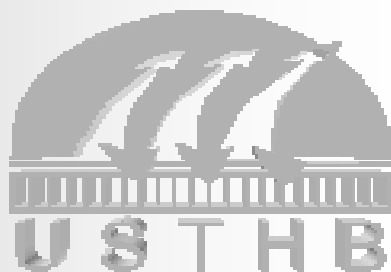


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Chimie



Mémoire
Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister
EN CHIMIE
Spécialité : Chimie Physique et Théorique
par : **Mr. REKHILA Gharib**

Sujet

**SYNTHÈSE D'OXYDE SEMI-CONDUCTEUR
POUR LE TRAITEMENT PHOTO
CATALYTIQUE DE L'EAU.**

Soutenu publiquement, le 20/07/2010. Devant le jury composé de :

M. M H GUERMOUCHE	Professeur à l'USTHB	Président
M. M.TRARI	Professeur à l'USTHB	Directeur de mémoire
Mme. H.SAOULI	Maitre de conférences/A à l'USTHB	Examinatrice
M. A.BOUDINA	Maitre de conférences/A à l'USTHB	Examineur
M. M.AMARA	Maitre de conférences/A à l'USTHB	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire chimie solaire, de la faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène d'Alger, dirigé par le professeur Monsieur TRARI Mohamed.

Qu'il me soit permis de remercier très sincèrement Monsieur M. TRARI et de lui présenter l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide scientifique, les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigué ainsi que la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à monsieur le professeur M. H. GERMOUCHE, directeur du laboratoire de Chromatographie à l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de Mémoire de Magister.

Je remercie vivement Madame H.SAOULI maitre de conférences à l'U.S.T.H.B. d'avoir accepter d'être membre de la commission d'examen.

Je remercie très sincèrement Monsieur M. AMARA, maître de conférences à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur A.BOUDINA maître de conférences à l'U.S.T.H.B pour avoir accepté de juger ce travail.

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

Que Madame Y.GABES, Maitre de conférences à l'U.S.T.H.B, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour toute l'aide qu'elle m'a apporté sur cette thèse.

Je tiens à remercier également Monsieur K.TAIBI Professeur et directeur du laboratoire de Cristallographie à la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B et Monsieur A.KERFAHE maître de conférences pour avoir mis à ma disposition les moyens ayant permis de caractériser nos matériaux.

Je voudrais enfin remercier mes parents, mes sœurs, mes frères et mes amis de leur affection et leur soutien sans lesquels je ne serai arrivée au terme de ce travail Je tiens à exprimer toute ma sympathie à mes amis particulièrement à Yacine, Kamel, Oualid, Kader, Razik, Samir, Lamia, Soumia, Assia, Samira...à tous mes collègues.

Que mes collègues du laboratoire trouvent ici l'expression de ma très amicale sympathie pour leur collaboration, surtout Mr B.Bellale, Mr S.OUMAIRI, Mr H.LAHMAR, Melle W. KETIR, Melle R.Brahimi, Mme N.HELAILI, Mme S.SAADI, Mme N.Benreguia.

INTRODUCTION :

Introduction.....	1
-------------------	---

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :

I.1. Introduction.....	4
I.2. Généralités.....	4
I.2.1. Généralités sur les métaux lourds.....	4
I.2.2. Toxicité des métaux lourds.....	5
a. Sur l'organisme humain.....	5
b. Sur les animaux marins.....	5
I.2.3. Usage des métaux.....	6
I.2.4. Techniques de traitement des eaux polluées.....	7
I.3. Pollution par le dichromate de potassium.....	8
I.3.1. Historique et utilisation.....	8
I.3.2. Propriétés physiques du métal polluant.....	8
I.3.3. Propriétés chimiques.....	9
I.3.4. Effet sur l'environnement.....	9
I.3.5. Toxicité sur l'homme.....	9
I.4. Choix du catalyseur.....	10
I.5. Position du problème.....	11
I.6. Conclusion.....	13

II. ETUDE THEORIQUE :

II.1. Introduction.....	14
II.2. Niveau d'énergie.....	14
II.3. Semi-conducteur intrinsèque.....	17
II.4. Semi-conducteur extrinsèque.....	17
II.5. Mécanisme de conduction dans les semi-conducteurs.....	18
II.6. Méthodes de mesure du gap.....	21
II.6.1. Méthode optique.....	21
II.6.2. Méthode électrique.....	22

II.7. Interface semi-conducteur-électrolyte	23
--	----

III. PARTIE EXPERIMENTAL :

III.1. Produits chimiques	27
--	----

III.2. Méthodes de synthèses de semi conducteur le spinelle $ZnFe_2O_4$	27
---	----

III.3. Techniques de caractérisations utilisées	28
--	----

III.3.1 Caractérisation par diffraction X.....	28
--	----

III.3.2. Analyse infrarouge.....	29
----------------------------------	----

III.3.3. Détermination du domaine de la photo activité.....	29
---	----

III.3.4. Conductivité électrique.....	29
---------------------------------------	----

III.3.5. Pouvoir thermoélectrique.....	31
--	----

III.4. Préparation des pastilles	32
---	----

III.5. Détermination de la stabilité chimique	33
--	----

III.6. Préparation d'électrodes de travail	33
---	----

III.7. Mesures capacitives à fréquence fixe	34
--	----

III.8. Etude de la photoactivité	35
---	----

III.8.1. Adsorption de chrome (VI).....	35
---	----

III.8.2. Photo réduction de chrome (VI).....	36
--	----

III.8.3 Photo production de l'hydrogène.....	37
--	----

III.9. Techniques de dosage	39
--	----

III.9.1. Dosage de chrome (VI) par potentiomètre.....	39
---	----

III.9.2. Dosage par spectrophotométrie (UV-visible).....	40
--	----

IV. DISCUSSIONS DES RESULTATS :

IV.1 Propriétés physico-chimie	41
---	----

IV.1.1. diffraction X.....	41
----------------------------	----

IV.1.2 analyse infrarouge IR.....	42
-----------------------------------	----

IV.1.3 conductivité électrique.....	43
-------------------------------------	----

IV.1.4 réflectance diffuse.....	44
---------------------------------	----

IV.1.5 caractérisation photo électrochimique.....	45
---	----

a. Pouvoir thermoélectrique.....	45
----------------------------------	----

b. Caractéristique de <i>Mott-Schottky</i>	46
--	----

IV.1.6 diagramme énergétique.....	47
-----------------------------------	----

IV.2 Etude de la photoactivité de ZnFe₂O₄	49
IV.2.1 Influence de la masse.....	50
IV.2.2 Effet de L'adsorption.....	50
IV.2.3 Photo catalyses.....	51
IV.2.4 Effet de la température.....	53
IV.2.5 Effet de l'atmosphère.....	53
IV.2.6 Photo production d'hydrogène.....	54
<u>CONCLUSION :</u>	
Conclusion.....	55
<i>Références bibliographiques</i>	56

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'eau existe dans la nature en très grande quantité, aussi bien à l'état liquide que solide. On estime qu'elle couvre environ 70% de la surface globale ^[1].

La consommation de l'eau liée à la croissance de la population mondiale et ses activités industrielles, les efforts des pays en voie de développement pour combler leur retard économique font que la demande d'énergie poursuit sa croissance. Cette énergie provient essentiellement des trois grandes sources primaires : le fossile, le nucléaire et le renouvelable. La première satisfait aujourd'hui 90 % des besoins mondiaux ^[2], cependant elle est en grande partie responsable de la pollution atmosphérique par émission de CO₂ gaz à effet de serre et de gaz toxiques (SO₂, NO_x, CO, CH₄).

La large consommation mondiale des énergies fossiles fait exposer la planète à l'épuisement de ses réserves naturelles et à la pollution croissante. 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 énergie chimique (production d'hydrogène) et/ou électrique a connu un essor considérable ^[3]. Elle repose sur des réactions photo catalytiques induites par illumination des semi-conducteurs (SC) en solutions aqueuses. Ces réactions se font à l'interface semi conducteur/électrolyte. Les paires électrons, trous (e⁻, t⁺) photo générées (voir chapitre II) se déplacent en sens opposé dans une particule semi-conductrice formant ainsi une microcellule-photo électrochimique (PEC).

Les recherches sur la photo catalyse ont beaucoup progressé ces dernières années. Les premiers pionniers étudié le comportement photo électrochimique des oxydes métalliques à large bande interdite ^[4,5]. Ils se sont intéressés à la dissociation de l'eau sur TiO₂ (forme rutile) avec des radiations Ultraviolettes (UV). Cette dernière ne représente que 5% du spectre solaire et n'est pas intéressante pour les applications pratiques.

En effet, TiO₂ présente un faible taux de conversion de l'énergie solaire à cause de sa couleur blanche, et ceci va limiter son domaine d'utilisation. Pour surmonter cet handicap, diverses stratégies ont été adoptées telles que :

- Le changement des propriétés électriques par la variation de la taille des cristallites de TiO_2 ^[6,7].
- Le dopage de TiO_2 par des métaux de transition ou par formation d'hétérojonctions : oxydes de métaux nobles/ TiO_2 , dans le but de minimiser le processus de recombinaison de charges par une séparation efficace des paires (e-, t+) ^[8,9]. En effet, ces matériaux sont coûteux et il n'est pas facile de les récupérer après usage.

La photo-catalyse s'impose progressivement comme une alternative pour la dépollution de l'eau. Elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable.

Rappelons que l'Algérie dispose d'un potentiel solaire important avec un ensoleillement journalier pouvant dépasser 16 h /jour et une constante solaire qu'avoisine 1300 w.cm^{-2} . La recherche sur le traitement des eaux est devenue une préoccupation majeure, d'autant plus que les contrôles de dépollution sont plus rigoureux et la législation est de plus en plus stricte sur la qualité de l'eau potable.

La conversion directe de l'énergie solaire, en hydrogène peut se réaliser selon les deux procédés suivants :

- la bio photolyse, qui produit de l'hydrogène à partir de la photosynthèse sur des micro algues ou des bactéries,
- la photo électrolyse, qui produit de l'hydrogène par illumination d'un semi-conducteur et qui constitue une partie de notre travail.

De nombreuses recherches ont été entreprises dans ce domaine ^[10,11]. La photo électrolyse consiste à décomposer l'eau en hydrogène et oxygène dans une cellule constituée d'une électrode semi-conductrice soumise à un rayonnement lumineux approprié et d'une contre électrode, plongeant toutes les deux dans une solution.

Notre travail présente un double intérêt à savoir la photo production de l'hydrogène et la transformation des ions chrome (VI) polluants en ions chrome (III) moins polluants. Il est bien établi actuellement que le chrome hexavalent est cancérigène. Il provient de diverses industries comme les tanneries, le textile ou la galvanoplastie. Malheureusement il déversé dans le milieu aquatique sans aucun contrôle ni restriction.

La photo dégradation des produits polluants a fait l'objet de récents travaux.

Le semi-conducteur choisi pour notre travail est de type spinelles $ZnFe_2O_4$; il présente une bonne stabilité chimique en milieu acide, une faible largeur de la bande interdite ($E_g=1.95$) lui permettant d'absorber le maximum du spectre solaire et sa faible coût. Sa méthode de synthèse est simple et ne nécessite que des produits bon marché.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION

Notre objectif principal dans ce travail c'est d'apporter une contribution à la synthèse de nouveaux matériaux pouvant offrir des potentialités d'applications par photo catalyse à la fois dans le traitement des eaux contaminée par le Cr(VI) mais aussi, dans la production de l'hydrogène qui est une énergie propre.

Ce chapitre a été introduit pour deux raisons essentielles. D'une part pour faire un choix judicieux du matériau semi conducteur à partir des connaissances physico chimique générales et d'autre part, pour positionner le problème afin d'optimiser l'application à la photo catalyse. Nos objectifs de synthèse étant axés sur l'élaboration d'un matériau semi conducteurs, dans une première étape de ce chapitre, nous avons rapporté les principales propriétés physicochimiques, ainsi que la structure cristalline de $ZnFe_2O_4$. En effet, grâce à cette étude bibliographique, le choix du semi conducteur est porté sur $ZnFe_2O_4$. Dans une deuxième, des généralités sont brièvement données sur les avantages et les inconvénients des différents procédés de traitement utilisés. Comme sont également rapportés des généralités sur les métaux lourds et plus particulièrement le Cr(VI) qui est le polluant que l'on voudrait soustraire à l'eau.

Enfin, pour positionner le problème, une étude bibliographique critique nous a permis de passer en revue toutes les informations nécessaires rapportées par différents auteurs sur la photo catalyse, les semi conducteurs ainsi que l'intérêt porté actuellement aux hétérojonctions.

I.2. GENERALITES

I.2.1. Généralités sur les métaux lourds

Les métaux sont des éléments naturels inorganiques dont la densité est supérieure à 5 g/cm^3 excepté pour Al ($2,7 \text{ g/cm}^3$). Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement à l'état de traces et au-dessus d'un certain seuil, ils deviennent hautement toxiques ^[12]. Certains métaux sont nécessaires pour le métabolisme cellulaire des organismes vivants comme Cuivre, le Chrome, le nickel, le zinc et le fer, à très faible concentration ce sont les oligo-éléments, cependant à plus fortes concentrations, ils deviennent toxiques. D'autres en revanche, sont considérés toxiques

et n'interviennent pas dans le métabolisme cellulaire, même à très faible concentration comme le mercure ; le chrome, le plomb et le cadmium ^[13].

I.2.2. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux dépend de leurs formes chimiques, de leur concentration, du contexte environnemental et de la possibilité de s'accumuler dans l'organisme des animaux puis des hommes à chaque étape de la chaîne alimentaire. On distingue en particulier le mercure, le plomb et le cadmium, pour lesquels d'une part on n'a pas pu mettre en évidence de rôle positif pour l'activité biologique, et qui d'autre part peuvent être à l'origine de maladies graves; par exemple l'absorption de plomb provoque le saturnisme¹, particulièrement grave chez l'enfant. Les métaux peuvent avoir des effets négatifs sur les organismes vivants.

a) Sur l'organisme humain:

Ces métaux ont plusieurs effets néfastes dans l'organisme humains ^[14] : Sur le système nerveux avec l'apparition de difficultés d'élocution de trouble psychique, de troubles de sensibilité et une altération de l'audition. Sur le système rénal, la présence du Cadmium par exemple entraîne une augmentation de l'excrétion urinaire ce qui entraîne l'élimination des protéines, du calcium et du phosphore et des répercussions au niveau osseux. Ils agissent sur le système respiratoire en provoquant l'asthme et ils peuvent être également responsables de certains cancers.

b) Sur les animaux marins:

L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci favorise de nombreuses réactions chimiques. A titre d'exemple, la concentration du nickel dans les petits crustacés est de l'ordre de 6 mg/L ^[15].

En résumé, au-dessus d'un certain seuil les métaux sont dangereux pour l'être humain et les animaux aquatiques. Les métaux ne sont pas dégradables au cours du temps, ils sont toxiques même à très faible concentration, ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de la matière dans les chaînes trophiques², 25 % des

¹ Saturnisme : Intoxication chronique par les sels de plomb. Maladie professionnelle

² Relative à la nutrition d'un tissu vivant.

contaminations par les métaux lourds sont dues aux ordures menagers (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.) [16].

I.2.3. Usage des métaux

L'utilisation des métaux est très variée et largement rencontré dans l'industrie, du simple au plus lourds ; l'usage des métaux permet de produire un éventail des produits allant des piles, batteries, construction jusqu'à l'aéronautique et la construction électrique et industrielle. Le tableau ci-dessous donne les différents débouchés de quelques métaux :

Tableau 2 : Utilisation actuelle courante des métaux dans l'industrie (entre parenthèses: abondance moyenne de chaque élément dans la croûte terrestre)

Métal	Utilisation	Métal	Utilisation
Cd (0.1 ppm)	piles 70 % pigments 13 % autres usages industriels 17 %	Co (25 ppm)	superalliages 72.6 % aimants 9 % carbures cémentés 3.4 % céramiques 9.6 % chimie (pigments, catalyseurs, agents siccatifs...) 5.4 %
Hg (20 ppm)	cellules d'électrolyse 50 % construction électrique 25 % autres 25 %	Cu (50 ppm)	construction électrique 55 % bâtiment 20 % équipement industriel 10 % transport 5 % autres 10 %
Pb (10 ppm)	batteries 70 % laminés et munitions 10 % chimie 10 % autres 10 %	Al (8.1 %)	transport 25 % bâtiment 20 % emballage 20 % construction électrique 10 % autres 25 %
Cr (100 ppm)	aciers inoxydables 65 % chimie et réfractaires 20 % utilisations métallurgiques diverses 15 %	Ni (75 ppm)	acier inoxydable 65 % alliages de nickel 15 % aciers et fontes alliées 7.5 % revêtements de surface 7.5 % autres 5 %
Mo (1.5 ppm)	ferro-molybdène et alliages 70 % chimie (catalyseurs) 30 %	Fe (5.0 %)	sidérurgie 99 % autres 1 %

ppm : partie par million, soit 10^{-6} . 1 ppm = 0.000 1 %.

ppb : partie par milliard (« billion »), soit 10^{-9} . 1 ppb = 0.000 000 1 %.

I.2.4. Techniques de traitement des eaux polluées

- **précipitation chimique:** Elle consiste à précipiter les hydroxydes métalliques très peu solubles par ajout d'un réactif. L'objectif essentiel de ce procédé est la valorisation des métaux plutôt que l'épuration de l'effluent ^[17].
- **adsorption:** Comme pour les nitrates les procédés procédant par adsorption peuvent être appliqués aux métaux.
- **électrolyse:** C'est un procédé électrochimique bien connu, entre autre en purification des métaux ; il permet de réduire les cations métalliques à l'état élémentaire. La cellule électrochimique est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant: une anode (électrodéposition) et une cathode.

