

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

LAKROUM Yasmina

OUSSADIT Yasmina

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière : *Chimie*

Option : *Chimie des Matériaux*

Thème :

***Synthèse et caractérisations physique et photo électrochimique de
ZnO dopé par le cobalt Co (1%) pour la photo dégradation de
l'Orange II sous irradiation UV***

Date de soutenance : 29/06/2022

Devant le jury composé de :

Mr : L. BERRICHE	MCB	UAMOB	Président
Mr : G. REKHILA	MCA	USTHB	Encadreur
Mr : S. HABI BENHARIZ	MAA	UAMOB	Co-encadreur
Mr : M. TRARI	Professeur	USTHB	Examineur
Mr : A. AOUDJIT	MRA	UDES	Examineur

Année Universitaire 2021/2022

Remerciement

Après avoir rendu grâce à Dieu le tout puissant et le miséricordieux nous tenons à remercier vivement tous ceux qui, de près ou de loin ont participé à la réalisation de ce document de fin d'étude il s'agit plus particulièrement de :

***Mr. REKHILA Gharib** et **Mr. HABI BENHARIZ Samir** nos encadreurs pour leurs disponibilité ; leurs rigueur scientifique et leurs sens d'écoute et d'échange, c'est un honneur de travailler avec eux.*

*Nous tenons à remercier vivement **Mr. BERRICHE Lakhedar** maître de conférence à l'UAMOB, pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*Aussi on tient à remercier **Mr. TRARI Mohamed** professeur à l'USTHB et directeur de laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energie Renouvelables (LSVER) qui nous a accueilli dans son laboratoire et avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Et nous tenons à adresser nos plus vif remerciement à **Mr. AOUDJIT Amine** maître de recherche à l'Unit 2 de Developpement des Equipements Solaires (UDES), pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.*

En fin, nous souhaitons remercier l'ensemble des enseignants du département de chimie de l'université de bouira et tout le staff pédagogique de Laboratoire de Stokage et de Valorisation des Energie Renouvelables (LSVER).

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

À mes très chers parents, source de mon bonheur

*Mon père et Ma mère, en témoignage de ma reconnaissance
envers le soutien, les sacrifices et tous les efforts qu'ils ont fait
pour mon éducation ainsi que ma formation, qui m'ont toujours
aidé et guidé vers le chemin de la réussite.*

*À mes chers frères et sœur, pour leurs soutiens et
encouragements.*

À mes proches et toute ma famille.

À mes amies.

L. Yasmina

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

***Mon père :** qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.*

Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

***Ma mère :** qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien et tous les sacrifices consentis ainsi que ses précieux conseils et son assistance et sa présence dans ma vie.*

***Mes frères et sœurs :** Naima , Abderrahmane , Houria, Meriem , Bilal , qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.*

O. Yasmina

<i>Symbole</i>	<i>Abréviation</i>
Abs	Absorbance
θ	Angle de diffraction
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
BI	Bande interdite
E_{bp}	Potentiel de la bande plate
α	Coefficient d'absorption optique
σ	Conductivité électrique
\mathcal{N}	Nombre d'Avogadro
V_{corr}	Vitesse de corrosion
E_{corr}	Le potentiel de corrosion
I_{corr}	Courant de corrosion
DRX	Diffraction des rayons X
$E\sigma$	Energie d'activation
ESC	Electrode de référence en calomel saturé
ET	Electrode de travail
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier
β	La largeur à mi-hauteur (FWHM).
λ	Langueur d'onde
λ_s	Langueur d'onde de seuil
E_F	Niveau de Fermi
pH_{pzc}	pH de point de charge nulle
Pt	Platine
R_p	Résistance de polarisation
R_s	Résistance de l'électrolyte
R_{gb}	Résistance deux joints de grain
R_{bl}	Résistance de bulk
W	Impédance de Warburg
PTE	Pouvoir thermoélectrique
N_D	Densité de porteur de charge
SC	Semi-conducteur
S_s	Surface spécifique
L	Taille de cristallite (nm)

e-	Electron
h⁺	Trou
E_{BC}	Energie de la bande de conduction
E_{BV}	Energie de la bande de valence
CPE_{gb}	Capacité relative aux résistances R_{gb}
CPE_{bl}	Capacité relative aux résistances R_{bl}
E_g	Energie de gap
E⁰	Potentiel standard du couple redox
ε₀	Permittivité du vide
Z	Impédance ($Z_{réel}$ réel et Z_{im} imaginaire)
LUMO	plus basse orbitale moléculaire inoccupée
HOMO	plus hante orbitale moléculaire occupée
CPE_{gb}	Capacité relative aux résistances R_{gb}
CPE_{bl}	Capacité relative aux résistances R_{bl}
O II	Orange II

Liste des tableaux

Tableau I-1.	Caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc	9
Tableau I-2.	Principales caractéristiques physico-chimiques de l'O II	20
Tableau II-1.	Produit chimique utilisés dans ce travail	26
Tableau III-1.	Paramètres de la maille, densité et taille des cristallites du système Co_xZnO	36
Tableau III-2.	Propriétés de transport du système Co_xZnO évaluées à 300k	43
Tableau III-3.	Paramètres électrochimiques du système Co_xZnO	44
Tableau III-4.	Positionnement des bandes énergétiques du système Co_xZnO	47
Tableau III-5.	Paramètres d'impédance électrochimique du système Co_xZnO irradié et non irradié	49

