

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

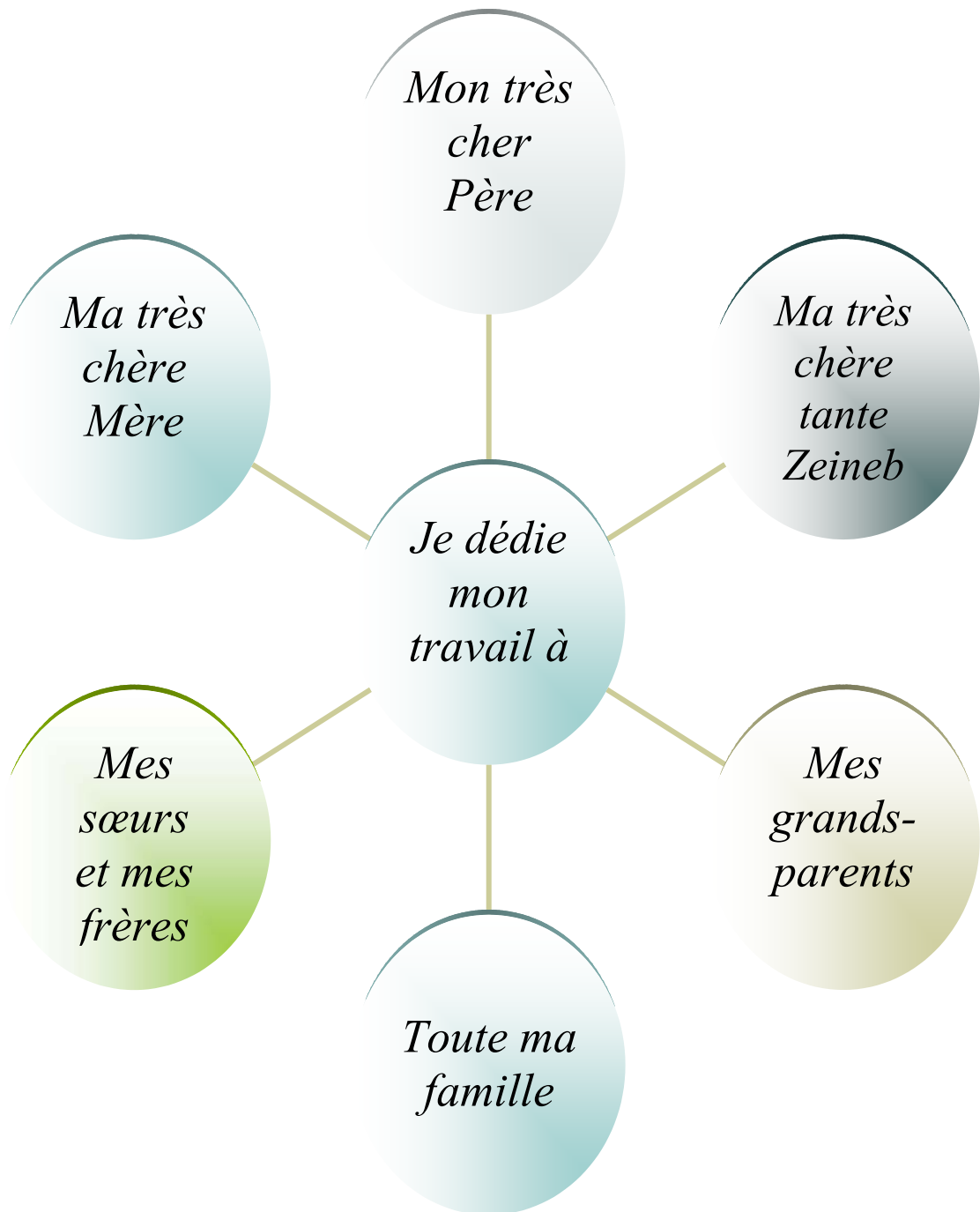
Par : ***M^{elle} BRAHIMI Razika***

Thème :

Synthèses et Caractérisations de Semi-conducteurs
 $CuAlO_2$, Bi_2S_3 et PbS et Etudes des Propriétés
Photocatalytiques de Leurs Hétérojonctions avec TiO_2

Soutenu le : 12 / 11 / 2006, devant le jury composé de :

M ^r M. H. GUERMOUCHE	Professeur	U.S.T.H.B.	Président
M ^r M. TRARI	Professeur	U.S.T.H.B.	Directeur de thèse
M ^r Y. BESSEKHOUAD	Maître de conférences	E.N.V.	Co-Directeur de thèse
M ^{me} M. HAMADENE	Professeur	U.S.T.H.B.	Examinatrice
M ^{me} L. BADACHE	Maître de conférences	U.S.T.H.B.	Examinatrice
M ^r A. HANNANI	Maître de conférences	U.S.T.H.B.	Examineur



Et à tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables (LSEVR) de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B.).

Je tiens à remercier Monsieur A. AIDER Maître de conférences à l'U.S.T.H.B., Directeur du laboratoire pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'adresse également mes vifs remerciements à Monsieur A. BOUGUELIA, Professeur à l'U.S.T.H.B., pour son aide et ses conseils précieux.

Je tiens à remercier Monsieur M. H. GERMOUCHE, Professeur à l'U.S.T.H.B., qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

M^{me} M. HAMADENE, Professeur à l'U.S.T.H.B., M^{me} L. BADACHE et M^r M. HANNANI, Maîtres de conférences à l'U.S.T.H.B., m'honorent d'avoir accepté de participer à ce jury, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Sous la direction de Monsieur M. TRARI Professeur à l'U.S.T.H.B., à qui j'exprime ma profonde gratitude pour son encadrement, son sérieux, sa simplicité ainsi que la confiance qu'il m'a témoigné, ce travail été réalisé.

Je voudrais remercier particulièrement Monsieur Y. BESSEKHOUAD, Maître de conférences à l'E.N.V. 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.

Mes remerciements s'adressent à M^{me} D. HAMANE, ingénieur à Bab-Ezzouar pour m'avoir accepté d'utiliser l'appareil spectrophotomètre au sein de son laboratoire.

Je remercié également M^{me} K. GUELLIL, Ingénieur au C.R.D. de Sonatrach à Boumerdes pour la réalisation des mesures de DRX.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M^{elles} Z. Boukhemikhem, N. Azouani, N. Khenniche, et A. Boudjemaa, S. Boumaza, N. Boudjlida, B. Zahia et K. Bellalem pour le soutien qu'elles m'ont toujours apporté.

Je remercie enfin toute l'équipe du laboratoire de Chimie Solaire : M^{mes} Y. GABES, F. MEZOURI, M^r L. BENALI, M^r F. AIT-IHADDADEN, M^{lles} W. KETIR, N. KORICHE, S. SOUAD, S. BOUMAZA, N. HELEILI, M^r S. OUMAIRI et M^r H. DERBAL.

SOMMAIRE

INTRODUCTION [1]

Première partie:

CHAPITRE I : THEORIE DES SEMI-CONDUCTEURS [4]

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE [10]

II-1- PREPARATION DES ECHANTILLONS [10]

II-1-1- PRODUITS DE DEPART [10]

II-1-2- METHODES DE SYNTHESE [11]

II-2-TECHNIQUES DE CARACTERISATION [12]

II-2-1-ANALYSES RADIOCRYSTALLOGRAPHIQUES [12]

II-2-2-DETERMINATION DU GAP (Eg) [12]

II-2-3- MESURES ELECTRIQUES [12]

II-3- ETUDE PHOTOELECTROCHIMIQUE [15]

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.

III-1-CARACTERISATIONS DE SEMI-CONDUCTEURS [18]

III-1-1-CARACTERISATIONS DE CuAlO_2 [18]

III-1-1-1-RAPPEL SUR LA STRUCTURE DE CuAlO_2 [18]

III-1-1-3- PROPRIETES OPTIQUES [19]

III-1-1-4- PROPRIETES DE TRANSPORT [20]

III-1-1-4-1-CONDUCTIVITE ELECTRIQUE [20]

III-1-1-4-2-POUVOIR THERMOELECTRIQUE [20]

III-1-2-1-ANALYSE RADIOCRYSTALLOGAPHIQUE Bi_2S_3 [24]

III-1-2-2- PROPRIETES OPTIQUES [26]

III-1-2-3- PROPRIETES DE TRANSPORT [26]

III-1-2-3-1-CONDUCTIVITE ELECTRIQUE [26]

<i>III-1-2-3-2-POUVOIR THERMOELECTRIQUE</i>	[27]
<i>III-1-3-1- RAPPEL SUR LA STRUCTURE DE PbS</i>	[30]
<i>III-1-3-2- ANALYSE RADIOCRYSTALLOGAPHIQUE</i>	[31]
<i>III-1-3-3- PROPRIETES OPTIQUES</i>	[32]
<i>III-1-3-4- PROPRIETES DE TRANSPORT</i>	[33]
<i>III-1-3-4-1-CONDUCTIVITE ELECTRIQUE</i>	[33]
<i>III-1-3-4-2-POUVOIR THERMOELECTRIQUE DE $CuAlO_2$</i>	[33]
<i>III-1-4-1- RAPPEL SUR LA STRUCTURE DE TiO_2</i>	[35]
<i>III-1-4-2- PROPRIETES DE TRANSPORT</i>	[37]
<i>III-1-4-2-1- CONDUCTIVITE ELECTRIQUE</i>	[37]
<i>III-1-4-2-2- POUVOIR THERMOELECTRIQUE</i>	[37]
III-2-ETUDE PHOTOELECTROCHIMIE DE SEMI-CONDUCTEURS	[39]
<i>III-2-1- ETUDE PHOTOELECTROCHIMIQUE DE $CuAlO_2$</i>	[39]
<i>III-2-2- ETUDE PHOTOELECTROCHIMIQUE DE Bi_2S_3</i>	[41]
<i>III-2-2-1-COURBES INTENSITE-POTENTIEL (I-V)</i>	[41]
<i>III-2-2-2-FACTERRUE DE FORME (FF)</i>	[43]
<i>III-2-3- ETUDE PHOTOELECTROCHIMIQUE DE PbS</i>	[46]
<i>III-2-4- ETUDE PHOTOELECTROCHIMIQUE DE L'OXYDE DE TITANE TiO_2</i>	[47]
REFERENCES	[50]
Deuxième partie	
CHAPITRE IV : PHOTOPRODUCTION DE L'HYDROGENE	[53]
CHAPITRE V : PARTIE EXPERIMENTALE	[56]
CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSIONS.	[59]
VI-1- PHOTOPRODUCTION DE L'HYDROGENE SUR $CuAlO_2/TiO_2$	[59]

VI-2- PHOTOPRODUCTION DE L'HYDROGENE SUR $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$	[66]
REFERENCES	[73]
Troisième PARTIE	
CHAPITRE VII : PHOTODEGRADATION DE COLOARANTS	[74]
CHAPITRE VIII : PARTIE EXPERIMENTALE	[76]
CHAPITRE IX : RESULTATS ET DISCUSSIONS	[78]
IX-1- PHOTODEGRADATION DE L'EOSINE SUR PbS , TiO_2 et PbS/TiO_2	[78]
REFERENCES	[90]
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	[91]
LEGENDES DES FIGURES ET DES TABLEAUX	[93]

LISTE D'ABREVIATIONS :

SC : Semi-conducteur.

PEC : Photoélectrochimique.

UV : Ultraviolet.

(e^- , t^+) : Paire électron, trous.

HOMO : La plus haute orbitale moléculaire occupée.

LUMO : La plus basse orbitale moléculaire inoccupée.

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

BC-TiO₂ : Bande de conduction de l'oxyde de Titane TiO₂.

Vis : Visible.

BI : Bande interdite.

E_g : Energie de la bande interdite.

V_{bp} : Potentiel de la bande plate

R : Résistivité.

T : Température absolue.

ΔE_i : Energie d'activation intrinsèque.

ΔE_n : Energie d'activation pour un matériau SC de type n.

ΔE_p : Energie d'activation pour un matériau SC de type p.

E_F : Niveau de Fermi.

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

I_{ph} : Photocourant.

ΔU : Potentiel de jonction.

RCS : Région de charge spatiale.

Red : Réducteur.

Ox : Oxydant.

hν : 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.

IEP : Phénomène d'injection d'électrons entre particules.

ECS : Electrode de référence au calomel saturé.

ET : Electrode de travail.

ENH : Electrode normale à hydrogène.

CE : Contre électrode.

FF : Facteur de forme.

Abs : Absorbance.

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.

U_{Ph} : Photovoltage.

Introduction

INTRODUCTION :

La large consommation mondiale des énergies fossiles fait exposer la planète à l'épuisement de ses réserves naturelles et à la pollution. 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 [1]. Elle repose sur des réactions photocatalytiques 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^- , h^+) photogénérées (voir chapitre I) se déplacent en sens opposé dans une particule semi-conductrice formant ainsi une microcellule-photoélectrochimique (PEC).

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Honda et Fujishima étaient parmi les premiers qui ont étudié le comportement photoélectrochimique des oxydes métalliques à large bande interdite [2,3]. Ils se sont intéressés à la dissociation de l'eau sur l'oxyde de titane TiO_2 (forme rutile) avec des radiations Ultraviolettes (UV). Cette dernière ne représente que 5% du spectre solaire. Cependant, TiO_2 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 résoudre ce problème, différentes stratégies ont été adoptées telles que :

- Le changement des propriétés électriques par la variation de la taille des cristallites de l'oxyde de titane TiO_2 [4,5].
- Le dopage de l'oxyde de titane TiO_2 par des métaux de transition ou par formation des 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^- , h^+) [6-10]. En effet, ces matériaux sont chers et il n'est pas facile de les récupérer après usage.

*Trou : est un porteur positivement chargé $+1.6 \cdot 10^{-19}$ C ayant une masse physique nulle.

Pour mieux exploiter l'utilisation de la lumière visible, l'activation de TiO_2 par adsorption d'un colorant à sa surface est un processus très utilisé. Il a pour effet d'étendre la réponse spectrale de TiO_2 vers la région du visible [11]. Le colorant adsorbé à sa surface absorbe les rayonnements lumineux incidents et passe à un état excité par un transfert d'électrons de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) vers la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) du colorant [12]. Les électrons ainsi excités dans la LUMO vont être injectés dans la bande de conduction (BC) de TiO_2 . Il faut noter que l'instabilité du colorant, l'adsorption d'une ou plusieurs couches,...peuvent inhiber l'activité photocatalytique de TiO_2 .

Pour éviter ces inconvénients, un avantage particulier est obtenu par la substitution du colorant par un matériau SC pouvant absorber dans la région du visible. Ce dernier est combiné à TiO_2 formant ainsi une hétérojonction. Différents systèmes tels que CdS/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ont montré une meilleure activité photocatalytique de dégradation de polluants organiques. Ces hétérojonctions ont été étudiées sous différentes conditions d'irradiation (Visible, Ultraviolette) utilisant divers polluants (colorants, composés organiques contenant des fonctions acides ou basiques tels que : Orange II, Benzamide et 4-Hydroxybenzoïque) [13-14].

Pour cela, il nous a paru intéressant de voir l'activité photocatalytique de nos matériaux SC synthétisés : l'oxyde ternaire CuAlO_2 et le sulfure de bismuth Bi_2S_3 . Ces derniers ont montré une efficacité photocatalytique en terme d'hydrogène à partir de l'eau [15-16]. Pour améliorer leur efficacité, nous avons étudié la photoproduction de l'hydrogène sur leurs hétérojonctions avec TiO_2 ($\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$ et $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$).

Une autre étude a été entreprise, c'est la photodégradation du colorant organique qui est le 2', 4', 5', 7', tetrabromo-3',6'-dihydro-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one disodium. sur l'hétérosystème PbS/TiO_2 . Ce colorant est connu sous le nom commercial : Eosine.

Ces hétérojonctions doivent être basées sur un choix judicieux du matériau SC utilisé comme photosensibilisateur sous lumière visible, sa bande interdite E_g doit être inférieure à 1.5 eV. De plus le potentiel de la bande de conduction du matériau SC doit être plus cathodique que celui de la bande de conduction de TiO_2 (BC- TiO_2) avec une différence de potentiel importante dans le but d'avoir une séparation efficace de paires (e^- , t^+).

Notre choix s'est porté sur ces catalyseurs à cause de leur faible coût et la simplicité des méthodes de préparation. De plus CuAlO_2 est très stable dans les acides forts tels que l'eau régale (un volume d'acide chlorhydrique (HCl) et deux volumes d'acide nitrique (HNO_3)) et HClO_4 . Leurs faibles bandes interdites E_g respectivement ~ 1.29 eV, 1.53 eV et 0.41 eV font de ces matériaux SC des composés adaptés pour une exploitation maximale du spectre solaire.

Le présent travail sera divisé en trois parties :

- La synthèse de CuAlO_2 , Bi_2S_3 et PbS et leurs caractérisations physico-chimiques. Etude de leurs propriétés physiques (optique et transport) et photoélectrochimiques (type de semi conductivité, potentiel de la bande plate V_{bp} caractéristique du matériau, facteur de forme (FF) etc....).
- La production de l'hydrogène sous irradiation visible en utilisant des jonctions formées avec TiO_2 sous forme de suspensions ($\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ et $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$) dans des solutions aqueuses.
- La photodégradation de l'éosine pris comme polluant modèle a été étudiée dans le but d'avoir une amélioration photocatalytique de TiO_2 en le combinant à un matériau SC à bande interdite réduite, en l'occurrence PbS sera l'essentiel dans la dernière partie.

Chaque partie sera précédée par un aperçu théorique concernant le but du travail.

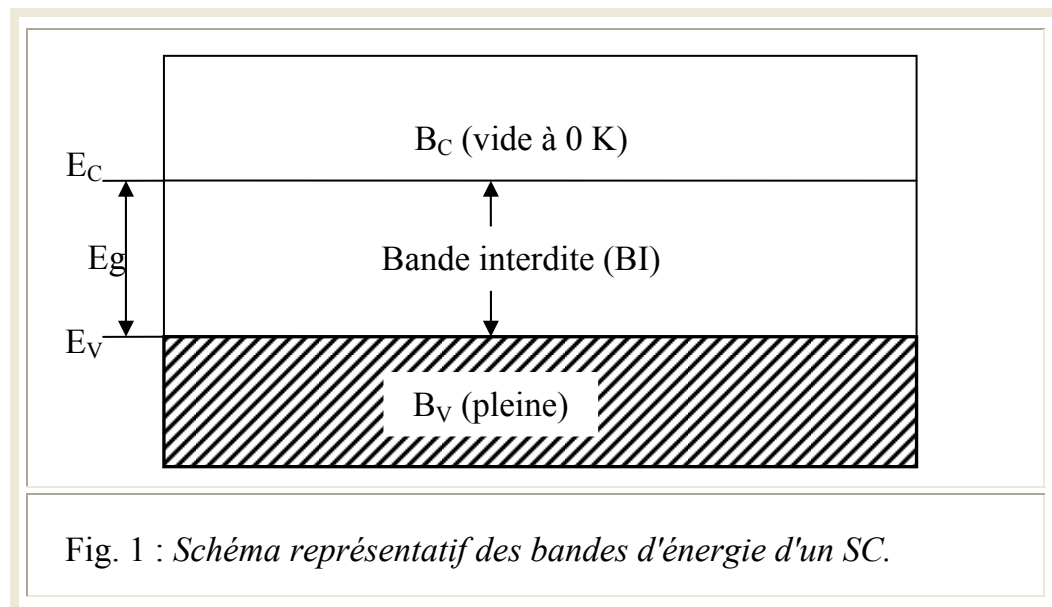
Première partie

CHAPITRE I

Théorie des semi-conducteurs

I-Théorie des semi-conducteurs :

Un semi-conducteur SC est un matériau avec une résistivité (ρ) intermédiaire entre celle des métaux ($< 10^{-4} \Omega.cm$) et des isolants ($> 10^{+6} \Omega.cm$) [17]. ρ diminue avec élévation de la température contrairement aux métaux et tend vers une valeur finie quand T tend vers 0. Il 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, le schéma ci-dessous illustre les bandes énergétiques d'un matériau SC :



Dans un matériau SC intrinsèque les concentrations d'électrons (e^-) et de trous (t^+) sont égales et le niveau de Fermi E_F se positionne au milieu de la bande interdite, cette dernière est égale à $2\Delta E_i$. L'excitation d'un électron de la bande BV vers la bande BC fait apparaître un trou. Ce dernier laissé dans la bande BV est comblé par un autre électron et ainsi de suite, tout se passe comme si le trou se déplace en sens opposé de celui de l'électron.

* E_F : L'énergie pour laquelle la probabilité d'occupation d'un niveau énergétique est 1/2.

Dans ce cas les concentrations d'électrons et de trous sont données par la relation [18]:

$$n_i = p_i = A \exp(-E_g/2kT) \quad (1)$$

Où

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

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 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 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 [19]:

$$n = N_C \exp[-(-\Delta E_n)/kT] \quad (3)$$

$$p = N_V \exp[-(-\Delta E_p)/kT] \quad (4)$$

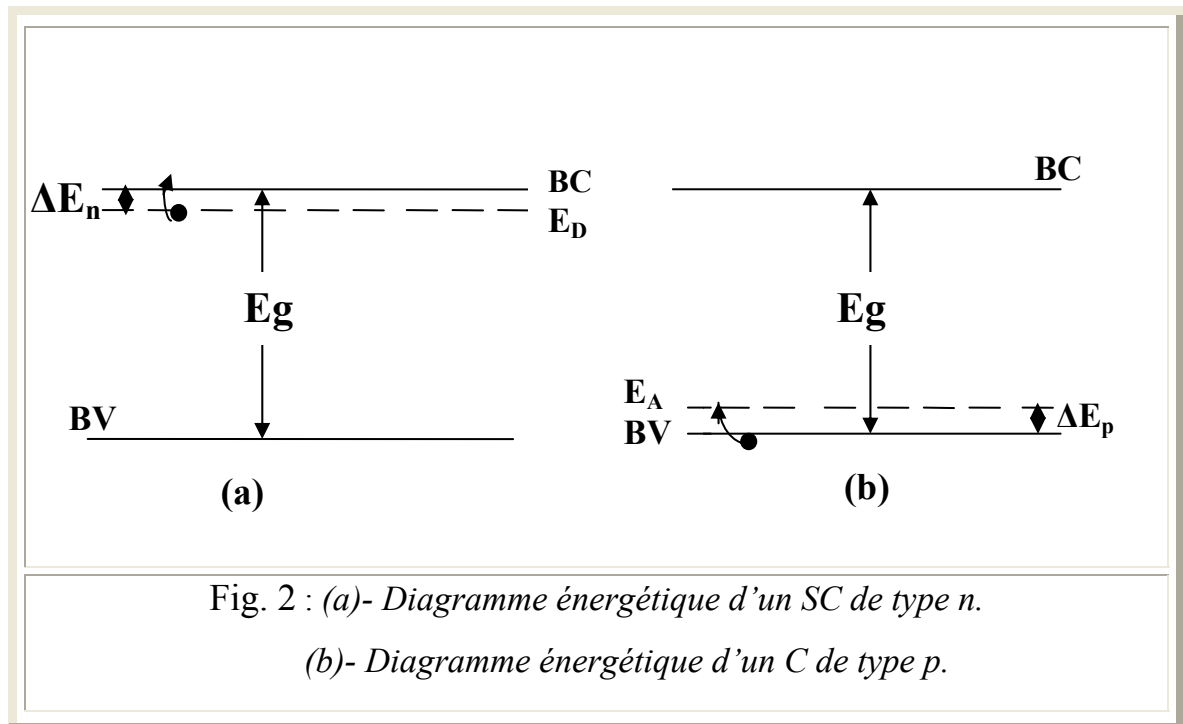
Avec : N_C, N_V , sont respectivement les densités des états d'énergie dans les bandes BC et BV.

Quand le SC est plongé dans un électrolyte redox de potentiel $E_{ox/red}$. Le niveau de Fermi dans le matériau SC et $E_{ox/red}$ sont reliés entre eux par la relation [20] :

$$E_F = - (E_{ox/red} + 4,75) \quad (5)$$

Il correspond au potentiel électrochimique dans le matériau SC, $- 4.75$ eV représente l'énergie de l'électrode au calomel saturé par rapport au vide.

Parmi les processus du dopage, celui par substitution qui consiste à substituer des atomes du cristal par d'autres étranges 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) comme l'indique le schéma suivant :

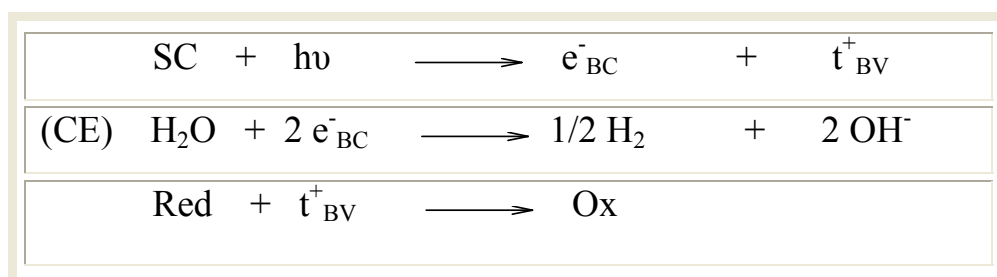


* ΔU : Potentiel de jonction crée dans la région de charge spatiale dans un matériau SC.

L'étude photoélectrochimique nous permet de : **i)** tracer les courbes intensité-potentiel (I-V), **ii)** d'identifier le type du matériau SC et de positionner leur bandes BV et BC à partir du potentiel de la bande plate V_{bp} . Ce dernier correspond à la séparation des courbes (I-V) sous lumière et dans le noir. V_{bp} est caractéristique du matériau et correspond à la manifestation du photocourant I_{ph} . I_{ph} est proportionnel au flux lumineux de la lumière utilisée et peut s'exprimer par la relation [21] :

$$I_{ph} = Cst (V_{bp} - V) \quad (6)$$

Après mise en contact d'une électrode semi-conductrice avec un couple redox, un équilibre électrochimique est atteint, le niveau E_F dans le SC et celui du couple redox s'égalisent. Un champ électrique de jonction ΔU résultant d'un transfert de charges entre le SC et l'électrolyte redox apparaît sous forme d'un pliage de bandes. Sous illumination, les réactions photoélectrochimiques entre les paires photogénérées qui sont séparées par ΔU dans une région appelée région de charge spatiale (RCS) dans le SC et les espèces réductrices à l'interface sont illustrées comme suit :



CE : contre électrode.

La séparation de charges s'effectue dans la zone du pliage où règne le champ électrique sur une longueur W donnée par [22] :

$$W = [(2\varepsilon_0\varepsilon B)^{1/2}/ne] \quad (7)$$

Avec

ε : Constante diélectrique du matériau .

ε_0 : Constante diélectrique du vide ($8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C.V.m}^{-2}$)

n : Concentration effective du dopant .

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

Pour que l'excitation d'électrons soit possible, les photons doivent avoir une énergie $h\nu$ supérieure à celle de E_g . L'irradiation d'un SC de type n (pris comme exemple) entraîne l'apparition d'un photocourant anodique avec un pliage de bandes dirigé vers le haut, les électrons ainsi excités dans la bande BC suivent le circuit extérieur où ils réagissent avec de l'eau pour donner de l'hydrogène au niveau de la contre électrode [23]. Les trous se déplacent en sens opposé vers l'interface (semi-conducteur/électrolyte) pour oxyder les espèces réductrices dans le but d'éviter le phénomène de corrosion et d'augmenter aussi la durée de vie du matériau (Fig. 3).

Le schéma ci-dessous illustre le processus du transfert de charges pour un matériau SC de type n :

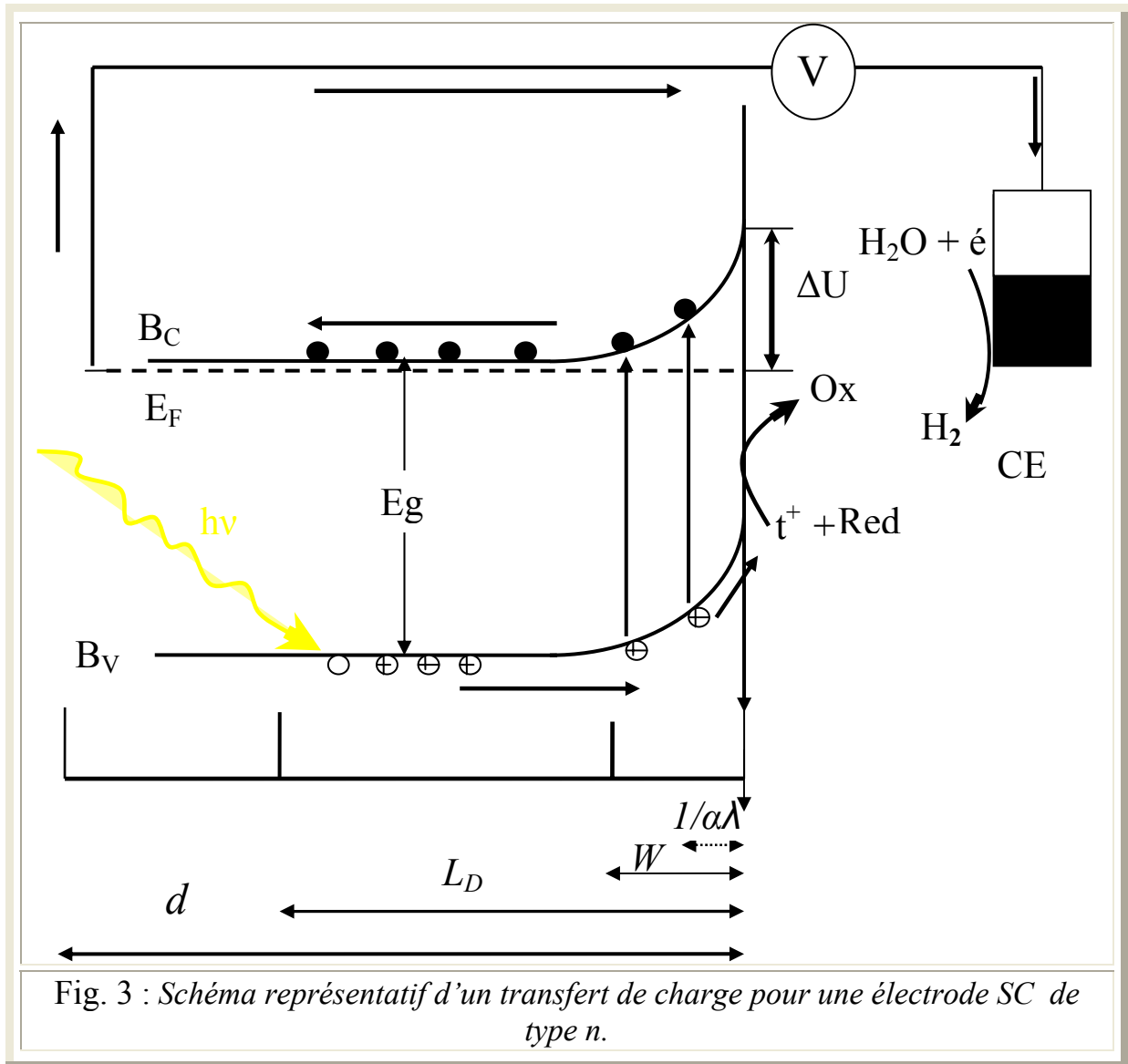


Fig. 3 : Schéma représentatif d'un transfert de charge pour une électrode SC de type n .

Les photons monochromatiques pénètrent sur une longueur de pénétration égale à ($1/\alpha\lambda$) fonction de la longueur d'onde λ , α étant le coefficient d'absorption. Les électrons générés dans la longueur de diffusion L_D auront une grande probabilité de se diffuser vers la largeur W où ils pourront être séparés par le champ électrique de jonction (fig. 3). Les électrons en deçà seront perdus par effet radiatif (émission de rayonnements) ou par effet thermique (dégagement de la chaleur). Notons que pour un SC de type p , le pliage de bandes s'effectue vers le bas.