L'électrolyse est mise en œuvre grâce aux réactions d'oxydoréduction suivantes:

- Réaction d'oxydation à l'anode où on observe la formation des cations.
- Réaction de réduction à la cathode: $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$ où on observe la formation du dépôt métallique ^[18]. En générale, ce procédé est utilisé pour le traitement des eaux à fortes teneurs en métaux de l'ordre de quelques g/L, cependant le coût du réacteur (électrolyseur) reste élevé ^[17].
- **cémentation:** Cette technique de traitement exploite les réactions chimiques d'oxydo-réduction qui se font lorsqu'une solution contenant des ions métalliques dissous entre en contact avec un métal plus actif. Les ions en solution sont réduits à l'état métallique et se déposent ; en même temps le métal le plus actif (non toxique) passe en solution sous forme ionique ^[19].
- **extraction par solvant:** C'est une technique très employée (hydrométallurgie), le métal en solution dans la phase aqueuse est extrait par agitation avec une phase organique non miscible sur laquelle se fixe le métal. Les phases sont ensuite séparées et la phase aqueuse est recyclée ou rejetée dans le milieu récepteur après traitement ^[20].
- **extraction par membrane:** C'est une technique coûteuse employée également pour la récupération des métaux; elle est surtout sujette au colmatage des membranes ce qui limite son utilisation ^[17].
- **résines échangeuses d'ions:** Le procédé utilisant les résines échangeuses d'ions est également utilisé pour l'élimination des métaux en solution aqueuse.

I.3. POLLUTION PAR LE DICHROMATE DE POTASSIUM

I.3.1. Historique et utilisation

Le dichromate de potassium, aussi appelé bichromate de potassium, est un solide ionique orange de formule $K_2Cr_2O_7$. Dans l'eau, il se dissocie en ions dichromate et en ions potassium.

L'ion dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) étant un puissant agent oxydant, ce produit est couramment utilisé dans les réactions d'oxydo-réduction en laboratoire et dans l'industrie. Comme tous les composés du chrome hexavalent le dichromate est dangereux pour la santé.

Dichromate de potassium est utilisée ^[21,22] dans plusieurs domaines :

- Fabrication de pigments et de colorants.
- Fabrication de composés du chrome (trioxyde de chrome, sels de chrome (III) pour le tannage du cuir, CCA ou arséniate de cuivre-chrome pour le traitement des bois, vitamine K, catalyseurs).
- Formulations de produits pour le traitement de surface des métaux (galvanoplastie, passivation).

I.3.2. Propriétés physiques du métal polluant ^[21-23]

Les principales caractéristiques physiques du chrome sont :

- Masse molaire : 294,2
- Point de fusion : 398 °C
- Point d'ébullition : Se décompose à 500 °C
- Densité : 2,67
- Solubilité dans l'eau : 11,5 g/100 ml a 20 °C pH \approx 4 (a 1%)
- masse volumique : 2.7 g/cm³

I.3.3. Propriétés chimiques ^[23, 24]

Les dichromates de potassium sont des composés du chrome hexavalent [Cr (VI)]. Ce sont des produits stables qui ne se décomposent qu'à haute température.

Les dichromates sont des agents oxydants puissants qui peuvent réagir vivement avec les substances réductrices, les matières organiques et, d'une façon générale, avec les produits combustibles (tissus, papier, bois).

Les dichromates de potassium sont des solides cristallins rouge orangé inodore.

I.3.4. Effet sur l'environnement

Une fois relâché, ce produit peut pénétrer dans les eaux souterraines. Une fois introduit dans l'eau, on ne s'attend pas à ce que ce matériau s'évapore de manière significative.

Ce produit peut se bio-accumuler dans une certaine mesure. Une fois relâché dans l'air, ce matériau peut être retiré de l'atmosphère jusqu'à un degré modéré par déposition humide.

I.3.5. Toxicité sur l'homme ^[21, 25]

L'ingestion d'une quantité importante de chromates ou de dichromates provoque une action corrosive importante qui se traduit par des troubles digestifs (gastro-enterite hémorragique, vomissements, diarrhée). Ensuite apparaissent une insuffisance hépatocellulaire avec cytolyse et une insuffisance rénale par atteinte des cellules épithéliales des tubules proximaux. Lors d'ingestion de dichromate de potassium, une atteinte cardiaque peut également survenir.

L'inhalation d'aérosols de dérivés du chrome VI provoque une forte irritation et inflammation du tractus respiratoire associée à des douleurs nasale et thoracique, une toux, une dyspnée et une cyanose.

L'application cutanée peut être à l'origine de nécroses ; les lésions locales liées au contact cutané favorisent la pénétration des chromates et peuvent provoquer des manifestations générales (digestives et rénales).

Les projections oculaires de chromates solubles entraînent des irritations sévères de l'œil, elles incluent une conjonctivite ainsi que des atteintes cornéennes (inflammation, érosion, ulcération). Ces effets sont liés au pH bas des produits.

I.4. CHOIX DU CATALYSEUR

De nombreux catalyseurs, candidats potentiels pour la photocatalyse, ont été synthétisés dans notre laboratoire et ce, pour la protection de l'environnement qui est un sujet crucial et d'actualité, nous mettons l'accent sur l'exploitation des résultats de caractérisations chimique et électrochimique ainsi que sur les améliorations des photocatalyseurs déjà testés. Notre choix s'est porté vers les matériaux de type spinelle qui constituent l'un des thèmes de notre équipe de recherche et que nous avons rapporté dans la littérature. Une étude comparative nous a permis de choisir ZnFe_2O_4 qui cristallise dans la structure spinelle de type p.

- Structure cristalline de ZnFe_2O_4

La maille spinelle est complexe, elle est formée par la juxtaposition de huit cubes et contient 32 atomes d'oxygène, 16 atomes Fe et 8 atomes Zn (octaédriques $\text{Zn}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}$) d'où la formule générale ZnFe_2O_4 (figure 1). Les anions (O^{2-}) forment un assemblage cubique compact délimitant des sites tétraédriques

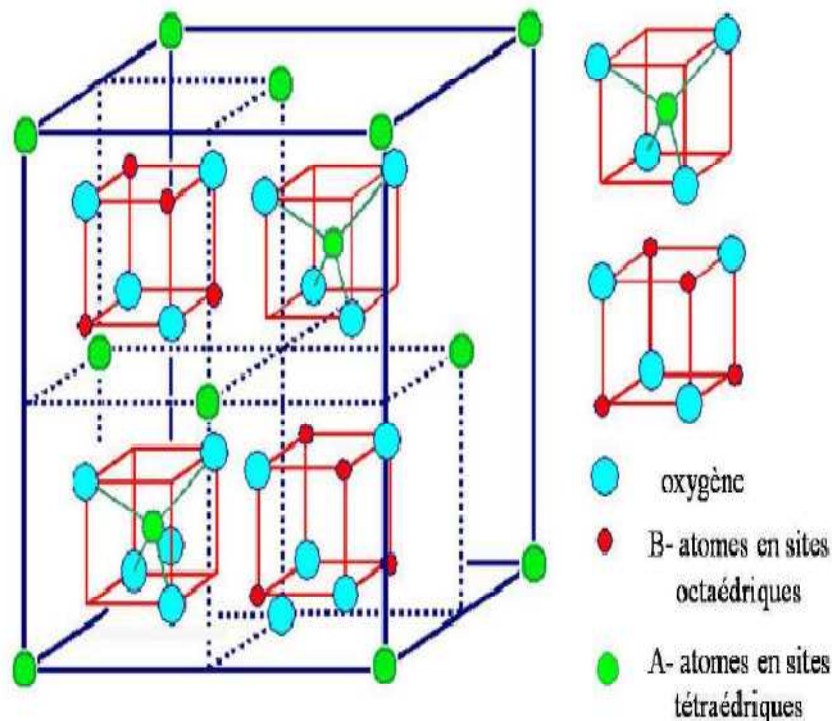


Figure 1 : Structure spinelle

Selon la distribution des atomes A=Zn et B=Fe dans ces sites nous différencions deux types de spinelles :

- ✓ Spinelle normal: dans cette structure le zinc occupe les sites tétraédriques alors que les atomes M= Fe se trouvent en sites octaédriques $Zn^I [Fe]^0_2O_4$.
- ✓ Spinelle inverse : la moitié des atomes M occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des sites est occupée par le zinc ($Fe^I [Zn_{0.5}Fe_{0.5}]^0O_4$).

La nature normale ou inverse du spinelle est caractérisée par le paramètre d'occupation λ qui représente la fraction des atomes M occupant les sites tétraédriques. λ peut aussi prendre des valeurs comprises entre 0 et $\frac{1}{2}$ selon le traitement thermique que subit le composé.

Dans le spinelle normal le $\lambda = 0$ alors que $\lambda = \frac{1}{2}$ dans le spinelle inverse.

I.5. POSITION DU PROBLEME

La photo catalyse représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car elle peut minéraliser la matière organique et réduire les nitrates et les métaux lourds ^[26]. En effet, le principe repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur ($h\nu > E_g$). Cette absorption engendre l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et génère ainsi un déficit électronique ou " trou " dans la bande de valence, conférant ainsi au solide des propriétés oxydo-réductrices vis-à-vis des polluants adsorbés. Ces propriétés sont à l'origine d'une attaque directe des polluants par les électrons photo excités (réduction) ou par les trous (oxydation).

Il s'agit d'un procédé à large spectre d'applications, conduisant dans la plupart des cas à une minéralisation du polluant organique ^[27].

La photo catalyse s'impose comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau. Elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie ^[28]. Les effluents industriels, l'usage intensif de pesticides dans l'agriculture, ainsi que le stockage des déchets ménagers (décharges municipales) engendrent de nos jours une contamination sans précédent, des eaux de surface et des nappes phréatiques ^[29].

Les traitements classiques appliqués sont basés sur l'utilisation des résines échangeuses d'ions, des matériaux adsorbants (alumine activée, charbon actif,...) et de l'osmose inverse ^[30]. Cependant, ces procédés sont devant l'ampleur de cette pollution, d'un coût prohibitif ^[31].

En effet, les traitements physicochimiques requièrent des matériaux coûteux et conduisent

parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables. De plus certains produits résistent à ce type de traitement.

Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques tels que les pesticides d'où la nécessité de rechercher d'autres solutions.

L'interprétation des résultats d'une photoactivité ne peut être faite que si on relie les propriétés physico-chimiques du semi-conducteur aux phénomènes mis en jeu. Cette compréhension permet alors de développer et de prédire les paramètres à modifier pour améliorer les propriétés des matériaux et par conséquent la performance photocatalytique. Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les dernières décennies. Honda et Fujishima étaient parmi les premiers qui ont étudié le comportement photo électrochimique des oxydes métalliques à large bande interdite ^[4,5]. Ils se sont intéressés à la dissociation de l'eau sur TiO₂ (forme rutile) avec des radiations ultraviolettes (UV). Cependant cette dernière ne représente que 5% du spectre solaire et présente un faible intérêt pour l'usage pratique. Et TiO₂ présente un faible taux de conversion à cause de sa couleur blanche et limite son domaine d'utilisation. Pour résoudre ce problème, différentes stratégies ont été adoptées telles que :

- ❖ Le changement des propriétés électriques par la variation de la taille des cristallites de TiO₂ ^[6,7].
- ❖ Le dopage de TiO₂ par des métaux de transition ou par les atomes du groupe VI ou par formation des hétérojonctions : oxydes de métaux nobles/TiO₂, dans le but de minimiser le processus de recombinaison des paires électrons/trou (e⁻, t⁺) ^[8,9].

En effet, pour mieux exploiter l'utilisation de la lumière visible, l'activation de TiO₂ par le dopage de ce dernier à l'aide d'un matériau SC peut absorber dans la région du visible.

C'est un processus qui est utilisé pour étendre la réponse spectrale de TiO₂ vers la région du visible ^[27].

ETUDE THEORIQUE

II. ETUDE THEORIQUE

II.1. INTRODUCTION

L'expérience a toujours montré l'existence de matériaux conducteurs et de matériaux isolants. D'autres matériaux se trouvent dans une situation intermédiaire, on peut les qualifier à la fois de mauvais isolants et de mauvais conducteurs: ce sont les semi-conducteurs. On classe ces matériaux, selon leur résistivité.

La figure suivante donne la résistivité de différents matériaux.

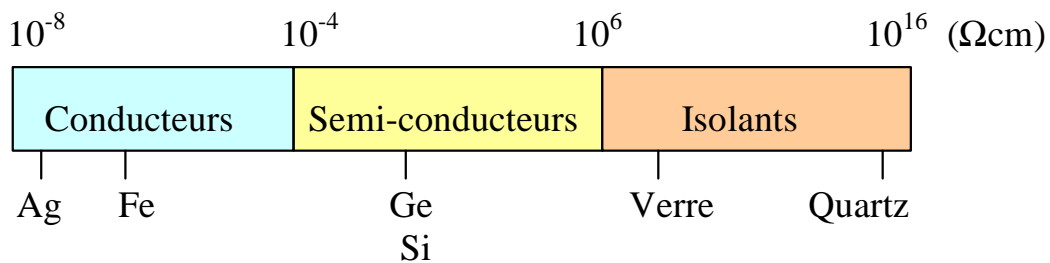


Figure 2: résistivité des différents matériaux

Par ailleurs, dans les solides, les porteurs de charge électrique sont principalement les électrons et les trous. Dans les métaux, seuls les électrons libres mobiles sont les porteurs de charge réels, par contre les ions métalliques sont immobiles.

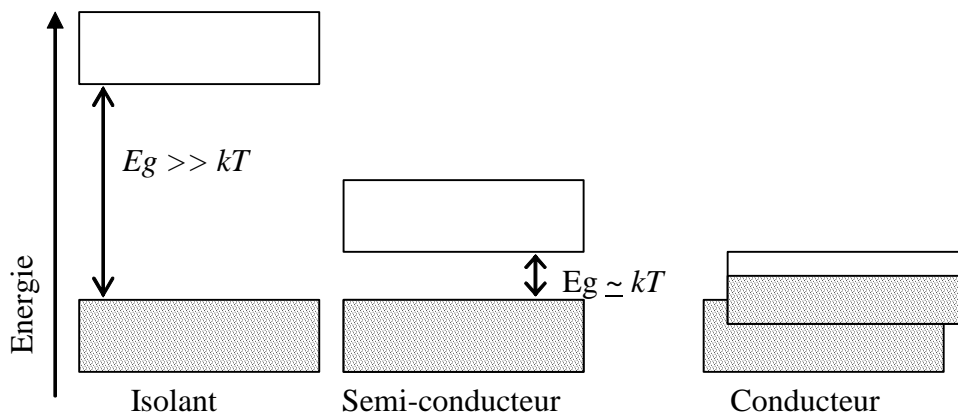
II.2. NIVEAU D'ENERGIE

Dans un solide, un électron peut être à l'état fondamental ou dans un état lié c'est-à-dire possédant un niveau d'énergie discret (une énergie potentielle bien définie) or en réalité il est soumis à l'action de plusieurs noyaux, ainsi le niveau discret devient une bande d'énergie.

Trois bandes sont caractéristiques :

- **La bande de valence (BV)** : c'est une zone d'énergie potentielle qui correspond à l'état fondamental de chacun des électrons de valence (toujours lié à un noyau donné).
- **La bande de conduction (BC)** : c'est une zone d'énergie potentielle qui correspond à l'état non lié de l'électron (n'est lié à aucun atome sans toutefois quitter le solide).
- **La bande interdite (BI)** : c'est la zone qui sépare les bandes de valence et de conduction ; sa hauteur est appelée gap (E_g).

Pour chaque matériau on peut calculer la position et la largeur des bandes de valence et de conduction. Trois cas se présentent :



(k) est la constante de Boltzman et (T) la température

Figure 3 : Position des bandes de valence et de conduction dans les différents matériaux

- ❖ Dans le cas des isolants, la bande d'énergie la plus faible (BV) est entièrement pleine. La hauteur de la bande interdite est grande (≈ 5 eV). Il n'y a pas de niveaux d'énergie accessibles et pas de conduction. Par exemple, la résistivité du mica est de l'ordre de 10^{10} à $10^{15} \Omega\text{m}$
- ❖ Dans le cas des conducteurs, la bande de valence est entièrement pleine et la bande de conduction est partiellement remplie, ces deux bandes se recouvrent partiellement. Dans ce cas les électrons sont libres de se déplacer sous l'effet d'une différence de potentiel appliquée aux bornes du métal. Pour les métaux bons conducteurs, on obtient : $\rho_{\text{Ag}} = 1,6 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$; $\rho_{\text{Cu}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$.

- ❖ Pour les semi-conducteurs, la bande de valence est presque pleine et la bande de conduction est vide. La hauteur de la bande interdite est faible (≈ 1 eV). La conduction est faible et varie beaucoup avec la température.

Quand un semi-conducteur reçoit une énergie appropriée sous forme thermique (kT) ou sous forme d'une radiation lumineuse ($h\nu$), un électron (e^-) de la bande de valence passe à la bande de conduction et laisse un emplacement vide de charge positive appelé trou (t^+). Un autre électron de la bande de valence se déplace pour occuper la place vacante et créer ainsi un autre trou. Ce déplacement d'électrons suivi par la création de trous est équivalent à un déplacement de trous dans le sens opposé.