Liste des figures

Figure I-1.	Structure de bandes d'un métal. D'un semi-conducteur et d'un isolant à T= 0 K	5
Figure I-2	.a. SC à gap direct. b. SC à gap indirecte	5
Figure I.3.	Diagramme d'énergie d'un sem-conducteur intrinsèque p et n	7
Figure I.4.	Oxyde de Zinc massif sous forme naturelle (a) et (b) sous forme de poudre	7
Figure I.5.	Structure cristalline de ZnO en phase a) NaCl ; c) wurtzite.D'après Ozgur et al	8
Figure I.6.	Shéma de la maille primitive de la phase Wurtzite et sites tétraédrique ZnO	8
Figure I.7.	Voltammogramme cyclique	11
Figure I.8.	Courbe potentiodynamique (courbe de tafel)	13
Figure I.9.	a) Représentation de Nyquiste, b) Représentation de Bode	14
Figure I.10.	Circuit électrique équivalent simplifié de l'interface à haute fréquence	15
Figure I.11.	Schéma de principe de la photocatalyse	19
Figure II.1.	Schéma représentant les différentes étapes du procédé	25
Figure II.2	a) L'agitateur magnétique utilisé dans le laboratoire b) déshydratée suivie par une dénitrification	27
Figure II.3.	Four traitement thermique utilisé dans le laboratoire	27
Figure II.4.	Organigramme de synthèse par la méthode de sol-gel	28
Figure II.5.	Schéma du dispositif de compression	29
Figure II.6.	Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de la conductivité électrique	31
Figure II.7.	Electrode de travail	32
Figure II.8.	Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électriques	32
Figure II.9.	Dispositif expérimental utilisé pour l'expérimentation photocatalytique	33
Figure III.1.	Spectre de diffraction des rayons-X de a) ZnO et b) ZnO :Co(1%)	37
Figure III.2.	Détermination de point de charge nulle (PHpzc) -a) ZnO et -b) ZnO : Co(1%)	38
Figure III.3.	Spectre FTIR DU du Système Co _x ZnO	39
Figure III.4.	Spectres de réflectance diffuse du système Co _x ZnO	40

Figure III.5.	Transition optique direct du système $\text{Co}_x \text{ZnO}$	41
Figure III.6.	Evolution du PTE en fonction de la température pour le système $\text{Co}_x \text{ZnO}$	42
Figure III.7.	Variation de la conductivité électrique en fonction de temps	43
Figure III.8.	Courbe Semi-logarithmique de l'électrode du système $\text{Co}_x \text{ZnO}$ dans $\text{Na}_2\text{SO}_4(0,1\text{M})$	44
Figure III.9.	Tracé Mott-Schottky pour le système $\text{Co}_x \text{ZnO}/\text{Na}_2\text{SO}_4(0,1\text{M})$, sous barbotage de N_2 , à une fréquence 10KHz	45
Figure III.10.	Diagramme énergétiques du système n- $\text{Co}_x \text{ZnO}$	47
Figure III.11.	Les spectres SIE du système $\text{Co}_x \text{ZnO}/\text{Na}_2\text{SO}_4(0,1\text{M})$,	48
Figure III.12.	Absorbances fonction de longueur de d'onde sans catalyseur et la structure moléculaire de l'orange II	49
Figure III.13.	Absorbance de l'OII en fonction de la longueur d'onde du système $\text{Co}_x \text{ZnO}$ en suspension	51

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
Références	3
<u>CHPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	
I-1. Rappel sur les semi-conducteurs	4
I-1.1. Définition d'un semi-conducteur	4
I-1.2. Rappel sur la théorie de bande	4
I-1.3. Gap Direct (ou indirect)	5
I-1.3.a. bande directe	5
I-1.3.b. bande indirect	5
I-1.4. Type de semi-conducteur	6
I-1.4.1. Semi-conducteur intrinsèque	6
I-1.4.2. Semi-conducteur extrinsèque	6
I-2. Généralité sur les oxydes de zinc	7
I-2.1. L'oxyde de zinc ZnO	7
I-2.2. Propriétés générales sur ZnO	7
I-2.2.1. Propriétés structurales	7
I-2.2.2. propriétés optiques	9
I-3. Principe de la technique électrochimique	10
I-3.1. Méthodes d'études	11
I-3.1.1. Voltammétrie cyclique	11
I-3.1.2. Polarisation potentiodynamique stationnaire (méthode de Tafel)	12
I-3.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	14
I-3.2. Application de spectroscopie d'impédance électrochimique aux propriétés semi-conductrices	15
I-3.3. Transport électrique	16

I-4.4. Conductivité thermique	16
I-4. Propriétés chimique et Catalytique	17
I-4.1. Dopage	17
I-4.2. La photo catalyse hétérogène	18
I-4.2.1. Définition	18
I-4.2.2. Principe	18
I-4.2.3. Applications de la photo catalyse	20
I-5. Généralité sur l'Orange II	20
I-5.1. L'Orange II	20
I-5.2. Différentes application de l'Orange II	20
Références	21

CHAPITRE II : SHNTHESE ET THECHNIQUE DE CHARACTERISATION

II-1. Préparation des catalyseurs	23
II-1.1. Procédés de synthèse des nanoparticules	23
II-1.1.1. co-précipitation	23
II-1.1.2. Méthode hydrothermal	24
II-1.1.3. Méthode Sol-gel	24
II-1.1.3.1. Principe Sol-gel	25
II-1.1.3.2. Avantages et les inconvénients du procédé sol-gel	25
II-1.2. Produits chimiques	26
II-1.3. Synthèse de ZnO pur	26
II-1.4. Synthèse de ZnO dopé	28
II-1.5. Préparation des pastilles	29
II-2. Techniques de caractérisation	29
II-2.1. Diffraction de rayons-X (DRX)	29

II-2.2. Détermination du PH_{PZC} par la méthode drift	30
II-2.3. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée	30
II-2.4. Spectroscopie UV-Visible en mode de réflectance diffuse	30
II-2.5. Mesures électriques	30
II-2.6. Caractérisation électrochimiques et photo-électrochimique	31
II-3. Expérimentation photo-catalytique	33
Références	35