CHAPITRE II

Partie expérimentale

II-Partie expérimentale :

II-1-Préparation des catalyseurs :

II-1-1-Produits de départ :

Le tableau ci-dessous donne les divers produits chimiques utilisés dans notre travail :

Tableau I : Produits chimiques :

Produits (la formule chimique)	Pureté (%)	Marque
Al (NO ₃) ₃ .9H ₂ O	>98	FLUKA
CuO	>98	FLUKA
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Très pur	MERCK
SC(NH ₂) ₂	98	FLUKA
K ₂ S	44	PROLABO
KOH	99	MERCK
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	98	PROLABO
KH ₂ PO ₄	99	PROLABO
NaOH	99	MERCK
C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	98	MERCK
KCl	Extra- pur	MERCK
HCl	99.5	MERCK
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	99	MERCK
TiO ₂ P-25	-	DEGUSSA
Eosine	99	FLUKA
C ₂ H ₅ OH	-	PANREAC
Pb(NO ₃) ₂	99	PROLABO
ACETONE	99	MERCK

II-1-2-Synthèse des catalyseurs :

Notre travail consiste à réaliser la photoproduction de l'hydrogène ainsi que la dégradation photocatalytique de colorants sur des SC synthétisés au laboratoire.

II-1-2-1-Préparation de l'oxyde ternaire CuAlO_2 :

La delafossite CuAlO_2 a été synthétisé à partir de CuO préchauffé à 400 °C et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en quantités stœchiométriques dissoutes dans un minimum d'acide nitrique HNO_3 concentré. La solution bleue obtenue est ensuite déshydratée dans un bain de sable puis dénitrifiée à 600°C. La poudre produite est broyée dans un mortier en agate et chauffée en nacelle d'alumine à 900°C. Trois recuits de 18 heures chacun entre coupé de broyage sont nécessaires pour obtenir la phase. CuAlO_2 de couleur noire doit être utilisé après élimination de Cu_2O dans l'ammoniaque pendant 2 jours puis séché à l'air.

II-1-2-2-Préparation de sulfure de bismuth Bi_2S_3 :

Bi_2S_3 a été obtenu par synthèse hydrothermale [24] dans une autoclave remplie à 80 ml d'éthanol à partir de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ et de la thioure $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ en quantités stœchiométriques. Le système est porté à 150°C pendant 15 heures, temps nécessaire à l'accomplissement de la réaction. Le produit obtenu de couleur noire est lavé avec de l'éthanol, l'acétone et enfin à l'eau distillée puis séché à 100 °C.

I-1-2-3-Préparation de sulfure de plomb PbS :

Le sulfure de plomb PbS a été préparé à partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et de K_2S mole à mole dans une solution basique de KOH (1M). L'apparition du précipité noir nous indique la formation de PbS , la poudre est ensuite lavée avec de l'eau distillée et l'acétone puis séchée dans l'étuve à 110°C. Un traitement thermique de 4 heures à 250 °C à l'air est nécessaire pour l'accomplissement de la réaction.

II-2- Techniques de caractérisation :

II-2-1- Analyses radiocristallographiques :

Les analyses radiocristallographiques sur poudre ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Siemens avec une radiation monochromatique ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154128 \text{ nm}$) afin d'identifier les phases formées, de déterminer les paramètres de maille et d'estimer la taille des cristallites.

II-2-2- Détermination de la bande interdite E_g :

Les spectres de réflectance diffuse des SC ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 500 dans la gamme (200-2000 nm). Les mesures des énergies peuvent donner lieu à des transitions directes et/ou indirectes selon la valeur de n ($=2, \frac{1}{2}$ respectivement) lors du tracé de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$. L'énergie de la bande interdite E_g a été également évaluée à partir du spectre IR dans le cas de sulfure de plomb.

II-2-3- Mesures électriques :

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

II-2-3-1-mesure de la conductivité électrique σ :

Les mesures de la variation thermique de la résistance électrique R ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Tacussel (type CD 6N) dans la gamme (30-430 °C) entre les bornes d'une pastille frittée pour chaque type de matériau (Fig. 4-a).

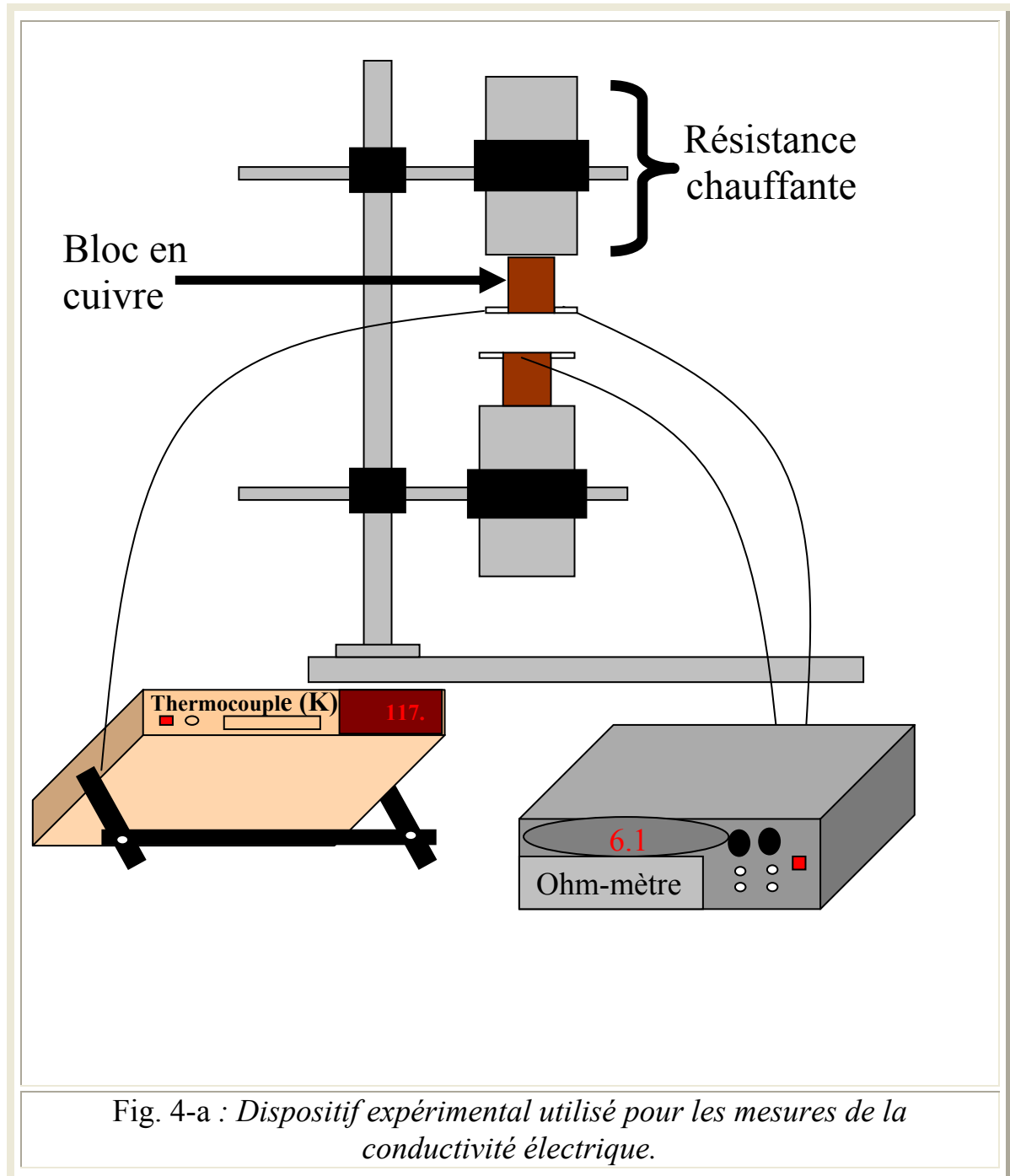
II-2-3-2-mesure du pouvoir thermoélectrique :

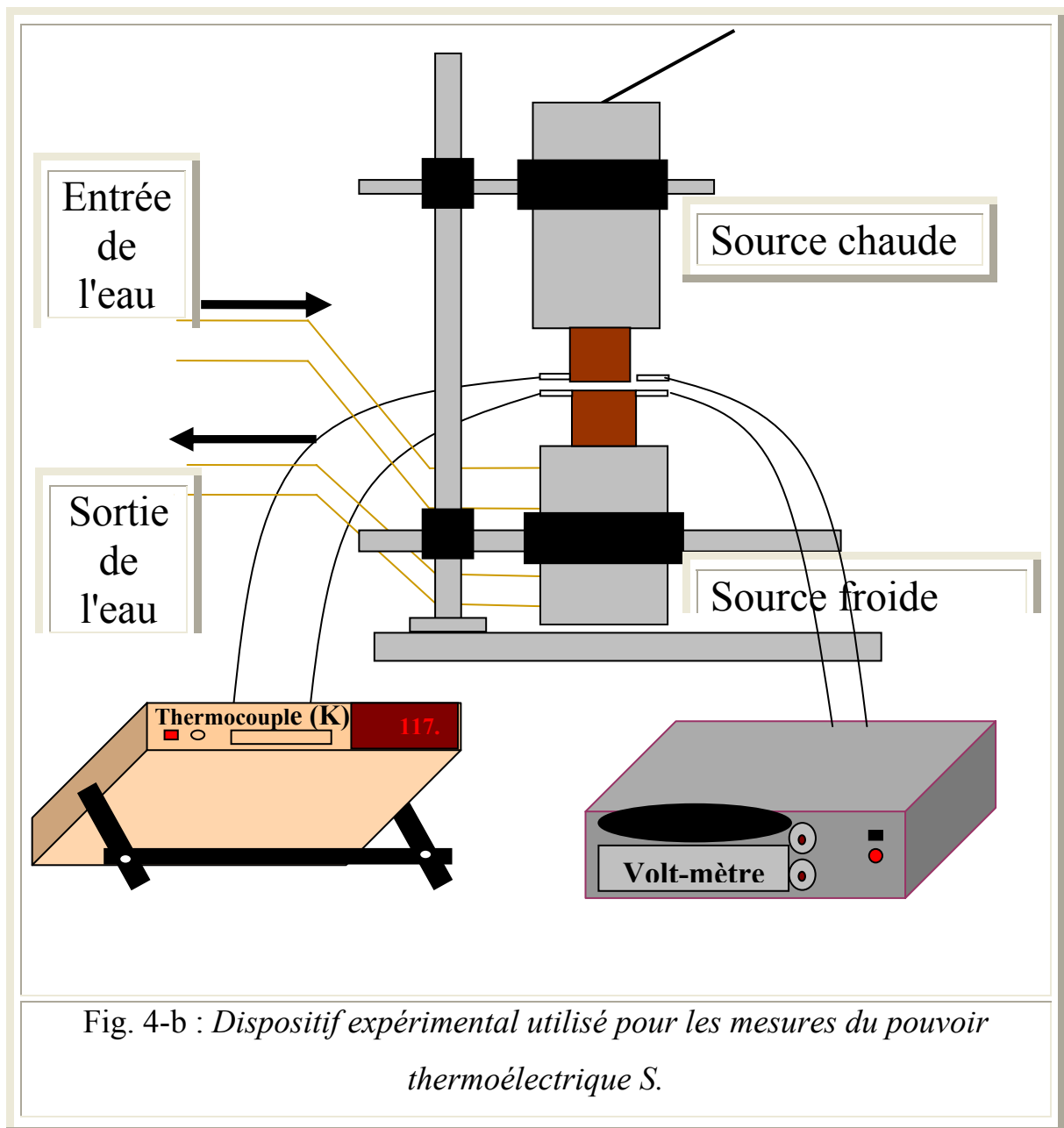
La détermination du pouvoir thermoélectrique S a pour but d'indiquer le type de semi-conductivité des matériaux (n ou p). Une différence de potentiel " ΔV " a été mesurée entre les bornes de la pastille en fonction du gradient de température « ΔT » (Fig. 4-b), S est donné par :

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} S = \Delta V / \Delta T .$$

ΔT est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K.

Les dispositifs expérimentaux utilisés pour les mesures de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique sont représentés ci-dessous :





II-3- Etude photoélectrochimique :

Cette partie a été entreprise dans le but de caractériser nos matériaux par photoélectrochimie et d'établir les diagrammes énergétiques pour la prévision de la photoactivité. Le tracé des courbes intensité potentiel (I-V) dans le noir et sous lumière permet de confirmer le type de semi-conductivité (*p* ou *n*), de connaître le domaine de stabilité électrochimique et de déterminer le potentiel de la bande plate V_{bp} , caractéristique du matériau qui permet de positionner les bandes BV et BC dans l'échelle électrochimique (par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé ECS).

Pour cela la poudre est pastillée sous une pression de 5 kbar. Pour les oxydes $CuAlO_2$ et TiO_2 , les pastilles sont frittées respectivement à l'air à 1200° et à $(400^\circ \text{ (et/ou)} 1200^\circ)$, celles de sulfures de bismuth Bi_2S_3 et de plomb PbS sont isolées et scellées sous vide dans des tubes de Pyrex sous pression de 2 mbar pendant 10 minutes puis frittées à 500 et $400^\circ C$ respectivement pendant 4 heures pour empêcher leurs oxydations. Ces pastilles doivent être très compactes pour pouvoir être utilisées comme électrodes et empêcher l'infiltration de l'électrolyte.

II-3-1- Description du dispositif expérimental utilisé pour déterminer le potentiel de la bande plate V_{bp} :

Dans ce but nous avons utilisé une cellule électrochimique classique à trois électrodes : électrode de travail (ET), électrode de référence au calomel saturé (ECS, $E^\circ = +0.246 \text{ V/ENH}$) et une contre électrode en platine CE ($S = 1 \text{ cm}^2$) traitée dans l'acide chlorhydrique. Ces trois électrodes sont plongées dans une solution éclairée avec une lampe (halogène de puissance 500 W ou tungstène 200 W) selon l'électrode ET (Fig. 5). L'azote est utilisé pour éliminer l'oxygène dissous en solution et empêcher les courants parasites.

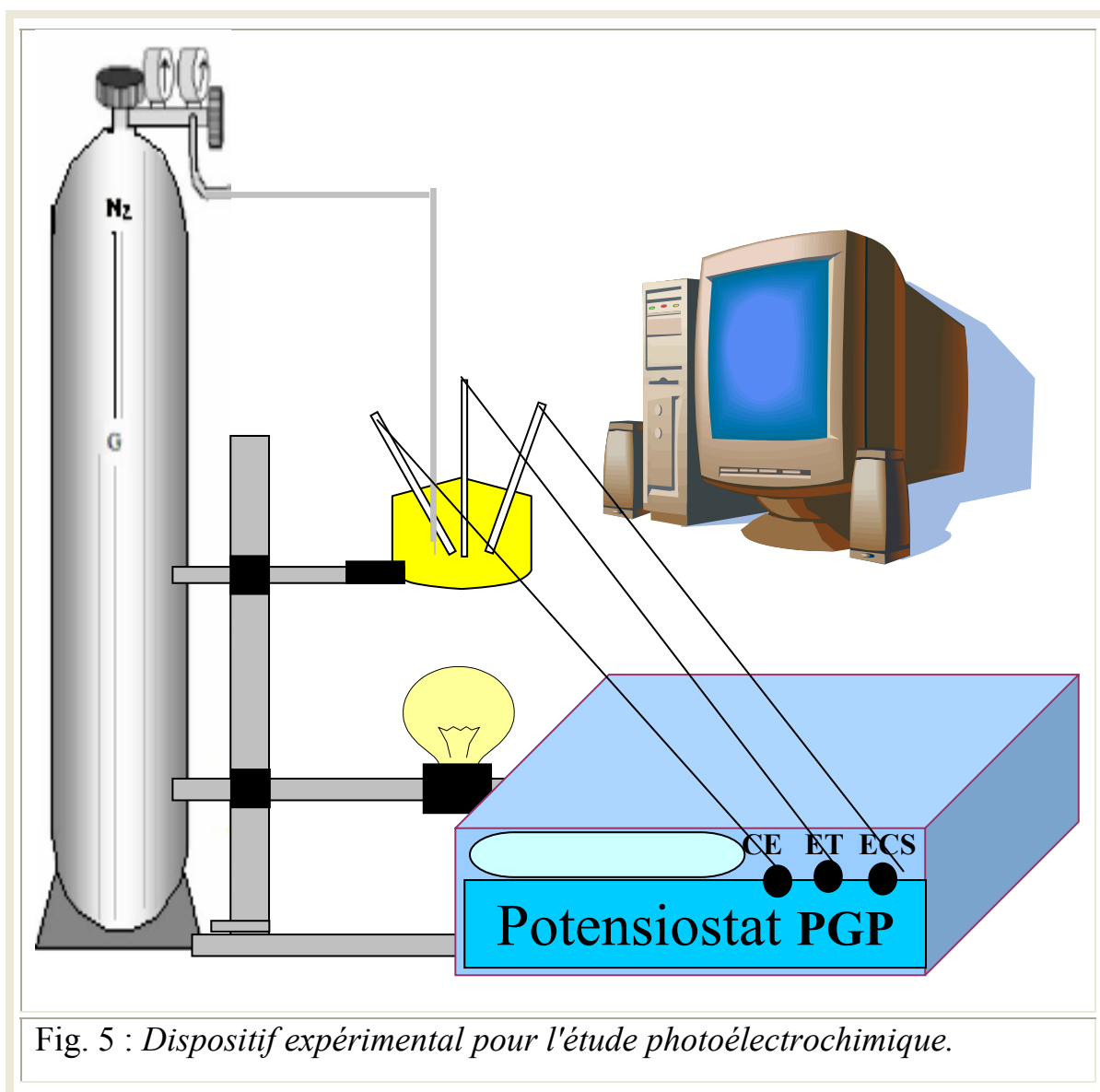
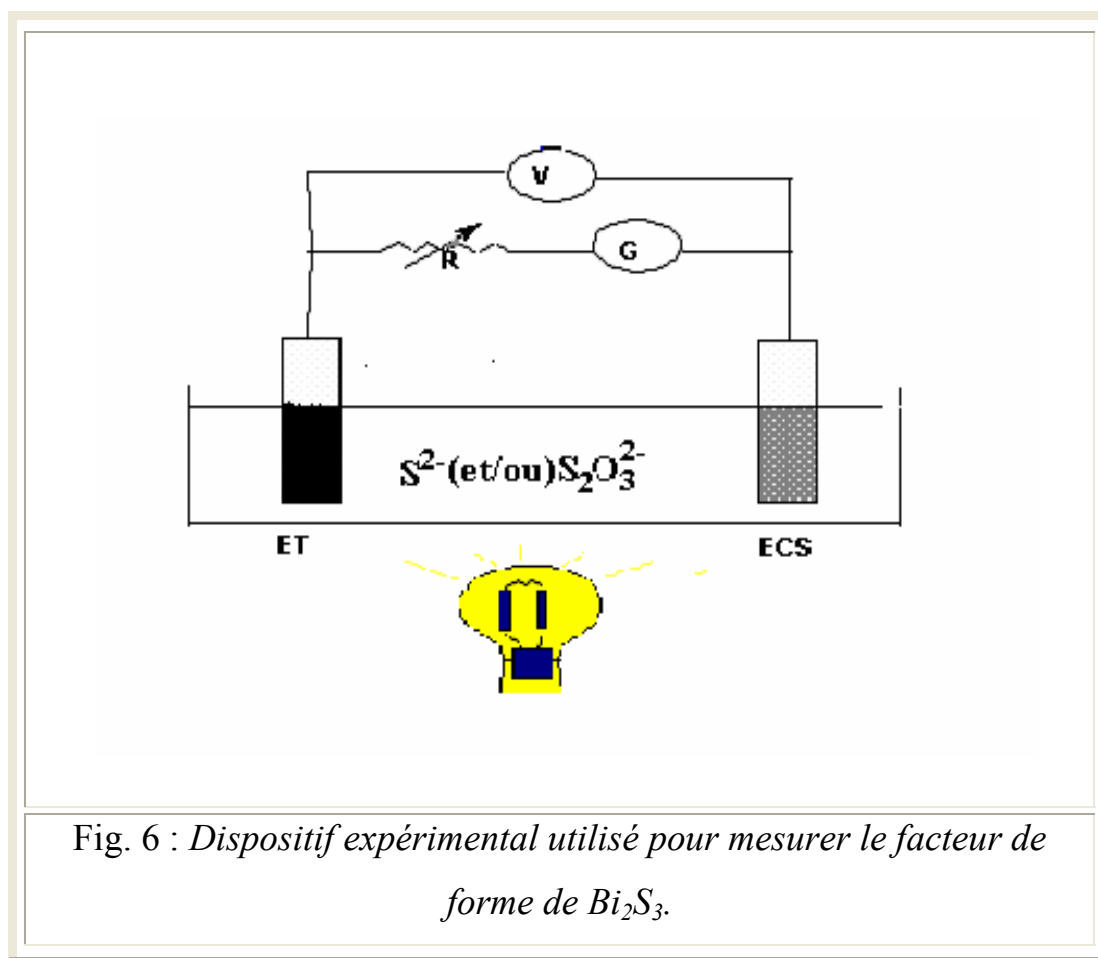


Fig. 5 : *Dispositif expérimental pour l'étude photoélectrochimique.*

II-3-2- Description du dispositif expérimental utilisé pour mesurer le facteur de forme (FF) :

Pour un matériau SC de type n , le facteur de forme (FF) conduit à la résistance R qu'il faut mettre en série pour avoir une puissance utile maximale à l'aide d'une cellule photoélectrochimique. Les électrodes de Bi_2S_3 (ET) et de platine (contre électrode : CE) sont plongées dans une solution de S^{2-} et/ou $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de concentration 0.025M en milieu basique (KOH 1M). Un galvanomètre G , des résistances (AOIP) ont été placées en série avec l'électrode de travail, tandis qu'un voltmètre V de grande impédance d'entrée ($10^9 \Omega$) est monté en parallèle (Fig. 6). Le but de cette manipulation est de mesurer le facteur FF de Bi_2S_3 en utilisant le dispositif suivant :



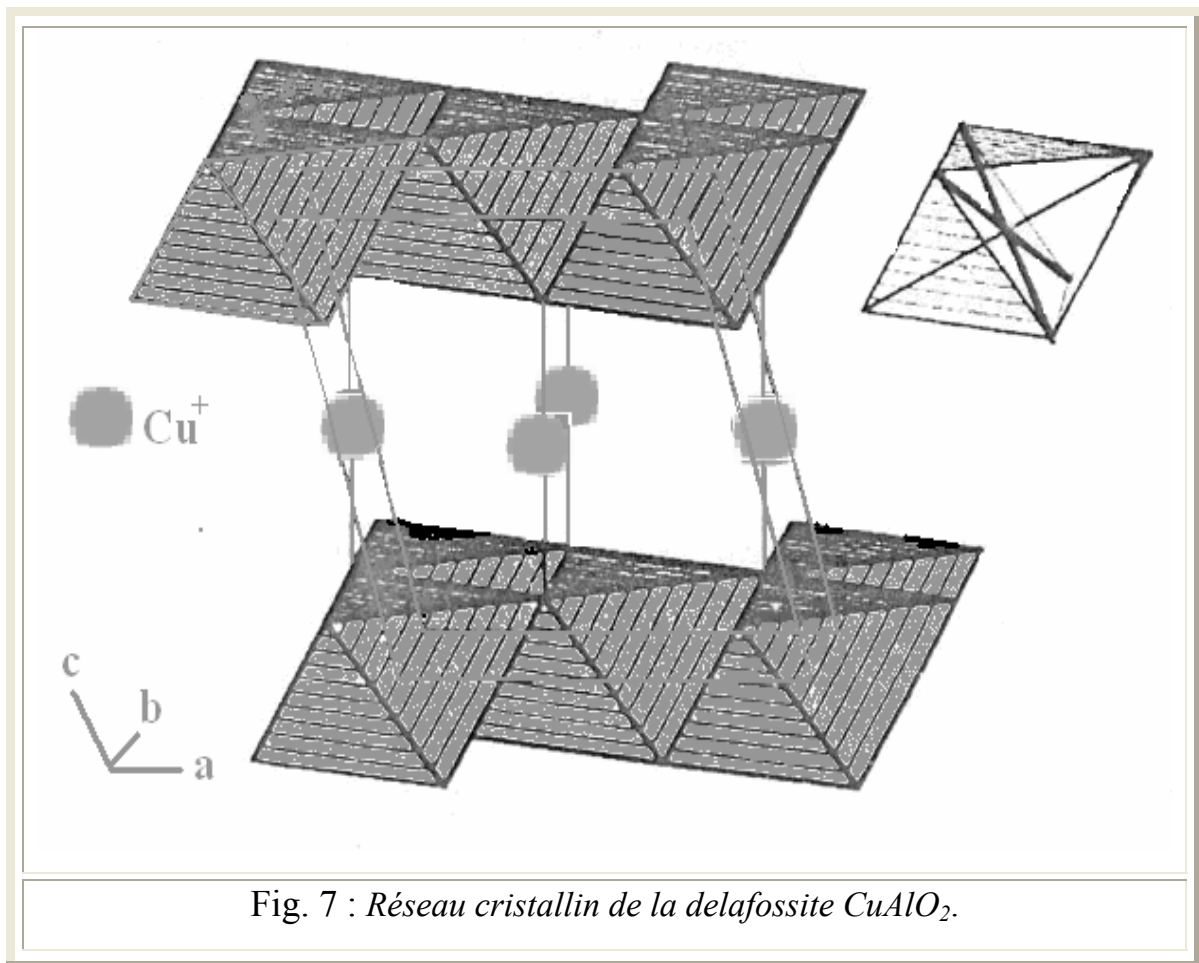
CHAPITRE III

Résultats et discussion

III-1- Caractérisations physico-chimiques des matériaux SC :

III-1-1- Caractérisations physico-chimiques de l'oxyde d'aluminate et de cuivre (I)
 CuAlO_2 :III-1-1-1-Rappel sur la structure de l'oxyde ternaire CuAlO_2 :

L'oxyde ternaire CuAlO_2 de structure delafossite, cristallise dans le système rhomboédrique avec le groupe spatial $R\bar{3}m$ [25]. La structure est formée d'octaèdres AlO_6 mettant en commun des arêtes. L'ion métallique trivalent Al^{3+} occupe les sites octaédriques dans le réseau cristallin. L'empilement est assuré par les ions Cu^+ qui relient les octaèdres de deux couches consécutives entre eux pour former des entités (CuO_2^{3-}) le long de l'axe c , en adoptant une coordinence de 2. (Fig. 7) [26].



III-1-1-2- Propriétés optiques :

Pour déterminer l'énergie de la bande interdite E_g et la nature de transition optique pour CuAlO_2 , le spectre de réflectance diffuse a été enregistré entre 200 et 2000 nm. Le tracé $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$ donné à la figure 8 montre une transition indirecte pour $n = \frac{1}{2}$. ($E_g = 1.29$ eV). Une valeur est proche de celle du composé isotype CuCrO_2 (1.32 eV) et CuFeO_2 (1.28 eV) [27- 28].

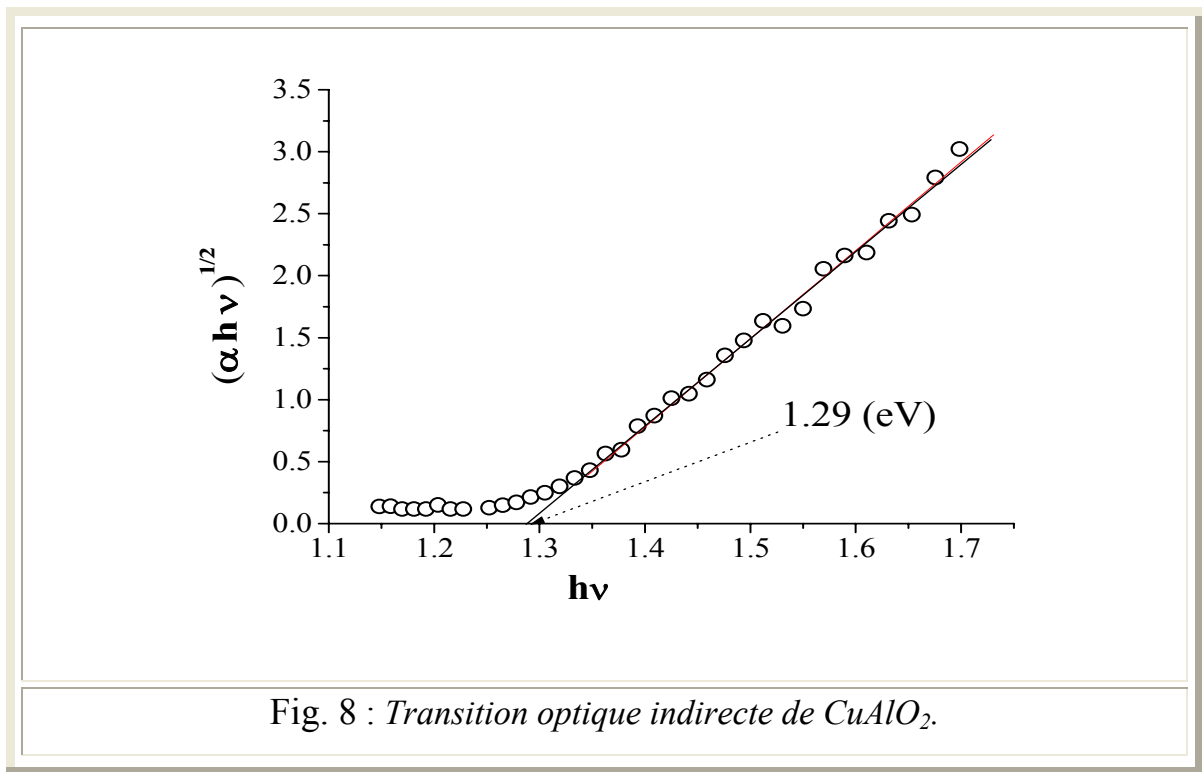


Fig. 8 : Transition optique indirecte de CuAlO_2 .

III-1-1-3- Propriétés de transport :

III-1-1-3-1- Conductivité électrique σ :

La conductivité électrique de l'oxyde CuAlO_2 a été mesurée à l'aide d'un montage décrit précédemment. L'augmentation de σ avec la température dans tout le domaine étudié révèle un comportement SC. Elle est égale à $9,5 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ à température ambiante.

La loi d'Arrhenius (équation (8)) nous permet d'évaluer l'énergie d'activation ΔE .

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E / kT). \quad (8)$$

La linéarisation de l'équation d'Arrhenius est :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 + (10^3/T)(\Delta E / R 10^3) \quad (9)$$

Avec

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

Le tracé de $\ln \sigma = f(1000/T)$ donne une droite, l'énergie ΔE déduite de la pente (0.26 eV) (Fig. 9) est en bon accord avec celle citée dans la littérature [25].

III-1-1-3-2- Pouvoir thermoélectrique S :

La figure 10 donne la variation de S pour CuAlO_2 en fonction de la température T dans le domaine (300-650 K), la valeur positive de S indique un caractère SC de type p où les trous sont responsables de la conduction. S diminue avec la température jusqu'à $T \sim 350$ K pour devenir sensiblement constante. Ceci peut s'expliquer par une activation thermique de trous et une mobilité sensiblement constante. Le mécanisme de conduction se fait par petits polarons (small polarons hopping) où l'apparition de trous provient de l'insertion de l'oxygène dans le réseau lamellaire de la structure entre deux ions cuivreux (Cu^+) (voir

structure). Ceci entraîne un processus redox au sein du cristal avec oxydation de Cu^+ en Cu^{2+} .

La distance Cu-Cu (= paramètre de maille a) est assez large pour accommoder les espèces oxygénées dans le réseau.