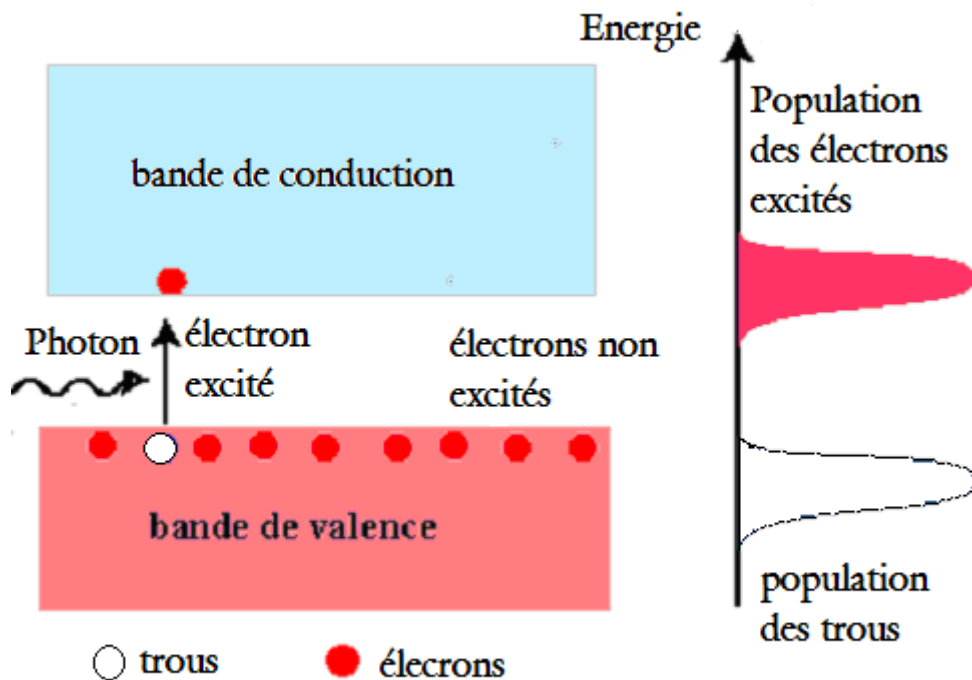


Figure 4 : Interaction entre lumière et semi-conducteur

La création d'une paire électron-trou dans un semi-conducteur peut être obtenue en éclairant le matériau avec une lumière de longueur d'onde suffisamment courte. L'énergie des photons doit être supérieure au gap ($h\nu > E_g$) d'où $\lambda < \frac{hc}{E_g}$

II.3. SEMI-CONDUCTEUR INTRINSEQUE

Un semi-conducteur est intrinsèque si la densité (ou concentration) de trous est égale à la densité d'électrons. $N_e = N_t = N_{int}$ ou (N_t) est la densité de trous positifs et (N_e) la densité d'électrons négatifs en cm^{-3} .

La concentration des porteurs de charge libres (N_{int}), dans un semi-conducteur intrinsèque à l'équilibre thermique, est donnée par l'expression suivante ^[28] :

$$N_{int} = K \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad \text{où } K = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ à } 298\text{K} \quad (\text{eq 1.II})$$

(T) est la température en Kelvin, (E_g) l'énergie de la bande interdite (gap), et (k) (= $8,617 \times 10^{-5}$ eV/K) la constante de Boltzmann. On obtient (N_{int}) de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} ^[14], cette faible concentration conduit à une faible conductivité électrique.

II.4. SEMI-CONDUCTEUR EXTRINSEQUE

Pour améliorer la conductivité du semi-conducteur, il faut augmenter le nombre de porteurs de charge; on réalise ceci en incorporant des impuretés (dopage) dans le semi-conducteur. On peut changer les propriétés électriques du semi-conducteur en lui incorporant différents types d'impuretés.

Si le nombre d'électrons de valence de l'impureté est supérieur à celui du semi-conducteur, on parlera de semi-conducteur de type (n). Dans le cas où le nombre d'électrons de valence de l'impureté est inférieur à celui du semi-conducteur, on parlera de semi-conducteur de type (p). Dans le type (n) la conduction est assurée par le déplacement des électrons et dans le type (p) elle est assurée par les trous qui se déplacent en sens inverse.

La présence de ces impuretés dans un semi-conducteur déséquilibre les densités d'électrons et de trous ($N_t \neq N_e$). Un semi-conducteur est de type (n), lorsque la densité d'électrons est plus grande que celle des trous. Au contraire, il est de type (p) si la densité des trous est plus grande que celle des électrons.

Dans un semi-conducteur de type n le niveau de Fermi E_F , qui représente le premier niveau accepteur d'électron, est proche de la bande de conduction tandis que dans le type (p) le niveau de Fermi est proche de la bande de valence.

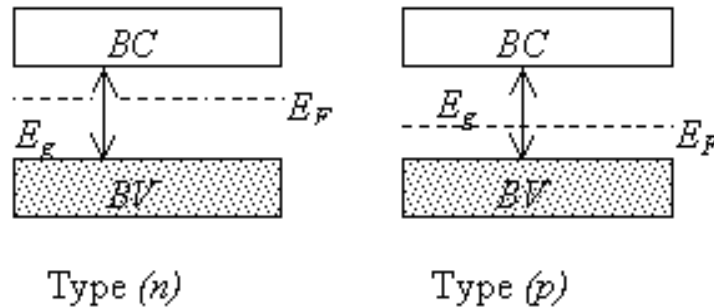


Figure 5 : Types (n) et (p) du semi-conducteur

II.5. MECANISME DE CONDUCTION DANS LES SEMI-CONDUCTEURS

Dans les semi-conducteurs la dérive est le mécanisme principal de la conduction. Nous décrirons les propriétés électriques du semi-conducteur en termes de quelques grandeurs caractéristiques telles que la vitesse de dérive (v_d), la mobilité (μ), la conductivité (σ) et la résistivité (ρ).

En présence d'un champ électrique, les porteurs sont accélérés dans la direction du champ entre chacune des collisions qu'ils subissent. En régime stationnaire, les forces agissantes sur les porteurs de charge sont la force électrique et la force de frottement (collisions sur les atomes et entre les électrons). Dans ces conditions, les porteurs de charges dérivent à vitesse constante. La vitesse de dérive et la mobilité des porteurs caractérisent ce mode de conduction.

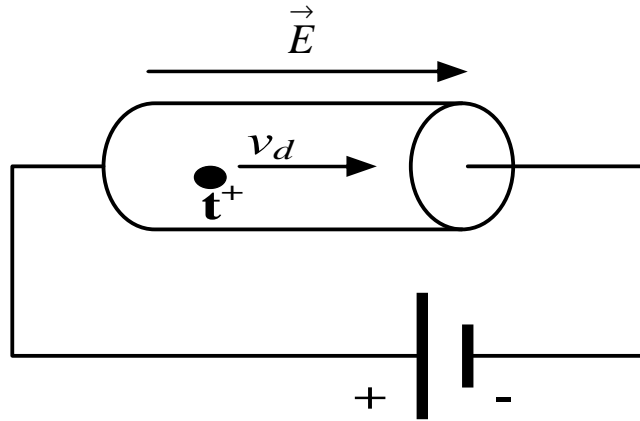


Figure 6 : Schéma du circuit électrique permettant la dérive des porteurs de charge libres

On appelle vitesse de dérive (v_d), la vitesse moyenne des électrons (ou des trous) dans la direction du champ électrique, en régime stationnaire. La mobilité (μ) des porteurs est définie comme la constante de proportionnalité entre la vitesse de dérive (v_d) et le champ électrique (E) [29].

$$v_d = \pm \mu E \quad (\text{eq 2.II})$$

La densité de courant d'électrons (J_n) traversant le semi-conducteur est donnée par :

$$J_e = -eN_e v_d = -eN_e (-\mu_e E) = eN_e \mu_e E \quad (\text{A/m}^2) \quad (\text{eq 3.II})$$

Où (N_e) est la densité d'électrons négatifs en cm^{-3} et (e) la charge de l'électron en Coulomb.

La densité de courant de trous (J_p) traversant le semi-conducteur est donnée par :

$$J_t = eN_t v_d = eN_t (\mu_t E) = eN_t \mu_t E \quad (\text{A/m}^2) \quad (\text{eq 4.II})$$

Où (N_t) est la densité des trous positifs en cm^{-3} .

La conductivité (σ_e) est une autre grandeur caractéristique du semi-conducteur. Elle est définie comme la constante de proportionnalité entre la densité de courant (J_e) et le champ électrique (E).

$$J_e = \sigma_e E \quad (\text{eq 5.II})$$

Si on tient compte à la fois des densités d'électrons et des densités de trous, la densité de courant total et la conductivité totale du semi-conducteur s'écrivent de la façon suivante :

$$J = J_e + J_t = e(N_t \mu_t + N_e \mu_e)E \quad (\text{eq 6.II})$$

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_t = e(N_t \mu_t + N_e \mu_e) (\Omega \text{ m})^{-1} \quad (\text{eq 7.II})$$

Dans la formule précédente, le terme lié au porteur de charge minoritaire peut souvent être négligé devant l'autre terme :

- Dans le cas des semi-conducteurs intrinsèques où $N_e = N_t = N_{int}$, on doit tenir compte des deux termes de l'équation :

$$\sigma = N_{int.} e(\mu_t + \mu_e) \quad (\text{eq 8.II})$$

- Dans le cas des semi-conducteurs extrinsèques de type (p), la densité des électrons est négligeable devant celle des trous :

$$\sigma = N_t e \mu_t \quad (\text{eq 9.II})$$

- Dans le cas des semi-conducteurs extrinsèques de type (n), la densité des trous devient négligeable devant celle des électrons :

$$\sigma = N_e e \mu_e \quad (\text{eq 10.II})$$

II.6. METHODES DE MESURE DU GAP

Pour déterminer le gap, on dispose principalement de deux méthodes de type optique ou de type électrique.

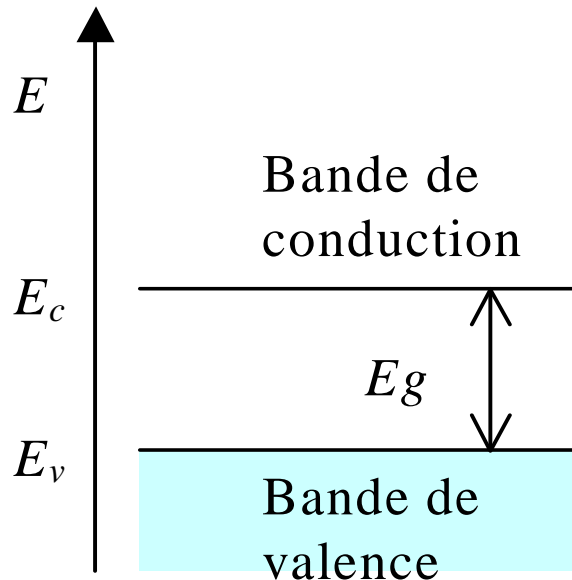


Figure 7: hauteur de la bande interdite où gap ($E_g = E_c - E_v$)

II.6.1.Méthode optique

La méthode optique pour la détermination du gap d'un échantillon semi-conducteur consiste à tracer la courbe $(hv\eta)^n$ en fonction de hv où η est le rendement quantique, il est défini par le rapport du nombre d'électrons générés par le photocourant au nombre de photons atteignant l'électrode polarisé. Cette même courbe nous renseigne sur la nature de la transition optique :

- La transition directe ($n = 2$) fait intervenir uniquement les photons, les extremums des bandes de valence et de conduction coïncident sur la même verticale.
- La transition indirecte ($n = 1/2$) fait intervenir en plus des photons, les phonons. Les extremums des bandes de valence et de conduction sont décalés par rapport à la verticale.

Pour cela on utilise une cellule électrochimique classique à trois électrodes. L'électrode de référence est au calomel saturé (ECS), la contre électrode est en platine et l'électrolyte est une solution 1M de KCl.

L'électrode de travail est illuminée par un dispositif comprenant une lampe Xénon de 450 W, un monochromateur à réseau Oriel permettant d'ajuster la longueur d'onde entre 300 et 1000 nm.

II.6.2.Méthode électrique

On étudie la variation de la conductivité donc le nombre de porteurs de charges électriques avec la température. On suppose que la conduction est entièrement due au semi-conducteur intrinsèque, à l'exclusion des impuretés de dopage extrinsèque. La densité d'électrons de conduction est égale à la densité des trous dans la bande de valence $N_e = N_t = N_{int}$. Nous avons vu que pour un semi-conducteur intrinsèque :

$$N_{int.} = 2,510^{19} \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (\text{eq 11.II})$$

La conductivité est la somme de la conductivité due aux électrons et de la conductivité due aux trous:

$$\sigma = (N_e \mu_e + N_t \mu_t) e = N_{int} (\mu_e + \mu_t) e \quad (\text{eq 12.II})$$

$$\sigma = 2,5 \cdot 10^{19} e (\mu_t + \mu_e) \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (\text{eq 13.II})$$

(μ_e) et (μ_t) sont les mobilités des électrons et des trous, (e) la charge élémentaire. Il en résulte que la conductivité (σ) est proportionnelle à $\exp[-E_g/2kT]$. E_g est alors obtenu à partir de la pente de la droite $\ln \sigma = f(1/T)$.

Cette méthode de détermination du gap reste approximative et ne s'applique que dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque.

II.7. INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR-ELECTROLYTE

Le semi-conducteur est caractérisé par ses niveaux d'énergies par rapport au vide tandis que l'électrolyte en solution est caractérisé par son potentiel redox par rapport à une référence (Electrode en calomel saturé). Pour pouvoir établir un diagramme énergétique de jonction, il est important de relier les deux échelles énergétiques. D'après Gerisher ^[30] elles sont reliées par l'équation :

$$E_F = - (4,75 + E_{ox/red}) \quad (\text{eq 14.II})$$

E_F : représente l'énergie du niveau de Fermi

$E_{ox/red}$: représente le potentiel du couple redox déduit de l'équation de Nerts :

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[ox]}{[red]} \quad (\text{eq 15.II})$$

Quand une électrode semi-conductrice est mise en contact avec un électrolyte, le niveau de Fermi et le potentiel ($E_{ox/red}$) de l'électrolyte s'égalisent. Ceci s'accompagne d'un pliage des bandes énergétiques du semi-conducteur (Figure 8). Un champ électrique de jonction est ainsi créé dans une région dite région de la charge spatiale (RCS) de longueur (W) donnée par la relation ^[31] :

$$W = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_0 B}{e N_A} \right]^{1/2} \quad \text{avec } B = |E_{ox/red}^0 - V_{bp}| \quad (\text{eq 16.II})$$

ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ : permittivité du semi-conducteur.

V_{bp} : potentiel de la bande plate qui représente le potentiel à partir duquel les paires ($e^- - t^+$) sont séparées.

N_A : concentration effective des trous participants à la conduction.

e : charge de l'électron.

B : potentiel de jonction (égale au degré de pliage)

Un important champ électrique de jonction (E) permet la séparation des paires ($e^- - t^+$). Ce champ est défini par le rapport du potentiel de jonction B (≈ 1 V) à la longueur W ($\approx 1 \text{ \AA}$) :

$$E = B/W \quad (\approx 10^{10} \text{ V/m}) \quad (\text{eq 17.II})$$

La figure suivante montre le diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur-électrolyte dans le cas d'un semi-conducteur de type p . Il faut noter que pour un semi-conducteur de type n , le pliage des bandes se fait vers le haut.

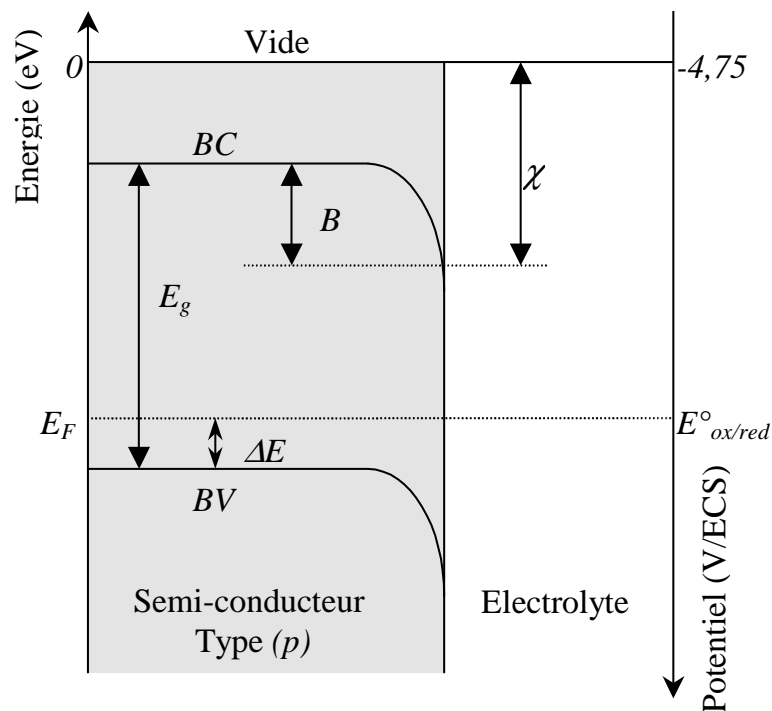


Figure 8 : Diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur-électrolyte.

BV : Bande de Valence.

BC : Bande de Conduction.

E_g : Energie de la bande interdite (gap).

ΔE : Energie d'activation.

χ : Electronégativité du semi conducteur.

E° : Potentiel standard du couple rédox.

Quand on illumine l'électrode semi-conductrice par une lumière de fréquence ($h\nu > E_g$), des paires ($e^- - t^+$) sont générées sur une longueur (l) dite longueur de pénétration de la lumière :

$$l = 1/\alpha \quad (\text{eq 18.II})$$

(α) représente le coefficient d'absorption optique qui est proportionnel à la longueur d'onde.

Les paires générées seront séparées par le champ électrique de jonction dans une région de charge spatiale, au delà de cette région les paires se recombinent après avoir parcourues une longueur (L_D) dite longueur de diffusion des porteurs (figure 9). La recombinaison des paires (e^- , t^+) est accompagnée d'un dégagement d'énergie par effet radiatif ou par effet thermique ^[32]. Dans l'effet radiatif, l'énergie perdue par la paire (e^- , t^+) est sous forme de rayonnement lumineux donnant lieu à l'émission d'un photon. Dans l'effet thermique l'énergie est transmise au réseau cristallin sous forme de chaleur. Afin d'éviter la recombinaison des paires électrons-trous, il faut que la longueur (W) de la région de charge spatiale soit plus grande que la longueur (l) de la pénétration de la lumière pour permettre à toutes les paires générées d'être séparées par le champs électrique de jonction.