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III-1. Propriétés structurales	36
III-1.1. Caractérisation par DRX du système Co_xZnO (X= 0 ET 1%)	36
III-1.2. Application de la méthode drift au système Co_xZnO	37
III-1.3. Analyse FTIR du système Co_xZnO	38
III-2. Etude des propriétés optiques de Co_xZnO	39
III-2.1. Réflectance Diffuse (R)	39
III-2.2. Détermination du gap optique E_g	40
III-3. Propriétés de transport	41
III-3.1. Propriétés thermoélectriques du système Co_xZnO	41
III-3.2. Propriétés de conduction du système Co_xZnO	42
III-4. Electrochimie du système Co_xZnO	43
III-4.1. Stabilité du système Co_xZnO	43
III-4.2. Détermination du potentiel de la bande plate du système Co_xZnO	45
III-4.3 Etude du système Co_xZnO par spectroscopie d'impédance complexe électrochimique.	47
III-5. Etude de la photo-activité	49
III-5.1. Processus photo catalytique	50
III-5.2. Photo dégradation de l'orange II (OH) sur le système Co_xZnO	50

Références	52
CONCLUSION GENERAL	53

Introduction Général

Introduction générale

L'oxyde de Zinc ZnO a été considéré comme l'un des matériaux semi-conducteurs les plus intéressants pour les diodes électroluminescentes (LED) dans le bleu et l'UV [1], comme guide d'onde optique [2], oxyde conducteur transparent TOC [3], détecteur [4,5] et pour de nombreuses applications photo-catalytiques [6,7]. Pour cette dernière application, ZnO dans sa phase wurtzite représente une alternative prometteuse à l'oxyde de référence, TiO₂ en phase anatase [8,9]. A l'instar de ce dernier, il offre une efficacité photocatalytique intéressante, il est biocompatible et d'une stabilité chimique appréciable [9]. De par sa large bande interdite (~3.3 eV), ZnO absorbe uniquement sous irradiation UV [8]. Dans ce cas, seul 4% du spectre d'émission solaire peut être exploité. En outre, il présente l'inconvénient d'avoir une perte relativement grande des paires électrons-trous (e⁻,h⁺) par recombinaison. Des efforts ont été concentrés vers la prolongation du spectre d'absorption de ZnO vers le visible, car cette fraction représente 43 % de l'émission solaire. La modulation des bandes énergétiques vers la diminution du gap optique est l'une des stratégies adoptées [10].

Différentes méthodes de préparation utilisant une variété d'élément ont été adoptées dans le but de réaliser cet objectif [11-13].

Il est bien établi que le dopage de ZnO par des métaux et des non-métaux permet un red-shift de la bande interdite [14]. La procédure permet de produire des photocatalyseurs actifs dans le visible. Dans le premier cas, le dopage par les métaux permet de produire des niveaux d'énergies profonds sans modification de la bande interdite. Cependant, les matériaux sont capables d'absorber à des longueurs d'onde plus grande. La génération des états d'inter-bande a aussi comme effet de produire des centres de recombinaison, ce qui a pour résultat de réduire la photoactivité.

Afin de combler ce manque de savoir sur l'effet du dopage de ZnO par le cobalt (Co), nous avons entrepris la préparation du système Co_xZnO par voie nitrate. Une caractérisation structurale, électrique, optique, électrochimique et photocatalytique approfondie est présentée.

Le manuscrit de ce mémoire est divisé en trois chapitres :

Chapitre I

Ce chapitre concerne la partie bibliographique du manuscrit et aborde un rappel sur la physique des semi-conducteurs ainsi que sur l'état de la recherche en matière de dopage de ZnO.

Chapitre II

Une description de la méthode de synthèse du système Co_xZnO est présentée dans ce chapitre. Les différentes techniques utilisées pour l'étude structurale, électrique, optique, électrochimique et photocatalytique sont présentées.

Chapitre III

L'étude structurale et des propriétés de transport sont présentées. Les propriétés optiques du système $\text{Co}_{0.01}\text{ZnO}$, Une étude des propriétés électrochimiques et photo électrochimiques est présentée, ainsi qu'un diagramme des bandes énergétiques.

Les performances photo catalytiques du système Co_xZnO sont évaluées sous irradiation UV.

Références biographiques

- [1] Y. Li, B. Yao, R. Deng, B. Li, Z. Zhang, C. Shan, D. Zhao, D. Shen, *J. Alloys Comp.* 575 (2013) 233.
- [2] P. Yu, H.Z. Wu, T.N. Xu, D.J. Qiu, G.J. Hu, N. Dai, *J. Crystal Growth.* 310 (2008) 336.
- [3] A. Tubtimtae, M-W. Lee, *Superlatt. Microstruct.* 52 (2012) 987.
- [4] Q. Jia, H. Ji, Y. Zhang, *Y. Chem. X. Sun, Z. Jin, J. Hazard. Mater.* 276 (2014) 262.
- [5] J. Guo, J. Zhang, M. Zhu, D. Ju, H. Xu, B. Cao, *Sensors Actuators B: Chem.* 199 (2014) 339.
- [6] C. Li, R. Hu, T. Zhou, H. Wu, K. Song, X. Liu, R. Wang, *Mater. Lett.* (2014) 81.
- [7] C. Karunakaran, V. Rajeswari, P. Gomathisanka, *Solid State Sci.* 13 (2011) 923.
- [8] N. Helaili, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, *Solar Energy.* 84(2010) 1187.
- [9] A. B. Patil, K.R. Patil, S. K. Pardeshi, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 315.
- [10] J.M. Coronado, F. Fresno, M.D. Hernández-Alonso, R. Portela, *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*, Springer, New York, 2013.
- [11] M. Samadi, H.A. Shivaee, M. Zanetti, A. Pourjavadi, A.Z. Moshfegh, *J. Mol. Catal. A Chem.* 359 (2012) 42.
- [12] N. Naseri, M. Yousefi, A.Z. Moshfegh, *J. Sol. Energy* 85 (2011) 1972.
- [13] M. Yousefi, M. Amiri, R. Azimirad, A.Z. Moshfegh, *J. Electroanal. Chem.* 661 (2011) 106.
- [14] M. Samadi, H.A. Shivaee, A. Pourjavadi, A.Z. Moshfegh, *J. Appl. Catal. A. Gen.* 466 (2013) 153.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I-1. Rappel sur les semi-conducteurs

I- 1.1. Définition d'un semi- conducteur

Les semi-conducteurs sont des matériaux ayant une résistivité électrique (ρ) intermédiaires entre celle des isolants ($> 10^{+6} \Omega.cm$) et celle des métaux ($< 10^{-4} \Omega.cm$) [1]. ρ diminue avec l'augmentation 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) vacante séparée par une bande interdite (E_g) qui s'étend de 0,1 à 3 eV. Pour des valeurs supérieures, le composé devient isolant.