La concentration (N_0) en sites Cu^+ disponibles est calculée à partir de la relation suivante :

$$N_0 = \rho_{\text{exp}} / (M \cdot N) \quad (10)$$

M et N étant respectivement la masse molaire ($122.52 \text{ g.mol}^{-1}$) et le nombre d'Avogadro ($6.023 \times 10^{23} \text{ molecules.mol}^{-1}$). La valeur de N_A des sites effectifs est déduite de la relation [29]:

$$S = k/e (\ln(N_A/N_0)) \quad (11)$$

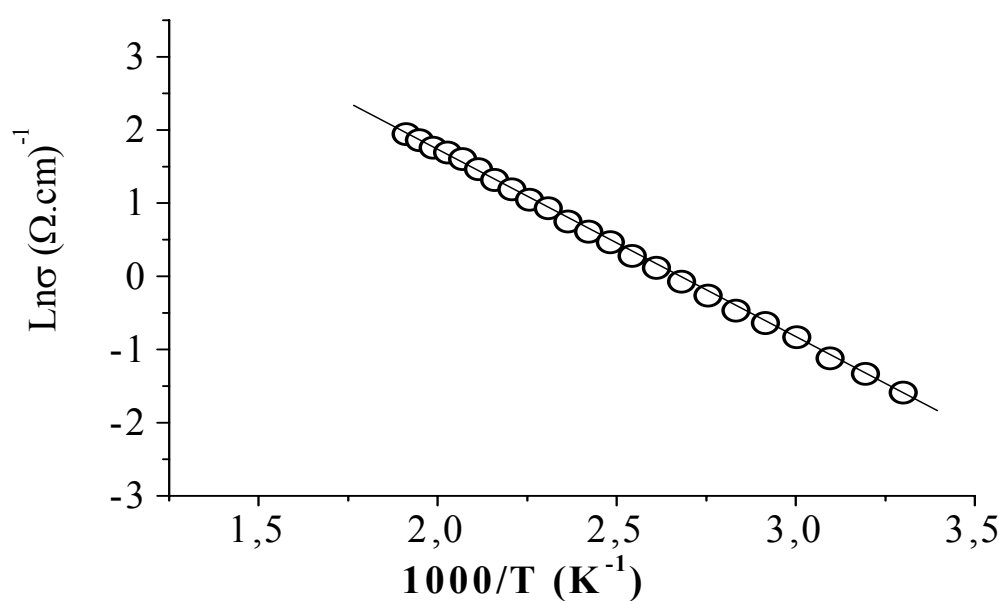


Fig. 9 : Evolution de la conductivité électrique σ en fonction de $1000/T$ pour CuAlO_2 .

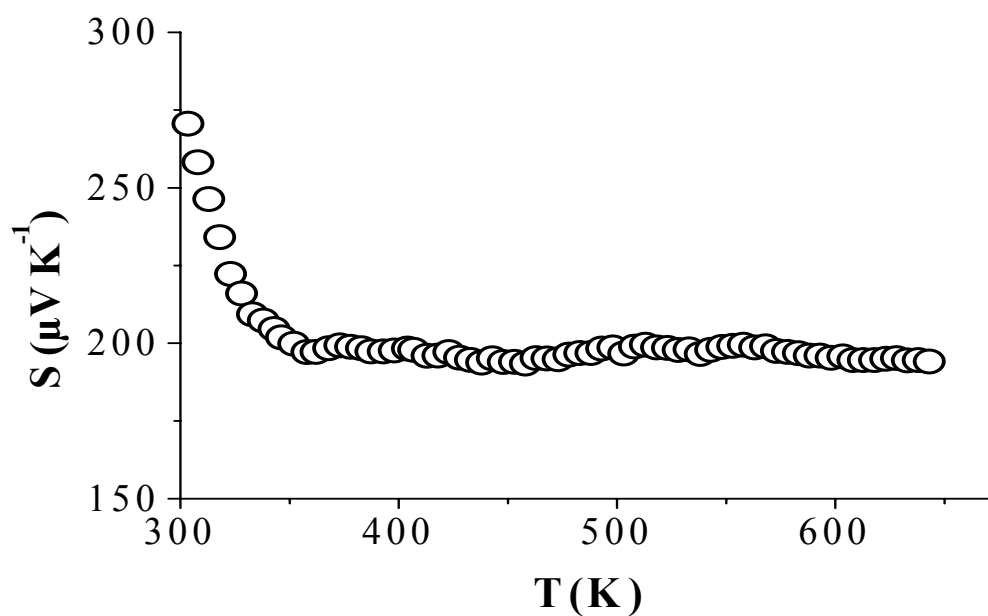
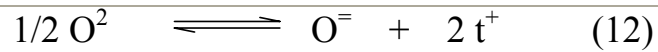


Fig.10 : Variation de S en fonction de la température pour CuAlO_2 .

La valeur relativement grande de S laisse présager une faible concentration de trous. Rappelons que pour un métal classique, le pouvoir thermoélectrique S est de l'ordre de $5\text{-}10 \mu\text{V.K}^{-1}$.

Nous remarquons à partir du tableau de valeurs que N_0 est deux fois plus grand que $N_{\max}$. Cette dernière est calculée à partir de l'analyse thermogravimétrie (0.7 %) [25]. L'écart entre N_0 et $N_{\max}$ est attribué à la nature des ions d'oxygène insérés. $N_{\max}$ est calculé sur la base qu'un oxygène inséré génère deux trous :



La mobilité des porteurs majoritaires ($\sim 5.5 \times 10^{-6} \text{ (m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$) est calculée à partir de la relation :

$$\mu = \sigma / (e N_A) \quad (13)$$

L'énergie d'activation peut être également calculé à partir du pouvoir thermoélectrique S grâce à la relation suivante :

$$\Delta E = S T \text{ (eV)} \quad (14)$$

Tableau (II): Paramètres électriques de l'oxyde ternaire CuAlO_2 :

S_{300} (μVK^{-1})	$\sigma 10^{-4}$ ($\Omega.\text{m}$) ⁻¹	N_A 10^{+21} (cm^3)	$N_0 10^{+22}$ (cm^3)	$N_{\max} 10^{+21}$ (cm^3)	ΔE_σ (eV)	ΔE_S (eV)	$\mu \times 10^6$ ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
270	9,5	1.09	2.502	2.75	0.26	0.08	5.5

$N_{\max}$: représente la concentration maximale effective de trous.

III-1-2- Caractérisation physico-chimiques du sulfure de bismuth Bi_2S_3 :III-1-2-1-Diffraction des rayons X de Bi_2S_3 :

Le spectre de DRX de Bi_2S_3 préparé par voie hydrothermale (Fig. 11) montre que le produit synthétisé est relativement bien cristallisé avec une taille de cristallite avoisinant 50 nm. Ce catalyseur cristallise dans le système orthorhombique (G.S. Pbnm). Les paramètres de maille, la taille du cristallite ainsi que la surface spécifique sont répertoriés dans le [tableau \(III\)](#) :

[Tableau III](#) : Paramètres de maille, taille du cristallite et surface spécifique de sulfure de bismuth Bi_2S_3 :

Paramètres de maille (nm)	a =1.1650, b =1.1280, c =0.3980 (en bon accord avec la littérature [30])
d (nm)	50
S_{sp} (m^2/g)	16.5

La taille du cristallite du matériau peut être déterminée à partir de la relation suivante :

$$d = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos(\vartheta)} \quad (15)$$

Avec

λ_k : 1.54178 Å° (Anticathode en cuivre).

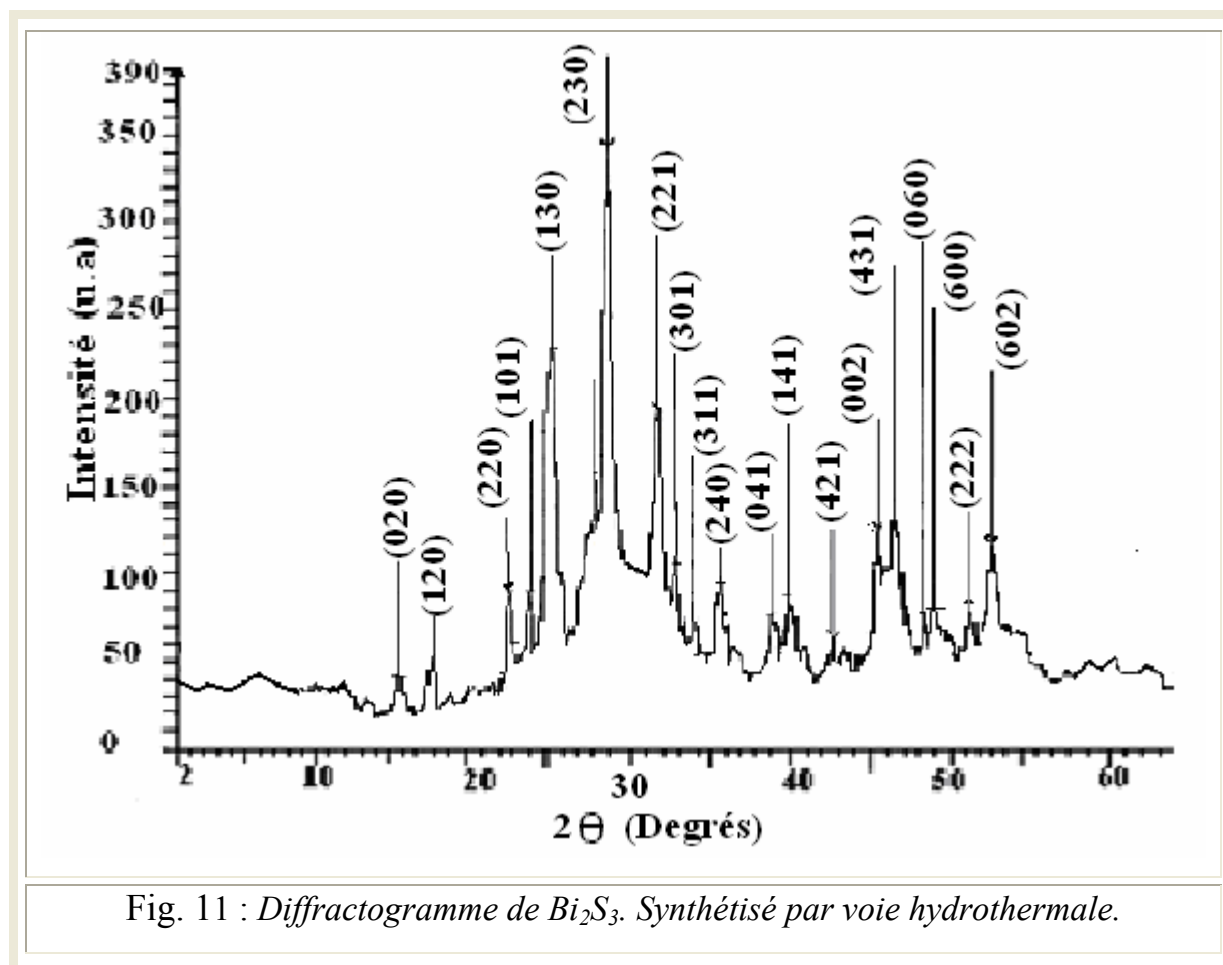
β : la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (exprimée en rad).

ϑ : Angle de diffraction.

La surface spécifique S_{sp} est calculée à partir de l'équation :

$$S_{sp} = \frac{6}{d \cdot \rho_{exp}} \quad (16)$$

ρ_{exp} : La masse volumique expérimentale du matériau SC.



III-1-2-2-Détermination du gap (E_g) :

La courbe $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$ indique pour Bi_2S_3 une transition optique directe de 1.53 eV (Fig. 12). Cette valeur est proche de celle trouvée dans la littérature [31].

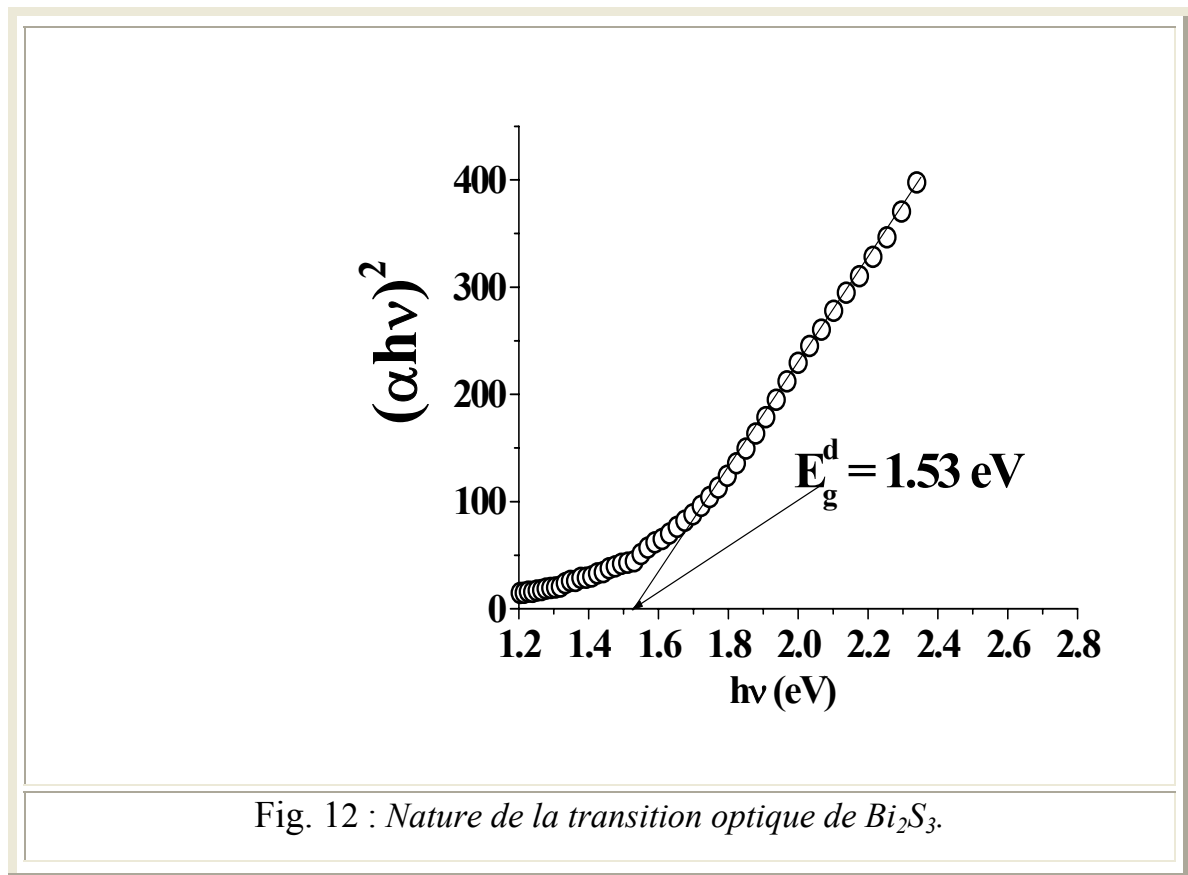


Fig. 12 : Nature de la transition optique de Bi_2S_3 .

III-1-2-3- Propriétés de transport :

III-1-2-3-1- Conductivité électrique :

La variation thermique de σ nous a permis d'évaluer l'énergie d'activation ΔE de Bi_2S_3 par la linéarisation de l'équation d'Arrhenius de la même manière que CuAlO_2 . Le tracé de $\ln \sigma = f(1000/T)$ (Fig. 13) donne une droite dont l'énergie ΔE est égale à 0.10 eV.

III-1-2-3-2- Pouvoir thermoélectrique S:

Le tracé du pouvoir thermoélectrique S en fonction de la température (Fig. 14) montre des valeurs négatives, ceci confirme le caractère SC de type *n* pour Bi₂S₃ où les électrons sont les porteurs majoritaires. S diminue avec T jusqu'à ≈ 440 K. Au delà, il reste pratiquement constant, ceci est dû au fait que la mobilité électronique est thermiquement activée et que les électrons sont délocalisés dans la bande BC. De même, S est donnée par [32]:

$$S = -k/e (\Delta E/kT) = -k/e (\ln(N_D/N_0)) \quad (17)$$

avec :

N_0 : la densité effective d'électrons, N_D : densité des donneurs.

Les autres paramètres gardent leurs significations habituelles. Le mécanisme de conduction se fait par petit polaron (small polarons hopping), l'excès d'électrons est attribué à un défaut de sulfure sous forme d'atomes :



Cette réaction a été vérifiée expérimentalement par l'apparition de couche mince de couleur jaune caractéristique du sulfure sur la paroi du tube de verre scellé.

L'énergie d'activation déduite de la relation (17) est égale à 0.024 eV. Cette faible valeur indique que tous les niveaux donneurs sont ionisés à T ambiante.

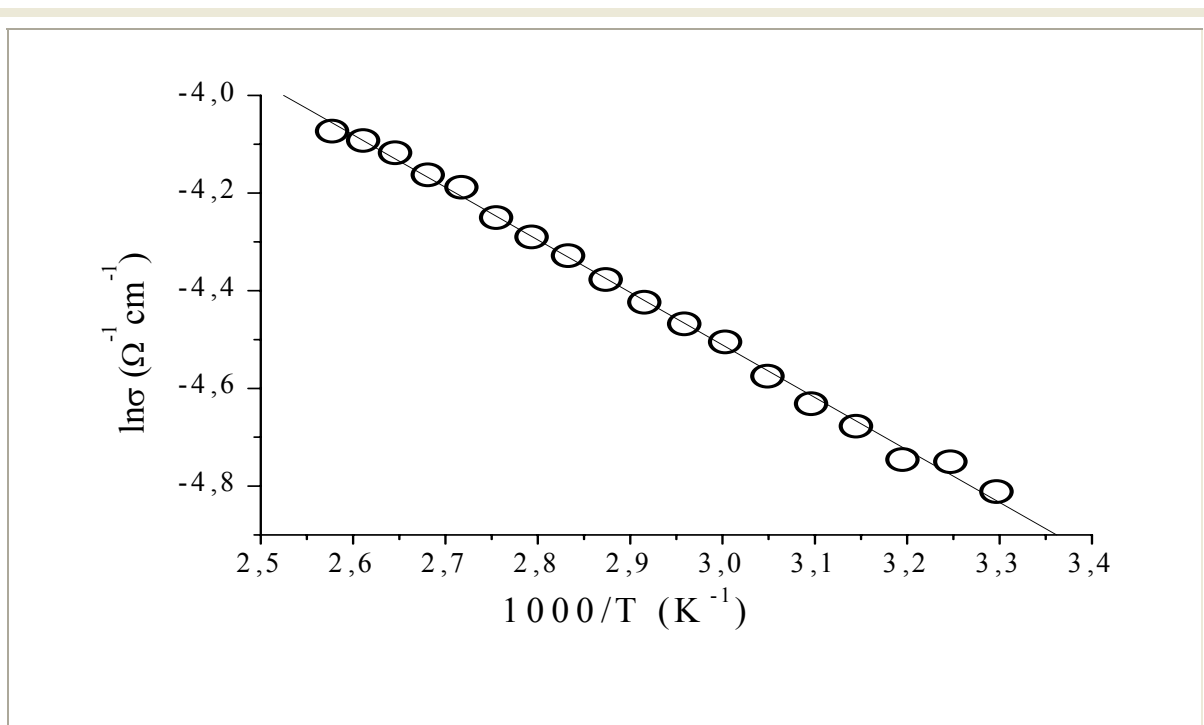


Fig. 13 : Variation logarithmique de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ pour Bi_2S_3 .

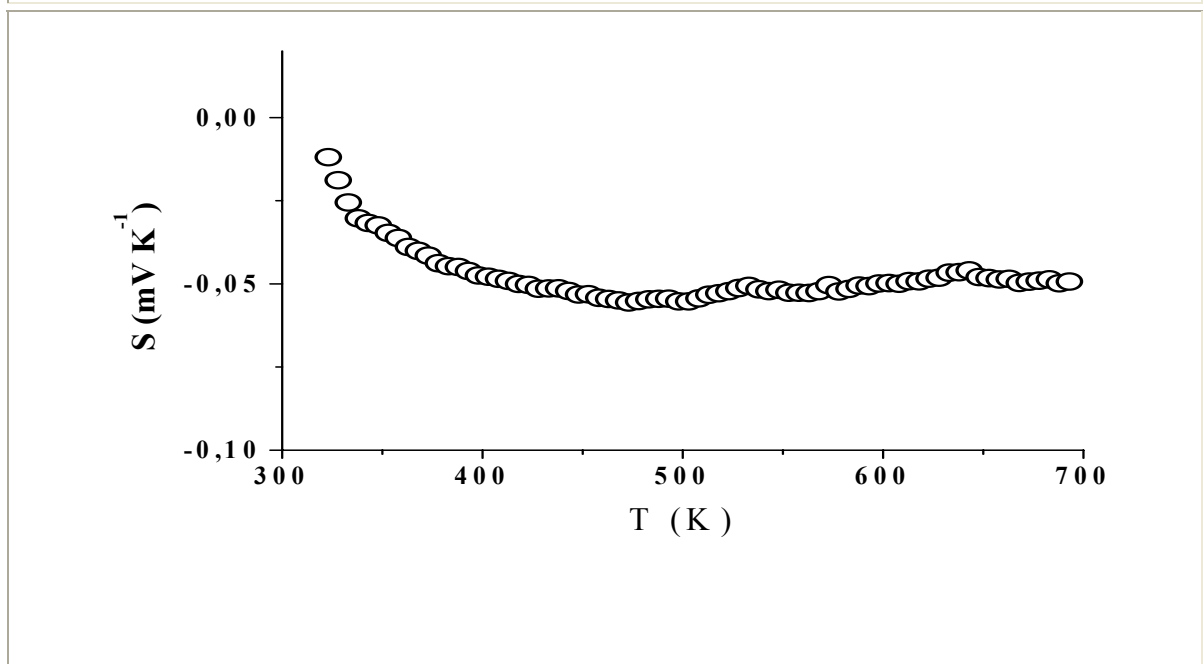


Fig. 14 : Variation du pouvoir thermoélectrique S en fonction de la température pour Bi_2S_3 .

La mobilité des porteurs majoritaires (électrons) est calculée à partir de la relation :

$$\mu = \sigma / (eN_D) \quad (18)$$

Tableau (IV): Paramètres physiques du sulfure de bismuth Bi_2S_3 :

$\sigma \times 10^3$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	N_0 (cm^{-3})	N_D (cm^{-3})	$\Delta E\sigma$ (eV)	ΔE_s (eV)	$\mu \times 10^4$ (cm^2/Vs)
8.26	6.20×10^{22}	1.62×10^{20}	0.10	0.024	3.18

N_0 est calculée à partir de la relation (10) en utilisant la masse volumique $\rho = 7.39 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ de Bi_2S_3 [33]. La concentration N_D est déduite à partir de l'équation (17)

III-1-3- Caractérisation physico-chimiques de sulfure de plomb PbS:

III-1-3-1-Rappel sur la structure du sulfure de plomb PbS :

Le sulfure de plomb PbS cristallise dans le système cubique avec la structure type NaCl (groupe spatial : $Fm\bar{3}m$) [34]. La structure est constituée d'un sous-réseau cubique faces centrées (CFC) d'ions S^{2-} , et d'un deuxième sous-réseau CFC d'ions Pb^{2+} de coordinence 6 décalé de $a/2$ selon les trois directions de l'espace (Fig. 15). Le réseau est constitué d'octaèdres PbS_6 liés entre eux par des sommets.

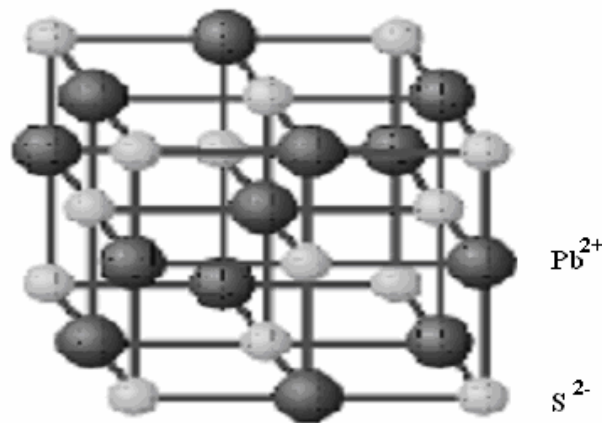
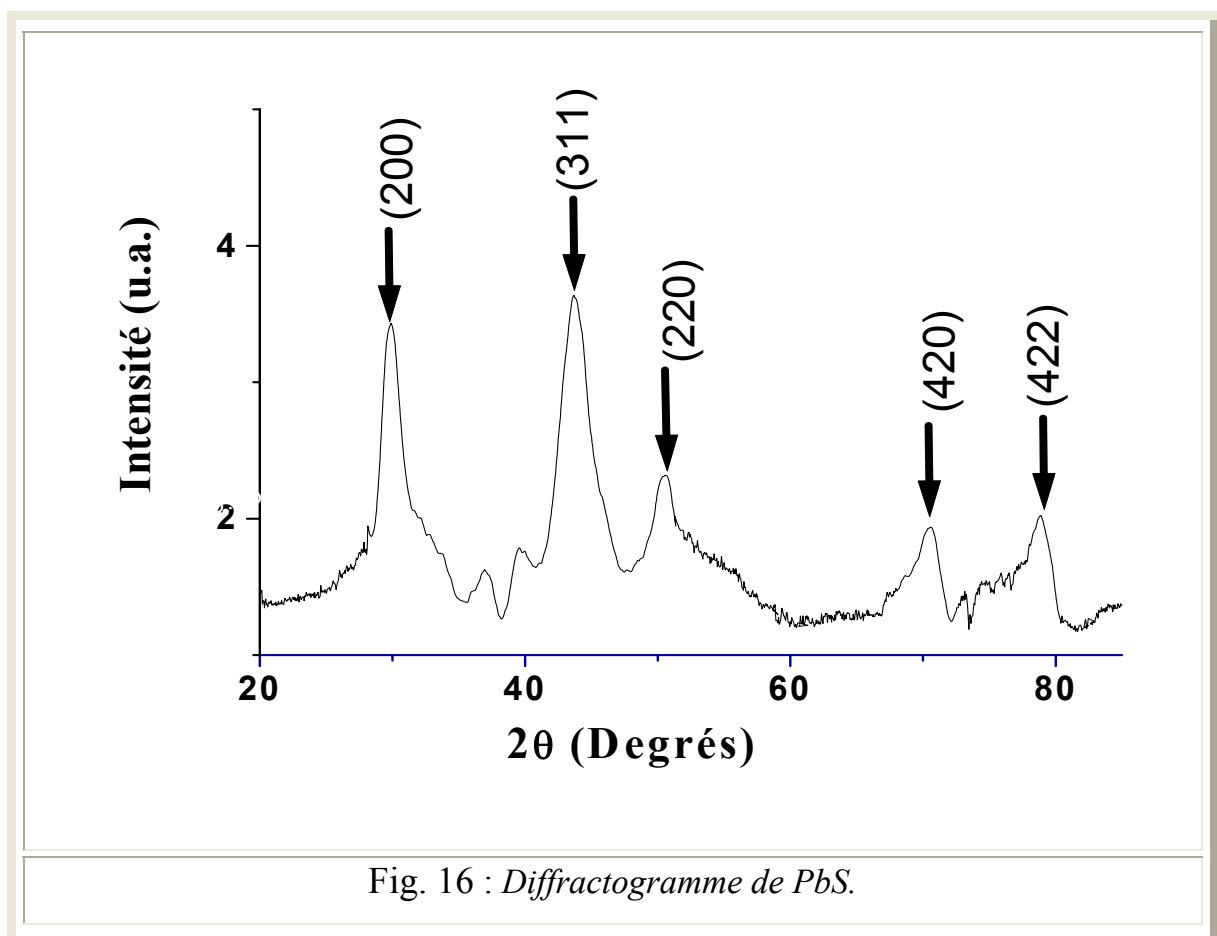


Fig. 15 : Maille cristalline du sulfure de plomb PbS

III-1-3-2-Diffraction des rayons X :

La figure 16 représente le spectre DRX de PbS, les raies s'indexent dans le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ avec un paramètre de maille de 0.5945 nm en bon accord avec la littérature [35]. Le produit obtenu est mal cristallisé à cause de la faible température de synthèse, la taille des cristallites est de 3.8 nm avec une surface spécifique 210 m²/g.



Il est bien connu que la cristallisation augmente avec la température de synthèse.

III-1-3-3-Determination du gap (E_g) :

A cause de la faible bande interdite E_g de PbS, l'énergie du gap a été évaluée à partir du spectre IR enregistré entre 200 et 3000 cm^{-1} . Le tracé de $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$ donné à la figure 17 montre une transition directe ($n= 2$) avec un gap de 0.41 eV, une valeur proche de celle citée dans la littérature [36].

α étant le coefficient d'absorption déterminé à partir de la relation [37] :

$$\alpha = (1/t) \text{Log} (I_0/I) \quad (19)$$

t : représente l'épaisseur de la pastille de sulfure de plomb PbS, $\text{Log}(I_0/I)$ représente l'absorbance.

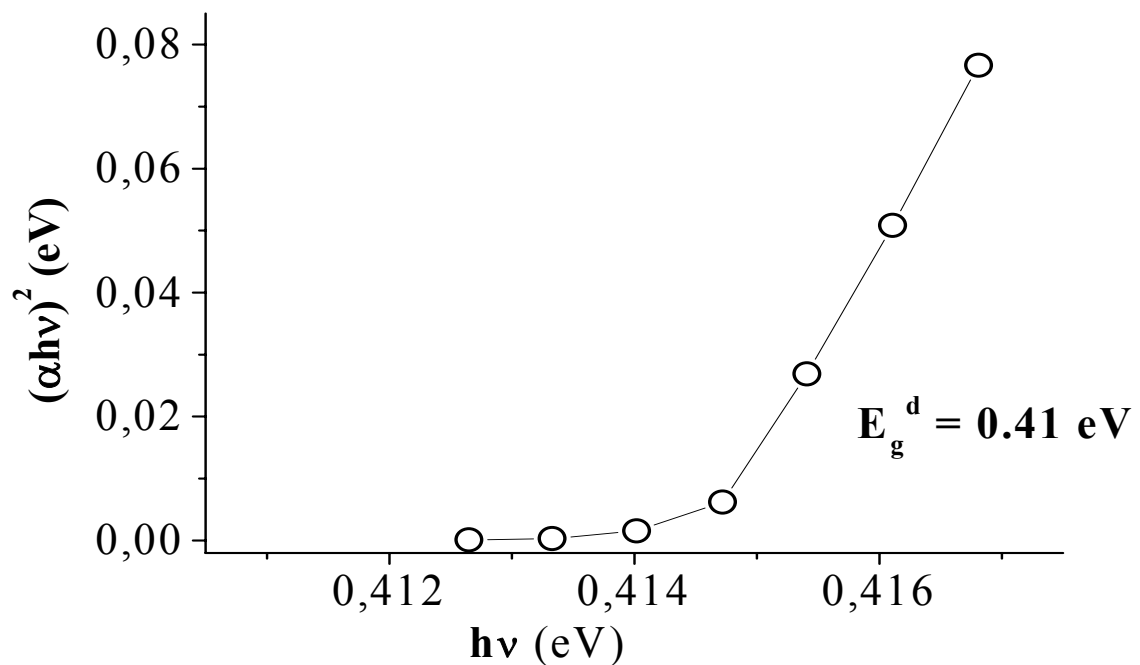


Fig. 17 : Transition directe de PbS.

III-1-3-4- Propriétés de transport :

III-1-3-4-1- Conductivité électrique :

L'augmentation de σ avec la température indique un comportement SC pour le sulfure de plomb PbS. σ est égale à $5.6 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ à température ambiante. L'énergie d'activation (~ 0.25 eV) déduite du graphe (Fig. 18) en bon accord avec la valeur optique $E_{\text{th}} \approx E_{\text{op}}/2$. Ceci entraîne une semi-conductivité intrinsèque qui tend vers un comportement stoechiométrique.

III-1-3-4-2- Pouvoir thermoélectrique S :

La valeur négative de S à température ambiante révèle un comportement SC de type n pour PbS indiquant que les électrons sont les porteurs majoritaires responsables de la conduction. A température ambiante S vaut $-46 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ avec une énergie d'activation ΔE égale à 0.014 eV selon l'équation (17). Cette dernière permet de positionner la bande BC-PbS.

Tableau (V) : Paramètres physiques de sulfure de plomb PbS :

$\sigma \times 10^4$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	$N_0 \times 10^{22}$ (cm ⁻³)	$N_D \times 10^{22}$ (cm ⁻³)	ΔE_σ (eV)	ΔE_S (eV)	$\mu \times 10^4$ (cm ² /Vs)
5.6	1.92	1.19	0.25	0.014	2.94

La concentration des porteur majoritaires N_0 est calculée à partir de l'équation (10) [38], N_D est déduite de l'équation (17)) sachant que la masse volumique de PbS est de 7.6 (g/cm³) [33]. La mobilité d'électrons est calculée à partir de la relation (18).