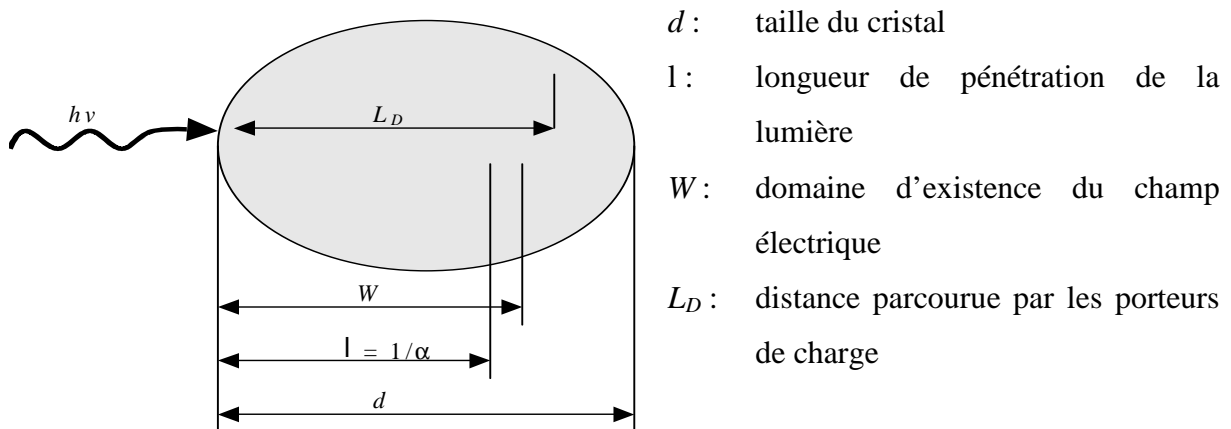


Figure 9 : Longueurs caractéristiques dans le cristal semi-conducteur

Après séparation des paires ($e^- - t^+$), les électrons migrent vers l'interface semiconducteur-électrolyte pour réduire la molécule d'eau tandis que les trous se déplacent dans le sens opposé pour oxyder l'espèce réductrice X^{2-} . Les réactions se résument comme suit :

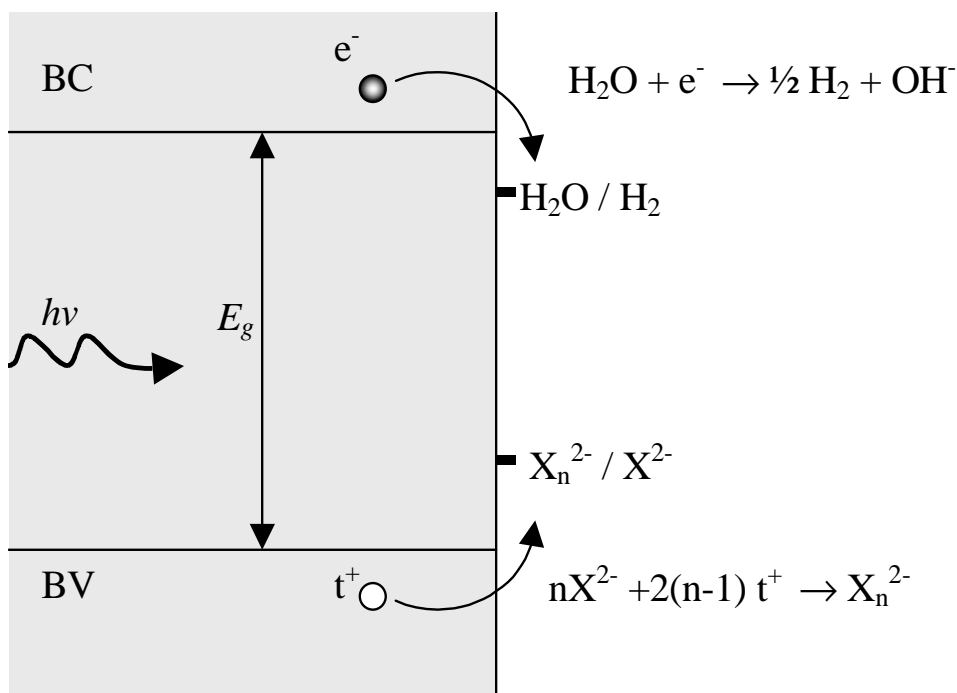
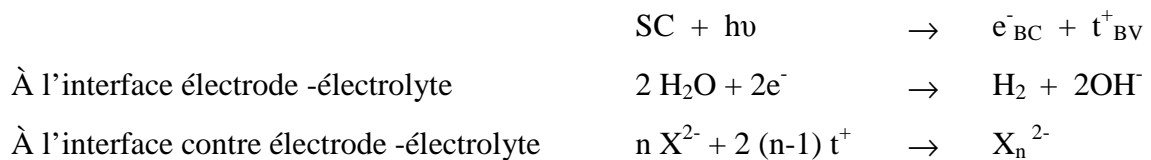


Figure 10 : Diagramme énergétique montrant la réduction de l'eau par les électrons et l'oxydation de X^{2-} par les trous.

En absence d'agent réducteur (X^{2-}) ayant un potentiel plus négatif que celui de la bande de valence le semi-conducteur subit une photo corrosion par attaque des trous.

PARTIE EXPERIMENTAL

III. PARTIE EXPERIMENTAL

III.1. PRODUITS CHIMIQUES

Les oxydes utilisés pour la synthèse du spinelle sont de haute pureté. Les solutions ont été préparées avec une eau distillée ($10^4 \Omega \text{ cm}$). Les réactifs utilisés dans le présent travail sont des produits commerciaux dont les caractéristiques sont résumées au tableau 3.

Produits	Marque	Pureté (%)
Agar	Fluka	—
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	98
HNO_3	Merck	
N_2	Air liquide	99.99
H_2SO_4	Merck	99
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Merck	99.5
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_7$	Riedel-de Haën	99.5
Acide oxalique	Merck	99
Sel de Mohr	Merck	99
Ethanol	Merck	98

Tableau 3: Origines et pureté des produits chimiques utilisés.

III.2. METHODES DE SYNTHESSES DE SEMI CONDUCTEUR LE SPINELLE ZnFe_2O_4

Dans le but de rétrécir la distribution de la taille des cristallites et de diminuer leur tailles, la photo catalyseur (ZnFe_2O_4) a été synthétisé par sol gel à partir d'un mélange stœchiométrique de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissout dans H_2O . L'acidité de la solution est contrôlée par un pH mètre (Schott 825). L'Agar est ensuite rajouté progressivement à la solution. Le mélange est chauffé à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 h sous agitation continue jusqu'à obtention d'un gel, ce dernier est séché à $130 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'étuve.

La poudre ainsi obtenue est homogénéisée par broyage dans un mortier en agate avant de subir un traitement thermique à 850 °C. Trois recuits sont nécessaires pour l'obtention de la phase pure, confirmée par diffraction X.

La performance photocatalytique a été améliorée de manière significative sur l'hétérosystème ZnFe₂O₄/TiO₂. Ce dernier a été également élaboré par sol gel. Le composé tétra isopropyl ortho titanate (TIPT) de formule chimique (Ti(OC₃H₇)₄) est dissout dans un mélange MeOH/EtOH sous agitation en proportion molaire 1:1:10 puis chauffé sous reflux à 75 °C pendant 6 h. une fois cette température atteinte, l'eau est ajoutée goutte à goutte à la solution avec formation immédiate d'un précipité blanc. Le précipité est lavé successivement avec de l'eau, de l'éthanol et enfin séché dans l'étuve à 100 °C. La calcination a été effectuée à 400 °C pendant 12 h. Les phases ont été confirmées par diffraction X notons que cette variété cristallographique (anatase) est la plus active photocatalytiquement et la température ne doit pas dépasser 400 °C pour éviter la transition irréversible vers la phase rutile, moins performante. Notons à ce niveau que cette température ne doit pas être dépassée pour empêcher la transition vers la phase rutile.

III.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS UTILISEES

III.3.1 Caractérisation par diffraction X

Le spectre de diffraction X sur poudre a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre Phillips PW 1730 utilisant un rayonnement K_α d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$) dans le but de :

- ✓ Vérifier la pureté du produit synthétisé et la totalité de la réaction à l'état solide.
- ✓ Identification de la phase formée et calcul des paramètres de maille.
- ✓ Estimer la taille des cristallites et déduire la surface spécifique de la poudre.

III.3.2. Analyse infrarouge

Dans le but de confirmer la phase spinelle, les spectres infrarouges (FTIR) ont été enregistrés sur un spectromètre (Bruker type Vector 22) dans le domaine 350-4000 cm⁻¹. La technique nécessite une pastille constituée de ~ 300 mg de KBr auquel on ajoute une petite quantité de l'oxyde traité (~2%).

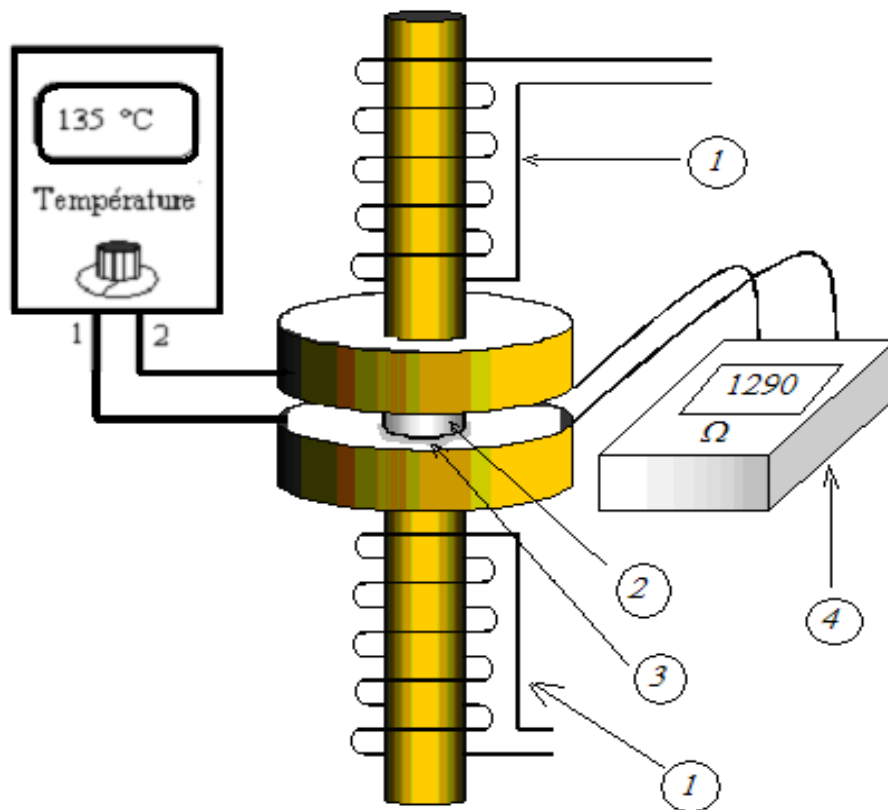
III.3.3. Détermination du domaine de la photo activité

Les propriétés optiques sont cruciales pour la photocatalyse et l'oxyde doit absorber le maximum du spectre solaire pour avoir un rendement élevé. Dans le but de déterminer le gap optique (E_g), la réflectance diffuse a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre 500 dans la gamme (200-1100nm) dans le but de :

- ✓ Déterminer le domaine de photo activité
- ✓ Déterminer la nature de la transition
- ✓ Déterminer la valeur de E_g

III.3.4. Conductivité électrique

La conductivité électrique est mesurée sur les pastilles frittées. La pastille est maintenue entre deux blocs de cuivre chauffés par des résistances similaires pour éviter le gradient de température. Elle est déterminée à partir de la mesure de la résistance (R) au moyen d'un Ohm-mètre type Prolabo CD6N, dans le domaine de température (300-520 K) selon la méthode des deux pointes alignées. La température des deux « pointes » est mesurée au moyen d'un thermocouple (chromel-alumel type K). Le dispositif de mesure est représenté par la figure 11.



- 1 : résistances de chauffage
 2 : échantillon sous forme de pastille
 3 : laque d'argent pour assurer le contact
 4 : Ohm-mètre type Prolabo CD6N

Figure 11: dispositif de mesure des résistances

- La mesure de la variation de la conductivité électrique en fonction de la température nous renseigne sur le comportement semi-conducteur du catalyseur sachant que σ est donné par la relation :

$$\sigma = d / (R.s) \quad (\text{eq.1.III})$$

III.3.5. Pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique (α) des matériaux permet de connaître le type de porteurs de charge et de préciser le mécanisme de conduction. α est mesuré en fonction de la température au moyen du dispositif par la figure 13. L'échantillon sous forme de pastille est serré entre deux blocs métalliques en cuivre. L'une des jonctions est maintenue à la température (T_f) au moyen d'une circulation d'eau froide, l'autre 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 (α) de l'échantillon est donné par la relation: $\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ (en $\mu\text{V/K}$) où ΔT est la différence entre T_c et T_f . La valeur de (ΔV) s'affiche sur l'écran LCD d'un millivoltmètre. Les températures (T_c) et (T_f) sont mesurées grâce à deux thermocouples de type K. L'utilisation d'une source froide (azote liquide) à la place de la résistance permet d'étendre la mesure du coefficient de Seebeck aux basses températures. La figure 12 montre le mode de conduction par rapport aux polarités du millivoltmètre et à la nature des sources chaude et froide au contact de la pastille.

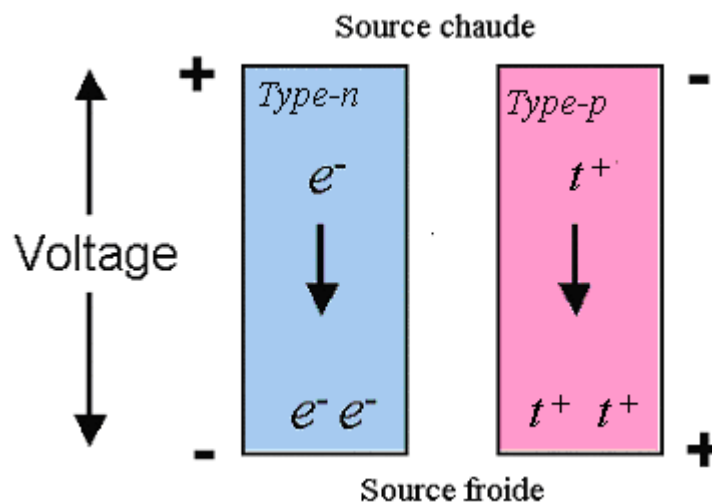


Figure 12 : Détermination du type de porteurs du semi-conducteur.

Source	Polarité	Signe de ΔV	Type
Chaude	+	} +	} n
Froide	-		
Chaude	-	} +	} p
Froide	+		

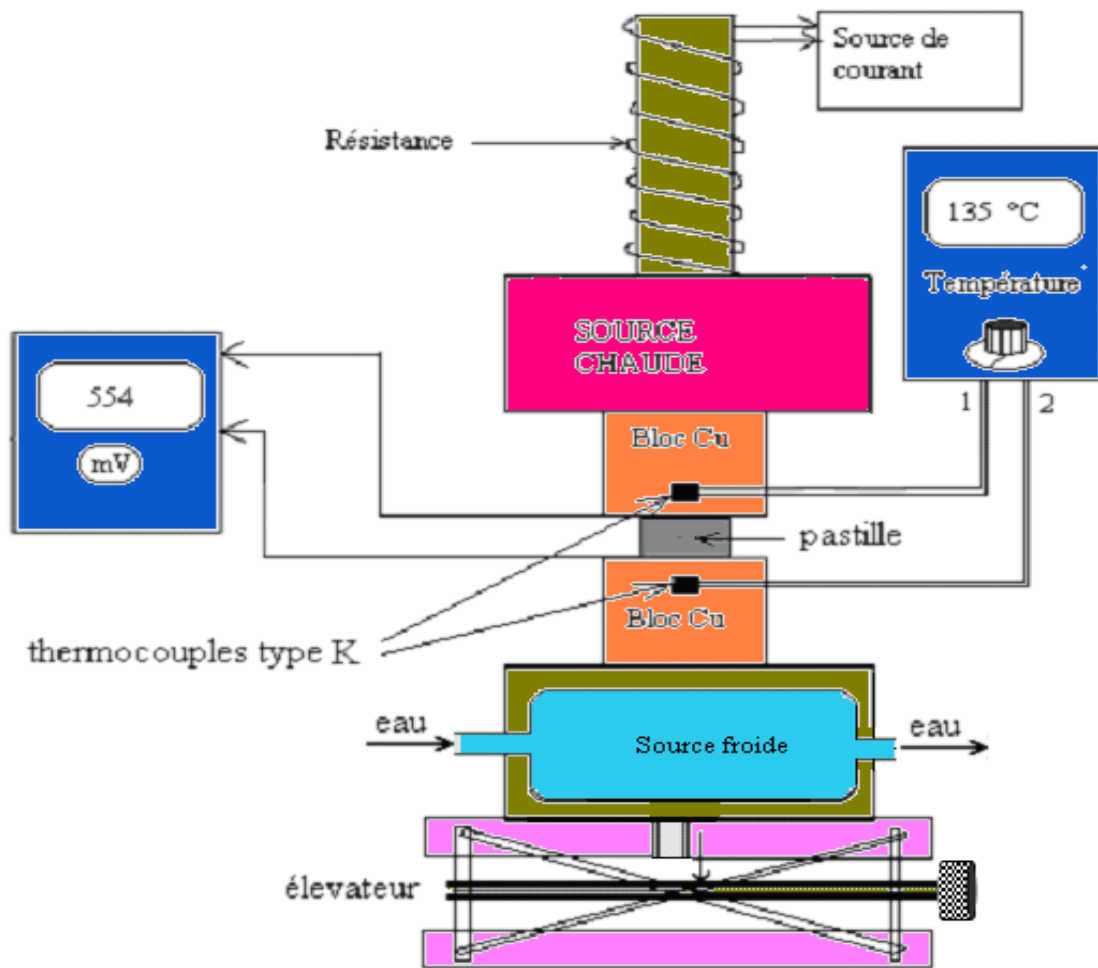


Figure 13 : dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique

III.4. Préparation des pastilles

La mesure de la conductivité électrique, la détermination du pouvoir thermoélectrique ainsi que le tracé des courbes (I–V) nécessitent des pastilles bien frittées. L'échantillon finement broyé est compacté sous une pression de 200 bars, en forme de pastille de 13 mm de diamètre et ~1-2 mm d'épaisseur environ. Les pastilles sont ensuite frittées à des températures proches de celles de la synthèse. La compacité des pastilles préparées, exprimée en (%), est calculée à partir de la relation:

$$C = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{th}}} 100 = \frac{m/v}{M_m/V} 100 \quad (\text{eq.2.III})$$

m : masse de la pastille (g)

v : volume de la pastille ($v = \pi r^2 l$)

V : le volume de la maille (cm^3)

M_m : masse de la maille (g)

ρ_{exp} : masse volumique expérimentale (g/cm^3)

ρ_{th} : masse volumique théorique (g/cm^3)

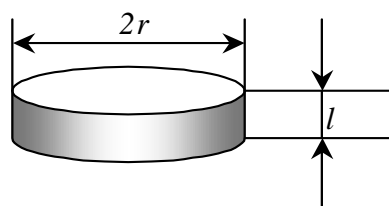


Figure 14 : pastille

La masse de la maille est calculée par la relation suivante :

$$M_m = n \left(\frac{M}{N} \right) \quad (\text{eq.3.III})$$

M : la masse molaire

N : le nombre d'Avogadro

n : le nombre de motifs par maille

III.5. Détermination de la stabilité chimique

Des tests de stabilité chimique de ZnFe_2O_4 de longue durée ont été effectués dans trois milieux de pH différents : dans Na_2SO_4 (pH~6,9), H_2SO_4 (pH~1,9) et KOH (pH~13,6). Au terme de six mois d'immersion, ces solutions ont été décantées puis analysées par émission plasma à induction couplé (ICP, Varian Vista-Pro-CCD, et simultanément ICP-OES), des vitesses de corrosion du catalyseur dans le noir et sous illumination sont calculées afin d'apprécier le temps de vie de notre catalyseur.

