuFeO ₂ -Solide	40	~ 27	0.13

Tableau-VI-1 : Propriétés physiques des oxydes de CuFeO₂

VI-2 Influence de la concentration massique de CuFeO_2 :

Les tests photocatalytiques ont été réalisés en variant la concentration massiques de l'oxyde préparé à partir des nitrates ($\text{CuFeO}_2\text{-NO}_3$) dans un milieu basique [$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.1M) / KOH (0.5M)]. La *Figure-VI-2* ci-dessous montre qu'une masse optimale de 300 mg de CuFeO_2 correspondant à un volume d'hydrogène à saturation (0.57ml). Au-delà de cette valeur, une diminution de H_2 est observée.

L'augmentation du volume d'hydrogène est due à la croissance de la surface réceptrice du matériau SC. Le nombre de paires (e^- , t^+) photogénérées croit parallèlement avec la quantité de CuFeO_2 . Au delà de 300 mg le volume d'hydrogène diminue et ceci peut s'expliquer par le fait que l'excès de CuFeO_2 empêche la pénétration des photons.

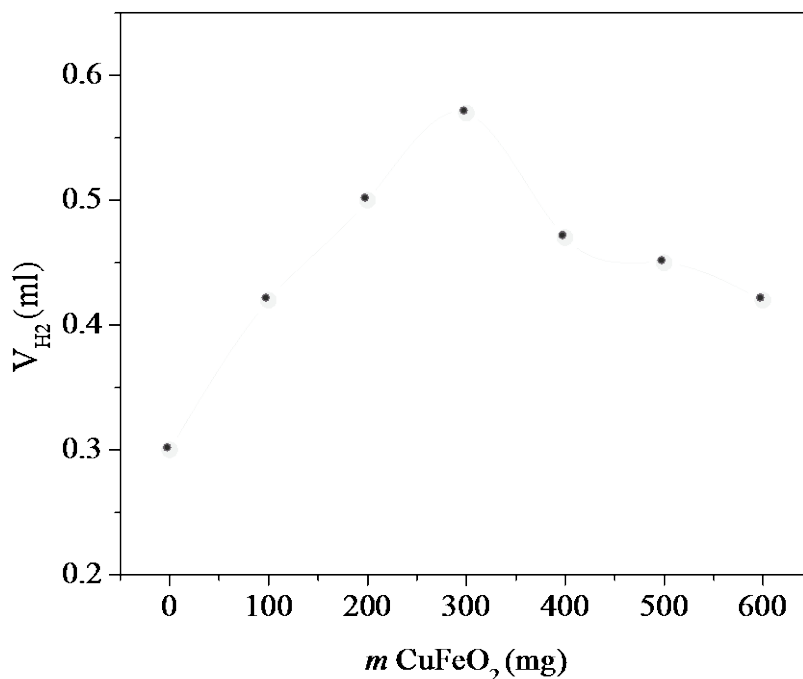


Figure-VI-2: Evolution d'hydrogène en fonction de la masse de CuFeO_2 seul dans le système [$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.1M) / KOH (0.5M)]

VI-3 L'effet de la jonction $\text{CuFeO}_2/\text{SnO}_2$ et l'optimisation de la masse SnO_2 :

Pour améliorer le processus électrochimique ainsi que la photoactivité, l'hétérojonction $\text{CuFeO}_2/\text{SnO}_2$ a été testée dans la solution de $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (0.1\text{M}) / \text{KOH} (0.5\text{M})]$ utilisant la masse optimale précédente de $\text{CuFeO}_2\text{-NO}_3$ (300 mg) avec différentes masses de SnO_2 . Voir la *Figure-VI-3*.ci-dessous.