I-1.2. Rappel sur la théorie de bande

Les mécanismes de conduction et plus principalement de transport de charge sont parfaitement identifiés dans le cas des solides ordonnés. Les propriétés électriques résultent de la répartition des électrons dans les bandes d'énergies.

Un atome d'un élément donné présente des valeurs énergétiques bien définies et quantifiées. Il est de même dans un solide cristallin où les atomes sont arrangés selon un réseau triplement périodique.

Alors les électrons occupent des niveaux d'énergie correspondant à des modes de propagation également bien définis. Les niveaux sont répartis en deux bandes :

- La bande inférieure, appelée bande de valence est réservée aux électrons participant aux liaisons covalentes la bande supérieure, ou bande de conduction est occupée par les électrons de conduction. Les deux bandes sont séparées par une région inoccupée appelée bande interdite, dont la largeur correspond à l'énergie de gap [2. 3].
- Dans les métaux (conducteurs), la bande de conduction (BC) et la bande d'énergie de valence (BV) se chevauchent. les électrons peuvent directement accéder à des niveaux d'énergie supérieurs sans avoir à franchir un gap.
- Dans les isolants, la hauteur de bande interdite séparant la bande de conduction (BC) de la bande de valence (BV) est importante ($E_g=5$ eV) il n'a pas de niveau d'énergie accessible pour les électrons, la conduction est impossible.
- Dans les semi- conducteurs la hauteur de la bande interdite est plus faible reste faible et augmente d'une manière importante avec la température.

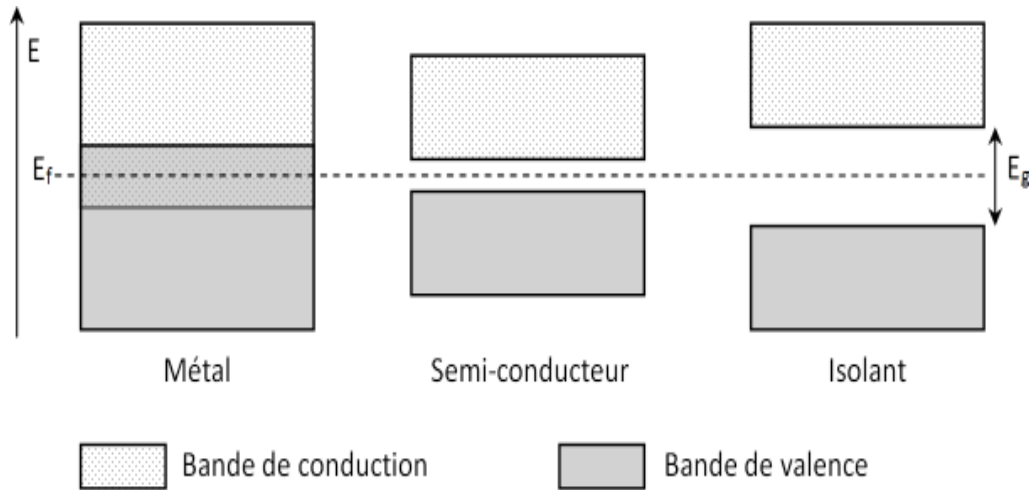


Figure I-1: Structure de bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un d'un isolant à $T = 0 \text{ K}$.

I-1.3. Gap Direct (ou indirecte)

On distingue deux types de bandes interdites

a. bande directe : quand le minimum de la bande de conduction, correspond au même vecteur d'onde k que le maximum de la bande de valence (**Figure. I.3.a**).

b. bande indirecte : lorsque le minimum de la bande de conduction, et le maximum de la bande de valence ne correspondent pas au même vecteur d'onde (**Figure. I.3.b**).

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique (en particulier lumineux), et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique, dans un Semi-conducteur à gap direct, un électron du haut de la BV qui acquière une énergie E_g passe dans la BC sans changer de quantité de mouvement ce qui n'est pas le cas dans un Semi-conducteur à gap indirect [2].

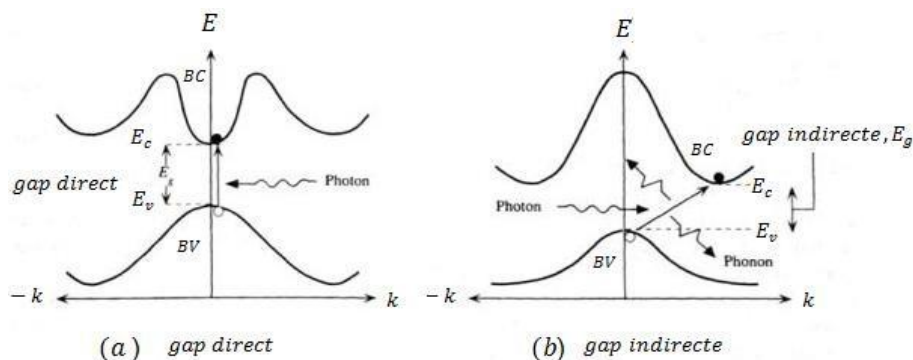


Figure I-2: a. SC à gap direct. b. SC à gap indirecte

Lorsqu'un électron de la bande de valence possède une énergie suffisante, de source thermique ou lumineuse ($h\nu \geq E_g$), il devient mobile et passe dans la bande de conduction. En même temps, il se crée un trou, une charge positive à sa place, c'est le processus de génération des paires électrons-trous (porteurs de charges). Toutefois, un phénomène inverse à ce dernier peut se produire, où un électron vient occuper la place d'un trou, c'est le processus de recombinaison des paires électron-trou.