III.6. Préparation d'électrodes de travail

L'étude des courbes intensité-potential (I-V) nécessite l'emploi d'électrodes, celles-ci sont réalisées au moyen de la pastille frittée du catalyseur. Le contact électrique sur la pastille est réalisé à l'aide de la laque d'argent par un fil de cuivre soudé avec l'étain. L'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre de sorte que, seule une face d'environ 1 cm^2 soit en contact avec l'électrolyte. L'oxyde tel qu'il a été préparé existe seulement sous la forme de type p comme nous le démontrerons par les mesures du pouvoir thermoélectrique ainsi que le tracé des courbes (I-V).

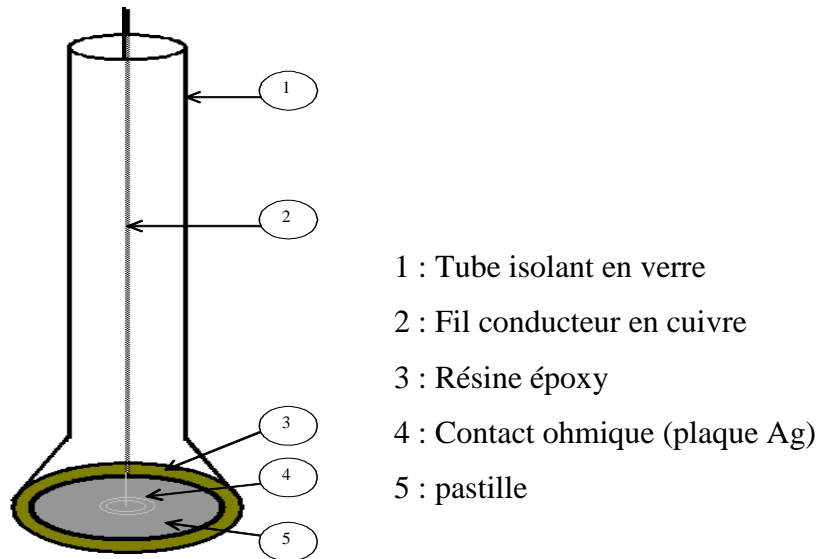


Figure 15 : Electrode de travail

III.7. Mesures capacitives à fréquence fixe

Cette méthode consiste à mesurer la capacité totale de l'interface semi-conducteur/solution en fonction de la polarisation à fréquence fixe. Le potentiel de la bande (V_{bp}) est défini comme étant le potentiel qu'il faut appliquer pour faire disparaître le pliage des bandes énergétiques à l'interface (figure 16).

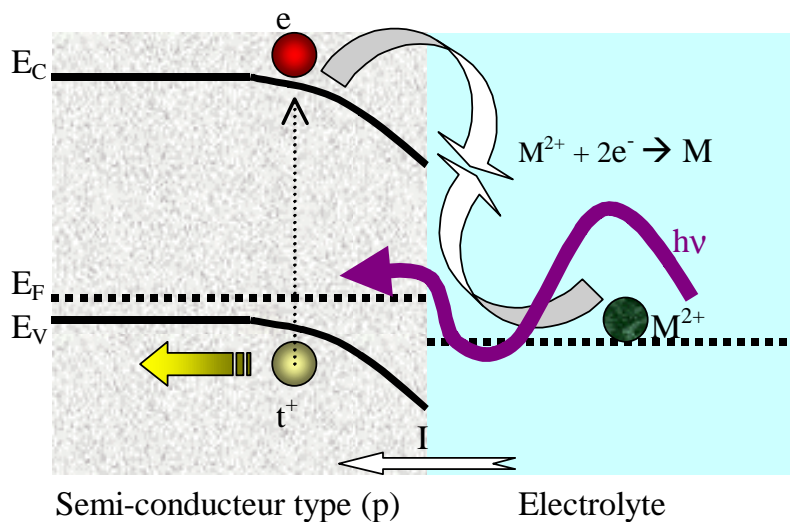


Figure 16: Interface semi-conducteur/solution.

La valeur de ce potentiel est donnée par la relation de Mott-Schottky

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left[\frac{2kT}{\epsilon\epsilon_0 e^2} \right] \left(\frac{e(V_{bp} - V)}{kT} - 1 \right) \quad (\text{eq.4.III})$$

C'est l'équation d'une droite pour laquelle $V = V_{bp}$

III.8. Etude de la photoactivité

III.8.1. Adsorption de chrome (VI)

Le montage expérimental représenté sur la figure 17 permet de suivre la variation du potentiel d'une solution (50 mL de 10^{-4} M de Cr(VI) où sont dispersés ZnFe_2O_4 (37,5 mg) / TiO_2 (12,5 mg) sous agitation magnétique, en fonction du temps.

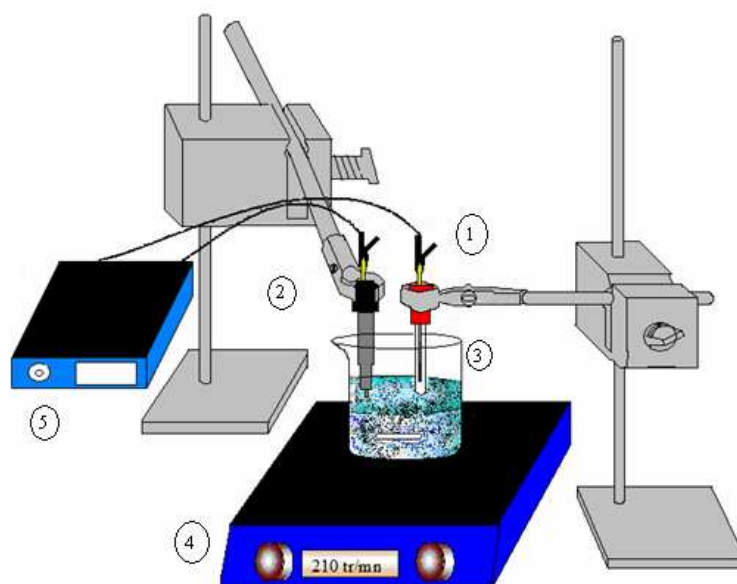


Figure 17 : Dispositif de mesure du potentiel en fonction temps

- 1 : Electrode au calomel saturé
- 2 : Electrode de travail
- 3 : Semi-conducteur en suspension
- 4 : Agitateur magnétique
- 5 : Voltmètre de grande impédance

Ces mesures chrono-potentiométriques ont été menées dans le but de :

- Mettre en évidence le phénomène d'adsorption
- Déterminer le temps nécessaire à la saturation et de déterminer le potentiel d'équilibre.

III.8.2. Photo réduction de chrome (VI)

Le montage expérimental représenté sur la figure 18 permet de suivre la photoréduction du chrome hexavalent. Les tests ont été réalisés dans un réacteur à double parois en pyrex dont la température est maintenue constante à 25°C grâce à un bain thermostaté. Le réacteur contient 50 mL d'une solution de chrome (10^{-4} mol /L à pH ~2) et 50 mg de catalyseur $ZnFe_2O_4/TiO_2$ (3/1) sous agitation magnétique constante afin d'assurer une bonne dispersion de catalyseur en poudre.

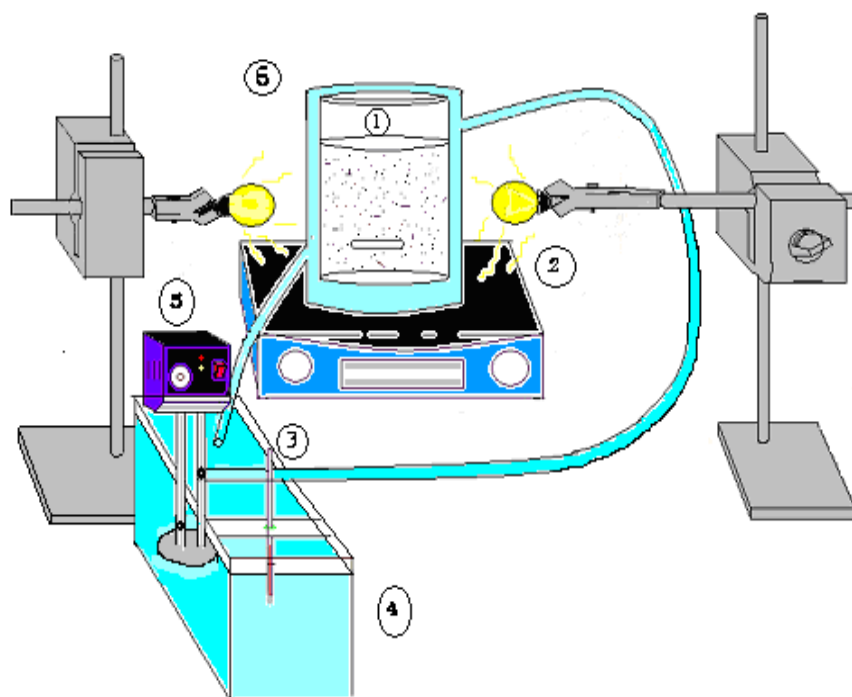


Figure 18 : Réacteur de photo réduction de Cr(VI).

- 1 : Catalyseur en suspension dans une solution de Cr(VI).
- 2 : Lampes en tungstène (200 W)
- 3 : Thermomètre
- 4 : Bain thermostaté
- 5 : Thermostat

Le réacteur d'une capacité de 100 mL, est éclairé par deux lampes en tungstène de 200 W chacune, disposées diamétralement de part et d'autre et à égale distance du réacteur en position fixe pour un flux lumineux constant. La lampe utilisée couvre le domaine spectral (200-800 nm) avec un maximum à 600 nm (jaune)

La solution du chrome est maintenue dans le noir (~2 h) pour atteindre les conditions d'adsorption, elle est ensuite illuminée.

Des prélèvements d'échantillons de 5 cc de la solution mère sont décantés, filtrés puis dosés à des intervalles de temps réguliers. Pour suivre la l'évolution photocatalytique, nous avons dosé le chrome hexa-valent par spectrophotométrie UV-visible à l'aide d'un spectrophotomètre (Type Shimadzu 1800) en utilisant des cellules de quartz (transparent à l'UV). Les solutions ont été systématiquement acidifiées et l'absorbance mesurée à 350 nm ($\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$, ϵ : coefficient d'extinction molaire). Pour confirmer nos résultats, les mêmes solutions ont été également dosées par potentiomètre en milieu acide en utilisant le sel de Mohr comme titrant.

III.8.3 Photo production de l'hydrogène

La réduction du chrome (environnemental) s'effectue l'évolution d'hydrogène qui entre dans un cadre énergétique (voir plus loin diagramme énergétique). La production de l'hydrogène est suivie au moyen d'un montage représenté par la figure 19. Il comprend essentiellement un réacteur à double parois en verre (B) fermé par un bouchon d'une capacité de 500 mL. Un tube muni d'un robinet à trois voies (E) permet au réacteur de communiquer soit avec l'atmosphère lors du barbotage par l'azote, soit avec un système de mesure des volumes gazeux, constitué de deux burettes concentriques (C). Un deuxième robinet (F) permet de relier le réacteur à la bouteille d'azote (G). Le catalyseur est maintenu en suspension dans la solution grâce à un agitateur magnétique (D). L'éclairage du réacteur est assuré au moyen de lampes en tungstène (A) dont la puissance globale est de 600 W fournissant un flux lumineux de 2.09×10^{19} photons/sec.

La température du milieu réactionnel est maintenue à 25°C ^[33] grâce à une circulation d'eau (H) à travers la double paroi du réacteur.

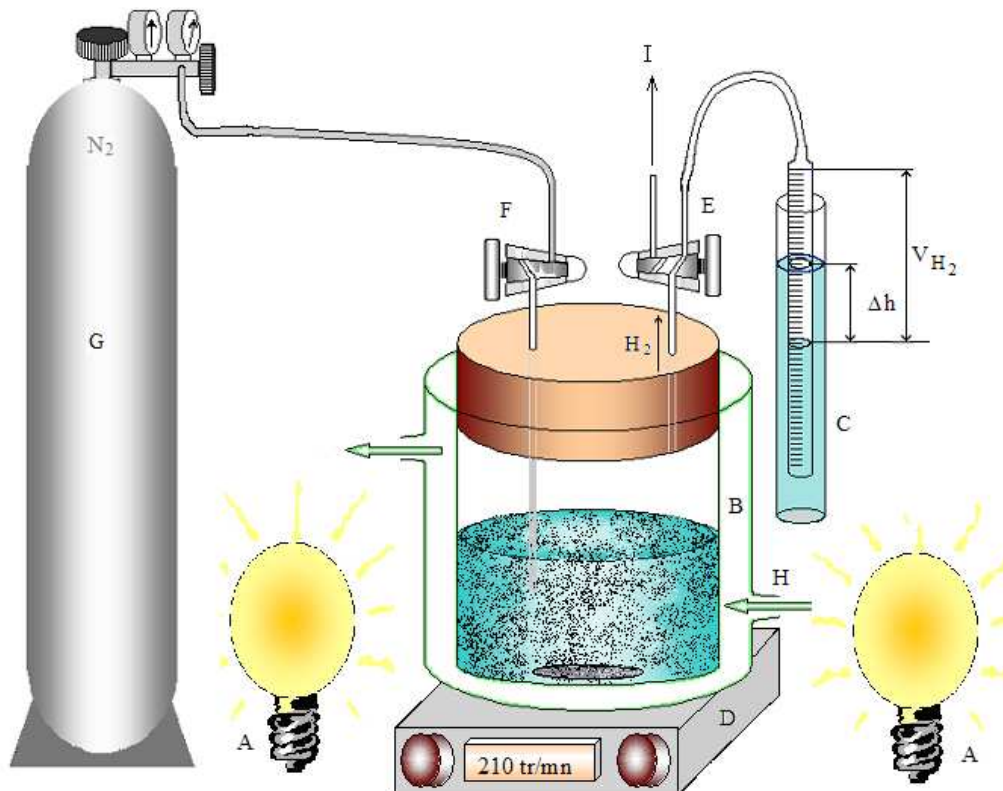


Figure 19 : dispositif de mesure du volume d'hydrogène produit

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| (A) lampes en tungstène | (E) robinet à trois voies |
| (B) réacteur à double parois en verre | (F) robinet à deux voies |
| (C) burettes concentriques | (G) bouteille d'azote |
| (D) agitateur magnétique | (H) circulation d'eau à 25°C |
| | (I) sortie vers chromatographe |

L'hydrogène est produit par illumination de 100 mg ^[34] de catalyseur en suspension dans 100 mL d'une solution acide H₂SO₄ 1 M en présence de chrome (VI) réducteur (mêmes conditions que pour le chrome). L'eau bi-distillée est utilisée pour la préparation des solutions.

Notons que le chrome est sous forme de HCrO_4^- en milieu fortement acide en accord avec le diagramme potentiel-pH de Pourbaix. Afin de chasser l'oxygène qui est connu pour être un capteur d'électrons, un barbotage à l'azote est effectué pendant 35 mn avant chaque manipulation. Des tests à blanc sans catalyseur sont réalisés et des corrections sont effectuées. Le volume d'hydrogène produit est obtenu en retranchant le volume indiqué lors du test à blanc du volume donné dans les mêmes conditions en présence du catalyseur. Compte tenu de la solubilité de l'hydrogène dans l'eau (15 mL/L à 25°C) l'incertitude sur la mesure du volume d'hydrogène est estimée à 7 %. L'hydrogène est identifié ex situ par chromatographie en phase gazeuse.

III.9. Techniques de dosage

III.9.1. Dosage de chrome (VI) par potentiomètre

La technique utilisant la potentiomètre consiste à mesurer, à courant constant, la différence de potentiel qui s'établit entre l'électrode de mesure en (*Pt*) et une électrode de référence (Electrode au Calomel Saturé, $0.244 \text{ V}_{/ENH}$ ou l'électrode $\text{Ag E}^\circ = 222 \text{ mV}_{/ENH}$, (Electrode Normale à Hydrogène). Ce potentiel est donné par l'équation de Nernst :

$$E = E^\circ + 2,3 \frac{RT}{nF} \log a_i \quad (\text{eq.5.III})$$

Dans le cas d'une solution diluée (c'est notre cas, $\sim 10^{-4} \text{ M}$), l'activité (a_i) de l'espèce déterminant le potentiel peut être assimilée à la concentration.

$$E = E^\circ + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{OX}]}{[\text{Red}]} \quad (\text{eq.6.III})$$

E° : le potentiel standard

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

$T = 298 \text{ K}$ la température absolue (K)

n : le nombre de mole d'électrons échangés

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

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

La variation de la force électrochimique (E) entre la contre électrode (Pt) et l'électrode de référence (ECS), en fonction du volume V de réactif ajouté permet de déterminer le point équivalent du dosage. La courbe $E = f(V)$ est tracée en notant pour chaque volume ajouté la valeur correspondante du potentiel (E). Le point équivalent correspond alors au point d'inflexion de la dérivée seconde.