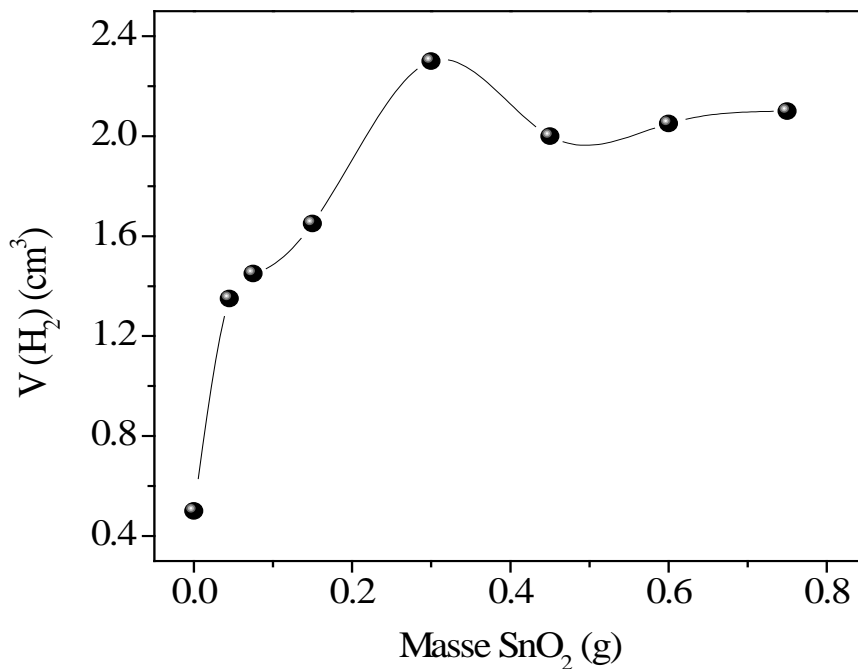


Figure-VI-3: Evolution d'hydrogène en fonction de la masse de SnO_2 dans le système $[\text{CuFeO}_2 / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (0.1\text{M}) / \text{KOH} (0.5\text{M})]$

La *Figure-VI-3* montre qu'une masse optimale de SnO_2 est de 300 mg dont le volume d'hydrogène à saturation est de (2.3 ml). L'efficacité est environ quatre fois plus élevée que celle obtenue avec CuFeO_2 seul (0.57 ml). La croissance du volume de H_2 en augmentant la

CHAPITRE-VI: PHOTOPRODUCTION D'HYDROGENE

masse de l'oxyde SnO_2 montre l'effet important de la jonction formée par le contact des deux matériaux SC. Au delà de 300 mg, l'excès de SnO_2 induit une diminution du volume d'hydrogène. Comme SnO_2 est transparent dans la région du visible, la décroissance de la photoactivité ne peut être due à des considérations optiques, mais attribuée au transfert difficile d'électrons à travers les particules, ce mauvais transfert est dû à la grande résistivité de ce matériau.

VI-4 Influence de pH :

L'effet du pH sur la photoactivité a été étudié dans la solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à cause de son plus large domaine de stabilité chimique ($4.5 < \text{pH} < 14$) [26].

On sait que le dégagement d'hydrogène est favorisé dans les milieux fortement basiques pour CuFeO_2 seul [21]. En revanche, en présence d'une hétérojonction $\text{CuFeO}_2/\text{SnO}_2$ une meilleure photoactivité est obtenue à $\text{pH} \sim 8$ comparé à celle obtenue à $\text{pH} \sim 13,5$. Voir la *Figure-VI-4*. Ci-dessous.

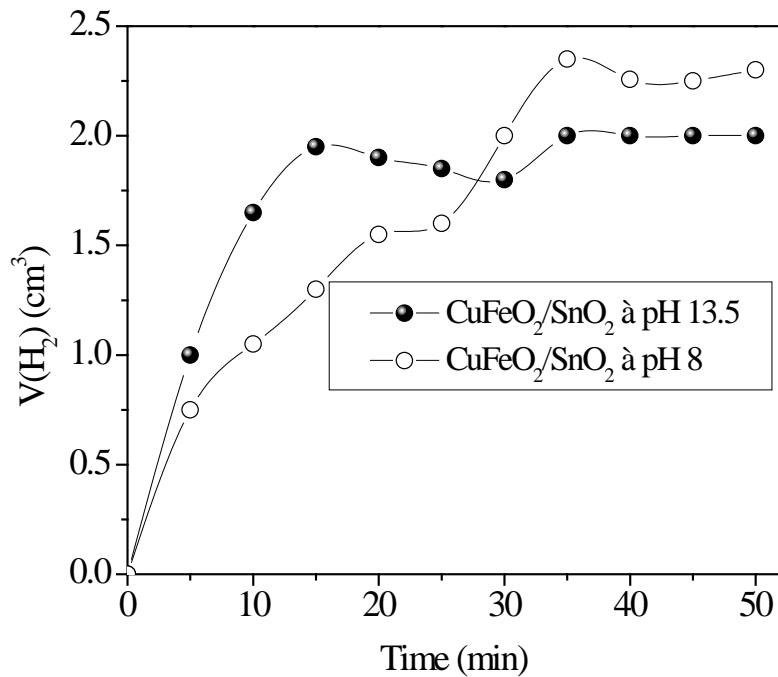
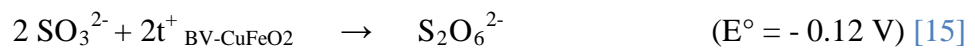
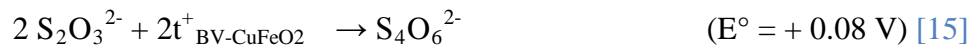