I-1.4. Type de semi –conducteur

Selon la pureté on distingue deux catégories de semi-conducteurs ; intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé).

I-1.4. 1. Semi-conducteur intrinsèque

Lorsqu'une énergie suffisante est fournie aux électrons, ils passent dans la bande de conduction en laissant des états vacants dans la bande de valence, appelés trous. L'électron de la bande de conduction et le trou de la bande de valence vont contribuer tous les deux à la conductivité électrique. Les électrons de la bande de conduction ayant seule origine la rupture de certaines liaisons de valence, la concentration en électrons dans la bande de conduction est égale à celle en trous dans la bande de valence [3].

I-1.4.2. Semi-conducteurs extrinsèques

Des impuretés peuvent affecter considérablement les propriétés du semi-conducteur. Lorsque des atomes étrangers (ou dopants) sont introduits dans le niveau cristallin du semi-conducteur, des niveaux d'énergie additionnés délocalisés apparaissent dans la bande interdite [3]. Ces niveaux peuvent former deux types de semi-conducteur. Si le dopant est un donneur d'électrons, il fournit des électrons à la bande de conduction et le semi-conducteur est de type n dans lequel les électrons sont porteurs de charge majoritaires et les trous de porteurs de charges minoritaires. Au contraire, si le dopant est un accepteur d'électrons, un excès de trous ou de charge positives est créé dans la bande de valence : le semi-conducteur est de type p. Dans ce cas, les trous sont porteurs de charges majoritaires, les électrons sont des porteurs de charges minoritaires. La **figure I.3** illustre bien ces deux cas de niveaux.

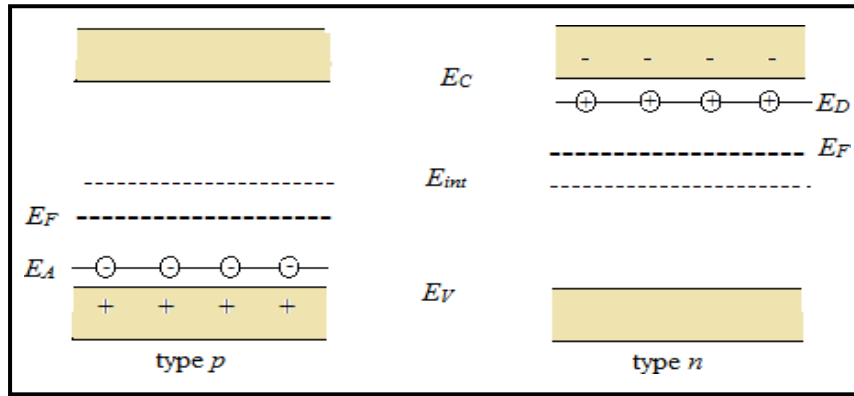


Figure I-3: Diagramme d'énergie d'un semi-conducteur intrinsèque dopé p et n.

I-2. Généralité sur les oxydes de zinc

I-2.1. L'oxyde de zinc «ZnO»

L'oxyde de zinc est un composé inorganique de formule moléculaire ZnO et nommé Zincite [5], qui est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides et les alcools. C'est un semi-conducteur avec une large bande interdite directe (3,37 eV) et une énergie de liaison d'exciton élevée (60 MeV) avec une conductivité naturelle de type n [4].

L'oxyde de zinc existe sous forme solide sous forme de poudre blanche inodore [5]. Le principal avantage du ZnO est que sa composition est non toxique. Un grand nombre de matériaux synthétiques d'oxyde de zinc (*Fig. I-4*) [6].



Figure I-4 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) sous forme de poudre

I-2.2. Propriétés générales sur ZnO

I-2.2.1. Propriétés structurales

Trois phases cristallographiques différentes existent pour le ZnO: la phase B4 (Würtzite), la phase B3 « Zinc blende », et la phase B1 « Rock Salt » (*Figure I-5*). La structure

hexagonale Würtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante. La structure zinc blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique.

Alors que la structure Rock Salt (type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. Cette dernière est métastable et peut persister à pression atmosphérique.

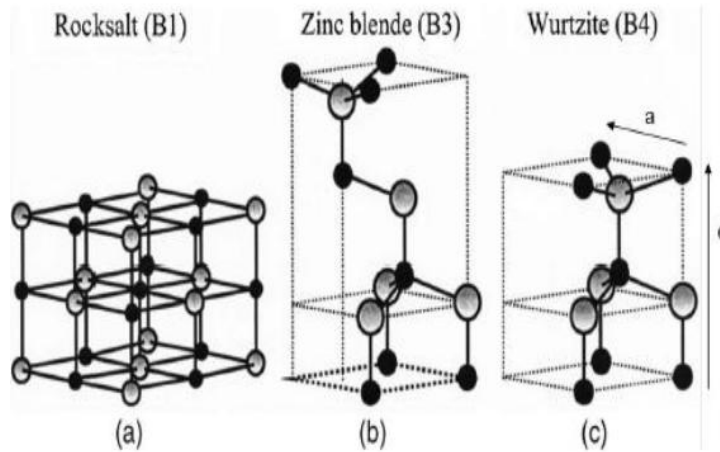


Figure I-5: Structure cristalline de ZnO en phase a) NaCl ; b) Zinc blende ; et c) wurtzite. D'après Ozgur et al. [7, 8]

L'Oxyde de Zinc cristallise dans les conditions normales suivant une structure de type würtzite [9], (**figure I-6**), de groupe d'espace $P6_3mc$, numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais.