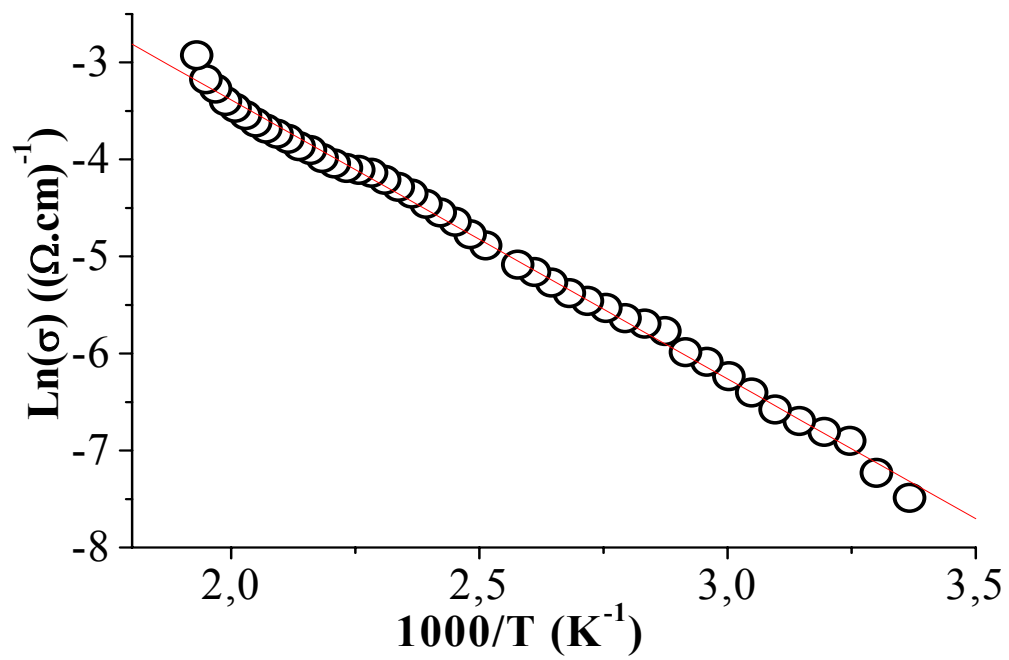


Fig. 18 : Variation logarithmique de σ en fonction de l'inverse de la température absolue pour PbS

III-1-4-Caractéristiques structurales de l'oxyde de titane TiO_2 :

TiO_2 est un semi-conducteur inactif dans la région du visible à cause de sa couleur blanche. Dans notre travail, TiO_2 est le composé essentiel pour la photoproduction de l'hydrogène et la photodégradation de l'éosine. 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 TiO_2/SC avec $\text{SC} = \text{CuAlO}_2$, Bi_2S_3 et PbS) ou par sa sensibilisation par l'éosine.

TiO_2 cristallise dans trois structures cristallines connues que sont l'anatase, le rutile et la brookite, les deux premières formes possèdent une activité photocatalytique importante notamment l'anatase [39]. Il est à noter que TiO_2 utilisé dans ce travail est de type Degussa P-25 (formé de 75% d'anatase et 25% de rutile), il absorbe dans l'UV avec un gap optique de 3.2 eV ($\lambda_{\text{seuil}} = 387 \text{ nm}$) [40].

- Structure de la forme rutile :

La structure rutile est quadratique. Elle est constituée d'octaèdres TiO_6 mettant une arête en commune dans la direction [001] (le long de l'axe c) et des sommets en commun dans la direction [111] (figure 19) avec un arrangement de contact cation - anion – cation [41]. La distance Ti-O, le groupe spatial ainsi que les paramètres de maille sont répertoriés dans le tableau (VI).

- Structure de la forme anatase :

Dans la structure anatase, le réseau est également quadratique (figure 20), le groupe spatial est $I4_1/\text{amd}$. La structure est également constituée d'octaèdres TiO_6 irréguliers et allongés le long de l'axe c. Les octaèdres sont liés par des arêtes avec des distances inter-atomiques proches de celles de la forme rutile [42]. Les paramètres de maille ainsi que la distance Ti-O sont donnés dans le tableau (VI).

Tableau (VI) : Paramètres cristallographiques de l'oxyde de titane :

Forme cristalline de L'oxyde de titane TiO_2	Forme rutile	Forme anatase
Groupe spatial	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$
Paramètres de maille ($\text{\AA}^\circ$)	$a = 4.594$ $c = 2.958$	$a = 3.785$ $c = 9.514$
$d_{\text{Ti-O}}$ (A)	1.95 -1.99	1.93 -1.98

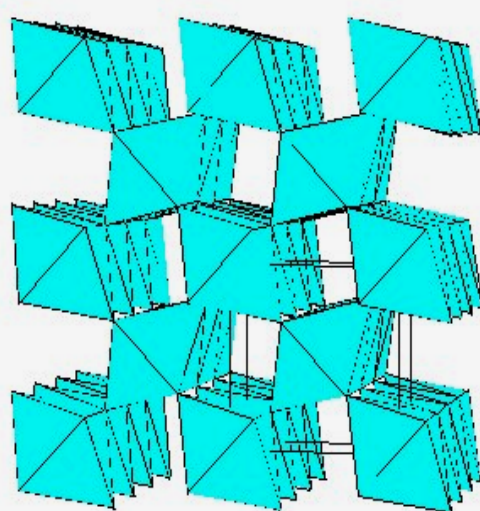


Fig. 19 : Structure de la forme rutile

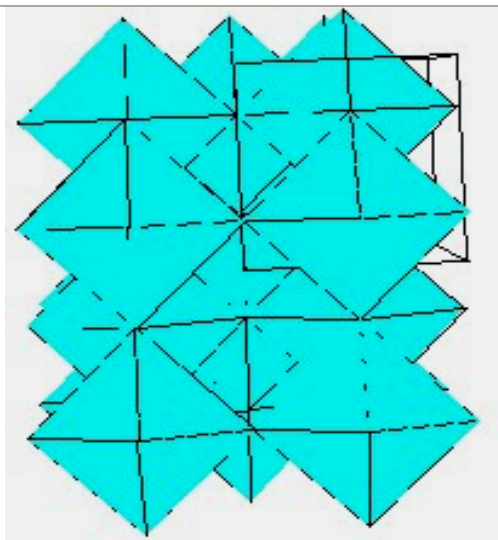


Fig. 20 : Structure de la forme anatase

III-1-4-1-Propriétés de transport :

Les pastilles de l'oxyde de titane TiO_2 utilisées pour les mesures électriques ont été frittées à 1200°C à l'air pour acquérir une compacité élevée. Cependant, cette température élevée provoque une transition de phase de la forme anatase vers le rutile [43]. Bien que ce dernier soit isolant, l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} améliore sa conductivité électrique [44]. Dans notre cas les pastilles de TiO_2 ont été scellées sous vide à 900°C sous pression de 2 mbar, ceci va créer des lacunes anioniques fonctionnant comme des centres donneurs d'électrons [45] et par conséquent les ions $\text{Ti}^{(\text{IV})}$ se réduisent en $\text{Ti}^{(\text{III})}$. Un résultat confirmé par la couleur grise de la pastille de l'oxyde TiO_2 obtenue après réduction indiquant la formation de $\text{Ti}^{(\text{III})}$.

III-1-4-1-1-Conductivité électrique :

L'augmentation de σ avec la température révèle un comportement SC de TiO_2 avec $\sigma_{300\text{ K}}$ égale à $2.06 \times 10^{-3} (\Omega.\text{cm})^{-1}$. Pour estimer l'énergie d'activation, nous avons tracé $\ln\sigma = f(1000/T)$ entre 300 et 600 K (Fig. 21). ΔE_σ déduite de la pente est égale à 0.07 eV indiquant que l'oxyde TiO_2 est devenu un SC modéré.

III-1-4-1-2- Pouvoir thermoélectrique :

La figure 22 donne la variation de S en fonction de la température T entre 300 et 700 K. S est négatif dans tout le domaine étudié, ceci indique que les électrons sont majoritaires et responsables de la conduction électrique. Le tracé montre que le pouvoir thermoélectrique est sensiblement constant entre 300 et 350 K, ce qui implique que les porteurs majoritaires sont thermiquement activés avec une mobilité électronique sensiblement constante. L'énergie d'activation ΔE_S déterminée à partir de l'équation (17) est égale à 0.3 eV.

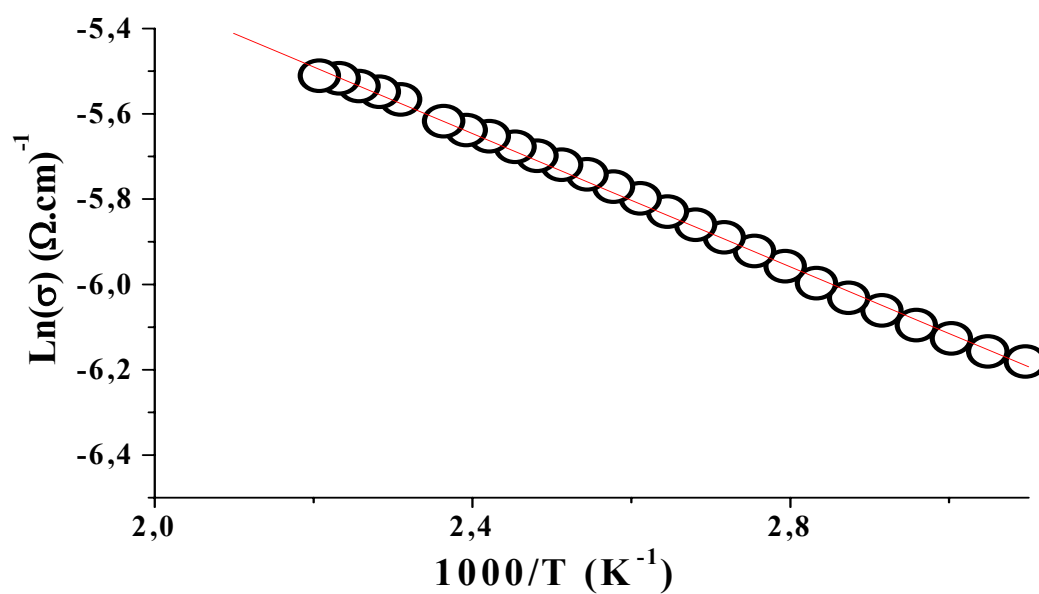


Fig.21: Variation logarithmique de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de TiO_2 .

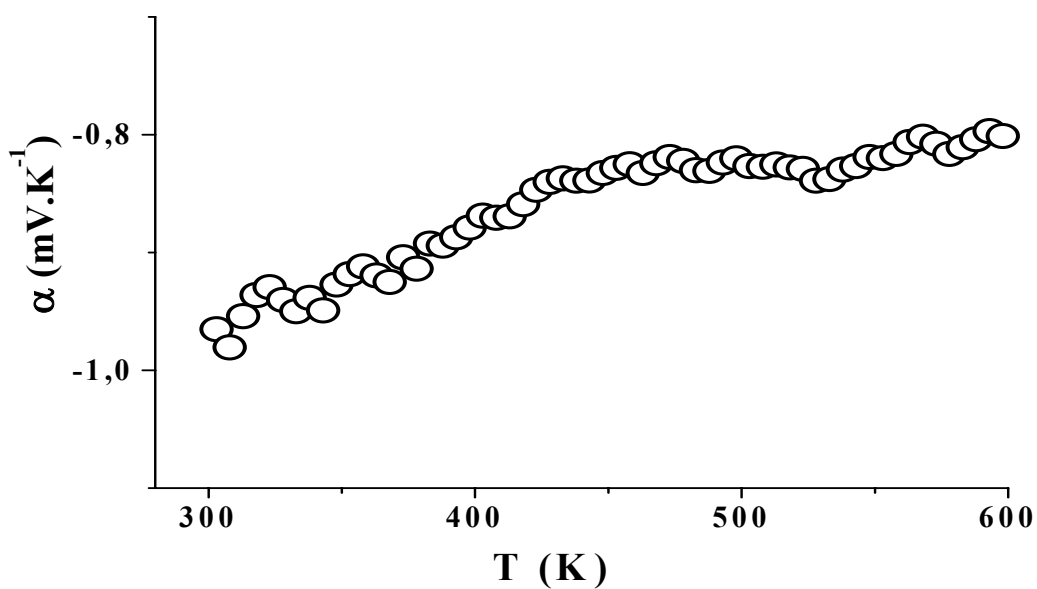


Fig.22 : Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique de TiO_2 (S).

III-2- Etude photoélectrochimique :

III-2-1-Etude photoélectrochimique de CuAlO_2 :

Les courbes (I-V) permettent d'accéder aux diagrammes de bandes énergétiques et de prévoir d'un point de vue thermodynamique l'évolution ou non de l'hydrogène.

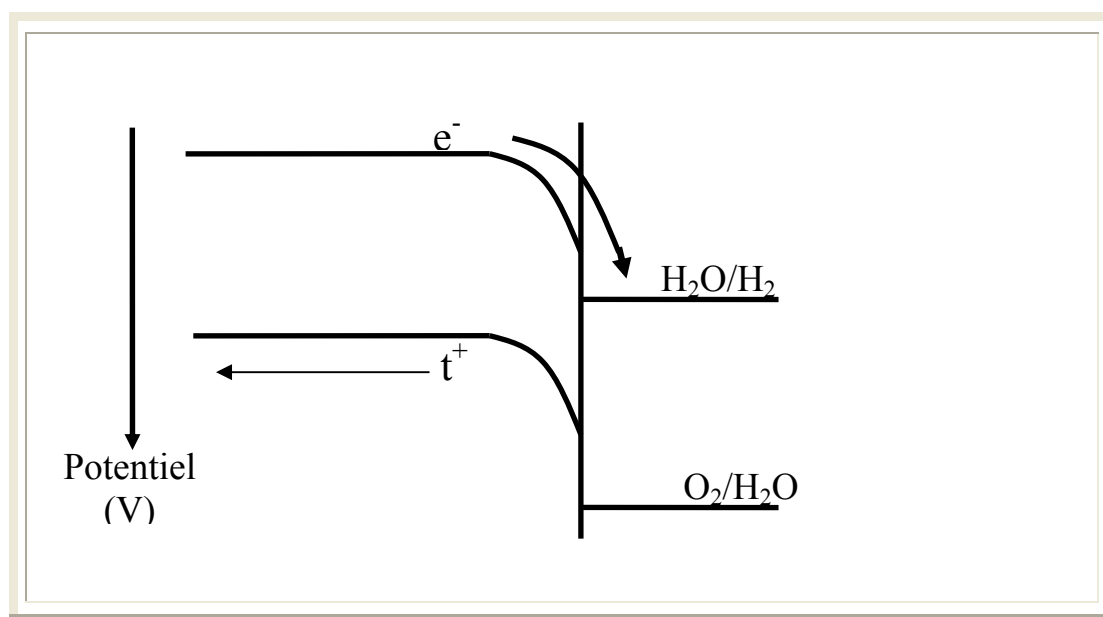
CuAlO_2 est un matériau SC de couleur noire, ayant une bande interdite étroite où les bandes BV et BC sont indépendantes du pH à cause de leur caractère cationique de type Cu-3d [25]. Ceci permet de positionner adéquatement le potentiel du couple de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ dans un diagramme énergétique par rapport à la bande BC- CuAlO_2 . Pour un pH donné, le potentiel de la bande BC devient plus négatif que $E_{\text{red}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ ce qui devrait conduire thermodynamiquement à un dégagement spontané d'hydrogène sous irradiation visible.

Le tracé des courbes (I - V) de l'oxyde CuAlO_2 dans le noir et sous lumière (Fig.23) dans une solution basique de KOH (1 M), nous montre une évolution du photocourant I_{ph} dans la direction cathodique, ceci confirme le type *p* du matériau obtenu par les mesures du pouvoir thermoélectrique. Le point où le I_{ph} commence à se manifester est assimilé au potentiel V_{bp} (-0.13 V). Il est légèrement plus cathodique que celui cité dans la littérature [46]. Les bandes électroniques BC et BV sont alors positionnées en utilisant les relations suivantes :

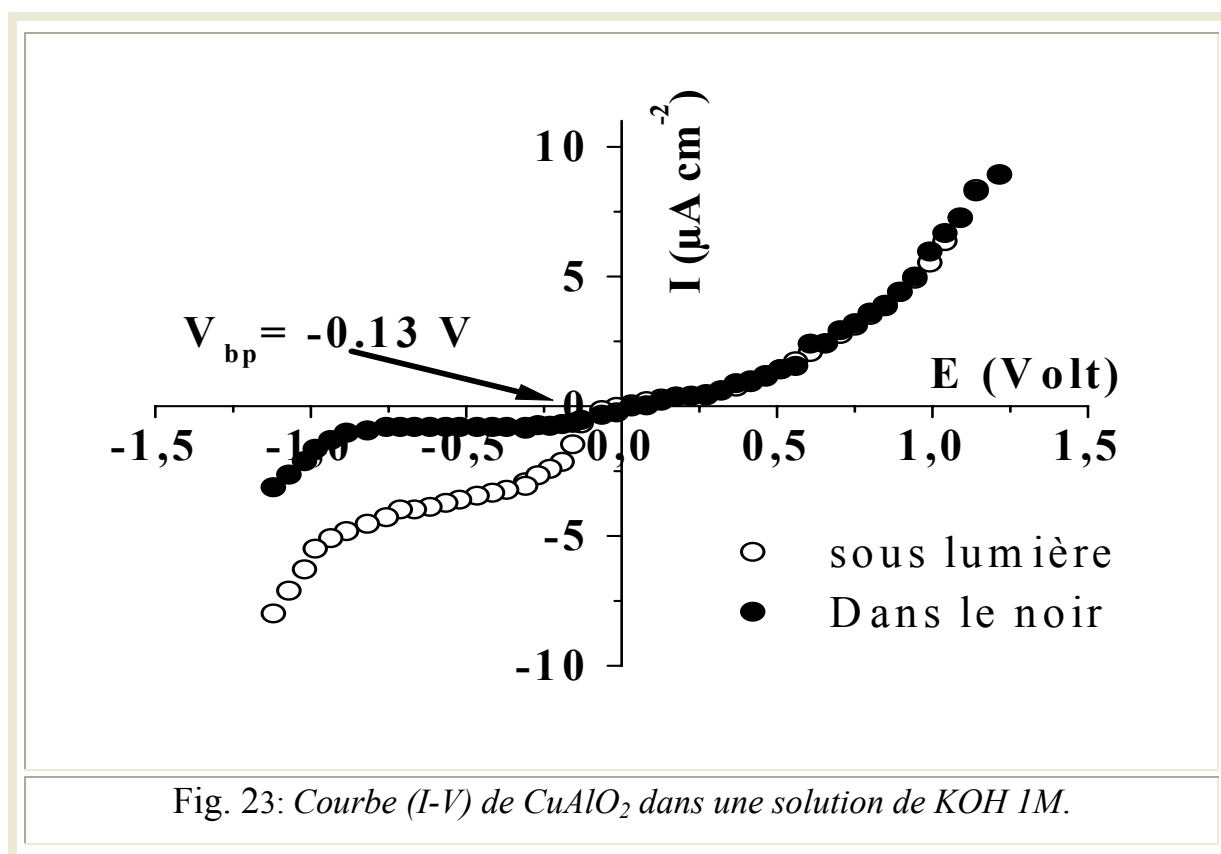
$$E_{\text{BV}} = eV_{\text{bp}} + \Delta E \quad (20)$$

$$E_{\text{BC}} = E_{\text{BV}} - E_g \quad (21)$$

Quand le potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est plus anodique que celui de la bande BV- CuAlO_2 c'est dans notre cas, le dégagement de O_2 ne peut donc avoir lieu quelque soit la valeur du pH.



La valeur plus cathodique du potentiel de la bande BC-CuAlO₂ (-1.34 V) que celle du potentiel du couple redox H₂O/H₂ (-0.68 V) permet un dégagement spontané de l'hydrogène



III-2-2-Etude photoélectrochimique de Bi_2S_3 :

III-2-2-1-LES COURBES (I-V) :

La combinaison des courbes (I-V) dans le noir et sous lumière donne le potentiel V_{bp} où la séparation des deux courbes commence à se manifester. Pour un matériau SC de type n fortement dopé ($\Delta E \approx 0$), ce potentiel coïncide avec celui de la bande BC- Bi_2S_3 et permet de donner la position P de la bande BV- Bi_2S_3 selon la relation suivante :

$$P = V_{bp} - \Delta E + E_g/e \quad (22)$$

Les bandes BV et BC sont indépendantes du pH dans le cas de Bi_2S_3 . Le potentiel V_{bp} est de -0.83 V, une valeur proche de celle citée dans la littérature [13]. Par conséquent, la bande BC- Bi_2S_3 localisée à -0.85 V est plus cathodique que le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (-0.75 V) déduit de la courbe (I-V) (Fig. 24) ce qui implique un dégagement spontané de l'hydrogène sans l'intervention d'un potentiel extérieur.

La courbe tracée entre -1.5 V et 1 V dans le sens anodique montre une séparation très nette des deux courbes en terme de I_{ph} , ce qui confirme le comportement SC de type n . Sa valeur à saturation ($\sim 0.14 \text{ mA cm}^{-2}$) indique que les pertes des paires (e^- , t^+) par recombinaison sont minimales. La courbe dans le noir laisse apparaître une excellente stabilité électrochimique à cause de la faible densité électrique ($\sim 0.03 \text{ mA.cm}^{-2}$).

D'un point de vue pratique, pour un matériau SC de type n , un potentiel V_{bp} est d'autant plus négatif que la séparation des paires (e^- , t^+) est efficace. Pour cela nous avons étudié l'effet de la concentration sur le potentiel V_{bp} . L'électrode de sulfure de bismuth Bi_2S_3 a été immergée dans une solution de sulfure (S^{2-}) à différentes concentrations (0.025, 0.05, 0.75, 0.1, 0.2 et 0.4 M). Le potentiel V_{bp} tend vers les valeurs cathodiques avec augmentation des concentrations de sulfure selon la relation empirique :

$$V_{fb} = -0.83 - 0.053 \log [S^{2-}] \quad (23)$$

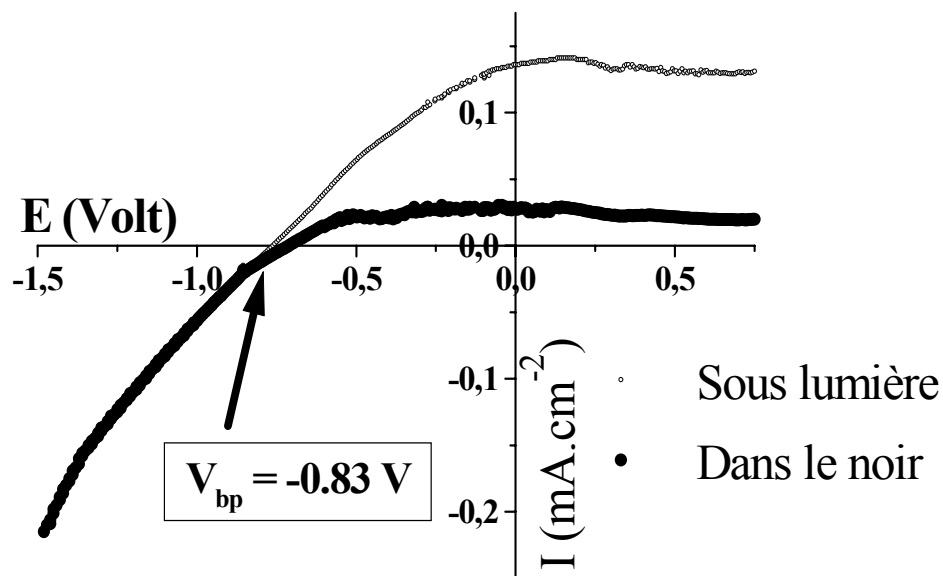


Fig. 24 : Courbe (I - V) de Bi_2S_3 dans KOH (1M). avec une vitesse de balayage de 10 (mV/sec).

Notons cependant qu'un compromis existe entre le potentiel V_{bp} et la coloration jaune de la solution attribuée à S^{2-} . Pour des concentrations élevées, l'absorbance augmente et le flux lumineux atteignant la poudre en suspension diminue.

III-2-2-2-Facteur de Forme (FF) et la courbe de Tafel (Logi-V):

Le facteur FF a été mesuré sur l'électrode Bi_2S_3 combinée à une électrode de platine dans des solutions de S^{2-} et de $S_2O_3^{2-}$. Le facteur FF permet de caractériser l'idéalité du système étudié par le tracé du graphe $I_{ph} = f(U_{ph})$ (Fig. 25), le cas idéal correspond à une forme rectangulaire avec un FF égal à l'unité [47]. Bien que le photocourant I_{ph} et le photovoltage U_{ph} soient supérieures pour $S_2O_3^{2-}$, le facteur FF pour ce dernier reste faible. Cela peut s'expliquer par une plus grande différence de la quantité ($E_{red}^{\circ} - V_{bp}$) qui mesure la force électromotrice générée des paires (e^{-} , t^{+}) dans le cas de $S_2O_3^{2-}$. La faible valeur de I_{ph} pour S^{2-} est due à la coloration jaune de la solution qui atténue le flux lumineux conduisant à un faible nombre de paires (e^{-} , t^{+}).

Les valeurs de FF sont corroborées par les courbes semi-logarithmiques (Logi-V) (Fig. 26), le courant d'échange i_0 équivaut à une constante de vitesse, nous renseigne sur la cinétique de la réaction électrochimique. Les résultats sont rassemblés au tableau (VII). Les valeurs proches de i_0 ainsi que celles des résistances de polarisation R_p confirment la proximité des FF des deux espèces et expliquent les volumes voisins d'hydrogène dégagé à saturation dans les deux milieux.

Tableau (VII) : principaux résultats électrochimiques obtenus pour le sulfure de bismuth Bi_2S_3 dans S^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$:

Paramètres Electrolyte	FF	i_0 (mA.cm^{-2})	R_p ($\Omega.\text{cm}^{-2}$)	U_L (V/ECS)
S^{2-}	0.37	$2,04 \times 10^{-2}$	1.34×10^4	-0.623
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.28	$6,76 \times 10^{-3}$	2.45×10^4	-

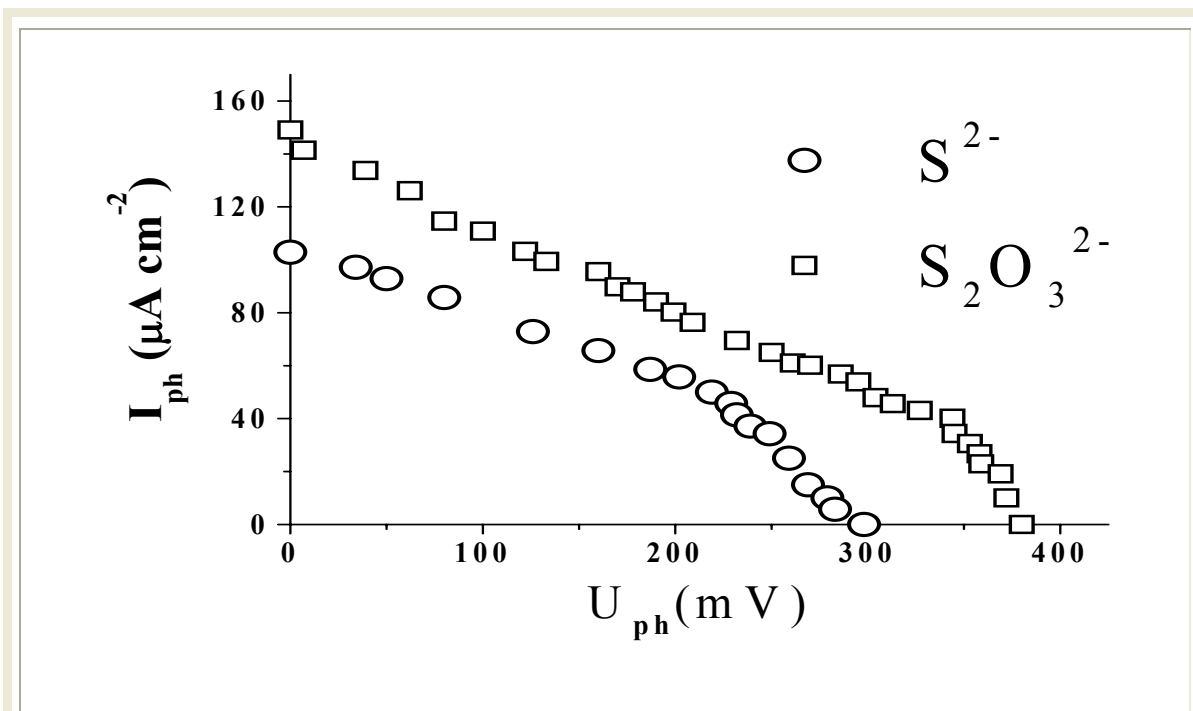


Fig. 25 : Facteur de forme FF de l'électrode Bi_2S_3 dans les milieux S^{2-} et $S_2O_3^{2-}$ (0.025 M).

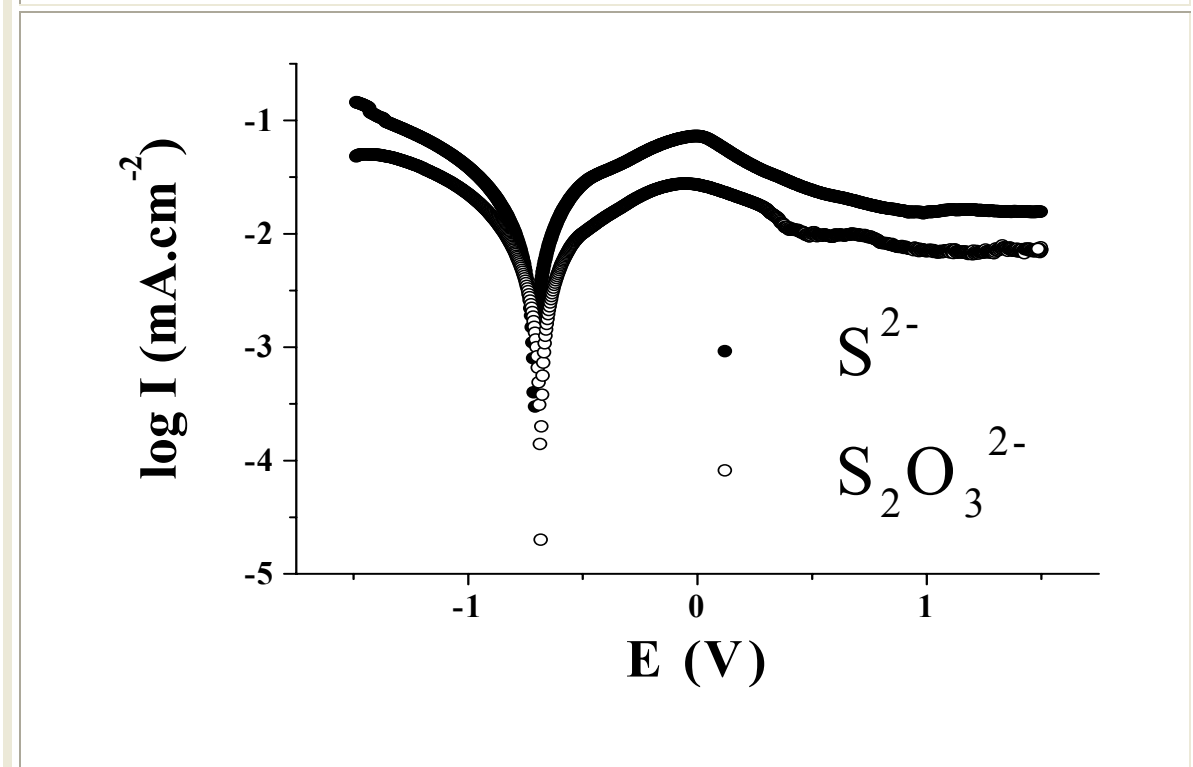


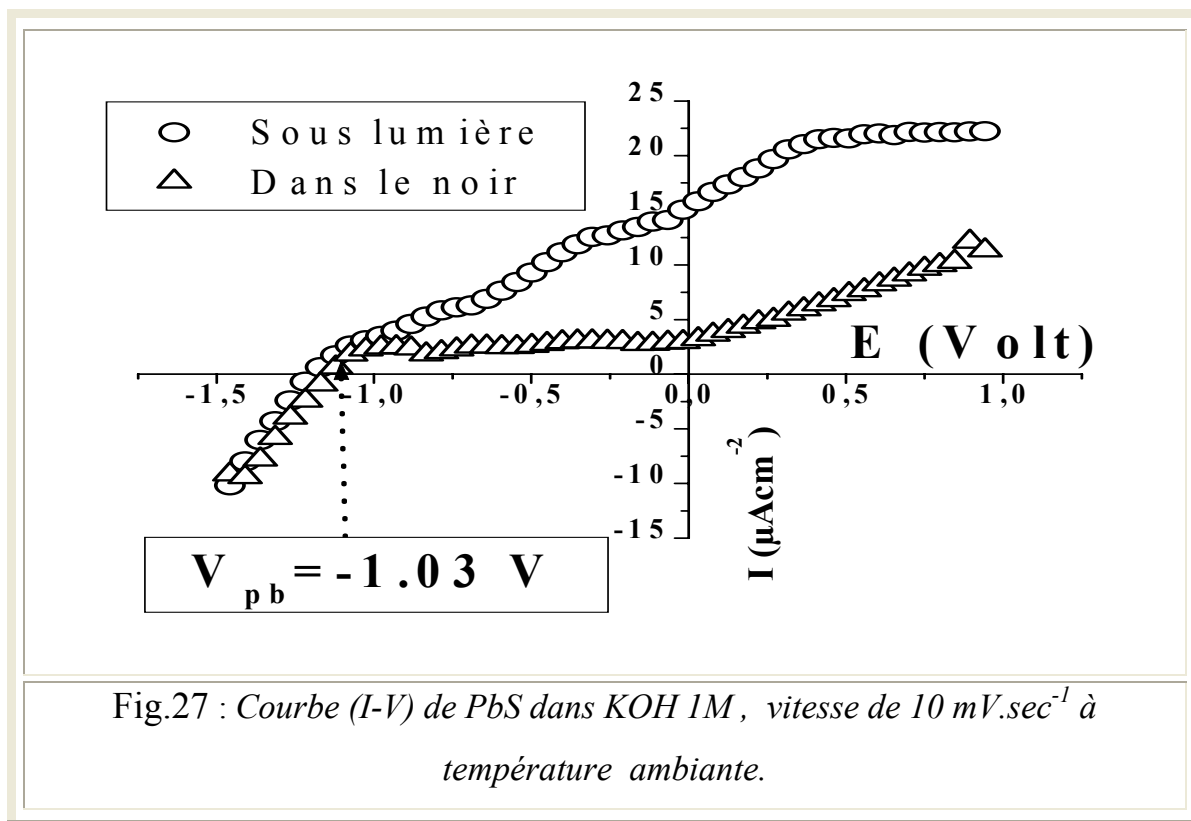
Fig. 26: Courbe Semi-logarithmique de l'électrode de Bi_2S_3 dans S^{2-} et $S_2O_3^{2-}$ (0.025 M).