Figure VI-4 L'évolution de l'hydrogène en fonction du temps dans différents pH dans le système [CuFeO₂-NO₃/SnO₂ /Na₂S₂O₃ (0.1M)]

Comme les bandes BV et BC de CuFeO₂ sont indépendantes du pH, la variation de la photoactivité est essentiellement attribuée au déplacement simultané des bandes BV et BC de SnO₂ et du couple H₂O/H₂ par rapport à celles de CuFeO₂ dans la direction cathodique. La différence [E_{BC SnO₂} - E_{H₂O/H₂}] est constante, et le volume d'hydrogène optimal est obtenu à (pH ~ 8) à cause de la diminution de l'écart [E_{BC SnO₂} - E_{CuFeO₂}] qui fait augmenter la vitesse d'injection d'électrons.

CHAPITRE-VI: PHOTOPRODUCTION D'HYDROGENE

La réactivité des trous joue un rôle important dans la photocatalyse hétérogène. Cet effet est illustré par la variation de l'activité photocatalytique obtenue avec $S_2O_3^{2-}$ pour le même (pH~13.5). En effet, L'oxydation de $S_2O_3^{2-}$ respectivement en $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-} et $S_2O_6^{2-}$ a été identifiée précédemment au sein de notre laboratoire à (pH~13,5) [21]. Pour avoir une bonne activité et garder la vitesse de recombinaison de paires (e^- , t^+) à un niveau faible, il faut que le potentiel du couple redox soit énergiquement supérieur à la bande BV-CuFeO₂. La tendance vers la saturation est attribuée à la réduction concurrente des espèces oxydantes produites de l'oxydation de $S_2O_3^{2-}$ par les trous photogénérés dans la bande BV-CuFeO₂. Ces réactions sont résumées comme suit :



VI-5 Diagramme énergétique de l'hétérojonction CuFeO₂/SnO₂:

La combinaison de toutes les propriétés physiques et la caractérisation photo électrochimique des deux oxydes (CuFeO₂ et SnO₂) nous ont permis de positionner ses bandes énergétiques (B_c et B_v) ainsi que les niveaux des couples redox présents en solution sur le diagramme énergétique suivant :