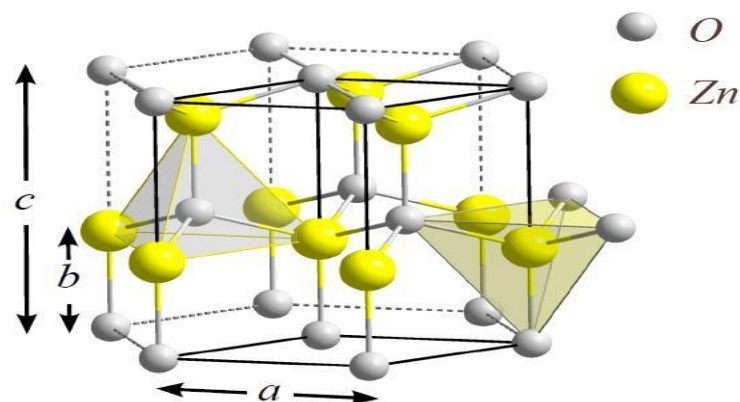


Figure I-6: Schéma de la maille primitive de la phase Wurtzite et sites tétraédrique ZnO[9].

Dans le tableau (I-1), on présente un récapitulatif de quelques caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc.

Tableau I-1 : Caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.

Réseau		Hexagonal Würtzite	
Paramètres de maille		a=3.2499 Å	c/a=1.6019
		c=5.2060 Å	
Distance entre O ⁻² et Zn ⁺² , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c	d=1.96Å
		Pour les trois autres	d=1.98Å
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre =1.31Å	O neutre =0.66 Å
	Liaison ionique	Zn ⁺² = 0.60 Å	O ⁻² = 1.38 Å
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		Zn ⁺² =0.74 Å	O ⁻² =1.24 Å

I-2.2.2. Propriétés optique

Lorsque le semi-conducteur est exposé à un faisceau de photons d'énergie $h\nu$ ($> E_g$), les électrons sont transportés de la bande de valence vers la bande de conduction. Des paires électrons-trous (e^-/h^+) sont alors générés dans la région où se produit l'absorption du rayonnement [10,11]. La longueur d'onde λ de la lumière d'excitation doit être inférieure à la longueur d'onde seuil λ_s :

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

Un rayonnement de longueurs d'onde λ supérieures à λ_s traverse le semi-conducteur sans générer de couple (e^-/h^+), c'est-à-dire que le semi-conducteur est transparent à ces rayonnements.

I-3. Principe de la technique électrochimique

Lorsqu'un métal (M) est plongé dans une solution contenant des ions, on observe l'apparition de charge à l'interface métal-solution, qui conduisent à la formation d'une zone de charge appelée double couche électrochimique. Il y a alors apparition d'une différence de potentiel (ddp) entre les deux milieux appelés tension absolue de l'électrode, qui est déterminée en le comparant à la tension absolue d'une électrode de référence. La ddp ainsi mesurée est appelée potentiel libre ou potentiel à circuit ouvert. Les équilibres d'oxydoréduction des espèces en solution sont décrits par les équations de Nernst. Cela n'est que l'aspect thermodynamique, il faut aussi tenir compte de l'aspect cinétique de H^+/Pt , H^+/Hg .

Pour un équilibre entre un métal (M) et son ion métallique (M^{n+}), on a :



Le potentiel d'équilibre est :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \log(aM^{n+}/aM) \quad (\text{Eq. I-3})$$

Avec:

E_{eq} : Potentiel électrochimique du système.

E^0 : Potentiel standard du couple M^{n+} / M dans les conditions standards. (à pH = 0, T = 25°C et pression 1 atmosphère).

F : constante de Faraday (96500 C. mol⁻¹)

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction T: température du système (K).

R : constante des gaz parfaits (8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹).

a : activité de l'espèce En générale, on définit l'activité des solides qui égale à 1, et celle d'un gaz égale à la pression partielle de ce gaz.

Grâce à ces équations d'oxydoréduction, les équations des équilibres acido-basiques, et des complexations il est possible de déterminer les domaines de stabilité des espèces métalliques en solution. On obtient ainsi des diagrammes de potentiel-pH.

I-3.1. Méthodes électrochimiques

I-3.1.1. Voltammétrie cyclique

C'est une méthode électrochimique qui permet d'identifier les processus redox se déroulant à l'interface métal-solution [12]. Elle consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps et à enregistrer la réponse en courant. Le tracé présente la variation de l'intensité de courant en fonction du potentiel est appelé voltammogramme.

(Figure I.7)

Par convention, on enregistre des courants négatifs dans la partie cathodique et des courants positifs dans la partie anodique des voltammogrammes. Généralement est caractérisé par les paramètres suivants [13]:

- ✓ la vitesse de balayage v_b (mV/s),
- ✓ Le potentiel E_i initial du balayage en potentiel,
- ✓ E_f est le potentiel d'inversion du balayage,
- ✓ Le potentiel final E_f égal au potentiel initial $E_i = E_f$.

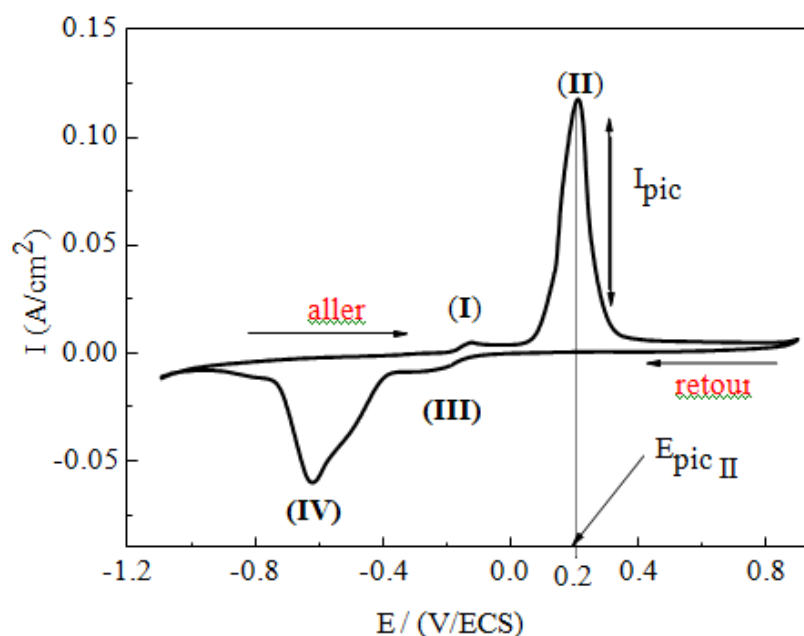


Figure I.7: Voltammogramme cyclique

L'identification des processus redox sur l'électrode d'étain par la mesure du courant est effectuée à partir de -2V à 2V.