III-2-3-Etude photoélectrochimique de PbS :

III-2-3-1- Les courbes Intensité-potentiel (I-V) :

Les courbes (I-V) tracées dans le noir et sous lumière dans ce cas permettent également d'accéder au diagramme de bandes énergétiques et de prévoir d'un point de vue thermodynamique l'évolution ou non de la dégradation de colorants.

Le comportement de type n de PbS a été confirmé par l'augmentation du photocourant dans la direction anodique. La valeur à saturation $\sim 20.1 \mu\text{A.cm}^{-2}$ obtenue indique que les pertes des paires (e^- , t^+) par recombinaison sont minimales et que les électrons générés contribuent à l'augmentation de I_{ph} . Le potentiel V_{bp} à $\text{pH} \sim 13$ a été estimé à -1.03 V (Fig.27). Notons que les bandes BV et BC de PbS sont à caractère anionique indépendantes du pH. Elles sont formées principalement de l'orbitales 3p de S, comme dans le cas de sulfure de bismuth Bi_2S_3 .



III-2-4- Etude photoélectrochimique de TiO_2 :

Pour positionner les niveaux des bandes électroniques BV et BC de TiO_2 par rapport à celles des autres matériaux SC utilisés et par rapport au vide. Les pastilles de l'oxyde de titane TiO_2 utilisées comme électrodes sont frittées à 400 °C pendant 24 heures pour empêcher la transition cristallographique de la forme anatase vers le rutile.

La couleur blanche de TiO_2 laisse présager une résistance élevée. Pour le rendre conducteur sans affecter la structure cristallographique, TiO_2 a été polarisé cathodiquement. Pour cela, nous avons tracé des courbes cycliques (I-V) sous lumière dans la gamme de potentiel (-1.5 V , +1. V) dans KOH et KCl. L'électrode de TiO_2 est devenue grise ce qui implique la réduction des ions $\text{Ti}^{(\text{IV})}$ en $\text{Ti}^{(\text{III})}$.

Les courbes (I-V) tracées dans le noir et sous lumière (Fig. 28) montrent le début d'apparition de I_{ph} à un potentiel $V_{\text{bp}} \approx -0.44$ V, la séparation des deux courbes évolue dans le sens anodique confirmant le type n du matériau SC. Notons l'originalité de ce résultat à cause de la difficulté de fritter le composé pour la raison évoquée ci-dessus.

La densité du courant dans l'obscurité est très faible ($5 \times 10^{-4} \text{ mAcm}^{-2}$) ce qui laisse apparaître une bonne stabilité électrochimique de l'oxyde de titane TiO_2 . La tendance à saturation de I_{ph} ($\sim 0.0026 \text{ mA.cm}^{-2}$) traduit que les pertes de paires (e^- , t^+) par recombinaison sont gardées à un niveau faible.

Les bandes BV et BC de l'oxyde de titane TiO_2 sont formées principalement d'orbitale $2p$ de O et de $3d$ de Ti respectivement. Elles sont trouvées dépendantes du pH par le tracé des courbes (I-V) dans KOH et KCl ($d V_{\text{bp}}/d \text{ pH} = 0.02 \text{ V.pH}^{-1}$, contrairement à la valeur théorique 0.059 V.pH^{-1}). l'oxyde de titane TiO_2 ayant un gap de 3.2 eV, à pH ~ 13 la bande BC- TiO_2 est localisée à $\approx -0.74 \text{ V/ECS}$ plus anodique que celle énoncée dans la littérature [48], la bande BV- TiO_2 peut se calculer simplement à partir de :

$$E_{BV} = V_{bp} - \Delta E + E_g + 0.059 (\text{pH} - \text{PZZP}). \quad (24)$$

$$\text{Pzzc} (\text{TiO}_2) \approx 6,8. \quad (25)$$

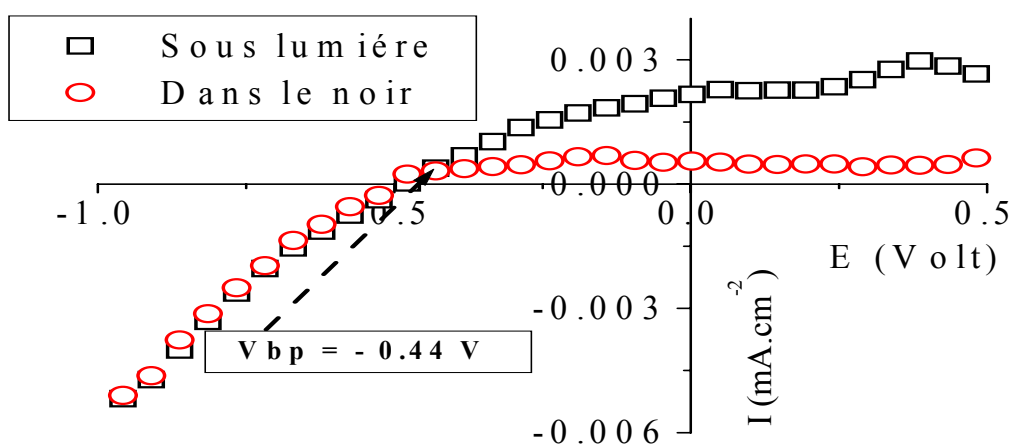


Fig. 28-a : Courbe (I-V) de TiO_2 dans le noir et sous illumination (lampe à halogène) dans une solution de KOH (1M) .

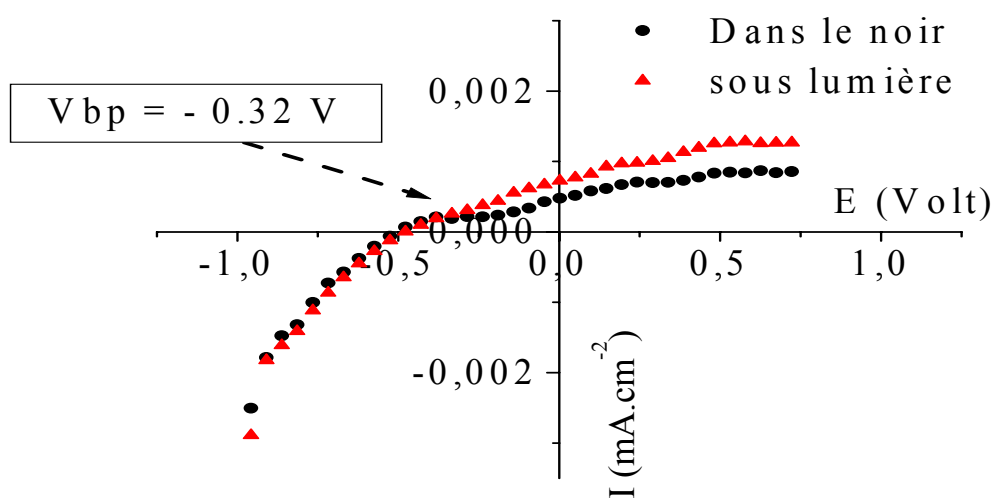


Fig. 28-b : courbe (I-V) de TiO_2 dans le noir et sous lumière (lampe à halogène) dans une solution de KCl (1M)

Références

REFERENCES :

- [1] A. Fujishim, K. Honda, S. Kikuchi, J. Chem. Soc. Jpn., 72 (1969) 108.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, Bull. Chem. Soc. Jpa., 44 (1971) 1148.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, J. Natur (London), 238 (1972)37.
- [4] M. Ampon, T. Shima, S. Kohama, Y. Kubokawa, J. Phys. Chem., 91 (1987) 4305.
- [5] Y. Xu. Z.Z. Zhu, W. Chen, G. Ma, Chem, Appl. Chem., 8 (1991) 28.
- [6] K. Wilke, H. D. Breuer, J. Potochem. Potobiol. A : Chem., 121 (1999) 49.
- [7] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, J. Potochem. Photobiol., A 89 (1995) 177.
- [8] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan, Water Res. 38 (2004) 3001.
- [9] T. Sano, N. Negishi, D. Mas, K. Takeuchi, J. Catal. 194 (2000) 71.
- [10] S. Kloser, D. Raftery, J. Phys. Chem. B., India, 105 (2001) 2815.
- [11] D. Chaterjee, A. Mahata, J. Appl Catal. B : Envir. 33 (2001)119.
- [12] S. Larsson, M. Braga, J. Chem. Phys., 176 (1993) 367.
- [13] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber, J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 163 (2004) 569
- [14] Y. Bessekhoud, D. Robet, J. V. Weber, J. Catal. Today, 101 (2005) 315.
- [15] Koriche, A. Bouguelia, A. Aider, M. Trari, Int. J. Hydrogen Energy, 30 (2005) 693.
- [16] Y. Bessekhoud, M. Mohemmedi, M. Trari, Sol. Energ. and Mater. Solar Cells, 73 (2002) 339.
- [17] C. Kittel, Physique de l'état Solide, Dunod Université, 5^{eme} Edition (1988).
- [18] G. Rey, Physique de Composantes Actifs à Semi-Conducteurs, Paris (1978).
- [19] A. Saidane, La Physique des Composantes Electroniques de Base, Tome II, OPU, Alger (1993).
- [20] G. Bush, H. Schade, Lectures on Solid States Physics, (1997).
- [21] D. E. Scaif, Solar Energy, 25 (1980) 41.
- [22] H. Gerisher, Topics in Applied Physic, Solid State Physic Aspects, Edition B. O.

Serapin (1978).

[23] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications, Masson (1983).

[24] S. Yu, Y. Qian, L. Shu, Y. Xie, L. Yang, C. Wang, Mater. Lett. 35 (1998) 116.

[25] N. Koriche, mémoire de Magister, U.S.T.H.B. (2003).

[26] D. B. Rogers, R. D. Shannon, C. T. Prewitt, J. L. Gillson, Inorg. Chem. 10 (1971) 723.

[27] S. Saadi, A., Bouguelia, M. Trari, Solar Energy 80 (2006) 272.

[28] M. Younsi, A. Aider, A. Bouguelia, M. Trari, Solar Energy 78 (2005) 574.

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

[30] Nat. Bureau Standards Mono 5 (1967) 13.Fiche A.S.T.M.

[31] M. Rioncon, M. Sanchez, P. J. George, A. Sanchez and P. K. Nair, Solid state Chem. 136 (1998) 167.

[32] N. F. Mott, Metal-Insulator Transitions, Taylor & Francis Cambridge (1992).

[33] Handbook of Chemistry and Physics, D. R. Lide (ed), 73rd Edition 1992-1993.

[34] M.Jian-Xin, J. Yu, S. You-lin, L. Er-jon, W. Le-ke, W. Fei, W. Xiao-chun, Xing, Surface Science 55 (2004) 91.

[35] Y. J. Yang, L. Y. He, Electrochimica Acta 50 (2005) 3581.

[36] A. Mondal, N. Mukherjee, J. Mater. Lett. (2006), article in press.

[37] S. Kumar, Z. H. Khan, M. A. Majeed Khan, M. Hussain, Curr. Appl. Phys. 5(2005) 561

[38] Handbook of Chemistry and Physics, 78th Edt. 1997-98 Editor-in-Chief D. R. Lide.

[39] BLAKE D. M., MANESS P. C., HUANG Z., JACOBY W. A., Separation and Purification Methods, 28 (1999) 1

[40] A. I. Kontos, I. M. Arabatzis, D. S. Tsoukleris, A. G. Kontos, M. C. Bernard, D. E. Petrakis, P.Falars, J. Catal. Today 101 (2005) 275.

[41] S. Anderson, A. D. Wadley, Nature (London), 211 (1966) 581.

[42] J. P. Jolivet, De la solution à l'oxyde (Condensation des solutions aqueuses), Paris, (1994).

- [43] Man Sig Lee, Seong Soo Park, Gun-Dae Lee, Chang-Sik Ju, Seong-Soo Hong, J. Catal. Today 101 (2005) 283.
- [44] J. B. Goodenough, Phys. Rev., 117 (1960) 1442.
- [45] J. B. Goodenough, Les oxydes des métaux de transitions, Paris, (1973).
- [46] F. A. Benko, P. Koffyberg, J. Phys. Chem. Solid, 45 (1984) 57.
- [47] Y. D. Tembhurkar, Bull. Mater. Sc., 20 (1997) 1011.
- [48] A. J. Nozik, R. Memming, J. Phys. Chem., 100 (1996) 13061.

Deuxième partie

CHAPITRE IV

Photoproduction de l'hydrogène

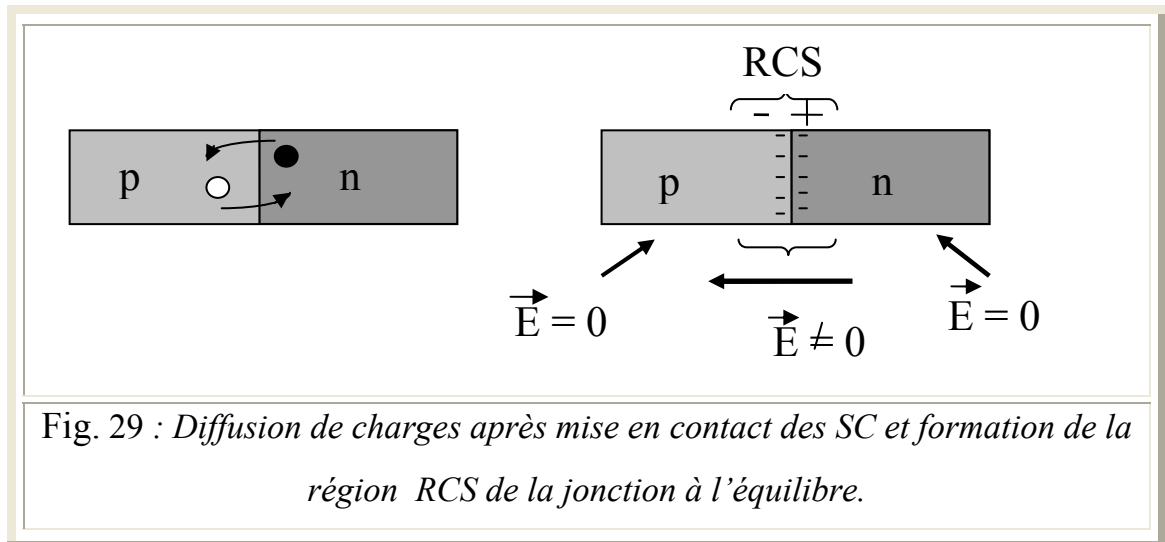
IV- Photoproduction de l'hydrogène sous lumière visible :

Une photoactivité efficace nécessite l'utilisation d'un matériau SC à bande interdite réduite pour pouvoir absorber une grande partie du spectre solaire. De plus le choix du réducteur doit être judicieux pour avoir un potentiel de jonction important à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Ce qui a pour conséquence d'augmenter efficacement la séparation de charges (e^- , t^+) photogénérées par la lumière.

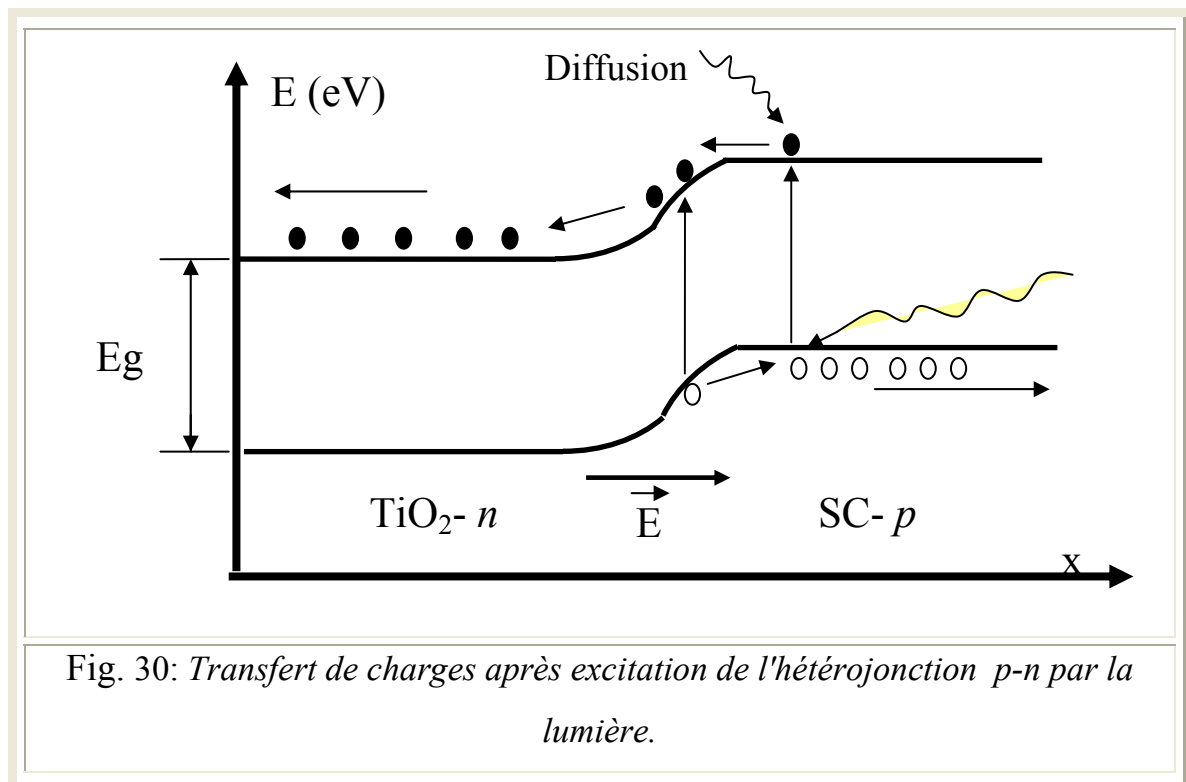
L'application d'une hétérojonction formée d'un matériau SC à bande interdite étroite et un autre SC à bande interdite large tel que TiO_2 sous lumière visible est un processus très attractif notamment dans le domaine du traitement de l'eau [49]. Comme TiO_2 est inactif sous lumière visible, toute modification photocatalytique ne peut être attribuée qu'à la jonction formée. Différents facteurs peuvent l'améliorer ou l'inhiber tels que le pouvoir d'injection d'électrons entre les particules, le potentiel de jonction formé dans la région RCS.

Après mise en contact les deux matériaux SC et l'électrolyte redox, les niveaux de Fermi s'égalisent. Un champ électrique de jonction résultant d'un transfert de charges entre les deux SC apparaît sous forme d'un pliage de bandes d'énergie dans la région RCS. Cette dernière rassemble les régions RCS des deux matériaux SC. Comme le côté p de la jonction est négativement chargé à cause des niveaux accepteurs et le côté n est positivement chargé à cause des niveaux donneurs, ces deux zones ressemblent aux armatures d'un condensateur plan formant ainsi une double couche dans laquelle il se crée un champ électrique dirigé de n vers p (Fig. 29). Ce dernier empêche la diffusion et maintient la séparation des deux types de charges donnant naissance à une différence de potentiel entre les deux zones appelé potentiel de jonction. A l'interface, le fonctionnement de l'hétérojonction est le même qu'une jonction semi-conducteur/électrolyte.

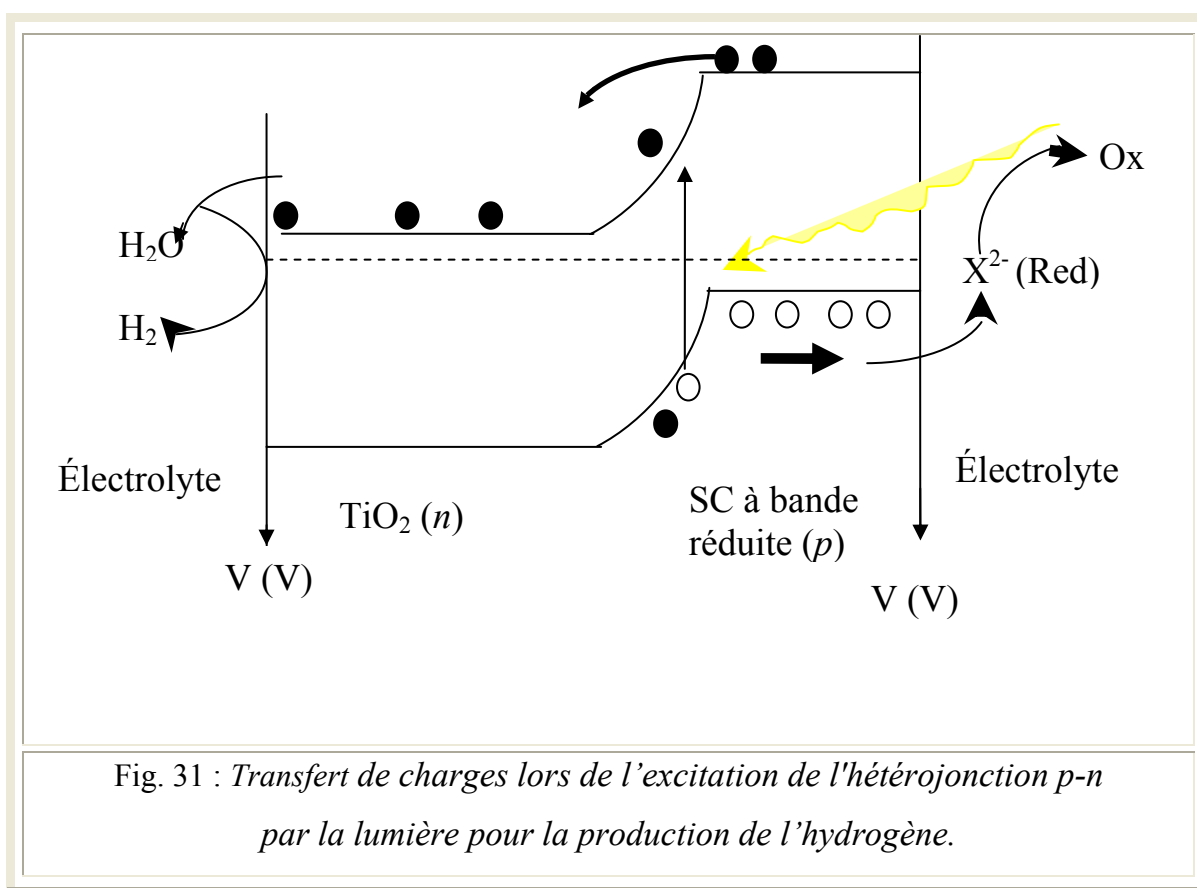
Dans ce cas, le principe de fonctionnement de l'hétérojonction $p-n$ est basé sur le phénomène d'injection d'électrons entre particules (I. E. P.) [50].



Si la jonction est éclairée, l'absorption d'un photon génère une paire (e^- , t^+) dans la région RCS, le champ électrique de la double couche entraîne les trous vers la zone p et les électrons vers la zone n comme l'indique la figure 30 :



L'application d'une hétérojonction (p - n) en contact avec un couple redox dans la production de l'hydrogène nécessite un positionnement adéquat des bandes d'énergie des deux matériaux SC. La bande BC-SC doit être plus cathodique que celle de TiO_2 pour que l'injection d'électrons soit possible. De plus les couples redox ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) et (Ox/Red) doivent être disposés selon la figure 31. Les électrons excités de la bande BV-SC vers la bande BC-SC (type p) s'injectent dans la bande BC- TiO_2 (type n) où ils vont réagir avec de l'eau pour donner de l'hydrogène. En parallèle, les trous laissés dans la bande BV-SC se déplacent vers l'interface pour oxyder les espèces réductrices.



CHAPITRE V

Partie expérimentale

V- Partie expérimentale :

Le dispositif expérimental utilisé pour la photoproduction de l'hydrogène est représenté à la figure 32.

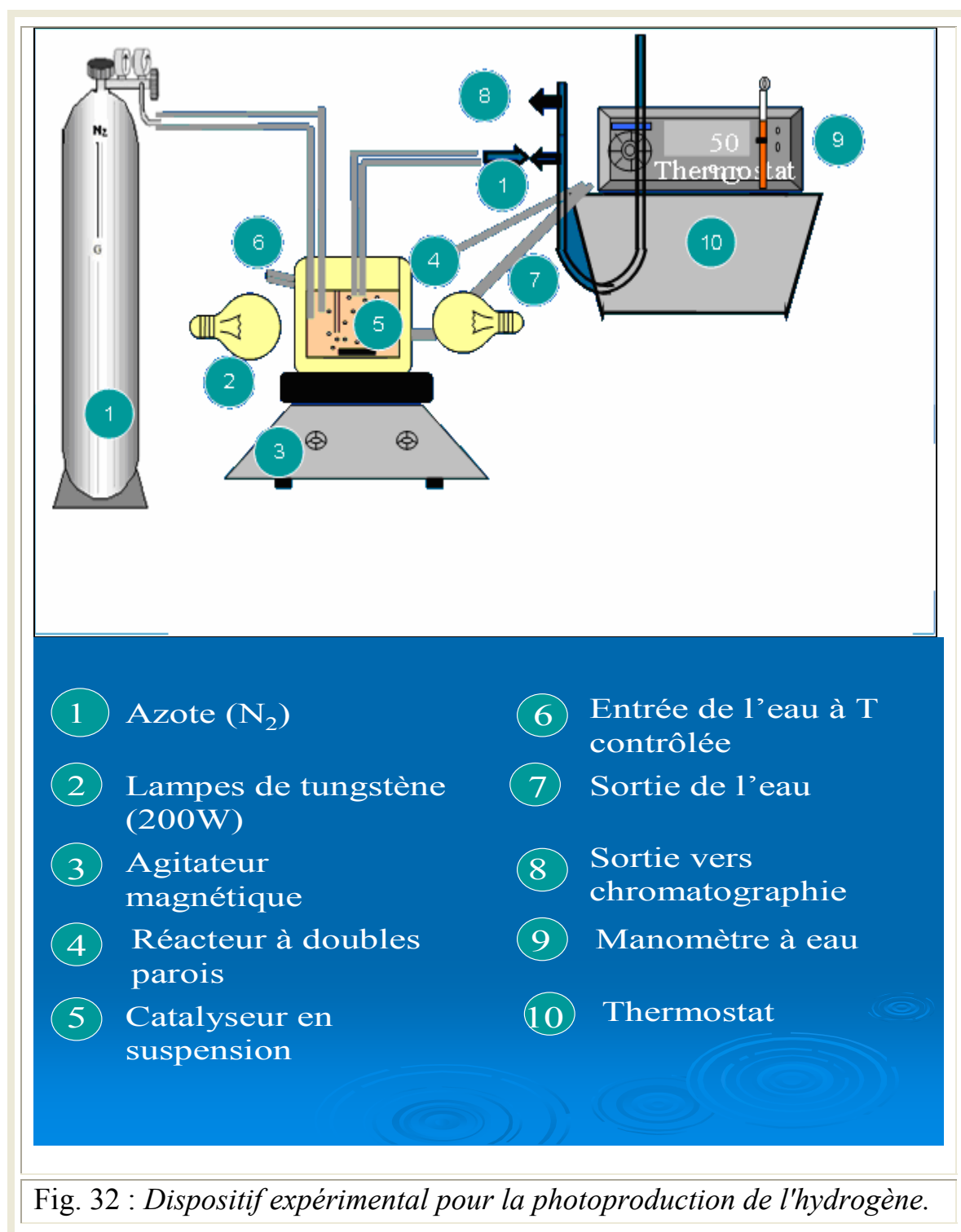


Fig. 32 : Dispositif expérimental pour la photoproduction de l'hydrogène.

La lecture directe sur un manomètre à eau indique le volume d'hydrogène dégagé avec le temps. Les manipulations ont été effectuées dans un réacteur fermé à double parois maintenu à une température constante (50 °C) à l'aide d'un thermostat. Au-delà de 50°C, l'évaporation de l'eau devient importante. Le manomètre à eau a été utilisé à cause de la faible solubilité de H₂ dans l'eau (15 ml H₂/l d'eau) [51].

Le réacteur contient 200 ml d'une solution de (0.025M de K₂S ou Na₂S₂O₃·5H₂O dans KOH (1M)), et une quantité connue du catalyseur (CuAlO₂, Bi₂S₃, PbS, CuAlO₂/TiO₂, Bi₂S₃/TiO₂ ou PbS/ TiO₂) en suspension. Un barbotage de la solution pendant 35 min est nécessaire pour éliminer l'oxygène dissous.

Le système est éclairé par 3 lampes de tungstène (200W) disposées symétriquement autour du réacteur sous agitation magnétique à vitesse constante. Le volume d'hydrogène évolue rapidement durant les 40 premières minutes puis augmente lentement jusqu'à saturation presque dans toutes les manipulations.

Le but de notre travail est basé sur la jonction de deux matériaux SC en présence des espèces réductrices en solution aussi bien pour la photoproduction d'hydrogène que pour la photodégradation de colorants. Dans ce but, plusieurs expériences ont été effectuées en faisant varier la masse du catalyseur CuAlO₂ et/ou Bi₂S₃ dans les mêmes conditions expérimentales citées ci-dessus. Après avoir trouvé la masse optimale (300 mg dans les deux cas), des hétérojonctions avec TiO₂ ont été étudiées dans des solutions de S²⁻ et S₂O₃²⁻.

Le système CuAlO₂/TiO₂ a été testé dans des solutions de sulfure avec la masse optimale de CuAlO₂ en faisant varier la masse de TiO₂. Cette dernière étant égale à 75 mg.

Nous avons également étudié l'effet du pH sur la jonction $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$ (300/75) dans le milieu de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à différentes valeurs du pH (13.75, 11, 8 et 6). Le même protocole expérimental a été appliqué pour le sulfure de plomb Bi_2S_3 .

Il est à noter que des tests à blanc ont été effectués sous les mêmes conditions expérimentales en l'absence du catalyseur pour corriger les volumes d'hydrogène obtenus.

CHAPTRE VI

Résultats et discussion

VI-1- Photoproduction d'hydrogène :

VI-1-1- Evolution de l'hydrogène sur CuAlO_2 et l'hétérojonction $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$:

La photoactivité de CuAlO_2 synthétisé par voie solide ($\text{CuAlO}_2\text{-S}$) a montré une plus faible performance comparée à celle obtenue par voie humide ($\text{CuAlO}_2\text{-H}$) [25]. Dans notre cas, nous avons travaillé sur $\text{CuAlO}_2\text{-H}$ dans le but d'avoir une surface spécifique élevée caractéristique souhaitée en photocatalyse. L'augmentation de la surface spécifique entraîne une diminution de la taille des cristallites (d), cette dernière décroît jusqu'à ce qu'elle devienne à son tour comparable avec la longueur de diffusion L_D des porteurs minoritaires (électrons). Ceci nous rapproche du cas idéal et tend à limiter la perte des paires (e^- , t^+) et à augmenter le rendement quantique.