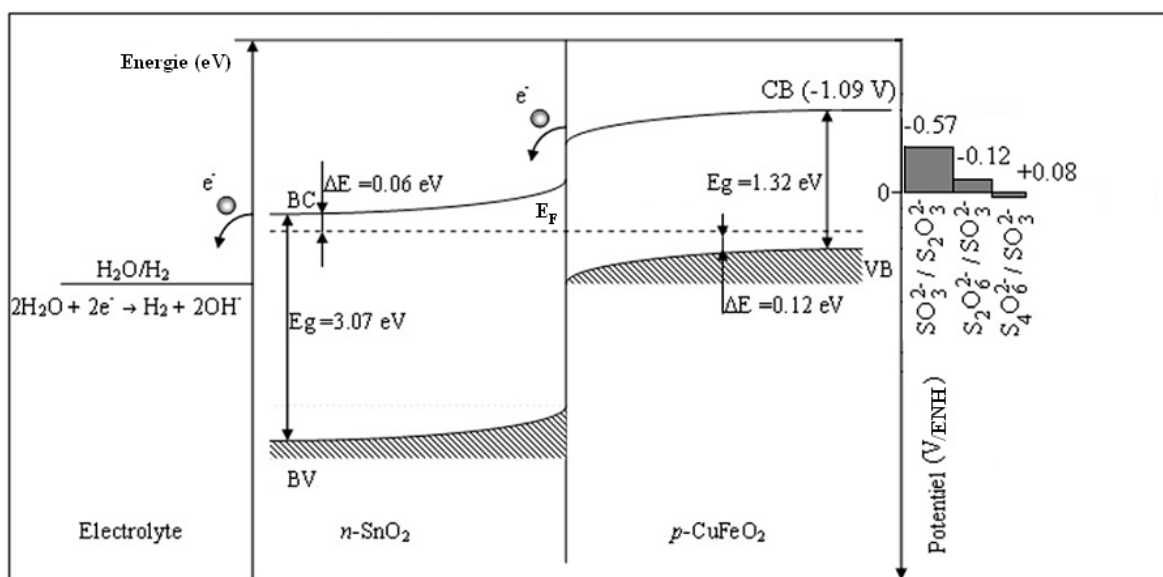


Figure-VI-5 Diagramme énergétique de l'hétérojonction ($p\text{-CuFeO}_2/n\text{-SnO}_2$)

VI-6 Durée de vie du catalyseur

Un test de performance de durée de vie de l'hétérojonction [CuFeO₂/SnO₂ /Na₂S₂O₃/KOH] est réalisé après 24 heures de repos du système sans illumination, et les résultats des courbes sont schématisées sur la *Figure-VI-6*.

La figure montre que le volume d'hydrogène reproduit après 24 heures est presque le même, cela indique que le capture de trous par (S₂O₃²⁻) joue son rôle comme inhibiteur de photo corrosion.

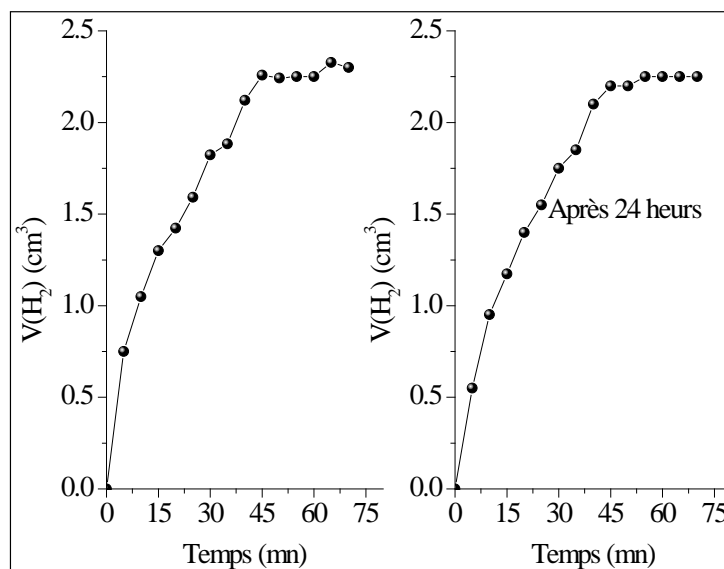


Figure-VI-6 Test de durée de vie de l'hétérojonction CuFeO₂/SnO₂ au bout de 24 heures.

CONCLUSION

CONCLUSION

Conclusion

Notre projet présente deux intérêts : l'amélioration de l'activité photo catalytique des matériaux semi-conducteurs (CuFeO_2) à bandes réduites synthétisés par différentes méthode, et l'extension du spectre d'absorption de l'oxyde d'étain (SnO_2) vers la région du visible.

Ces deux effets reposent sur l'injection d'électrons entre particules. Ce phénomène a été démontré par l'activité photo catalytique observée sur l'hétérojonction formée ainsi que le positionnement adéquat des bandes d'énergie qui ont été estimées grâce aux caractérisations physico-chimiques.

CuFeO_2 a été sélectionné en utilisant un certain nombre de critères tels que : un faible coût, une bonne stabilité chimique. Le meilleur rendement quantique (0.50%) a été obtenu avec l'oxyde synthétisé par voie humide à partir des nitrates ; il possède une surface spécifique plus grande et une taille de cristallite réduite (18 nm).