L'identification des processus redox sur l'électrode de cuivre par la mesure du courant est effectuée à partir de -1V à 1V.

I.3.1.2. Polarisation potentiodynamique stationnaire (méthode de Tafel)

Pour une électrode métallique d'étain ou de cuivre immergé en solution aqueuse, il existe un état d'équilibre auquel on associe un potentiel d'équilibre et une intensité de courant d'échange noté i_{ech} . En se basant sur les lois de la cinétique électrochimique, on peut montrer que l'intensité globale traversant l'électrode dépend du courant d'échange et de la polarisation d'électrode η suivant la relation:

$$i = i_{ech} \left[\exp \frac{\alpha_A nF}{RT} \eta - \exp \frac{(\alpha_C - 1) nF}{RT} \eta \right] \quad (Eq. I-4)$$

α_A et α_C : Coefficients de transfert anodique et cathodique ($\alpha_C = 1 - \alpha_A$).

n : nombres d'électrons échangés au cours des réactions anodique et cathodique.

η : surtension d'électrode $E - E_{eq}$ (ceci est vrai si les conditions d'une cinétique de transfert de charge ou l'activation est observée).

➤ Loi de Tafel

Pour des polarisations d'électrode suffisamment importantes ($\eta \gg 0$ ou $\eta \ll 0$) la relation (Eq. I-5) se simplifie et aboutit aux équations (Eq. I-5) et (Eq. I-6):

$$i = i_{ech} \left[\exp \frac{\alpha_A n_A F}{RT} \eta \right] \quad (Eq. I-5)$$

$$i = -i_{ech} \left[\exp \frac{(\alpha_C - 1) n_C F}{RT} \eta \right] \quad (Eq. I-6)$$

L'expression est de la forme $\eta = a + b \log |i|$, avec a et b constantes. Dans ce cas, la représentation $\log |i| = f(\eta)$ est une droite dont l'extrapolation à $\eta=0$ ($E_c = E_{eq}$) donne la valeur du logarithme de i_{ech} .

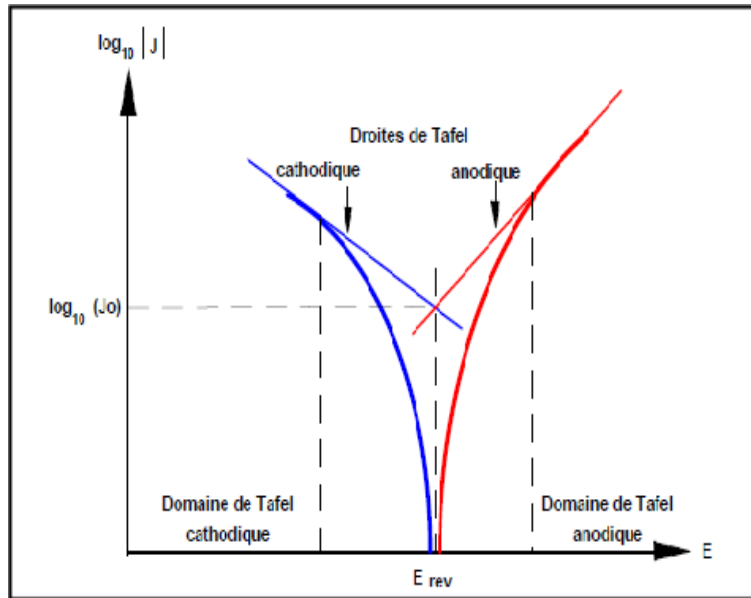


Figure I.8: Courbe potentiodynamique (courbe de tafel)

La connaissance des pentes de Tafel anodique et cathodique, définie par :

$$b_A = \frac{2,3 RT}{nF \alpha_A} \quad (\text{Eq. I-7}) \quad \text{et} \quad b_C = \frac{-2,3 RT}{nF (\alpha_A - 1)} \quad (\text{Eq. I-8})$$

Permet de préciser, la cinétique des mécanismes de réaction anodique et cathodique. Dans le cas d'un processus mixte, il faut apporter des corrections sur les branches b_c et b_a . Toutes les courbes de polarisation globales ont été tracées avec une vitesse de balayage de 1mV/s, avec une polarisation (± 180 mV/ E_{eq}). L'analyse des courbes permet de déduire des paramètres électrocinétiques tels que les pentes de Tafel, le courant d'échange et le potentiel d'équilibre.

I-3.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode d'étude non stationnaire [14] basée sur l'analyse de la réponse de l'interface métal/solution lorsqu'on lui applique une perturbation extérieure. En fonction des fréquences appliquées, cette technique permet de rendre compte de l'ensemble des processus ayant lieu à l'interface de l'électrode dans le cas d'une modulation de fréquence, la perturbation est de la forme :

$$\Delta E = |\Delta E| \exp J\omega t \quad (\text{Eq. I-9})$$

ω : pulsation de la perturbation

La réponse en courant est de la forme :

$$\Delta I = |\Delta I| (\exp J\omega t + \varphi) \quad (\text{Eq. I-10})$$

A chaque fréquence $f = \omega/2\pi$, les rapports des amplitudes $Z(f) = |\Delta E|/|\Delta I|$ et le déphasage φ définissent le module et l'argument de l'impédance.

$$Z(f) = |\Delta E|/|\Delta I| = |Z| (\exp j\varphi) \quad (\text{Eq. I-11})$$

$Z(f)$ est un nombre complexe pouvant s'écrire $Z(f) = R + iG$

On étudie généralement les variations de $Z(f)$ sous la forme d'un diagramme de Nyquist (composantes réelles placées sur l'axe des abscisses et composantes imaginaires négatives sur l'axe des ordonnées), ou dans le plan de Bode en représentant tant $\log|Z|$ et φ en fonction du $\log f$.