Une séparation efficace de paires (e^- , t^+) nécessite un pliage de bande fort ($B = [E^\circ - V_{bp}]$), tributaire du choix du réducteur utilisé. Une valeur de 0,64 V est obtenue avec le couple ($\text{S}_n^{2-}/\text{S}^{2-}$) dont le potentiel redox est de -0,77 V, ce qui devrait entraîner une efficacité élevée. La production de l'hydrogène a été réalisée sur CuAlO_2 à différentes concentrations massiques dans le but d'aboutir à une masse optimale pour la hétérojonction $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$.

La figure 33 montre une masse optimale de 300 mg correspondant à un volume d'hydrogène à saturation de 2 ml. Au-delà, 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. Comme le flux lumineux reste constant (puissance de la lampe constante), le nombre de paires (e^- , t^+) photogénérées croît parallèlement avec la quantité de CuAlO_2 . Au delà de 300 mg le volume d'hydrogène diminue et ceci peut s'expliquer par le fait que l'excès de CuAlO_2 joue le rôle d'un filtre optique empêchant ainsi la pénétration des photons. L'excès en poudre peut être considéré comme des centres de recombinaison de charges lors de leur excitation.

La diffusion de la lumière est également responsable de la diminution du volume d'hydrogène.

Pour améliorer le processus électrochimique ainsi que la photoactivité, l'hétérojonction $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$ a été testée dans la solution de sulfure utilisant la masse optimale précédente de CuAlO_2 avec différentes masses de TiO_2 . Une photoactivité trop élevée est observée pour une masse de 75 mg de TiO_2 dont le volume d'hydrogène est de 11.8 ml (Fig. 34). L'efficacité est environ six fois plus élevée que celle obtenue avec CuAlO_2 seul. La croissance du volume de H_2 en augmentant la masse de l'oxyde de titane TiO_2 permet d'estimer l'effet important de la jonction formée par le contact des deux matériaux SC.

Le mécanisme de transfert d'électrons est basé sur le principe d'injection d'électrons entre les bandes BC des deux SC. Le potentiel de la bande BC- CuAlO_2 doit être plus cathodique que celui de la bande BC- TiO_2 . Les électrons réagissent avec de l'eau car le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est plus anodique que celui de la bande BC- TiO_2 . Au delà d'une valeur optimale de TiO_2 (75 mg), la diminution de l'évolution d'hydrogène observée peut être attribuée au transfert difficile d'électrons à travers les particules de TiO_2 en raison de sa grande résistivité électrique.

L'efficacité remarquable obtenue sur l'hétérojonction $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$ est attribuée à la différence importante de potentiel entre la bande BC- CuAlO_2 et celle de l'oxyde de titane TiO_2 ($E_{\text{BC}/\text{CuAlO}_2} - E_{\text{BC}/\text{TiO}_2} = 0.6 \text{ V}$). Cette différence est définie comme étant la force électromotrice d'électrons injectés dans la bande BC- TiO_2 . Plus l'écart est important entre les deux bandes BC des SC, plus la séparation des paires (e^- , t^+) est efficace et par conséquent la recombinaison est moindre et la durée de vie des porteurs de charges sera importante. Ces derniers diffusent en sens opposés vers les pôles de réduction et d'oxydation où ils subissent des réactions électrochimiques correspondantes.

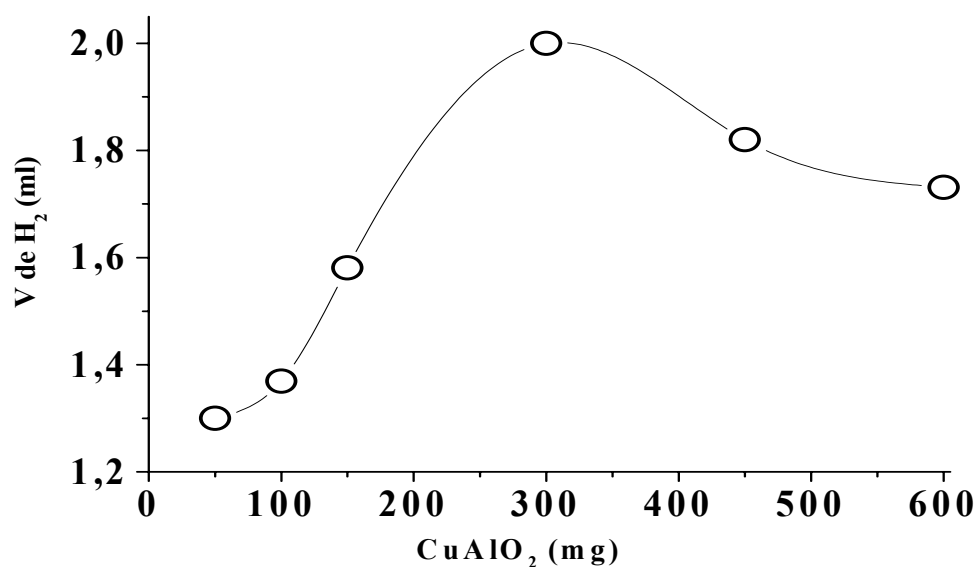


Fig. 33 : Evolution d'hydrogène sur le système $\text{CuAlO}_2 / \text{S}^{2-} 0.025 \text{ M}$ ($\text{KOH} 1\text{M}$).

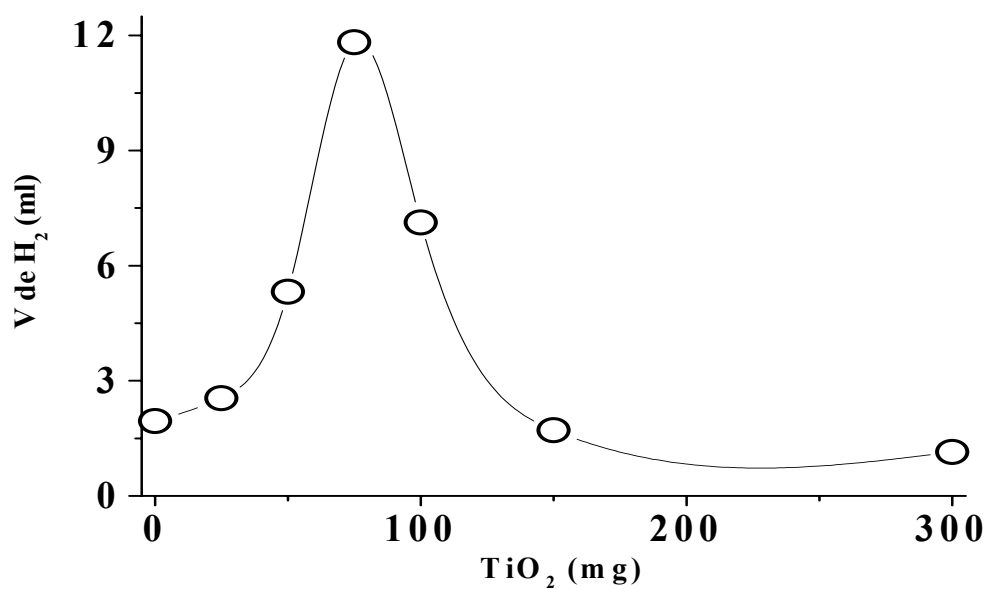
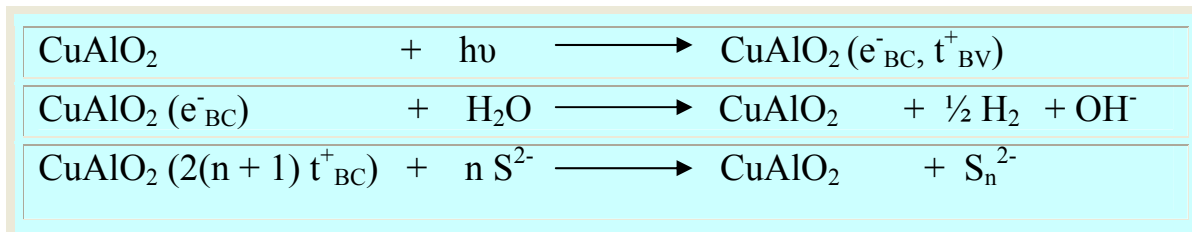


Fig. 34 : Evolution d'hydrogène sur l'hétérosystème $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$ dans la solution de $\text{S}^{2-} 0.025\text{M}$ ($\text{KOH} 1\text{M}$).

VI-1-2- Processus photocatalytique :

Les réactions photoélectrochimiques à l'interface $\text{CuAlO}_2/\text{électrolyte}$ et $(\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2)/\text{électrolyte}$ sont résumées comme suit :

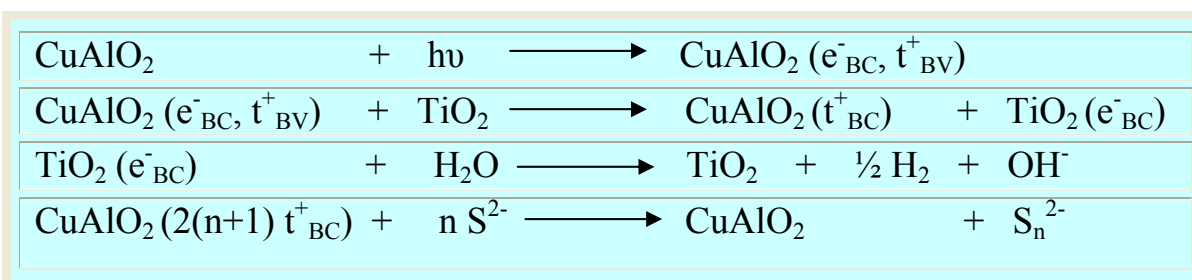
- L'interface $\text{CuAlO}_2/\text{électrolyte}$:



L'activation de CuAlO_2 par la lumière visible permet de générer des paires (e^-, t^+) qui sont séparées par le champ électrique de jonction dans la région RCS. Les porteurs de charges migrent en sens opposés vers les interfaces semi-conducteur/ électrolyte. Les électrons réduisent l'eau en hydrogène et les trous oxydent les ions S^{2-} en polysulfures S_n^{2-} ($n=1,4$) [16]. La particule semi-conductrice activée joue le rôle d'une micro-cellule photoélectrochimique.

Lorsque TiO_2 est ajouté à CuAlO_2 , l'irradiation visible de l'hétérosystème excite seulement ce dernier. Le processus électrochimique reste identique à celui de CuAlO_2 seul, les électrons produits dans ce cas s'injectent dans la bande BC- TiO_2 pour réduire à sa surface l'eau en H_2 :

- L'interface $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2/\text{électrolyte}$



VI-1-3- Effet du pH :

L'effet du pH sur la photoactivité a été étudié dans la solution de $S_2O_3^{2-}$ à cause de son plus large domaine de stabilité chimique ($4.5 < \text{pH} < 14$) comparé à celui du sulfure ($\text{pH} > 12$). De plus l'espèce est incolore et l'absorption de la lumière dans le visible est négligeable.

Le volume d'hydrogène croît avec le pH jusqu'à une valeur ~ 11 où la photoactivité est maximale, au-delà de laquelle une diminution est observée (Fig. 35). Comme les bandes BV et BC de $CuAlO_2$ sont indépendantes du pH, la variation de la photoactivité est essentiellement attribuée au déplacement simultané des bandes BV et BC de TiO_2 et du couple H_2O/H_2 par rapport à celles de $CuAlO_2$ dans la direction cathodique. La différence $[E_{BC/TiO_2} - E_{H_2O/H_2}]$ est constante, et le volume d'hydrogène augmente avec le pH jusqu'à une valeur ~ 11 à cause de la diminution de l'écart $[E_{BC/TiO_2} - E_{CuAlO_2}]$ qui fait augmenter la vitesse d'injection d'électrons. A la valeur optimale où la photoactivité est élevée ($\text{pH} \sim 11$), la bande BC- TiO_2 se localise à -0.62 V avec une force électromotrice (f.e.m.) de 0.72 V, cette valeur relativement importante entraîne une séparation efficace de porteurs de charge.

La réactivité de trous joue un rôle important dans la photocatalyse hétérogène. Cet effet est illustré par la variation de l'activité photocatalytique obtenue avec $S_2O_3^{2-}$ et S^{2-} pour le même pH. En effet, L'oxydation de $S_2O_3^{2-}$ en $S_4O_6^{2-}$ a été identifiée par le tracé de la courbe (I-V) (Fig. 36) de la solution obtenue après un test photocatalytique de 6 heures d'illumination.

La photoactivité obtenue à $\text{pH} \sim 13$ pour l'électrolyte $S_2O_3^{2-}$ est presque six fois plus petite que celle obtenue avec S^{2-} , ceci peut s'expliquer par le faible photovoltage (0.04 V) dans la solution contenant $S_2O_3^{2-}$ pour lequel le potentiel du couple redox ($S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$) est de -0.17 V proche du celui cité dans la littérature [52].

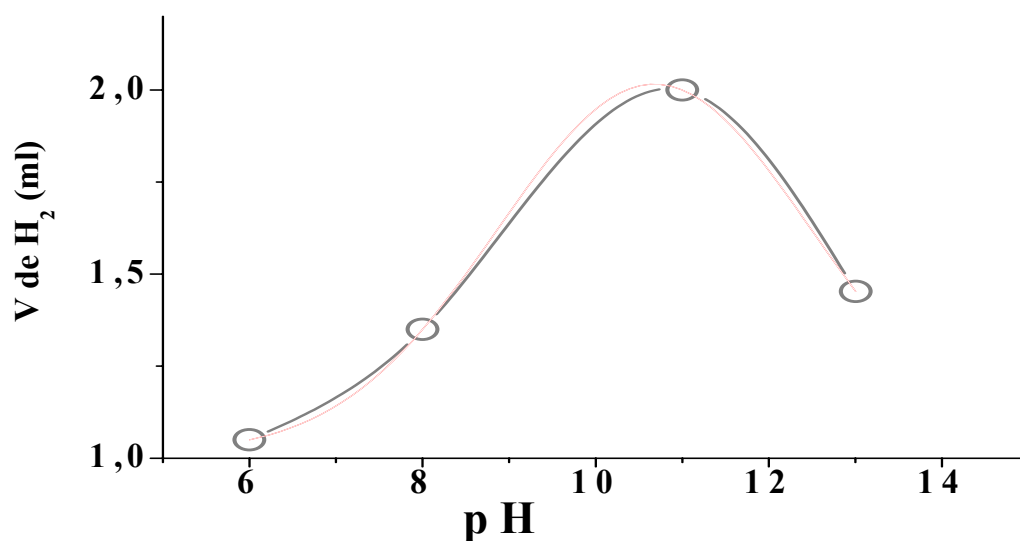


Fig. 35 : Volume d'hydrogène pris à saturation en fonction du pH sur l'hétérosystème $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$ en milieu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.025 M).

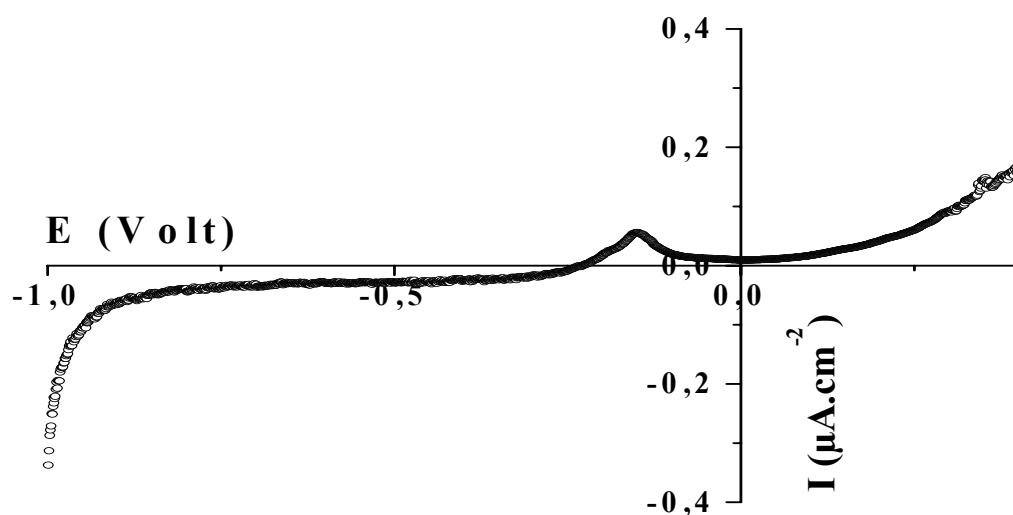
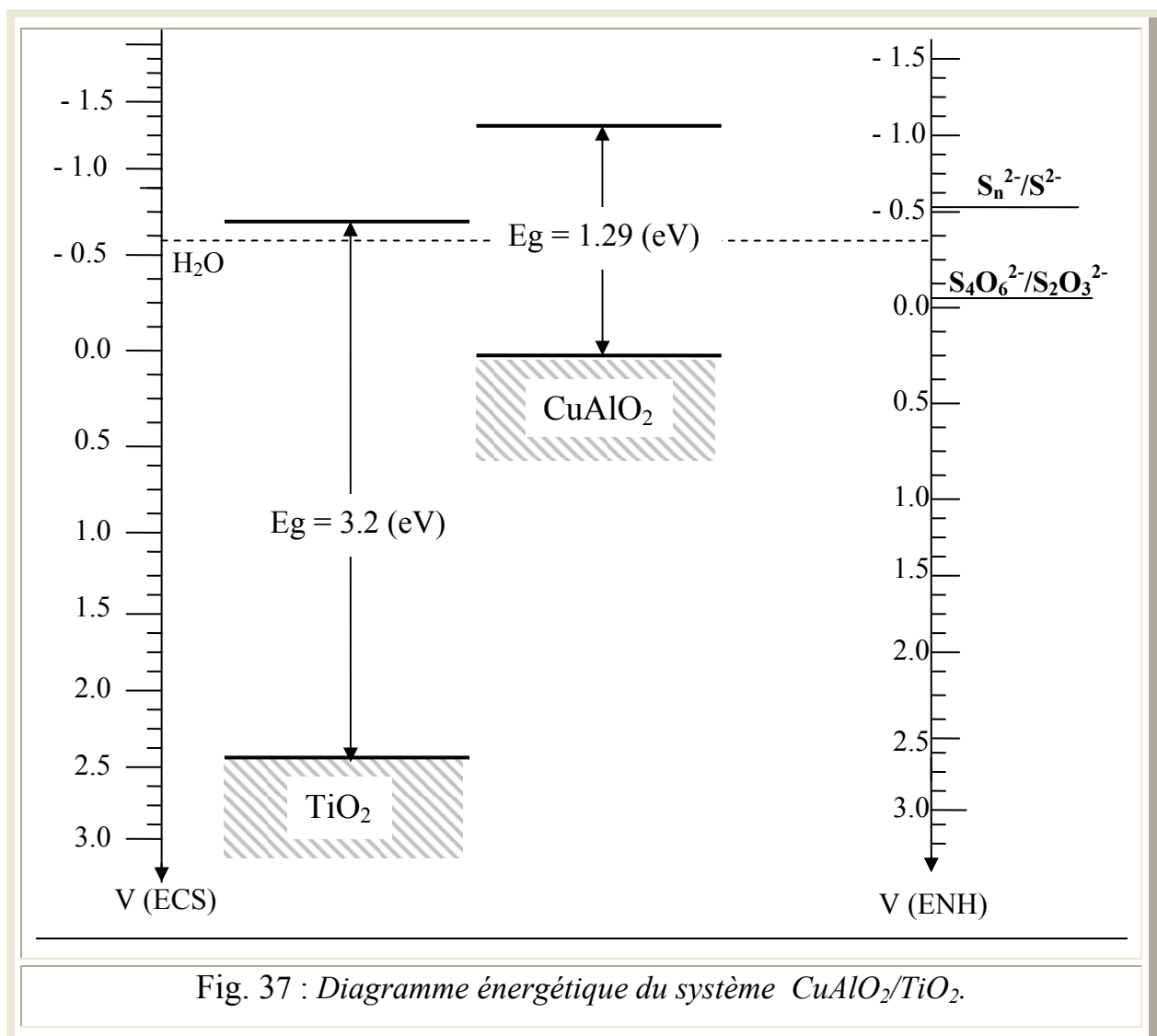


Fig.36 : Courbe (I-V) de la solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ laissée pendant 6 heures d'illumination sur $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$. Vitesse de balayage ($2,5 \text{ mVsec}^{-1}$).

VI-1-4- Diagramme énergétique de l'hétérojonction $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$:

Pour mieux visualiser le positionnement des bandes énergétiques de CuAlO_2 par rapport à celles de TiO_2 ainsi que les niveaux des couples redox aux interfaces $\text{CuAlO}_2/\text{électrolyte}$ et $\text{TiO}_2/\text{électrolyte}$, nous avons tracé un diagramme énergétique de l'hétérojonction $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$:



VI-2- l'hétérojonction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$:VI-2-1- Evolution d'hydrogène sur Bi_2S_3 et $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$:

La photoactivité de Bi_2S_3 est donnée à la [figure 38](#) en terme de volume d'hydrogène dégagé à différentes concentrations massiques. Une valeur de 300 mg a été également optimisée dans une solution de sulfure (pH 13.) en conformité avec la grande stabilité de S^{2-} aux pH élevés. Au delà une diminution de la photoactivité est observée. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à faibles masses de Bi_2S_3 tous les photons incidents ne peuvent pas être absorbés à cause de la faible surface réceptrice. Par conséquent les porteurs photogénérés ne sont pas suffisants en nombre pour réagir avec de l'eau adsorbée.

L'augmentation du volume d'hydrogène est attribuée à la croissance de la surface réceptrice de Bi_2S_3 . Comme le flux lumineux reste constant, le nombre de paires (e^- , t^+) photogénérées croît parallèlement avec la quantité du matériau jusqu'à la valeur maximale (300 mg). Pour des masses plus élevées, la diminution du volume d'hydrogène revient à l'excès de Bi_2S_3 qui joue le rôle d'un filtre optique empêchant ainsi la pénétration des photons.

L'étude de l'hétérojonction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ en utilisant la masse optimale de Bi_2S_3 a été effectuée dans le but d'aboutir à la configuration qui correspond à un volume élevé de H_2 . [La figure 39](#) montre que le volume d'hydrogène libéré augmente proportionnellement à la masse de TiO_2 jusqu'à 300 mg. Au delà, une diminution de la photoactivité est observée.

L'augmentation simultanée du volume du H_2 et la masse de TiO_2 montre l'effet important de la jonction formée par le contact des deux SC ainsi que le positionnement adéquat de leurs BC. Au delà de 300 mg, l'excès de TiO_2 induit une diminution du volume d'hydrogène. Comme TiO_2 est transparent dans la région du visible, la décroissance de la photoactivité ne peut être due à des considérations optiques, mais peut être attribuée au transfert difficile d'électrons à travers les particules, ce mauvais transfert est dû à la grande résistivité de ce matériau.

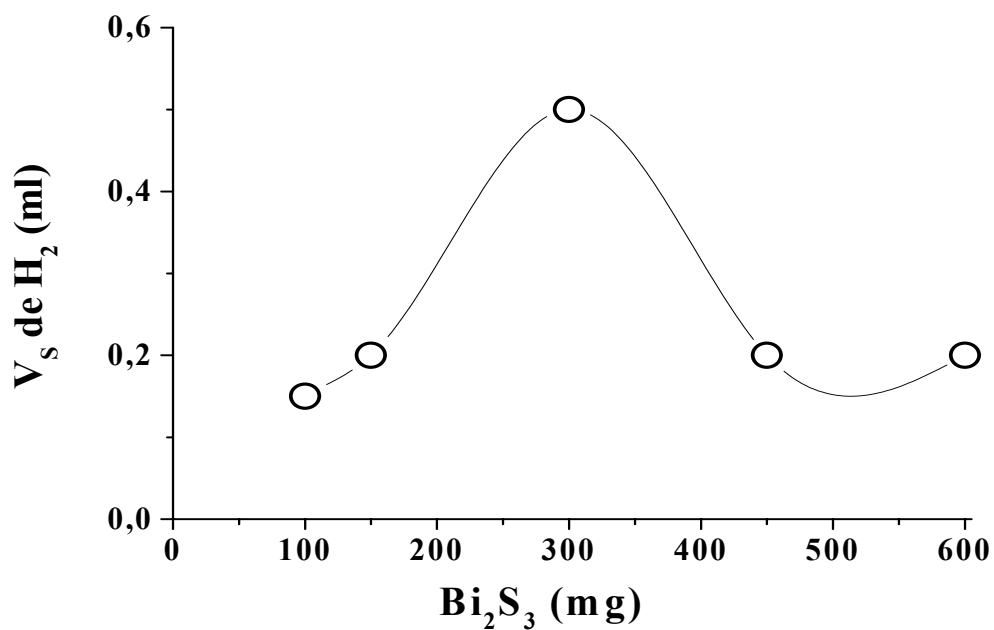


Fig. 38 : Evolution d'hydrogène en fonction de la masse de Bi_2S_3 . dans S^{2-} 0.025 M (KOH 1M).

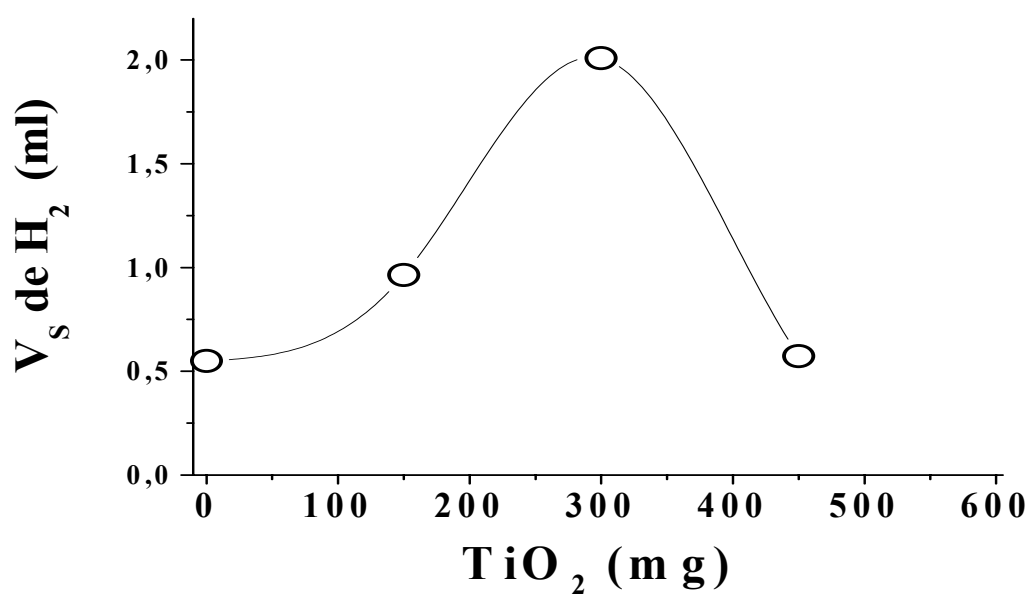
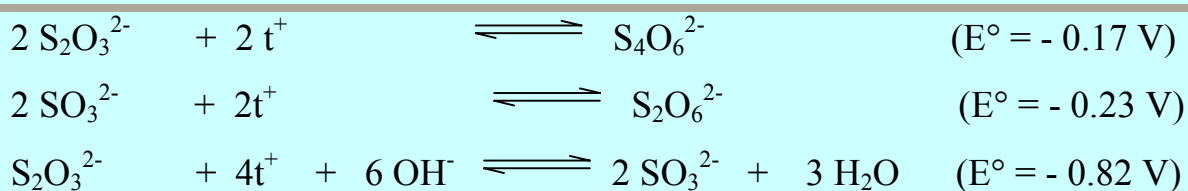


Fig. 39 : Evolution d'hydrogène en fonction de la masse de TiO_2 dans la solution de S^{2-} 0.025M (KOH 1M).

VI-2-2-Effet du pH :

Le volume d'hydrogène dégagé dans le milieu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ augmente avec le pH comme l'indique la [figure 40](#), ceci est attribué d'une part à la vitesse d'injection d'électrons dans la bande BC-TiO₂, une performance due à la diminution de l'écart $[(E_{\text{BCTiO}_2} - E_{\text{BCBi}_2\text{S}_3})]$. Les bandes BV et BC de Bi₂S₃ sont indépendantes du pH ce qui permet un positionnement adéquat du potentiel de la bande BC-TiO₂ ainsi que celui du couple H₂O/H₂ par rapport à la bande BC-Bi₂S₃. D'autre part, le choix du couple redox est important dans les applications photoélectrochimiques. Cet effet est illustré par la variation de l'activité photocatalytique sur l'hétérojonction Bi₂S₃/TiO₂ en présence de S^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ pour le même pH. Le volume d'hydrogène obtenu dans la solution de S^{2-} (~ 2 ml) est plus élevé que celui obtenu dans la solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (~ 1.55 ml).

Un test photocatalytique de 6 heures d'irradiation a été effectué dans le but d'identifier les couples redox présents en solution à la fin de la réaction. Le tracé de la courbe (I-V) de la solution illustré à la [figure 41](#) montre que $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ s'oxyde respectivement en $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SO_3^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$. 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-Bi₂S₃. La tendance vers la saturation est attribuée à la réduction concurrente des espèces oxydantes produites de l'oxydation de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ par les trous photogénérés dans la bande BV- Bi₂S₃. Ces réactions sont résumées comme suit :



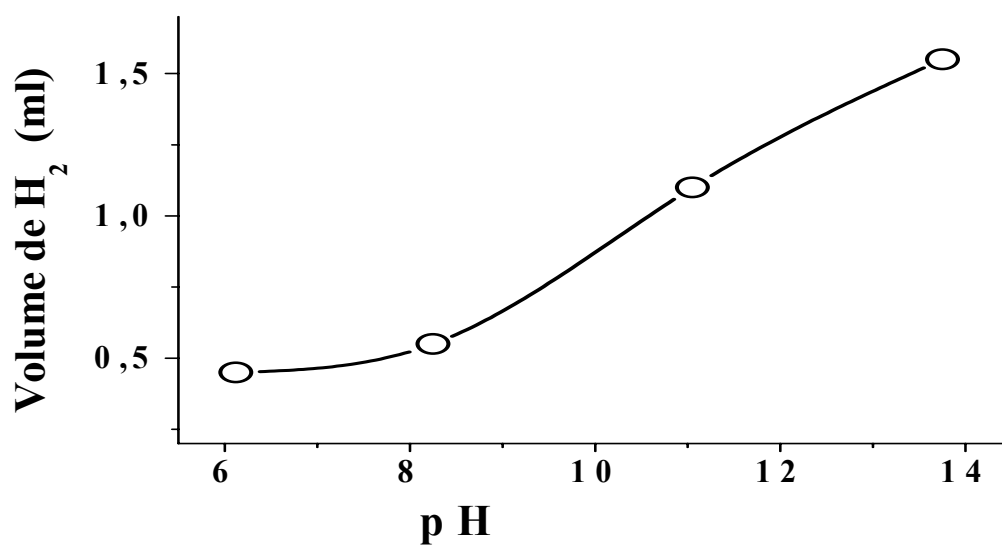


Fig. 40 : Volume de H₂ obtenu à saturation en fonction du pH sur l'hétérosystème Bi₂S₃/TiO₂ dans la solution de S₂O₃²⁻ (0.025M).