La photo production de l'hydrogène a été effectuée dans un premiers temps et séparément sur l'oxyde CuFeO_2 . Ce matériau a montré une activité photo catalytique moins importante que celle obtenue sur leur hétérojonction avec l'oxyde SnO_2 . Ceci est dû à l'effet important du couplage formé par les deux SC à large et à faible bandes interdites. Ce qui nous permet l'optimisation de la réduction de l'eau sur une nouvelle hétérojonction [$\text{CuFeO}_2/\text{SnO}_2$], et à

CONCLUSION

(pH~8) le meilleur rendement photo catalytique à été obtenu avec un rapport de masse égale à 1 (300 mg/300mg) en utilisant $S_2O_3^{2-}$ comme inhibiteur de photo corrosion.

Le diagramme énergétique de $CuFeO_2/SnO_2$ /électrolyte tracé au moyen de tous les résultats obtenus nous a permis de prédire la réaction de dégagement spontané de H_2 .

REFERENCES

REFERENCES

Références

- [1] Degweine J, Liejin G. WS₂ sensitized mesoporous TiO₂ for efficient photo catalytic hydrogen production from water under visible light irradiation. *Catal Commun* 8 (2007) 795.
- [2] Meng N, Leung MKH, Dennis Y Leung, Sumathy K, A review and recent developments in photo catalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Review Sustain Energy Rev* 11 (2007) 25.
- [3] Khalil L. B., Rophael. M. W., Mourad. W. E., *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 125.
- [4] Scaife DE. Oxide semi-conducteurs in photo electrochemical conversion. *Sol. Energy* 25 (1980) 41.
- [5] Trari M, Bouguelia A, Bessekhoud Y. p-Type CuYO₂ as hydrogen photocathode. *Sol Energy Mater Sol Cells* 90 (2006) 190.
- [6] Brahimi R, Bessoukhoud Y, Bouguelia A, Trari M. CuAlO₂/TiO₂ heterojunction applied to visible light H₂ production. *J Photochem Photobiol A* 186 (2007) 242.
- [7] Benko FA, Koffyberg FP. Opto-electronic properties of p-and n-type delafossite, CuFeO₂. *J Phys Chem Solids* 48 (1986) 431.
- [8] Kaneko M, Okura I. *Photocatalysis, science and technology*. Tokyo: Springer; 2002.

REFERENCES

- [9] G. Rey, Physique de Composantes Actifs à Semi-Conducteurs, Paris (1978).
- [10] A. Saidane, La Physique des Composantes Electroniques de Base, Tome II, OPU, Alger (1993).
- [11] H. Gerisher, Pure and appl. Physics. 52 (1980) 2649.
- [12] P. Dordor, E. Marquestaut, C. Salducci and P. Hagenmuller, Rev. Phys. Appl. 20 (1985)795
- [13] A.J. Bard and L.R. Faulkner, Electrochimie, Principe, Méthode et application. Edition Masson. Paris, (1983).
- [14] S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, Renewable Energy 31 (2006) 2245.
- [15] Handbook of chemistry and physics, 78th Edition, 1997-1998.
- [16] Lin CF, Wu CH, Onn ZN. Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂ , WO₃ , SnO₂ , TiO₂ WO₃ and TiO₂ /SnO₂ systems. J Hazard Mater 154 (2008) 1033.
- [17] S.GALASSO .Structure and properties of inorganic solids.Pergamon press. 1970.
- [18] Klockow, Eysel, W., Mineral.-Petrogr. Inst. Univ. Heidelberg, West Germany, ICDD Grant-In-Ald, (1988)
- [19] J.P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai, M. Pouchard, P. Hagenmuller, J. Phys. Chem. Solids. 48 (1986) 37.
- [20] B.D. Cullinly, Element of X-ray diffraction. 2nded. Reading, MA: Addison-Wesley ; 1978.
- [21] M. Younsi, A. Aider, A. Bouguelia, M. Trari, Solar Energy 78 (2005) 574.

REFERENCES

[22] N.F. Mott, Metal-Insulator Transitions, Taylor & Francis Cambridge (1990).

[23] N. Padmanaban, A. Avasthi, J. Ghose, Solid state chem. 81(1989) 250.

[24] A. Derbal, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari, International Journal of Hydrogen Energy, 33(2008) 4274.

[25] M.A. Butler and D.S. Ginley, Journal of Electro chem. Soc.1978.

[26] Charlot G. Selected methods of analysis of chemical elements. Paris: Masson; 1974.