III.9.2. Dosage par spectrophotométrie (UV-visible)

La spectrophotométrie est une méthode qui consiste à mesurer l'absorbance de la lumière par une solution conformément à la loi de Beer- Lambert dont le principe est le suivant :

Un faisceau de lumière monochromatique (intensité I_0) traverse une épaisseur (l) d'une solution colorée. Soient (I) du faisceau lumineux transmis, son intensité à la sortie est fonction de la concentration (Figure 20).

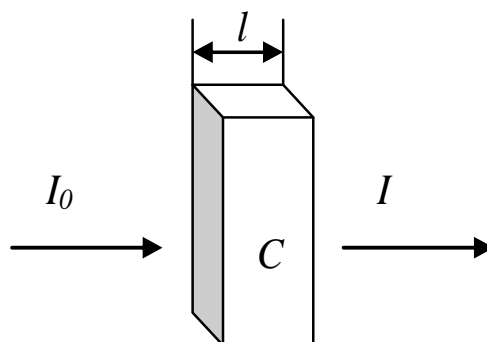


Figure 20 : Principe de la loi de Bee- Lambert

La transmission (T) est défini comme étant le rapport des deux intensités lumineuses :

$$T(\%) = 100 \frac{I}{I_0} \quad (\text{eq.7.III})$$

L'absorbance (ou densité optique) est le logarithme du rapport inverse de la transmission. Cette loi est dite de Bee-Lambert

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon l C . \quad (\text{eq.8.III})$$

ε : coefficient d'extinction.

DISCUSSIONS DES RESULTATS

IV.1 PROPRIETES PHYSICO-CHIME

IV.1.1. diffraction X

Le produit final obtenu a été analysé par DRX. La figure 21 représente le spectre de diffraction X sur poudre de $ZnFe_2O_4$ de couleur marron. Ce spectre révèle l'existence d'une phase pure et homogène en accord avec la fiche ASTM N° 22-1012, il est exempt des oxydes de départ.

Tous les pics s'indexent dans le système cubique (Groupe spatiale Fd3m) avec les valeurs des paramètres de maille $a = 0.8441$ nm, en accord avec celles de la littérature ^[34].

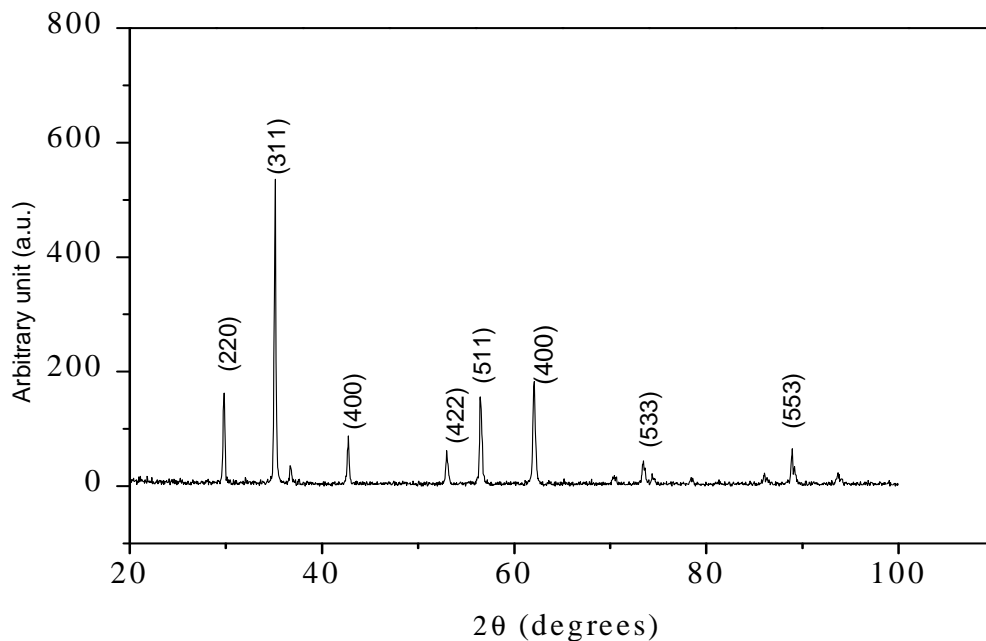


Figure 21 : Spectre de diffraction-X de $ZnFe_2O_4$

La taille du cristallite L (~ 40 nm) a été estimée à partir de la largeur du pic (β , rd) le plus intense (d_{311}) du spectre DRX, par la relation empirique de Scherrer ^[35].

$$L = 0,94\lambda / \beta \cos\theta \quad (\text{eq1.IV})$$

θ : correspond à l'angle de diffraction du spectre le plus intense.

λ : Longueur d'onde de l'anticathode en cuivre ($= 1.54178 \text{ \AA}$)

En admettant des cristallites sphériques et non poreuses, sa taille moyenne est d'environ $L = 39,443\text{nm}$. Ce qui conduit à une surface spécifique minimale S_{sp} :

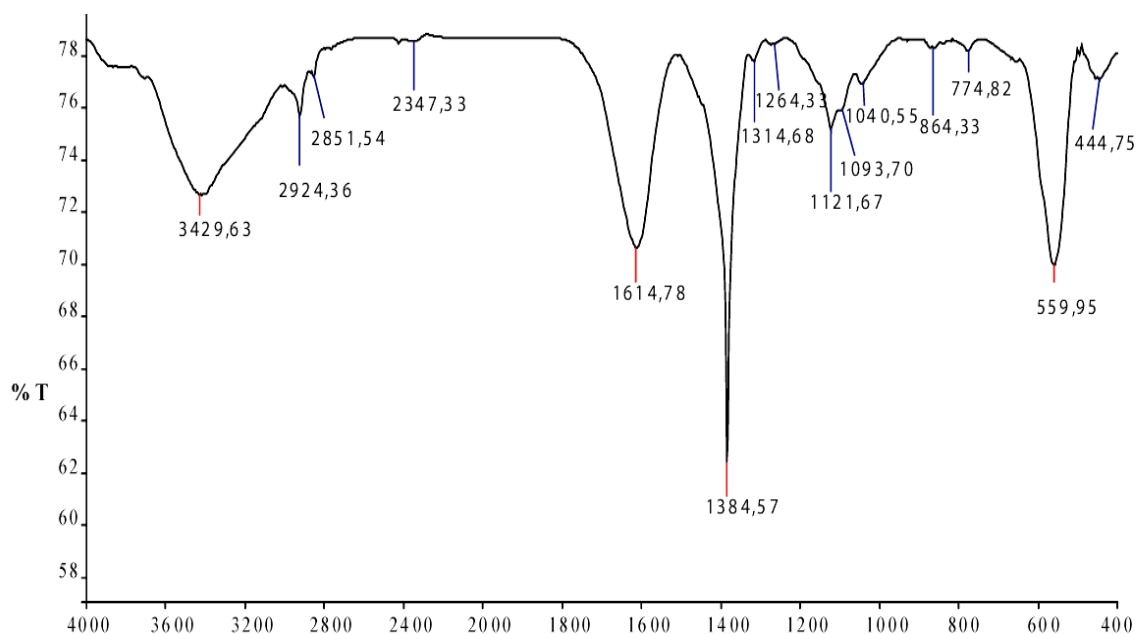
$$6/(\rho_{exp}.L) = 31.26 \text{ m}^2/\text{g}. \quad (\text{eq2.IV})$$

$\rho_{exp} = 4,92$ masse volumique expérimentale de l'oxyde déterminé par pycnométrie proche de la valeur théorique obtenue à partir des rayons X.

IV.1.2 analyse infrarouge IR

Cette mesure nécessite l'utilisation d'une pastille de *KBr* spectroscopique déshydraté dans l'étuve auquel on additionne une petite quantité (~3%) de la poudre à étudier. Le spectre IR de ZnFe_2O_4 est enregistré dans le domaine $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ (figure 22). Le spectre permet de confirmer la formation de la phase spinelle. Les bandes centrées à 1614 , 1384 et 559 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des ions Zn^{2+} et Fe^{3+} respectivement en sites tétra et octaédriques. La bande large à 3429 cm^{-1} est attribuée à l'adsorption de l'eau sur *KBr* [36].

Figure 22 : Analyse infrarouge de ZnFe_2O_4



IV.1.3 conductivité électrique

La conductivité électrique (σ) a été mesurée à l'aide d'un montage décrit précédemment. La loi d'Arrhenius (eq 2.IV) est respectée dans le domaine de température étudié à 300-550 K.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E_\sigma/kT) \quad (\text{eq.3.IV})$$

La linéarisation de l'équation (IV.2) donne :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 + (10^3/T)(\Delta E_\sigma / R 10^3) \quad (\text{eq.4.IV})$$

Avec R : constant des gaz parfaits ($8,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et σ_0 une constante.

Le tracé de $\log \sigma = f(1000/T)$ donne une droite dont la pente nous conduit à une énergie d'activation ΔE_σ de 0.22 eV.

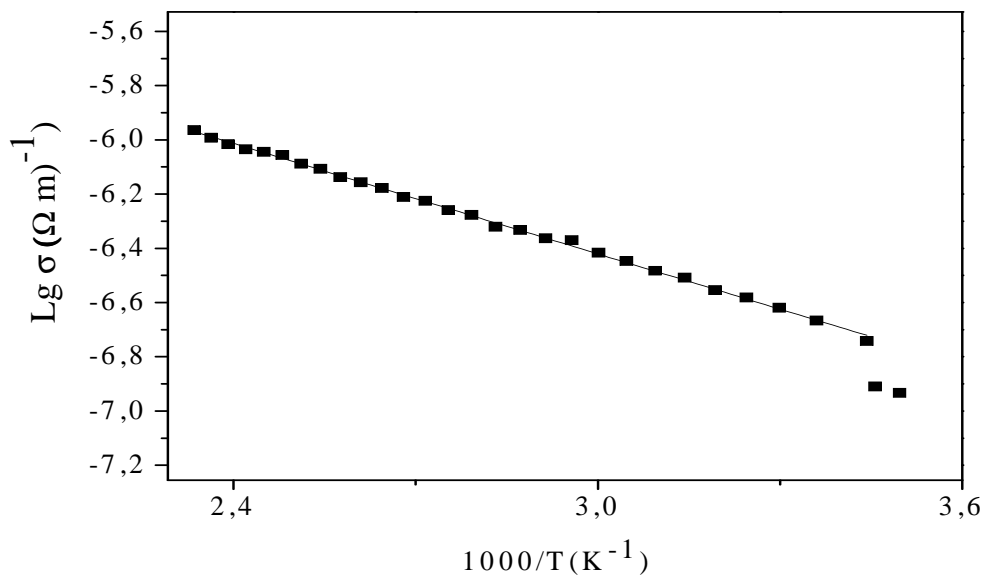


Figure 23: La conductivité électrique en fonction de 1000/T de ZnFe_2O_4

L'augmentation de σ avec la température révèle un comportement semi-conducteur classique, propriété exigée en photocatalyse. A température ambiante, σ avoisine $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$

IV.1.4 réflectance diffuse

Le spectre de réflectance diffuse de ZnFe_2O_4 a été réalisé sur poudre à l'aide d'un spectrophotomètre type Cary 500 dans la gamme (200-1500 nm). La largeur de la bande interdite (E_g) est évaluée à partir du point d'inflexion de la courbe $R\% = f(\lambda)$ (figure 24). A partir du point d'inflexion donne λ_0 (= 629 nm), le gap est donné par la relation:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_0(\text{nm})} = 1,97 \text{ eV.}$$

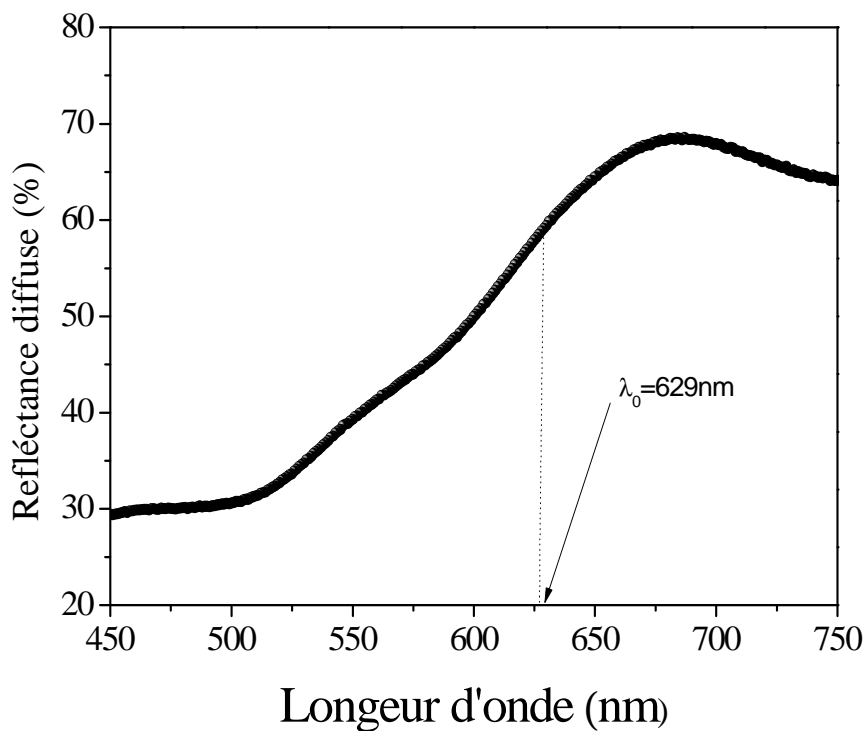


Figure 24 : Réflectance diffuse de ZnFe_2O_4 en fonction de la longueur d'onde.

La relation entre le coefficient d'absorption optique (α) et l'énergie des photons incidents ($h\nu$) s'exprime selon le modèle de Pankov par ^[37] :

$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g)$; A est une constante et $n = 2$ et $1/2$ respectivement pour une transition directe et indirecte. La figure 25 $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$ laisse apparaître une transition direct avec une valeur de E_g (1,95 eV), déterminée par intersection de $(\alpha h\nu)^n$ avec l'axe de l'énergie ($h\nu$).

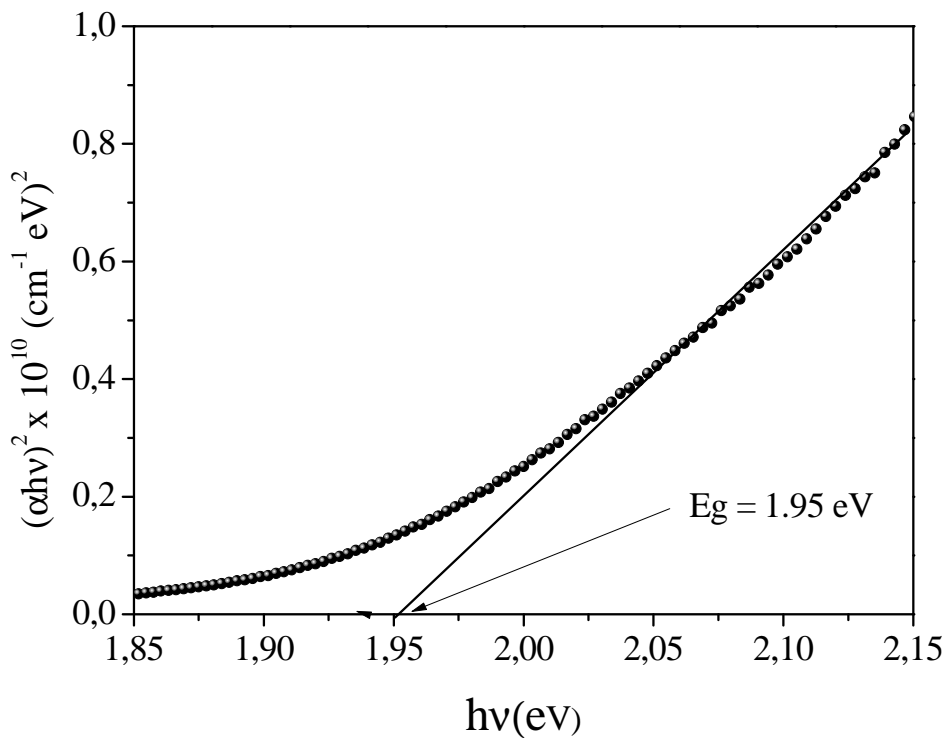


Figure 25 : Transition direct de $ZnFe_2O_4$.

IV.1.5 caractérisation photo électrochimique

a. Pouvoir thermoélectrique

La figure 26 représente la variation du pouvoir thermoélectrique (S) $ZnFe_2O_4$ avec la température. S ($= \Delta V/\Delta T$) est positif dans tout le domaine de température étudié, ce qui indique une semi conductivité de type (p) où les trous sont des porteurs majoritaires. La diminution de S avec la température (T) indique une mobilité (μ) non activée thermiquement et où l'augmentation de la conductivité électrique ($\sigma = eN_A\mu$) est attribuée à une croissance du nombre des porteurs de charges (trous) N_A . Au delà de 400 K, S tend vers une valeur constante indiquant que la majorité des accepteurs sont ionisés en accord avec la statistique de Fermi Dirac.

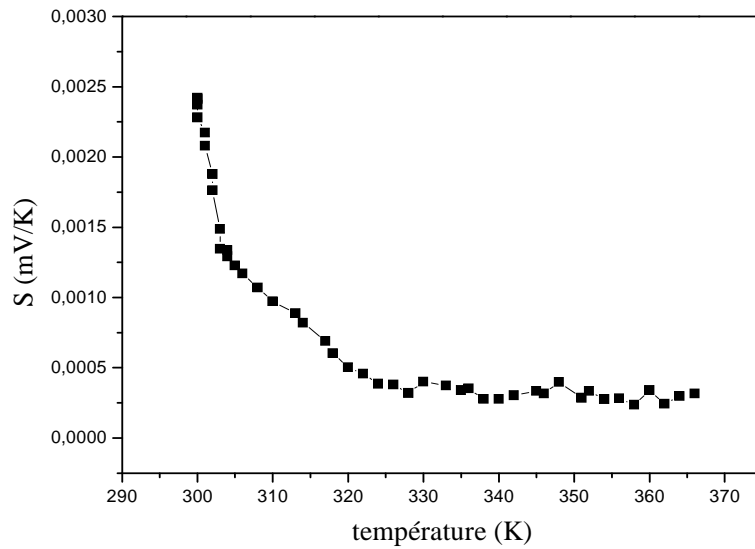


Figure 26 : variation thermique du pouvoir thermoélectrique S de $ZnFe_2O_4$

Cependant la valeur relativement élevée de S laisse présager une faible concentration de trous (voir Mott-Schottk) (figure 27). Rappelons que pour un métal classique, le pouvoir thermoélectrique est de l'ordre de $5-10 \mu V K^{-1}$. La conduction électronique des spinelles se fait selon un mécanisme de saut par petits polarons (small polaron hopping) entre des sites cristallographiques équivalents

$$S = K/e (\ln (N_0/ N_A)) \quad (\text{eq.5.IV})$$

b. Caractéristique de Mott-Schottky

La valeur du potentiel de la bande plate V_{bp} (flat band potential) est donnée par la relation de Mott-Schottky ^[38]

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left[\frac{2KT}{\epsilon\epsilon_0 e^2} \right] \left(\frac{e(V_{bp} - V)}{kT} - 1 \right)$$

Où tous les symboles ont leur signification habituelle. C'est l'équation d'une droite pour laquelle $V = V_{bp}$ lorsque $I/C^2 = 0$. On obtient $V_{bp} \sim 0,361 \text{ V}_{/ECS}$. La figure 27 donne I/C^2 en fonction de V pour une fréquence de 10 kHz.