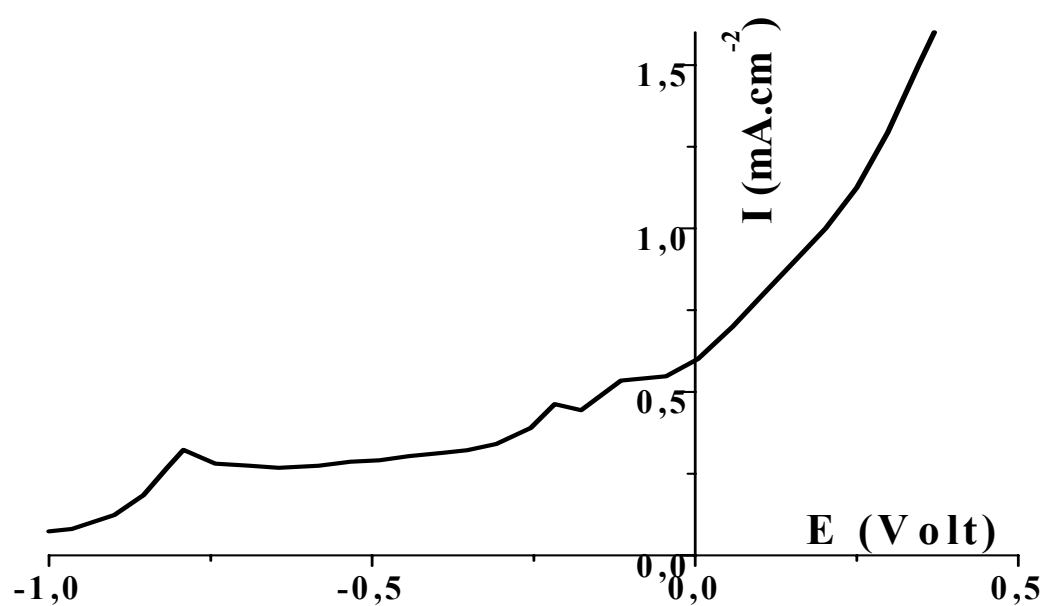


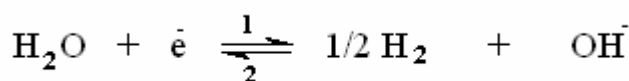
Fig. 41 : Courbe (I-V) de S₂O₃²⁻ après 6 heures d'illumination. Vitesse de balayage (2,5 mV.sec⁻¹).

VI-2-3-Influence du gaz barboté sur l'activité catalytique :

La reproductibilité de la photactivité repose sur la stabilité chimique et électrochimique du catalyseur. Pour cela l'hétérosystème $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ a été maintenu dans une solution basique de S^{2-} (0.025 M, KOH 1M) qui correspond à une photactivité maximale.

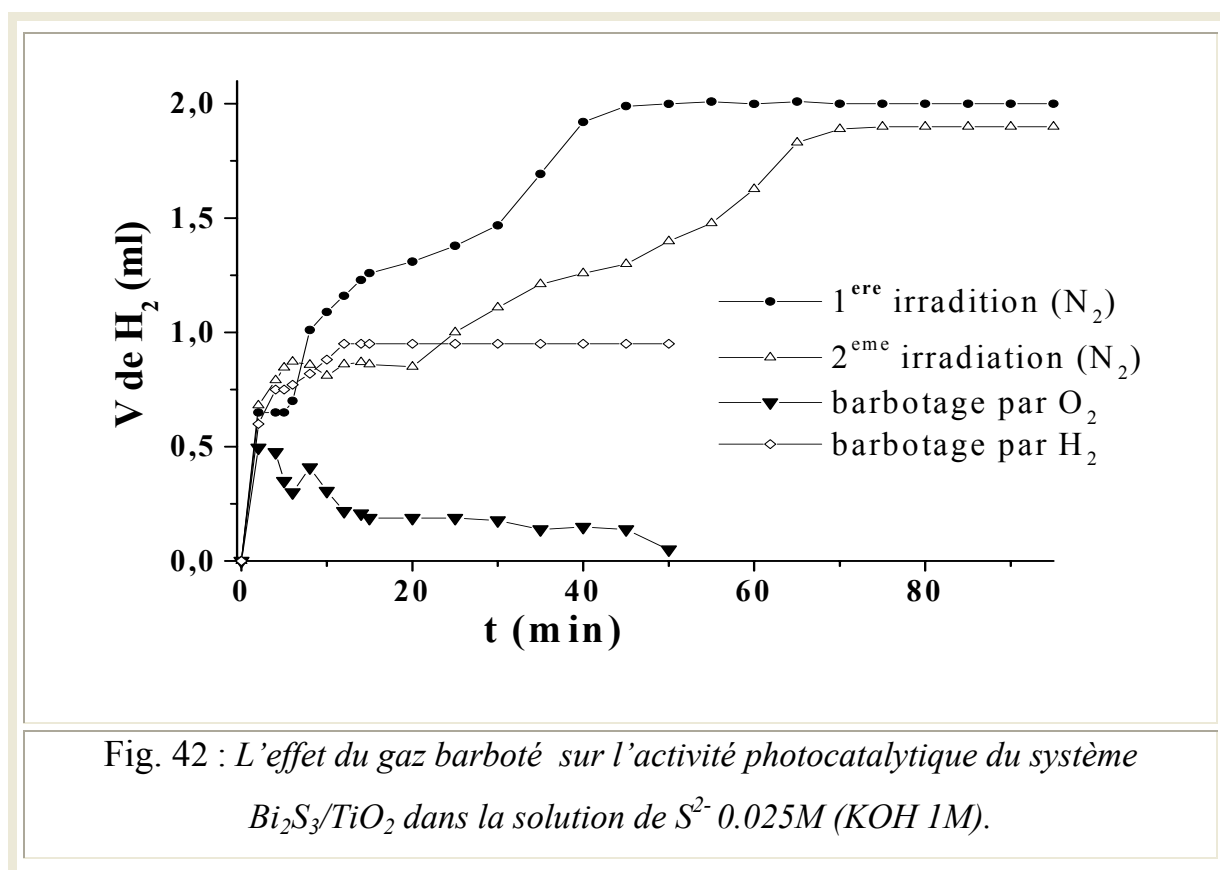
Un barbotage de 35 min avec N_2 a été effectué, après le temps d'équilibre,. Le volume d'hydrogène dégagé à saturation est 2 ml. Un second barbotage avec N_2 est fait pour réactiver les sites catalytiques et diminuer à nouveau le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. L'activité obtenue lors de la deuxième irradiation (~ 1.8 ml) est sensiblement inférieure à la première irradiation (une diminution de $\sim 10\%$) avec une vitesse de production d'hydrogène égale à $3.58 \text{ mol mg}^{-1} \text{ l}^{-1}$. Cette variation est due aux erreurs expérimentales ainsi qu'à la couleur intense de la solution de S_n^{2-} [16] obtenue après la première irradiation (à $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$) qui atténue le flux lumineux.

Pour étudier l'effet du gaz barboté sur la photactivité, nous avons également barboté la solution avec H_2 et O_2 . Quand la solution est saturée en H_2 , un volume d'hydrogène obtenu à saturation est plus faible que celui obtenu précédemment (cas de N_2), ceci s'explique par le principe de Chatelier favorisant le sens 2 de la réaction de réduction :



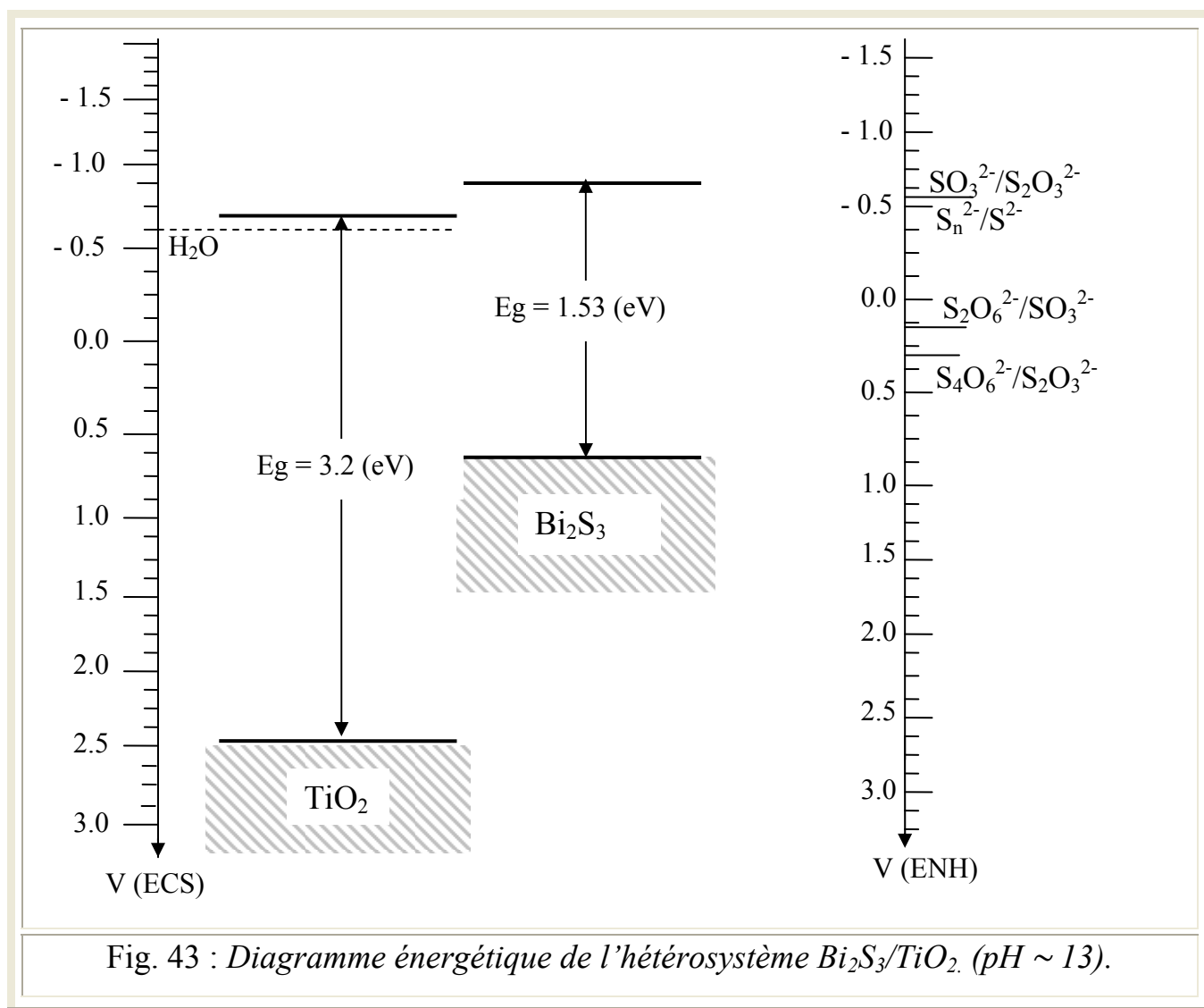
En effet, la saturation en H_2 fait déplacer le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ dans la direction cathodique. Ceci a pour effet de diminuer l'écart énergétique des bandes de conduction de TiO_2 et de Bi_2S_3 . L'intensification de la solution jaune de polysulfures a un effet secondaire mis non négligeable.

Dans le cas où la solution est saturée par O_2 (5 min du barbotage), un très faible volume d'hydrogène obtenu à saturation comparé aux deux cas précédents (cas de N_2 et H_2) (Fig.42). Les molécules d'oxygènes adsorbées à la surface de TiO_2 réagissent avec les photoélectrons provenant de Bi_2S_3 pour former les radicaux $O_2^{\cdot-}$ au lieu de réduire l'eau en hydrogène. Ces radicaux sont très réactifs et peuvent oxyder les ions S^{2-} en S_n^{2-} . Théoriquement ceci devrait conduire à une corrosion du matériau Bi_2S_3 par les phototrous localisés dans la bande BV- Bi_2S_3 .



VI-2-4-Diagramme énergétique de l'hétérojonction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$:

Les valeurs du potentiel V_{bp} des deux matériaux SC nous ont permis de positionner les bandes BV et BC ainsi que les niveaux des couples redox présents en solution sur le diagramme énergétique suivant :



Références

REFERENCES

[49] D. Chatterjee, A. Mahata, J. Photochem. and Photobiol., India., 153 (2002)199.

[50] N. Sapone, E. Borgrello, M. Gratzel, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1984) 32.

[51] Handbook of Chemistry and Physics 78th Edi., Editor-in-Chief David R. Lide CRC Press (1997-1998)

[52] V. Alexéev, "Analyse qualitative", Mir (1979).

Troisième partie

CHAPITRE VII

Photodegradation de colorants

VII-Photodégradation de colorants :

Le dioxyde de titane TiO_2 est un composé très utilisé dans la dégradation de colorants organiques sous sa forme cristallographique anatase [53-56]. Cette dernière présente une meilleure activité que la forme rutile [57]. L'adsorption du colorant à la surface de TiO_2 lui permet de jouer un rôle de sensibilisateur dans le cas où l'état excité du colorant est à un niveau plus énergétique que celui de la bande BC- TiO_2 . Si le système est irradié, le colorant (D) passe à l'état excité par un transfert d'électrons de HOMO vers LUMO pour injectés dans la bande BC- TiO_2 . Les charges photogénérées se déplacent vers l'interface en sens opposé. L'électron donne lieu à une réduction en présence d'un accepteur tel que l'oxygène dissout O_2 adsorbé pour former le radical $\text{O}_2^{\cdot -}$. Ce dernier, très réactif, décompose le colorant D en espèces minérales et en CO_2 [58-59]. Le trou laissé dans la HOMO peut également oxyder le colorant comme le montre la figure 44 :

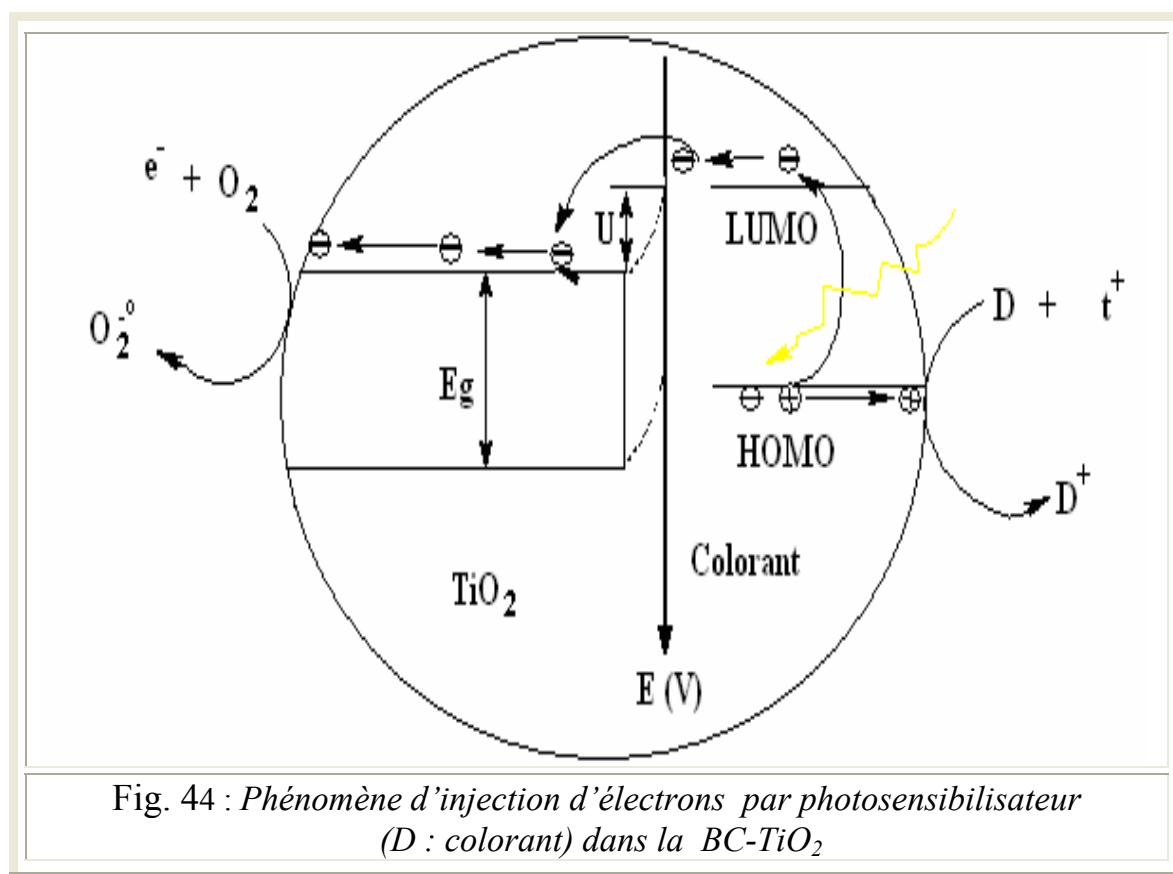
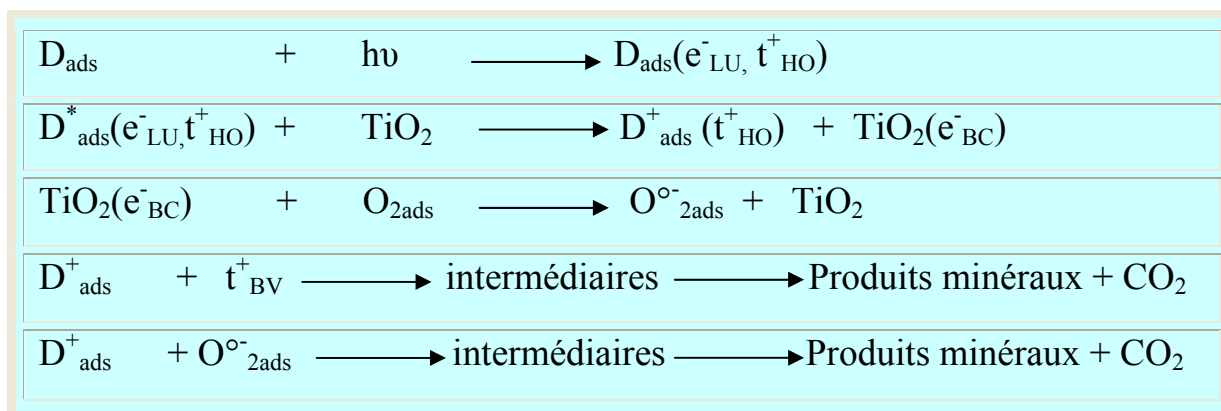


Fig. 44 : Phénomène d'injection d'électrons par photosensibilisateur (D : colorant) dans la BC- TiO_2



L'activité photocatalytique de TiO_2 est tributaire de la stabilité du colorant, de l'adsorption d'une ou plusieurs couches,... Pour éviter ces inconvénients, il est possible de substituer le colorant par un matériau SC à faible bande interdite.

Si cette hétérojonction est destinée à la dégradation d'un polluant incolore, seul le matériau SC à bande interdite réduite est excité. Par contre, si le polluant est coloré, une forte densité électronique pourrait avoir lieu dans la bande BC- TiO_2 qui résulte de l'excitation simultanée du colorant et du matériau SC à bande réduite et par conséquent une augmentation du nombre de radicaux. Le même phénomène se produit pour les trous dans le niveau HOMO du colorant.

CHAPITRE VIII

Partie expérimentale

VIII- Partie expérimentale :

VIII-1- Photodégradation de l'éosine :

Cette partie consiste à étudier la dégradation de 2', 4', 5', 7', tetrabromo-3',6'-dihydro-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one disodium (son nom commercial est : l'éosine) sous l'action photocatalytique de TiO_2 , PbS et leurs hétérojonctions à différents pourcentages massiques en PbS. Avant de procéder aux tests photocatalytiques, nous avons mesuré la quantité adsorbée du colorant dans le noir et pour cela 2 étapes ont été suivies :

1^{ère} étape : consiste à déterminer la courbe d'étalonnage à différentes concentrations massiques (2 ,4 ,6 ,8 ,10 ,12 ,16 et 20 mg/l) dont leurs absorbances ont été mesurées à l'aide d'un colorimètre de type (Jenway 6051) à partir de la solution mère (100 mg/l).

2^{ème} étape : elle a pour but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du colorant sur TiO_2 et sur PbS. La cinétique d'adsorption est faite selon la procédure suivante : 125 mg du catalyseur sont dispersés dans 250 ml de la solution de l'éosine sous agitation magnétique dans le noir. Des prélèvements (5 ml) sont effectués régulièrement toutes les 15 minutes puis centrifugés, les concentrations des volumes prélevés sont déduites à partir de la courbe d'étalonnage $\text{Abs} = f([\text{éosine}])$.

La photolyse de l'éosine est aussi prise en considération. Des essais de dégradation ont été effectués dans 250 ml de la solution de l'éosine (sans catalyseur). Le système est éclairé par deux lampes de tungstène (200 W) sous agitation magnétique constante. La température est maintenue constante ($\sim 30^\circ\text{C}$) à l'aide d'un bain-thermostaté.

L'effet photocatalytique des poudres est déterminé dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la photolyse. Pour cela 125 mg de TiO_2 et/ou PbS ont été dispersés dans la solution à dégrader (250 ml). Des hétérojonctions PbS/ TiO_2 ont été également effectuées afin d'aboutir à la masse optimale de PbS conduisant à une meilleure

performance photocatalytique. Notons que la masse de TiO_2 est gardée fixe (~ 0.5 g/l).

Le pH (naturel) de la solution de l'éosine mesuré à l'aide d'un pH mètre Tacussel 81, est proche de 6. Pour pouvoir connaître son effet sur la vitesse de dégradation, nous l'avons étudié en milieu basique (NaOH) et en milieu acide (HNO_3). Le montage expérimental utilisé pour les tests de dégradation est le suivant :

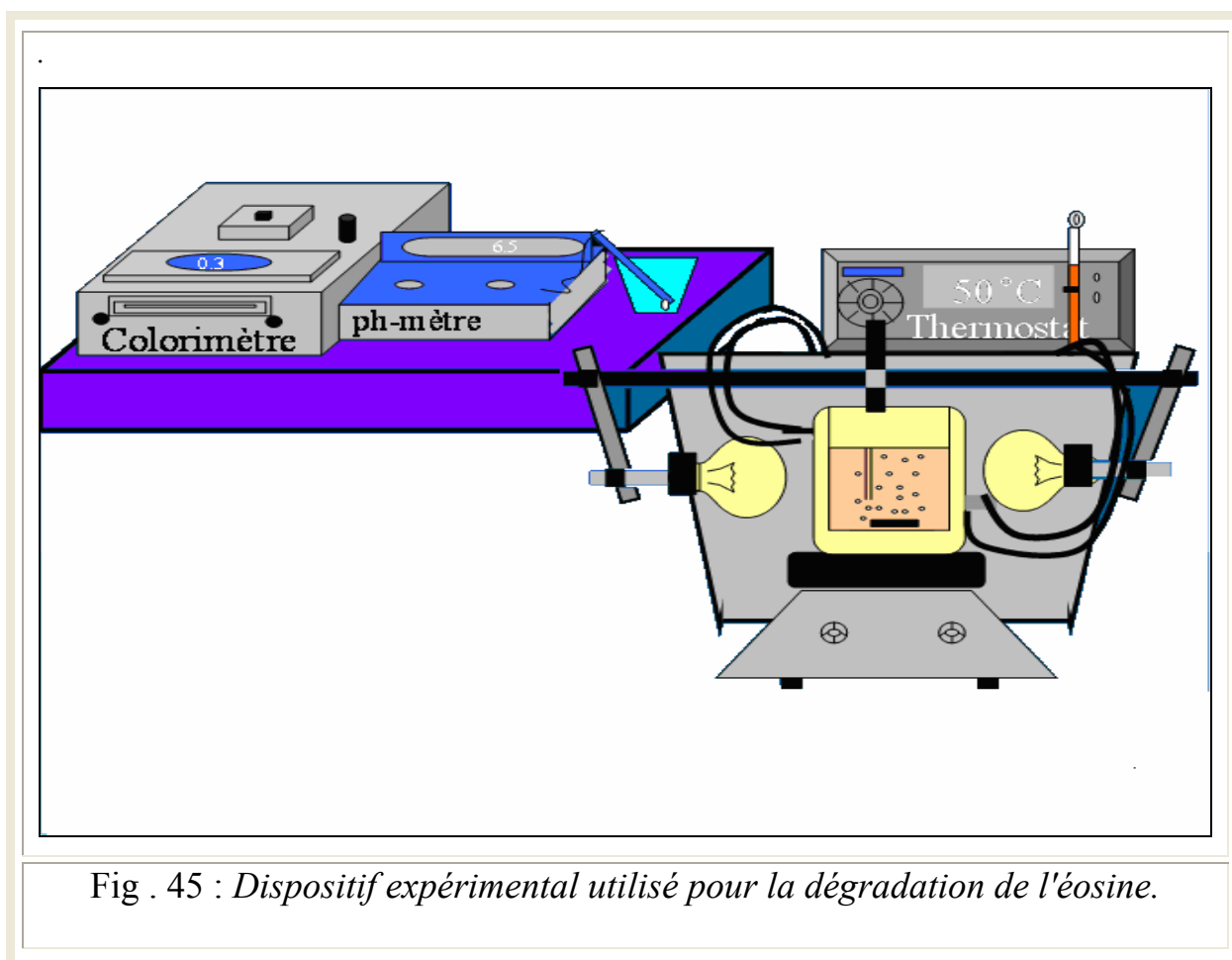


Fig . 45 : *Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation de l'éosine.*

CHAPITRE IX

Résultats et discussion

IX- Photodégradation de l'éosine sur l'hétérojonction PbS/TiO₂ :

Les performances photocatalytiques de l'hétérojonction PbS/TiO₂ sont étudiées sous irradiation visible en utilisant l'éosine comme polluant modèle. La figure 46 illustre le spectre d'absorption et la structure moléculaire de l'éosine. Il est à noter que la dégradation par photolyse (sans catalyseur) de l'éosine ainsi que celle sur TiO₂ suit une cinétique d'ordre zéro. En revanche, celles obtenues sur les hétérojonctions de PbS(%)/ TiO₂ sont d'ordre différent (un et/ou zéro). L'efficacité photocatalytique de l'hétérojonction est dans chaque cas comparée à celles de TiO₂ seul et à la photolyse de l'éosine.

La décoloration de la solution est attribuée à: i) l'adsorption du polluant à la surface des matériaux SC dans l'obscurité jusqu'à ce que le temps d'équilibre soit atteint. Il est à noter que les temps d'équilibre obtenus dans le cas de TiO₂ et de PbS sont respectivement ~ 30 min et ~ 20 min. ii) la destruction de la molécule de l'éosine par les radicaux O₂⁻ quand l'hétérosystème est soumis à la lumière visible.

L'utilisation de ces deux matériaux SC en jonction avec des bandes BV et BC à des niveaux de potentiel adéquatement différents permet d'améliorer la séparation de charges et d'augmenter leurs durées de vie.

Afin d'aboutir aux meilleures conditions expérimentales de dégradation de l'éosine, différents paramètres ont été étudiés.

IX-1-Effet de la quantité de sulfure de plomb PbS :

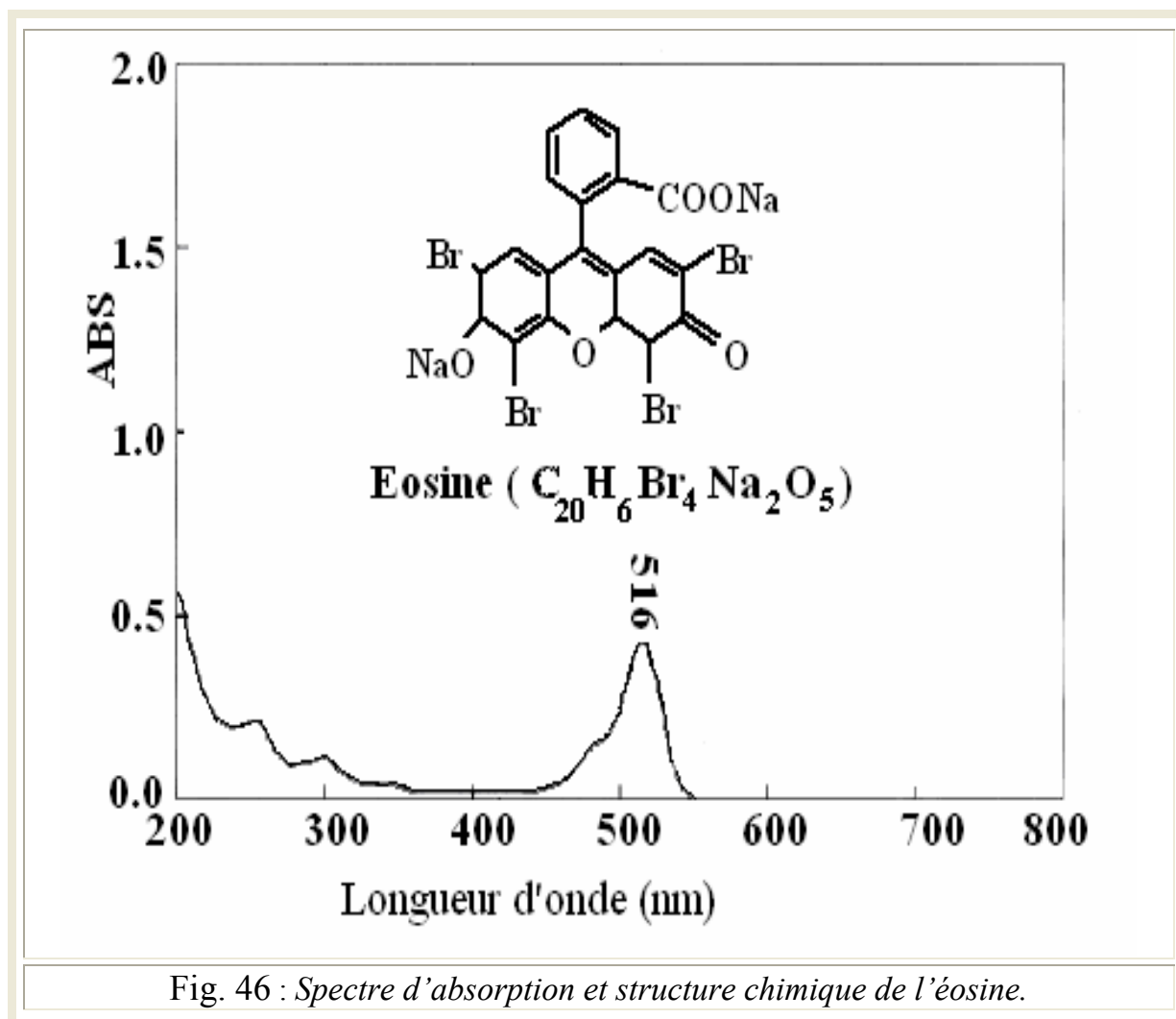
La concentration de TiO_2 utilisée dans cette étude est de 0.5 g/l. La variation de la concentration massique de sulfure de plomb PbS (allant de 0 à 0.5 g/l) nous a permis d'aboutir à une concentration optimale. Quand l'hétérosystème est soumis à la lumière visible, la dégradation de l'éosine se produit. Cette dernière est illustrée à la [figure 47-a](#) par le tracé des constantes de vitesse de dégradation en fonction du pourcentage massique en PbS. Il est évident que le mélange direct de l'oxyde de titane TiO_2 et sulfure de plomb PbS génère une hétérojonction très efficace qui dépend fortement de la quantité de ce dernier. La valeur optimale obtenue (10% en PbS) a montré une activité très élevée, le temps de demi-vie de l'éosine est ~ 6 min et la vitesse de dégradation est respectivement ~ 20 et 40 fois plus élevée que celles obtenues sur TiO_2 seul et par photolyse.