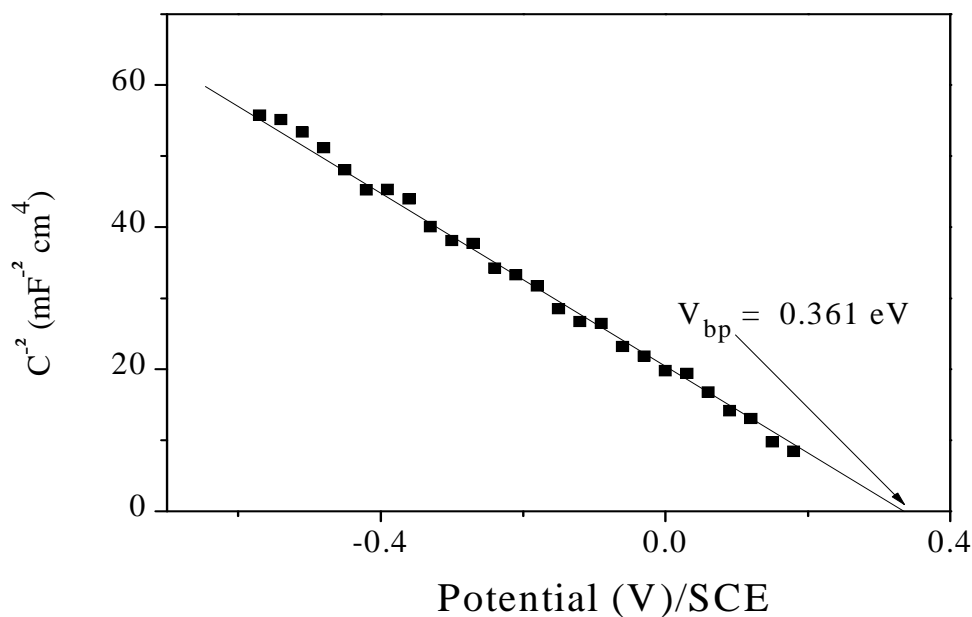


Figure 27 : Variation de I/C^2 en fonction du potentiel de $ZnFe_2O_4$ à fréquence fixe (10 kHz) dans une solution de H_2SO_4 (0,5 M)..

IV.1.6 diagramme énergétique

Les caractérisations précédentes ont été entreprises dans le but de tracer le diagramme énergétique de la jonction semi-conducteur/électrolyte. Par conséquent, la détermination des paramètres électriques et photo électrochimiques (V_{bp} , E_a et E_g) permettent de localiser les bandes électroniques (BV et BC) de $ZnFe_2O_4$ rapport au vide et à l'électrode de référence au calomel (ECS) à partir de la formule suivante :

$$E_{BV} = V_{bp} + E_a \text{ et } E_{BC} = E_{BV} - E_g$$

Les valeurs obtenues ($E_{BV} = 0.63 \text{ eV}$ et $E_{BC} = -1.47 \text{ eV}$) montrent que les bandes BV et BC sont à caractère cationique donc indépendantes du pH avec un fort pouvoir réducteur pour BC, capable de réduire n'importe quel ion inorganique.

Les potentiels des couples $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ sont moins énergétiques que BC (figure 28) et peuvent par conséquent être réduits en Cr(III) et hydrogène respectivement.

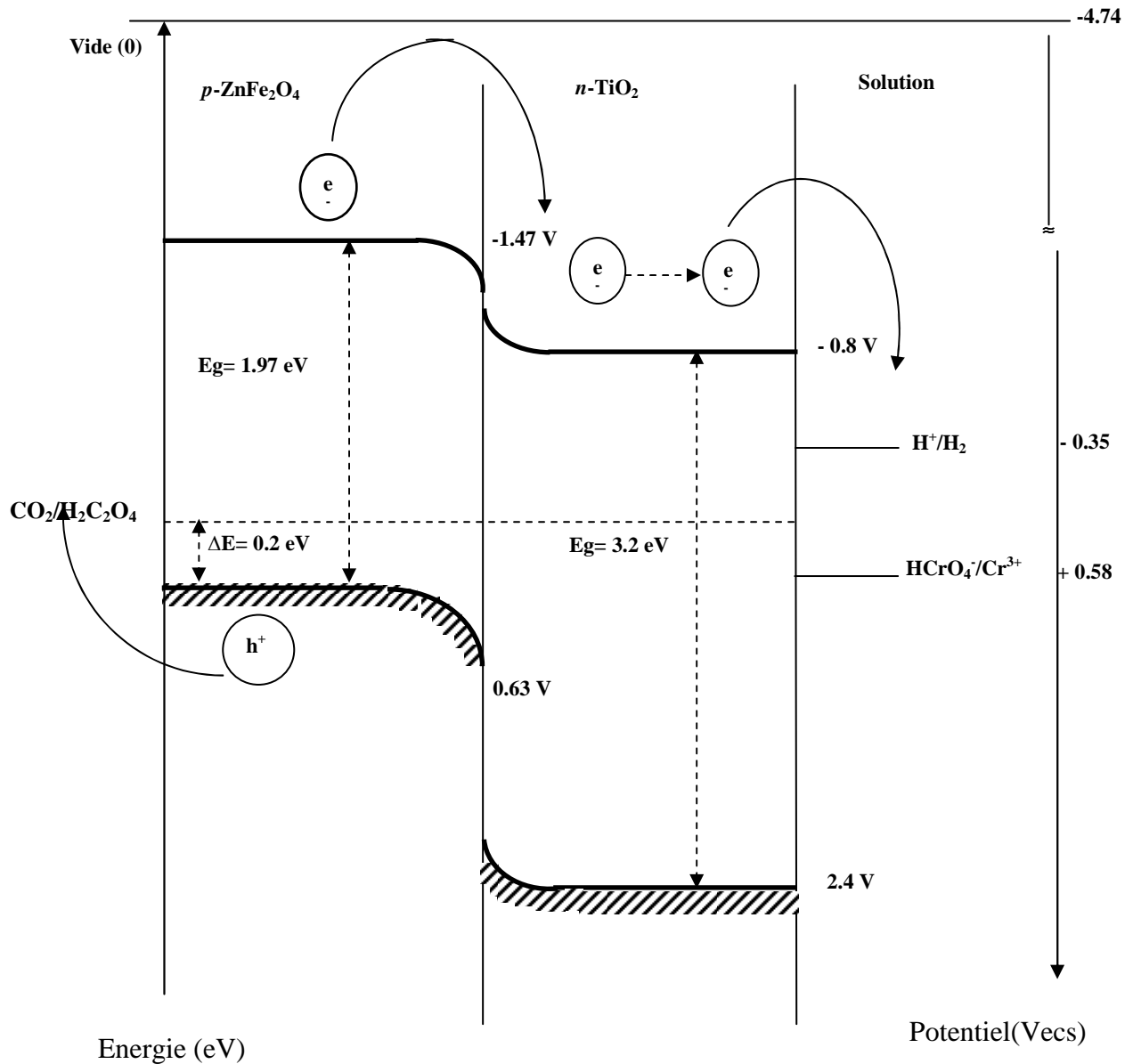
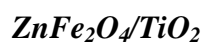


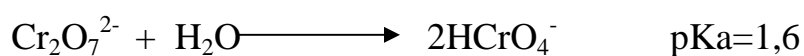
Figure 28 : Diagramme énergétique de l'hétérojonction



IV.2. ETUDE DE LA PHOTOACTIVITE DE ZnFe_2O_4

Avant toute étude photocatalytique, le mélange réactionnel doit être testé sans catalyseur (photolyse) afin de montrer que la réaction ne peut avoir lieu. Après 3 heures d'illumination dans les mêmes conditions expérimentales, aucune réduction n'a pu être détectée par spectrophométrie et titrage potentiométriques par le sel de Mohr.

Le chrome hexavalent existe en solution sous différentes espèces à savoir HCrO_4^- et CrO_4^{2-} , dépendant du pH selon le diagramme Pourbaix potentiel-pH :



En milieu acide, l'espèce prédominante est HCrO_4^- .

Avant tout test photocatalytique, il est impératif d'effectuer des expériences sans catalyseur et dans le noir. L'absence de réaction entre l'acide oxalique (capteur de trous, voir plus loin) et le chrome hexavalent a été confirmée. Pour la photolyse sous 3 h d'illumination à température de 25°C (température du travail), nous avons obtenu exactement le même spectre que la solution mère (figure 29).

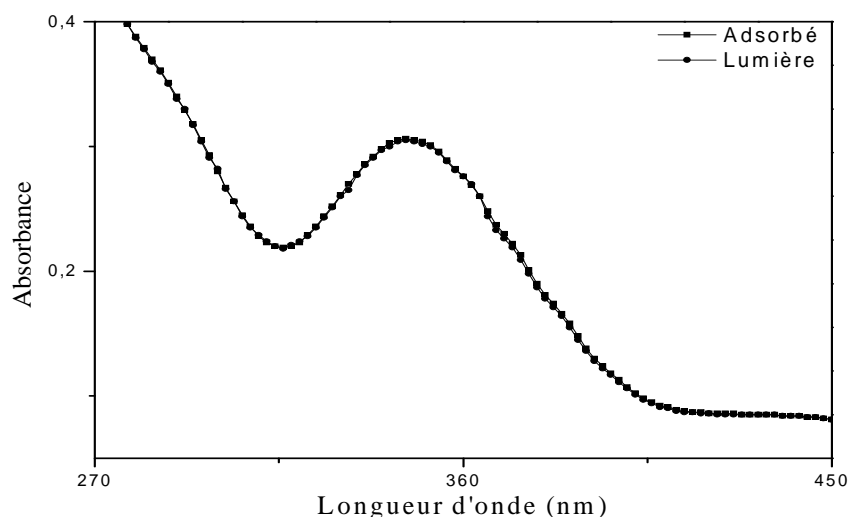


Figure 29 : Absorbance en fonction de longueur d'onde sans catalyseur

IV.2.1 Influence de la masse

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la masse du catalyseur sur la photo réduction de chrome (VI). La masse optimisé de $ZnFe_2O_4/TiO_2$ a été trouvé égale à (75/25) (figure 30).

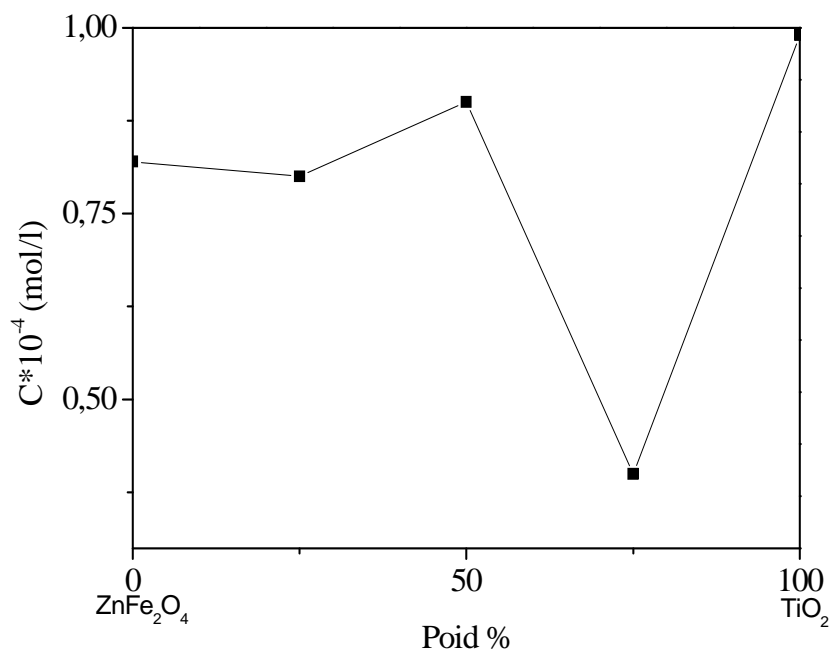


Figure 30 : Evolution de la concentration de Cr(VI) en fonction de la masse de $ZnFe_2O_4/TiO_2$

IV.2.2 Effet de L'adsorption

Le chrome hexa valent possède une affinité d'adsorption sur le catalyseur $ZnFe_2O_4$ dans le noir de Cr(VI). La cinétique a été suivi par potentiométrie dans un milieu acide (pH ~2) où le spinelle montre une grande stabilité chimique. Le système consistait à plonger une électrode de platine (indifférent) et une électrode de calomel. La figure (31) montre que le potentiel diminue. c. a. d. la quantité (ou la concentration) du $K_2Cr_2O_7$ adsorbée augmente avec la durée de contact avec l'adsorbant (catalyseurs $ZnFe_2O_4/TiO_2$) jusqu'à atteindre une saturation au bout de 45 mn (temps d'équilibre). Le potentiel correspondant est de ~300 mV.

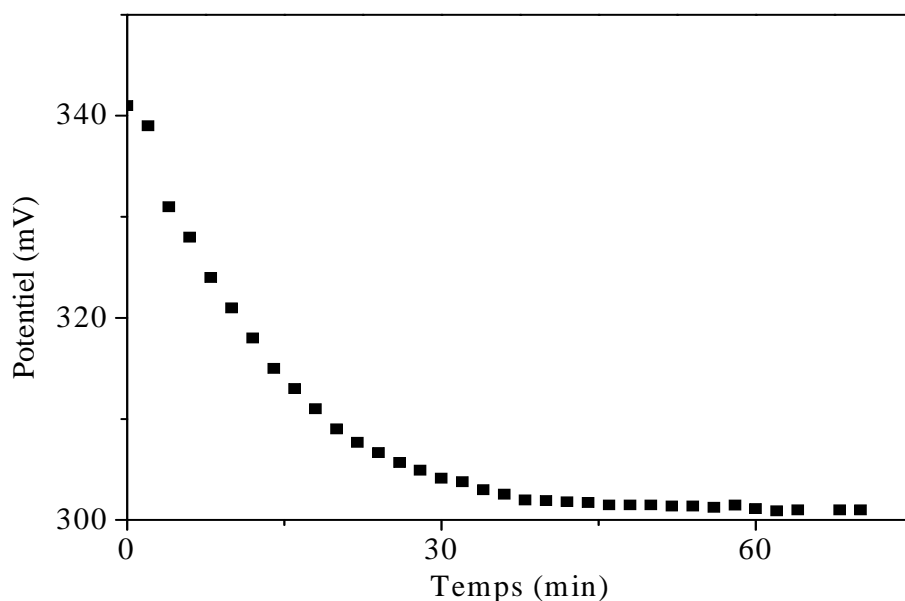
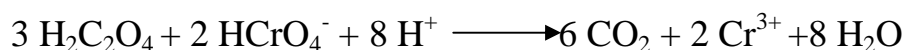


Figure 31 : Cinétique de l'adsorption de $ZnFe_2O_4/TiO_2$

IV.2.3 Photo catalyses

La minéralisation complète de l'acide oxalique s'effectue via l'oxydation par les radicaux. la réaction globale est :



Une fois le système stabilisé (~1 h), on illumine la suspension et on suit la cinétique par les deux techniques à savoir la spectrophotométrie et la potentiométrie (par le sel de Mohr) où le degré de fer est stabilisé.

La figure 32 montre la variation de $\ln(C)$ en fonction de temps, elle laisse apparaître une cinétique d'ordre 1 avec un temps de demi-réaction $t_{1/2}$ de 70 min, indépendant de la concentration initiale du chrome.

Ce résultat est confirmé par les spectres d'absorption UV-Visible donnés à la figure 32.

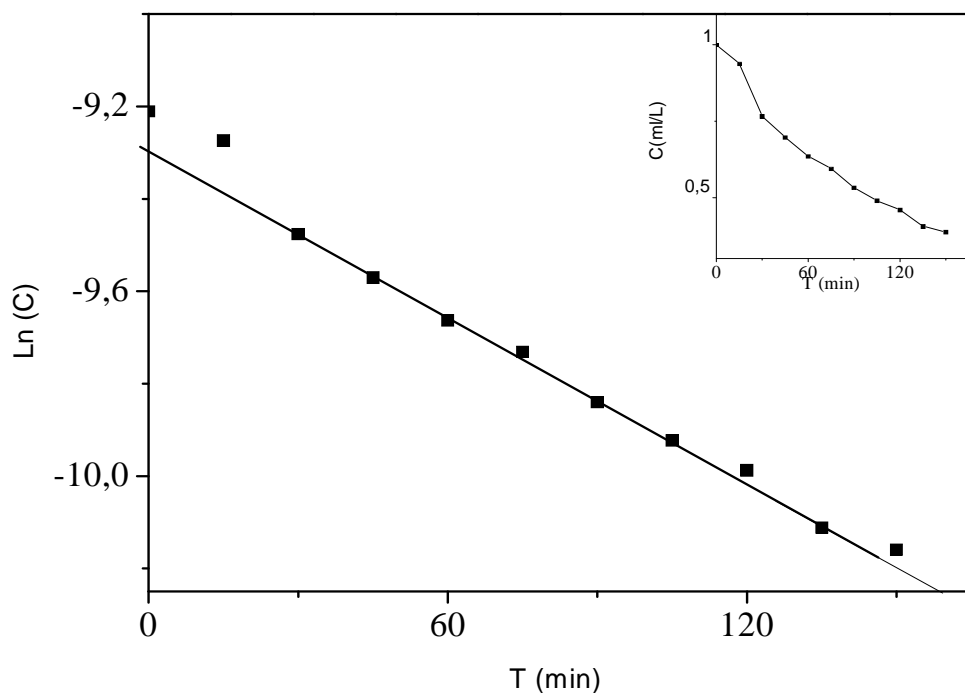


Figure 32 : Concentrations de Cr(VI) en fonction du temps en présence de $ZnFe_2O_4/TiO_2$ en suspension.

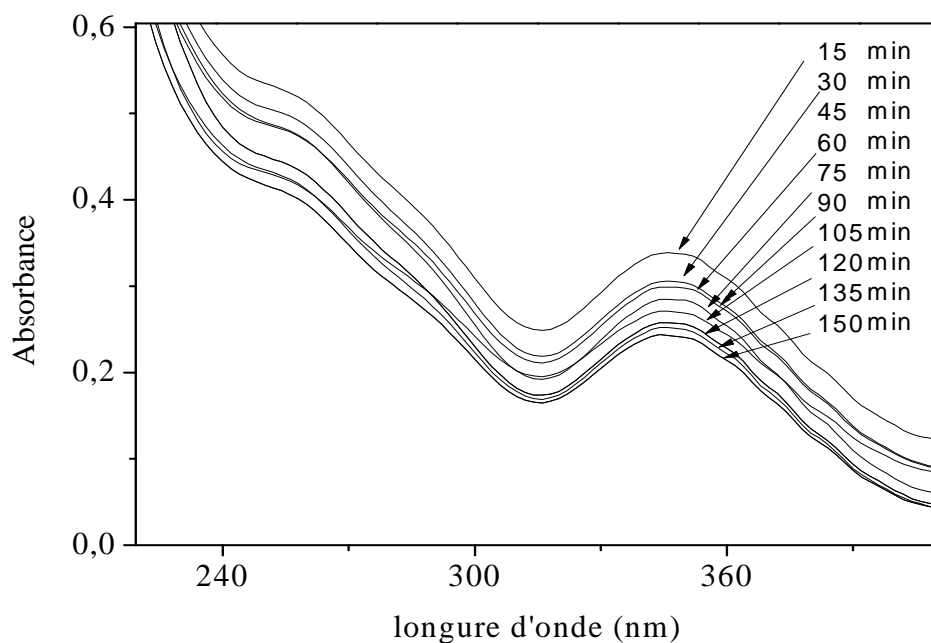


Figure 33 : Absorbance de Cr(VI) en fonction de la longueur d'onde de $ZnFe_2O_4/TiO_2$ en suspension.

IV.2.4 Effet de la température

La température est un paramètre important à étudier à cause de la variation hiver-été qui peut facilement atteindre une dizaine de degrés. En général, l'adsorption est une pré-condition de la photo catalyse. Cependant dans notre cas, l'adsorption semble constante dans le domaine 15-45 °C (Figure 34). En revanche, la réduction est faible à 15 °C puis augmente à 25-30 °C pour diminuer à nouveau à 40 °C. Ce phénomène est lié à une désorption de Cr(VI). Au-delà de 50 °C, la vaporisation est un problème croissant.

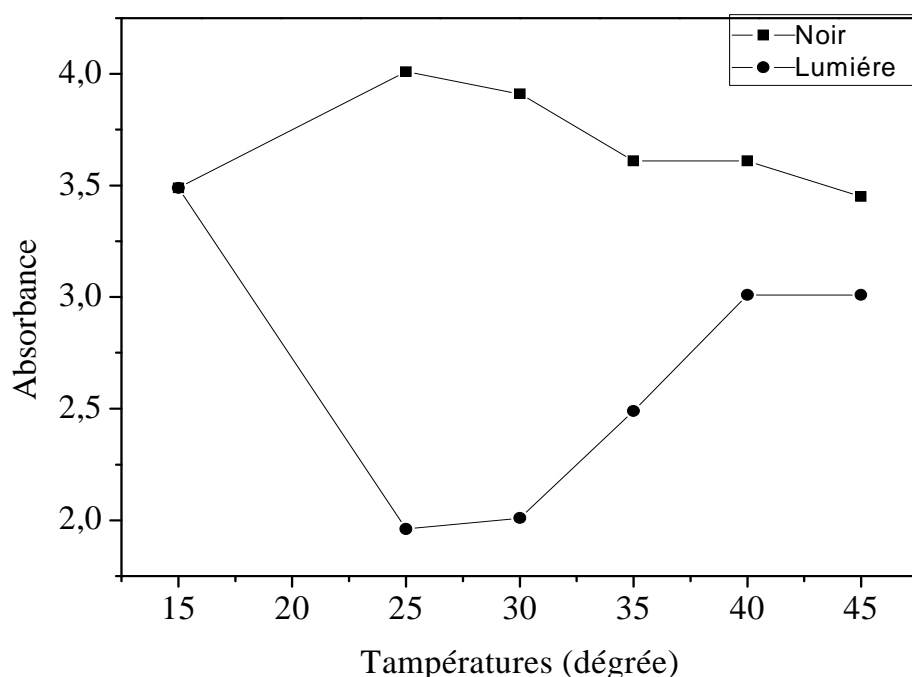


Figure 34 : Absorbance en fonction de la température en présence de $ZnFe_2O_4/TiO_2$ en suspension.

IV.2.5 Effet de l'atmosphère

Dans les réactions photo catalytiques englobant les matières organiques se font par l'intermédiaire des radicaux libres provenant de l'oxygène dissout. Pour confirmer une telle hypothèse, des expériences sous différentes atmosphères (air, O_2 et N_2) et les résultats sont donnés à la figure 35. Le test effectué sous azote accuse une absorbance de 0.299 très proche de la solution mère 0.305.

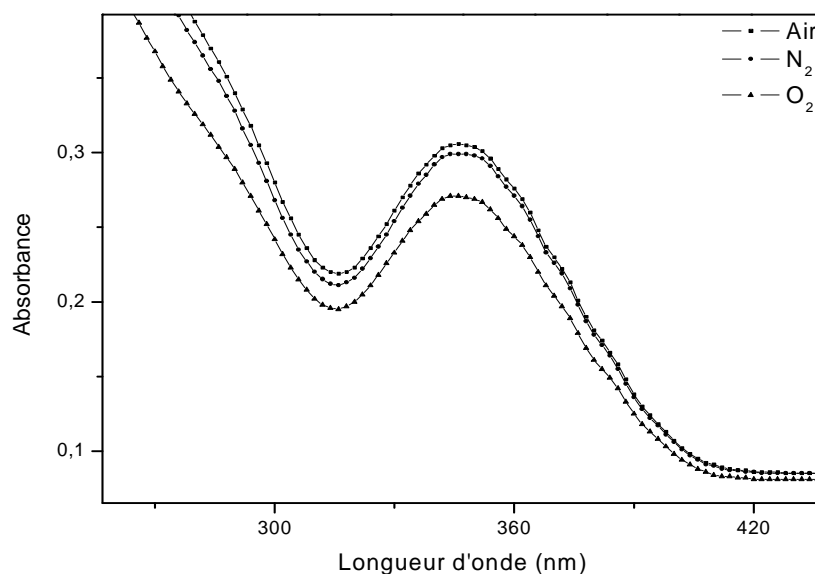


Figure 35 : Absorbance de Cr(VI) en fonction de la longueur d'onde de $ZnFe_2O_4/TiO_2$ en suspension.

IV.2.6 Photo production d'hydrogène

Au cours du temps, une saturation est nettement observée pour la réduction du chromate.

Deux possibilités sont alors envisageables :

- ❖ Les électrons localisés dans TiO_2 -BC sont transférés partiellement et de manière compétitive aux molécules d'eau absorbées pour donner de l'hydrogène :



L'hydrogène est un vecteur énergétique propre et sa combustion ne donne que l'eau.

Rappelons que le problème environnemental actuel est dû à l'émission croissante et incontrôlée de CO_2 provenant de la combustion des hydrocarbures.

- ❖ Les ions Cr^{3+} générés lors de la réduction du chromate sont re-oxydés par les trous et on atteint un état d'équilibre dynamique c.a.d. les deux réactions oxydation et réduction se font avec des vitesses égales et opposées. Cette expérience a été vérifiée expérimentalement et une solution de Cr^{3+} illuminée en présence du catalyseur laisse apparaître un pic à 350 nm dû à l'apparition de Cr(VI).

Les photo électrons localisés dans $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-CB}$ peuvent réduire le chromate et l'eau simultanément (voir digramme énergétique). Les deux thèmes sont d'importance capitale à savoir l'environnement et l'énergétique.

La figure 36 représente l'évolution du volume d'hydrogène dégagé en fonction du temps en présence du catalyseur $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ en suspension dans une solution acide en présence du chrome (VI). On peut à ce niveau évaluer le pourcentage des électrons utilisés pour la réduction du chrome d'après la figure 36. En absence du chrome, tous les électrons sont consommés pour le dégagement d'hydrogène (100%). En revanche dans une solution de Cr(VI) , seulement 42% sont utilisés pour l'hydrogène contre 58% pour la réduction du chromate.

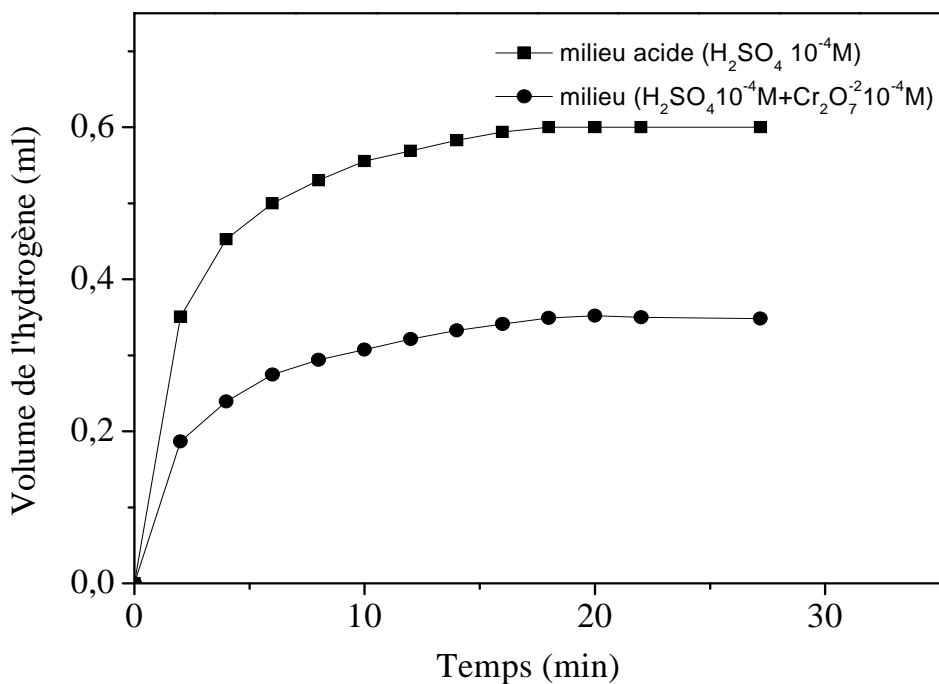


Figure 36 : Volume d'hydrogène produit en fonction du temps

CONCLUSION

CONCLUSION

Il est bien établi maintenant que le chrome hexa valent est hautement toxique et même cancérigène. Plusieurs industries le rejettent dans le milieu aquatique sans aucun contrôle. Les méthodes habituellement utilisés sont couteuses et sont souvent difficile à mettre en œuvre. Aussi nous nous sommes intéressés à la photo catalyse comme technique de remplacement. Elle est simple et peu couteuse particulièrement dans un pays comme l'Algérie avec un ensoleillement quotidien dépassant parfois 18 heures et une constante solaire de 1300 kW m^{-2} .

Nous avons mis au point dans le présent travail un procédé photo-électrochimique utilisant un oxyde semi-conducteur. Le choix du spinelle ZnFe_2O_4 est lié à son faible coût, à sa stabilité chimique et à son impact environnemental. Il a été préparé par sol gel dans le but d'accroître la surface spécifique. Il a été caractérisé par diverses techniques (DRX, réflectance diffuse, propriétés de transport et tracé de Mott-Schottky).

Le potentiel de la bande plate V_{bp} caractéristique du matériau a permis de positionner la bande de conduction dans l'échelle électrochimique et de tracer le diagramme énergétique de $\text{ZnFe}_2\text{O}/\text{Solution}$ et de prévoir d'un point de vue thermodynamique la réduction de Cr(VI) et de l'eau à $\text{pH} \sim 2$. Le positionnement des bandes électroniques de ZnFe_2O_4 est indépendant du pH de la solution, cette propriété a été exploitée pour ajuster les niveaux $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{+3}$ et de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ par rapport à la bande de conduction de TiO_2 .

Au-delà de 3 heures d'illumination, le chrome (III) est ré-oxydé compétitivement avec l'acide oxalique par les trous et la durée de la réduction a été fixée à cette valeur.

LES REFERENCES

- [1] W. Wesley, Eckenfelder, Jr L'eau Dans L'introduction, Pollution. (1970).
- [2] Traitement, Recherche de qualité. Edition Barnes and Noble, New York. Le stockage de l'énergie : la solution hydrogène et les piles à combustible, Ecole d'Eté de Physique – Caen- Août (2001)
- [3] A. Fujishim, K. Honda, S. Kikuchi, J. Chem. Soc. Jpn., 72-108, (1969).
- [4] A. Fujishima, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpa., 44- 1148, (1971).
- [5] A. Fujishima, K. Honda, J. Natur (London), 238- 37, (1972).
- [6] M. Ampon, T. Shima, S. Kohama, Y. Kubokawa, J. Phys. Chem., 91-4305, (1987).
- [7] Y. Xu. Z.Z. Zhu, W. Chen, G. Ma, Chem, Appl. Chem., 8- 28, (1991).
- [8] K. Wilke, H. D. Breuer, J. Potochem. Potobiol. A : Chem., 121- 49, (1999).
- [9] S. Kloser, D. Raftery, J. Phys. Chem. B., India, 105-2815, (2001).
- [10] K.B. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Anandan, P. Maruthamuthu, Int. J. Hydrogen Energy, 26 669-674 (2001).
- [11] J. Ye, Z. Zou, M. Oshikiri, A. Matsushita, M. Shimoda, M. Imai, T. Shishido, Chemical Physics Letters 356 221–226 (2002).
- [12] J.L.T. Pestana, A. Ré, A.J.A. Nogueira and A.M.V.M. Soares Effects of Cadmium and Zinc on the feeding behaviour of two freshwater crustaceans: *Atyaephyra desmarestii* (Decapoda) and *Echinogammarus meridionalis* (Amphipoda) J. Chemosphere, 68, 556-1562, (2007).
- [13] D. F. Samuel, M. A. Osman, Chemistry of Water Traetment. Edition CRC Press LLC, U.SA, (1998).
- [14] A. Curtis, J. Morton, C. Balafa, S. MacNeil, J. David, Gawkrodger, D. Nicholas ,Warren and S. Gareth, Evans The effects of nickel and chromium on human keratinocytes: Differences in viability, cell associated metal and IL-1 α release J. Toxicology in Vitro, 21 809-819,(2007).
- [15] A. Gianguzza, E. Pelizzetti, S. Sammartano, Chemistry of Marine Water and Sediments. Edition Springer, Germany, (2002).
- [16] M. Dore, Chimie des Oxydant de Traitement des Eaux. Edition Lavoisier, Paris, (1989).
- [17] P. Duverneuil, B. Fenouillet et C. Chaffot Récupération des Métaux dans les Déchets et Boues Issues des Traitements des Effluents. Edition Lavoisier, (1994).
- [18] E. Stanley, Manahan, Environmental Chemistry. Edition CRC Press, U.S.A, (2005).

- [19] L. Lévesque, Les Micropolluants Minéraux dans les Eaux Superficielles Continentales. Rapport N° 4 ; AFEE, (1977).
- [20] Reeve R Introduction to Environmental Analysis. Edition John Wiley & Sons Ltd, England, (2002).
- [21] Chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate. Vol. 53. European union risk assessment report. European Chemicals Bureau. Existing substances.
Sodium chromate, sodium dichromate, potassium chromate, potassium dichromate – In:
- [22] base de données HSDB.
- [23] IUCLID Dataset – Sodium chromate, sodium dichromate, potassium dichromate. European Commission. European Chemicals Bureau, (2000).
- [24] KIRK-OTHTMER – Encyclopedia of chemical technology. New York, John Wiley and sons, 4e ed., vol. 6, pp. 263-311, (1992).
- [25] Scientific basis for swedish occupational standards XXI, (2000).
- [26] M Dore, Chimie des Oxydants de Traitement des Eaux. Edition Lavoisier, Paris,(1989).
- [27] D Chatterjee, A Mahata, J Appl Catalysis B: Environnement, 33,119-125(2001).
- [28] J R Vaillant, Utilisation de L'énergie Solaire, Edition Eyrolles, Paris,(1978).
- [29] Richard W. Baker, Membrane Technology and Application. Edition John Wiley & Sons Ltd, England, (2004).
- [30] I. Stépanenko, Principes de la Microélectronique, p. 50, Edition Mir, Moscou, (1983).
- [31] H. Gerisher, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 58, 263 (1975).
- [32] H. Gerisher, Energy Conversion with Semiconductor Electrodes, Topics in applied Physics, Solide State Physics Aspects 1978; Editor B.O. Seraphin.
- [33] P. Dordor, E. Marquestaut, C. Salducci and P. Hagenmuller, Rev. Phys. Appl. , 20, 795, (1985).
- [34] F.S. Galasso Structure and Properties of Inorganic Solid, Pergamon press, Oxford, (1970).
- [35] X-ray diffraction Methods Toronto, EW Nuffield, (1960).
- [36] J.A. Nyquist, R.O. Kagel, Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press, New York, (1971).
- [37] Y. Pankov, Optial Transitions, Tomson (1971).
- [38] Nozik A. J. and Menning R. J. Phys. Chem. 100-13061 (1996).