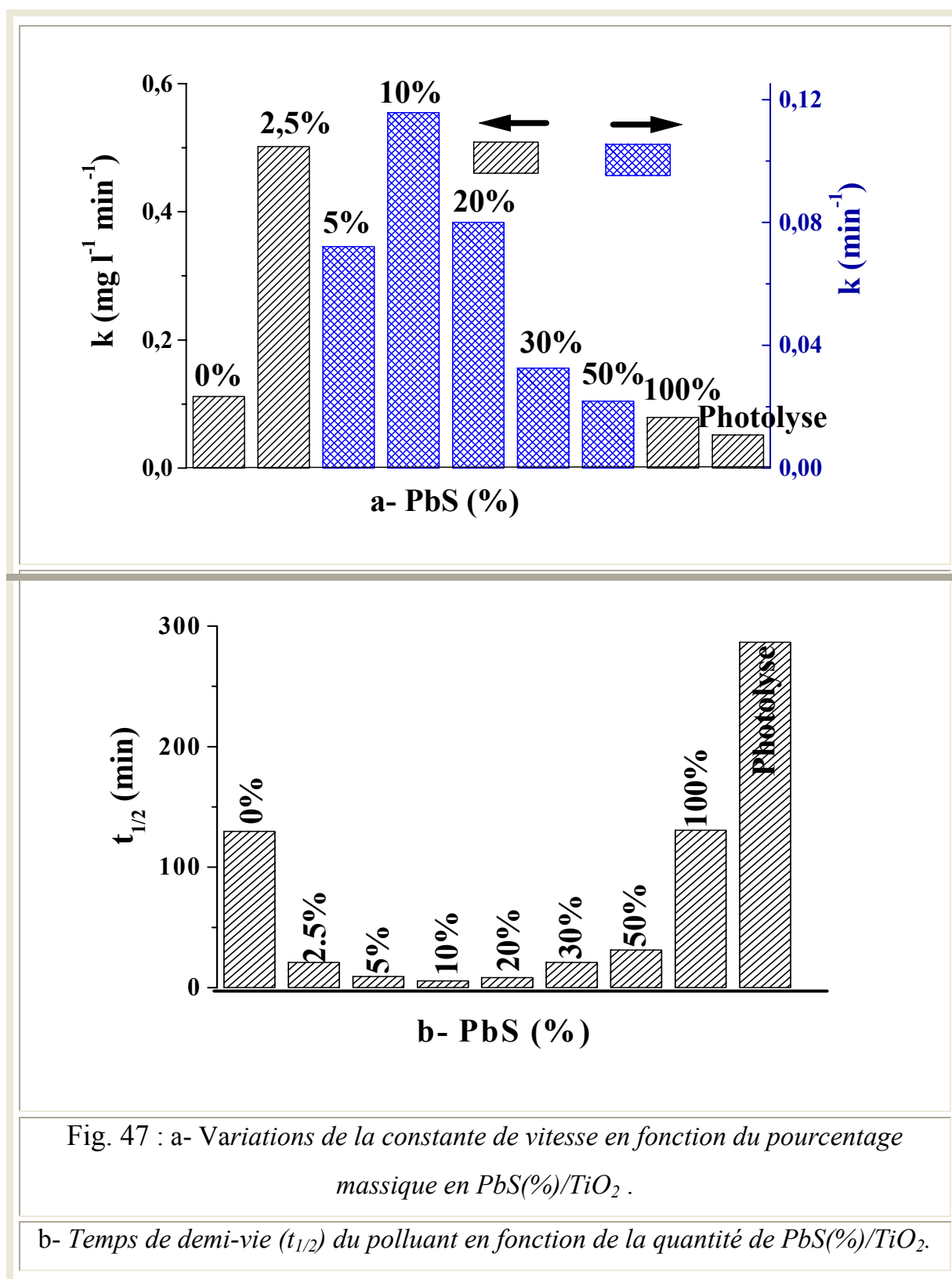
Lorsque l'éosine est soumise à la lumière visible, les électrons localisés dans le niveau HOMO (1.3 V/ENH) s'excitent vers le LUMO (-1.1 V/ENH) [\[60\]](#) du colorant. Ces électrons réagissent avec l'oxygène dissous en solution pour former les radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$. Le processus de dégradation se fait donc par les radicaux formés et les trous laissés dans le niveau HOMO du colorant. La photolyse de l'éosine (30 mg/l) montre une vitesse de dégradation égale à $0,0523 \text{ mg l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ avec un temps de demi-vie du polluant égal à 239 min. Cette longue durée de vie comparée à celle obtenue sur TiO_2 seul (~ 130 min) est due essentiellement à l'absence d'un champ électrique qui permet d'améliorer la séparation de charges provenant du colorant et à la perte de charges par filtration interne [\[16\]](#).

L'adsorption de l'éosine sur PbS seul dans l'obscurité est d'environ ~ 25 % alors que celle trouvée sur TiO_2 seul est inférieure à 3 %. Cependant, les tests photocatalytiques effectués ont montré que le temps de demi-vie de l'éosine sur les deux catalyseurs est sensiblement le même (131 min et 130 min respectivement). Ceci nous montre que le composé PbS joue un rôle crucial pour la séparation de charges et non pas dans la production de radicaux.

Sous lumière visible, l'activité photocatalytique augmente avec la quantité de PbS jusqu'à 10% (la concentration massique de sulfure de plomb PbS par rapport à la masse globale des deux catalyseurs), un ajout supplémentaire en PbS diminue la performance photocatalytique. Théoriquement l'augmentation de la quantité de sulfure de plomb PbS devrait améliorer l'activité photocatalytique, car ceci induit une forte concentration en électrons dans la bande BC-TiO₂ et améliore la collision entre les particules. Dans notre cas la diminution de la photoactivité au delà de 10% revient à l'excès en PbS qui joue le rôle d'un centre de recombinaison de charges.

Les tests de dégradation de l'éosine en fonction de la quantité de PbS ont montré des cinétiques d'ordre différent. Pour pouvoir les comparer nous avons tracé le temps de demi-vie du polluant dans chaque cas (Fig. 47-b).

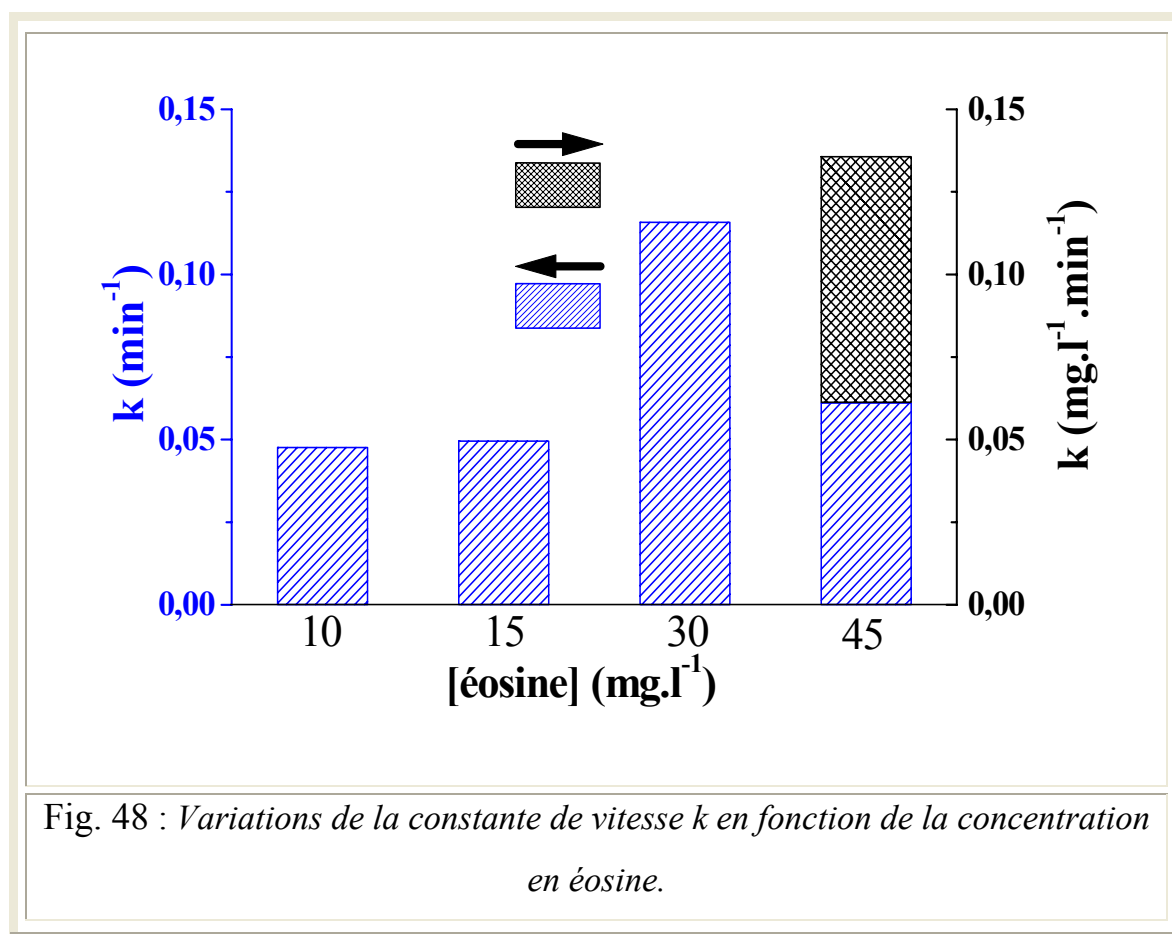




IX-2- Effet de la concentration en éosine :

La [figure 48](#) représente la variation de la constante de vitesse k en fonction de la concentration en éosine. Elle montre que la vitesse de dégradation augmente proportionnellement à la concentration en éosine jusqu'à 30 mg/l, au delà elle subit une diminution. Cette vitesse de dégradation est liée d'un côté à l'aptitude de génération des radicaux à la surface de TiO_2 , et de l'autre côté à la probabilité de radicaux de rencontrer les molécules du polluant.

Quand la concentration en éosine augmente, les réactions de dégradation entre les molécules du colorant et les radicaux deviennent plus probables et ceci tend à améliorer la vitesse de dégradation. Cependant, au delà de la concentration critique l'excès en éosine induit une décroissance de la photoactivité. Ceci est attribué à : [i\)](#) L'excès en éosine peut former un filtre optique qui diminue par conséquent le nombre de photons incidents susceptibles d'atteindre les particules semi-conductrices. [ii\)](#) Les fortes concentrations en éosine induisent également une augmentation des intermédiaires réactionnels et leur dégradation va concurrencer le processus de décoloration.



La concentration 45 mg/l en éosine a montré deux cinétiques différentes : durant les premières 100 min, une cinétique d'ordre zéro avec une constante de vitesse égale à $k = 0.1358 \text{ mg.l}^{-1}\text{min}^{-1}$ a été observée, ceci indique que le mécanisme de la photolyse gouverne le processus de dégradation. Après cette période, la décoloration s'est arrêtée pendant 60 min pour redémarrer avec une cinétique d'ordre un ($k = 0.0612 \text{ min}^{-1}$).

IX-3-Effet du pH sur la jonction performante :

A cause de l'effet variable du pH sur la modification des propriétés de surface des matériaux SC et par conséquent sur la photoactivité, nous avons également étudié la dégradation de l'éosine en milieu acide (pH 5,4) et en milieu basique (pH 9,2). L'éosine est un colorant organique présentant un caractère dianionique stable dans tout le domaine du pH étudié (4 – 10) [61] et toute modification de la photoactivité ne peut être attribuée qu'aux variations obtenues aux niveaux de surfaces des matériaux SC.

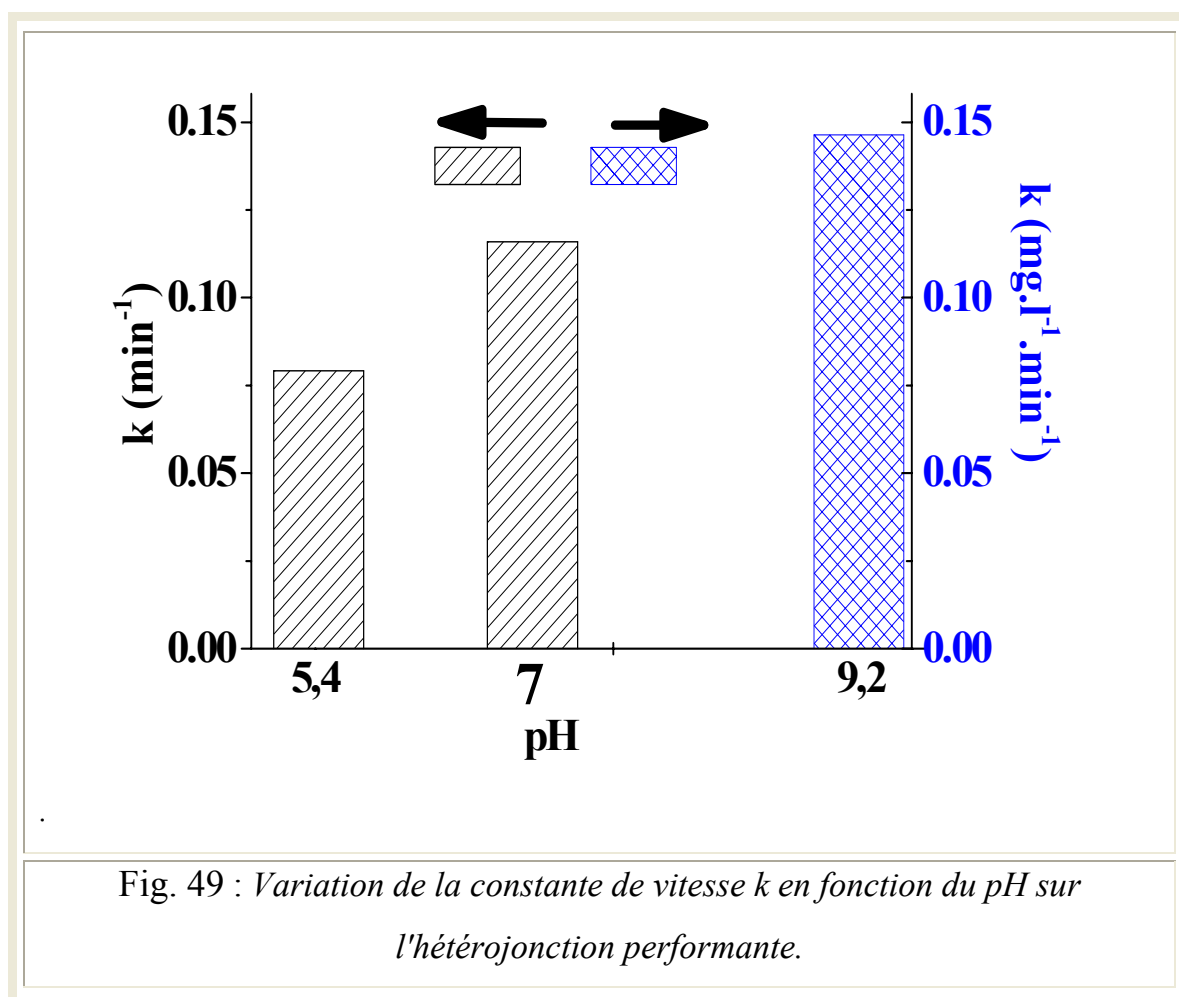
Le pH pour lequel la charge de surface d'un matériau SC est nulle (Point de Charge Zéro) est communément appelé pH_{PZZC} . Il est à noter que pH_{PZZC} de TiO_2 et de PbS sont respectivement 6.8 et 6.7. Pour un pH basique supérieur à pH_{PZZC} , la surface du catalyseur devient négativement chargée. Ceci induit une répulsion électrostatique entre la surface du catalyseur et les molécules de l'éosine susceptibles de s'adsorber. A pH 9,18 le temps de demi-vie pour la dégradation de l'éosine obtenu sur l'hétérosystème est de 85 min ç-à-d trois fois plus faible que celui obtenu par photolyse (230 min). Ceci nous renseigne par conséquent sur le rôle important de l'hétérojonction sur la génération de radicaux.

A pH acide 5,4, la photoactivité devrait être très élevée à cause de la forte interaction entre le polluant et la surface des catalyseurs entraînant une forte adsorption et un nombre élevé d'électrons dans la bande BC- TiO_2 . Ces électrons proviennent de l'excitation de PbS et de l'éosine. Cet effet n'a pas été observé dans notre cas malgré la forte adsorption obtenue (~ 47 %). La constante de vitesse de dégradation (0.0792 min^{-1}) est plus petite que celle trouvée en milieu naturel. Nous pouvons donc conclure que lors de l'excitation, les électrons peuvent être perdus par recombinaison en raison de la forte adsorption de l'éosine.

Pour pouvoir comparer la photoactivité obtenue dans les trois milieux (Fig. 49), nous avons calculé le temps de demi-vie du polluant (*tableau VIII*).

Tableau (VIII) : Le temps de demi-vie de l'éosine en fonction du pH :

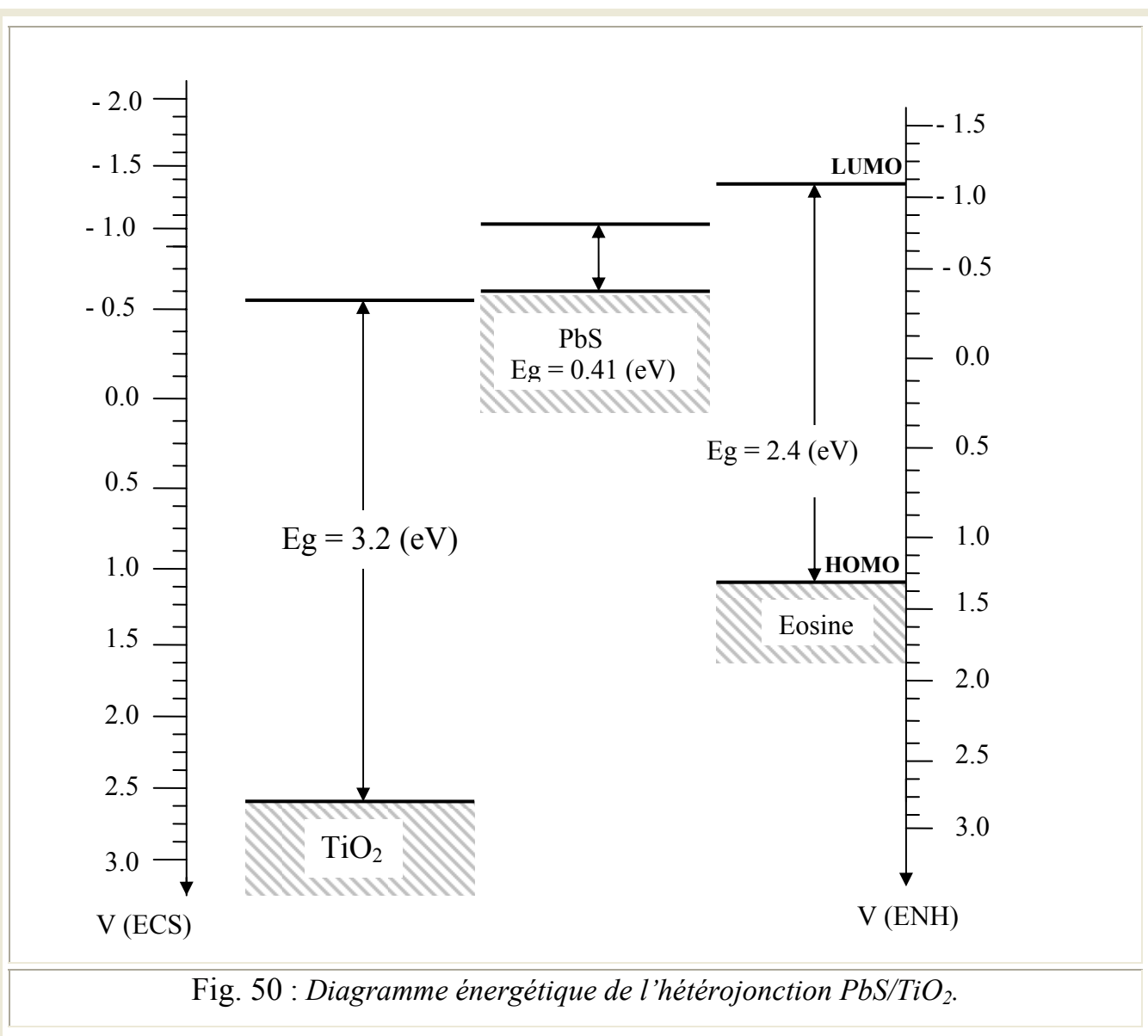
pH	Acide (5,41)	Naturel (~ 7)	Basique (9,2)
$t_{1/2}$ (min)	8.75	6.4	85



La meilleure performance photocatalytique ($k=0.116 \text{ min}^{-1}$) a été obtenue pour un pH égal à 7. Cette valeur représente le meilleur compromis entre l'absence d'interférence entre l'injection d'électrons provenant de PbS et les électrons résultant de la photosensibilisation due à l'éosine à cause de sa faible adsorption tout en ayant des molécules de polluant suffisamment proches de la surface de TiO_2 pour permettre une capture efficace de radicaux générés à sa surface.

IX-4- Diagramme énergétique de l'hétérojonction PbS/TiO₂ :

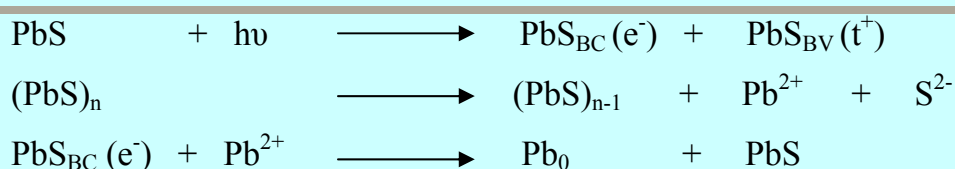
Sur la base des caractérisations physiques effectuées sur PbS, un diagramme énergétique a été établi permettant de confirmer d'un point de vu thermodynamique la faisabilité du transfert de charges entre les particules de PbS, TiO₂ et l'éosine:



IX-5- Stabilité de sulfure de plomb PbS :

Les matériaux SC à base de sulfure présentent une susceptibilité importante à la corrosion en milieu aqueux. Pour cela, nous avons étudié la stabilité de ce matériau dans de l'eau distillée en l'absence du réducteur. Une concentration massique égale à 0.696 g/l en PbS a été dispersée dans 50 ml d'eau et laissée pendant 35 jours dans l'obscurité. Il est à noter qu'un précipité blanc est observé après cette période. Ce précipité ne peut être que Pb(OH)_2 en conformité avec le pH de la solution. En parallèle, et dans la même période la même solution a été préparée et illuminée chaque jour pendant 6 heures.

Les analyses par absorption atomique ont montré la présence des ions de Pb^{2+} en solution. Sous lumière, la quantité de Pb^{2+} passée en solution (~ 0.074 g/l) est inférieure à celle trouvée dans le noir (~ 0.097 g/l). Ceci s'explique par la réduction de Pb^{2+} en Pb métallique déposé sur PbS. Cette réduction résulte de l'excitation des électrons de la bande BV-PbS vers la bande BC-PbS lors d'illumination selon le schéma réactionnel suivant :



Références

REFERENCES :

- [53] T. Velegraki, I. Poulios, M. Charalabaki, N. Kalogerki, P. Samaras, D. Mantzavinos, J. Appl. Cat. B : Envir., 62 (2006)159.
- [54] H. Pérez, G. Penuelm, M. I. Maldonado, O. Malato, P. Fernandez-Ibanez, I. Oller, W. Gernjak, S. Malato, J. Appl. Cat. B : Envir. 64 (2006) 272.
- [55] N. Bowing, G. S. Walker, Ph. G. Harrison, J. Appl. Cat. B : Envir, 62 (2006) 208.
- [56] G. Zayani, L. Bousselmi, A. Ghrabi, K. Ghozz, Proceeding of international Symposium on Environmental Pollution. Control and Waste Management, (2002) 838.
- [57] Yannick Chapui, Mémoire de Sciences appliquées, Paris (2000).
- [58] I. Poulios, M. Kositzi, A. Kouras, J. Potochem., Photobiol. A : Chem., 115 (1998)175.
- [59] T. Konovalova, L. Kispert, V. Konovalov, J. Phys. Chem., 103 (1999) 4672.
- [60] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidk, E. Pelizzetti, N. Serpone, J. Appl. Cat. B :Envir., 15 (1998) 147.
- [61] D. Fompeydiem F. Onrm P. Levillain; Bull. Soc. Chim. Fr.(1979) 375.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale :

Afin d'aboutir aux meilleures performances photocatalytiques de nos matériaux SC synthétisés. Des hétérojonctions à base de l'oxyde de titane TiO_2 ont été appliquées à la production de l'hydrogène et à la dégradation de l'éosine comme polluant modèle sous lumière visible.

Notre travail présente un double intérêt : **i)** l'amélioration de l'activité photocatalytique des matériaux semi-conducteurs à bandes réduites synthétisés, **ii)** l'extension du spectre d'absorption de l'oxyde de titane TiO_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 photocatalytique observée sur les hétérojonctions formées ainsi que les positionnements adéquats des bandes d'énergie qui ont été estimés grâce aux caractérisations physico-chimiques (étude photoélectrochimiques, électriques (conductivité et pouvoir thermoélectrique) et optiques).

La photoproduction de l'hydrogène a été effectuée dans un premiers temps et séparément sur l'oxyde ternaire CuAlO_2 et le sulfure de bismuth Bi_2S_3 . Ces deux matériaux ont montré une activité photocatalytique moins importante que celle obtenue sur leurs hétérojonctions avec l'oxyde ternaire TiO_2 . Ceci est dû à l'effet important du couplage formé par les deux SC à large et à faible bandes interdites.

L'hétérojonction PbS/TiO_2 a également montré une bonne activité photocatalytique pour la dégradation de l'éosine à pH naturel (~ 7). Ce milieu représente le meilleur compromis entre l'absence d'interférence d'injection d'électrons provenant de sulfure de plomb PbS et les électrons résultant de la photosensibilisation de l'éosine tout en ayant des molécules de polluant suffisamment proches de la surface de TiO_2 pour permettre une capture efficace de radicaux générés à sa surface.

La sensibilisation de PbS à la dissolution dans des solutions aqueuses nécessite l'utilisation d'un capteur de trous (réducteur) en solution à dégrader. Une approche intéressante dans l'avenir consiste à utiliser un couple redox dont le potentiel redox doit être compris entre ceux des bandes BV et BC de PbS afin d'éviter le phénomène de corrosion.

PbS pourrait dans un proche faire l'objet d'une étude consacrée à la production de l'hydrogène sous lumière visible. Le potentiel de la bande plate V_{bp} de PbS (- 1.03 V/ECS) est plus cathodique que celui de TiO_2 . Ceci permet un dégagement spontané de H_2 sur l'hétérojonction PbS/ TiO_2 .

LEGENDES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LEGENDES DES FIGURES

Première partie

CHAPITRE I

Fig. 1 : Schéma représentatif des bandes d'énergie d'un SC (4)

Fig. 2 : (a)- Diagramme énergétique d'un SC de type n (6)

(b)- Diagramme énergétique d'un C de type p (6)

Fig. 3 : Schéma représentatif d'un transfert de charge pour une électrode semi-conductrice de type n (9)

CHAPITRE II :

Fig. 8-a : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de la conductivité électrique (13)

Fig. 8-b : Dispositif expérimental pour les mesures du pouvoir thermoélectrique (14)

Fig. 9 : Dispositif expérimental pour l'étude photoélectrochimique (16)

Fig. 10 : Dispositif expérimental utilisé pour mesurer le facteur de forme de Bi_2S_3 (17)

CHAPITRE III :

Fig. 7 : Réseau cristallin de l'oxyde ternaire CuAlO_2 (18)

Fig. 8 : Transitions optiques directe et indirecte de CuAlO_2 (19)

Fig. 9 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ pour CuAlO_2 (22)

Fig. 10 : Variation de S en fonction de la température pour CuAlO_2 (22)

Fig. 11: Diffractogramme de sulfure de bismuth Bi_2S_3 Synthétisé par voie hydrothermale (25)

Fig. 12 : Nature de la transition optique de Bi_2S_3 (26)

Fig. 13 : Variation logarithmique de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de Bi_2S_3 (28)

Fig. 14 : Variation du pouvoir thermoélectrique S en fonction de la température de Bi_2S_3	(28)
Fig. 15 : Maille cristalline de sulfure de plomb PbS	(30)
Fig. 16 : Diffractogramme de PbS	(31)
Fig. 17 : Transition directe de PbS	(32)
Fig. 18 : Variation logarithmique de σ en fonction de l'inverse de la température absolue de PbS	(34)
Fig. 19 : Structure de la forme rutile de l'oxyde de Titane TiO_2	(36)
Fig. 20 : Structure de la forme anatase de l'oxyde de Titane TiO_2	(36)
Fig. 21 : Variation logarithmique de la conductivité électrique en fonction de $1000/T$ de TiO_2	(38)
Fig. 22: Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique de TiO_2	(38)
Fig. 23 : Courbe Intensité-potentiel (I-V) de CuAlO_2 dans une solution de KOH1M	(40)
Fig. 24 : Courbe (I-V) de Bi_2S_3 dans KOH (1M).avec une vitesse de balayage de 10 (mV/sec)	(42)
Fig. 25: Facteur de forme FF de l'électrode Bi_2S_3 dans les milieux S^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.025M)	(45)
Fig. 26: Courbes Semi-logarithmiques de l'électrode de Bi_2S_3 dans S^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.025M)	(45)
Fig.27 : Courbe (I-V) de PbS dans KOH 1M , vitesse de 10 mv.sec ⁻¹ à T ambiante	(46)
Fig.28-a : Courbe (I-V) de TiO_2 dans le noir et sous illumination (lampe à halogène) dans une solution de KOH (1M)	(49)
Fig. 28-b : courbe (I-V) de TiO_2 dans le noir et sous illumination (lampe à halogène) dans une solution de KCl (1M)	(49)
Deuxième partie	
CHAPITRE IV :	

Fig.29: Diffusion de charges après mise en contact des SC et formation de la RCS de la jonction à l'équilibre (54)

Fig. 30: Transfert de charges lors de l'excitation de la jonction p-n par la lumière (54)

Fig. 31 : Transfert de charges lors de l'excitation de la jonction p-n par la lumière pour la production de l'hydrogène (55)

CHAPITRE V :

Fig. 32 : Dispositif expérimental pour la photoproduction d'hydrogène (56)

CHAPITRE VI :

Fig. 33 : Evolution d'hydrogène sur le système $\text{CuAlO}_2/\text{S}^{2-}$ 0.025 M (KOH 1M). (61)

Fig. 34 : Evolution d'hydrogène sur l'hétérosystème $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$ dans la solution de S^{2-} 0.025M (KOH 1M) (61)

Fig. 35 : Volume d'hydrogène à saturation en fonction du pH sur l'hétérosystème $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$ en milieu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (64)

Fig. 36: Courbe (I-V) de la solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ laissée pendant 6 heures d'illumination dans $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$. Vitesse de balayage ($2,5 \text{ mVsec}^{-1}$) (64)

Fig. 37 : Diagramme énergétique de l'hétérosystème $\text{CuAlO}_2/\text{TiO}_2$ (65)

Fig. 38 : Evolution d'hydrogène sur le système $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{S}^{2-}$ dans S^{2-} 0.025 M (KOH1M) (67)

Fig. 39 : Evolution d'hydrogène en fonction de la masse de TiO_2 dans S^{2-} 0.025M (KOH 1M) (67)

Fig. 40 : Volume de H_2 obtenu à saturation en fonction du pH sur l'hétérosystème $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ dans la solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (0.025M) (69)

Fig. 41 : Courbe (I-V) de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ après 6 heures d'illumination. Vitesse de balayage ($2,5 \text{ mV.sec}^{-1}$) (69)

Fig. 42 : L'effet du gaz barboté sur l'activité photocatalytique du système $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ dans la solution de S^{2-} 0.025M (KOH 1M) (71)

Fig. 43 : Diagramme énergétique de l'hétérosystème $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$. (pH ~ 13) (72)

Troisième partie

CHAPITRE VII :

Fig. 44 : Phénomène d'injection d'électrons par photosensibilisateur (D : colorant) dans la BC-TiO₂ (74)

CHAPITRE VIII :

Fig. 45 : Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation de l'éosine (77)

CHAPITRE IX:

Fig. 46 : Spectre d'absorption et structure chimique de l'éosine (81)

Fig. 47 : a- Variations de la constante de vitesse en fonction du pourcentage massique en PbS (82)

b- Temps de demi-vie ($t_{1/2}$) du polluant en fonction de la quantité de PbS (82)

Fig. 48 : Variations de la constante de vitesse k en fonction de la concentration en éosine (84)

Fig. 49 : Variation de la constante de vitesse k en fonction du pH (86)

Fig. 50 : Diagramme énergétique de l'hétérojonction PbS/TiO₂ (88)

LEGENDES DES TABLEAUX

CHAPITRE II

Tableau I : Propriété et origine des produits chimiques utilisés (10)

CHAPITRE III

Tableau II : Paramètres électriques de CuAlO_2 (23)

Tableau III : Paramètres de maille de Bi_2S_3 et la taille des cristallites (24)

Tableau IV : Paramètres électriques de Bi_2S_3 (29)

Tableau V : Paramètres électriques de PbS (33)

Tableau VI : Paramètres cristallographiques de l'oxyde de titane TiO_2 (36)

Tableau VII : Principaux résultats électrochimiques obtenus pour Bi_2S_3 (44)

CHAPITRE IX

Tableau VIII : Le temps de demi-vie de l'éosine en fonction du pH (86)