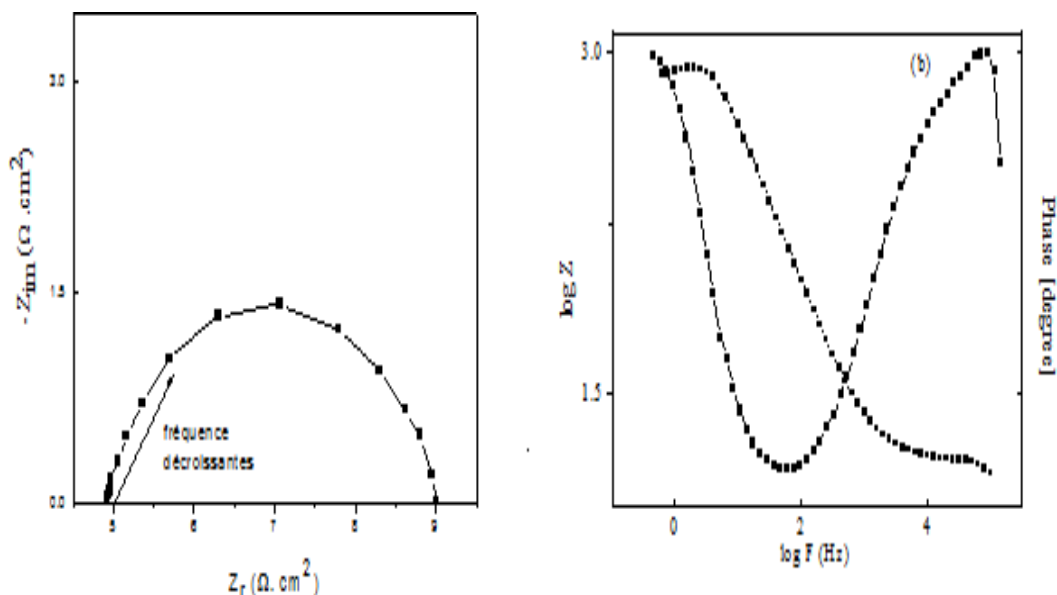


Figure I.9: (a) Représentation de Nyquist, (b) Représentation de Bode

Le diagramme de Nyquist se présente généralement sous la forme d'une succession de demi-cercles ou de portions de droites plus ou moins bien séparées. Ces droites traduisent l'existence de processus ayant des constantes de temps plus ou moins différentes. Elles permettent en outre de distinguer un processus purement diffusionnel d'un processus mixte. L'interprétation des mesures d'impédance s'appuie sur le schéma équivalent défini par la structure du système étudié. Il est possible d'attribuer à chaque région de l'interface un circuit électrique. Nous pouvons considérer le schéma équivalent qui est généralement proposé pour une interface semi-conducteur /électrolyte [15].

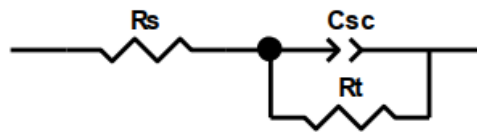


Figure I.10: Circuit électrique équivalent simplifié de l'interface à haute fréquence

L'impédance Faradique se ramène à une résistance de transfert de charge puisque l'impédance diffusionnelle est négligeable dans ce domaine. Le balayage en fréquence est effectué de 100KHz à 10 mHz.

I-3.2. Application de spectroscopie d'impédance électrochimique aux propriétés semi-conductrices.

A l'aide de la spectroscopie de l'impédance électrochimique, on peut généralement déterminer la capacité de la charge de la région d'espace et avoir accès aux paramètres essentiels de semi-conductivité (w , N_D , E_{bp}) d'oxyde ZnO cela grâce à la relation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \pm \left[\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D S^2} \right] \left(E - k \frac{T}{e} E_{fb} \right) \quad (Eq. I-12)$$

Dans l'optique de déterminer le type de semi-conductivité (n ou p) des matériaux synthétisés, la technique électrochimique par méthode Mott-Schottky a donc été utilisée. Celle-ci permet de caractériser, sans ambiguïté, la nature des porteurs de charges majoritaires (électrons ou trous) ainsi que le positionnement du niveau du fermi du semi-conducteur. Ainsi, après

immersion du SC dans l'électrolyte avec phénomènes associés, l'objectif est d'appliquer un potentiel (E) au SC permettant de faire varier la courbure de bande et de revenir dans son état initial (avant immersion). Ce potentiel est appelé potentiel de bande de plate (E_{bp}) correspondant, dans un matériau, au potentiel du niveau de fermi. Ainsi, par tracé de C^{-2} en fonction du potentiel imposé une fréquence de 1 kHz (graphe de Mott-Schottky),

Le potentiel du niveau fermi peut être déterminé par extrapolation du potentiel à abscisses nulles. De plus, en fonction de la pente de la droite, une pente négative pour un SC-p et une pente positive pour un SC-n.

ϵ : constante diélectrique du semi-conducteur (SC),

ϵ_0 : permittivité du vide $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} F cm^{-1}$

N_A, N_D : densité des porteurs de charges en cm^{-3} .

E_{bp} : potentiel de la bande plate.

$kT/e = 25$ mV est un terme correctif généralement négligeable.

e : charge élémentaire ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C);

k : constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), T : température absolue (K).

I-3.3. Transport électrique

Le transport de charge dans les solides désordonnés peut se produire par les mécanismes suivants [16] :

- ✓ Mécanismes de saut (hopping) au-dessus de la barrière de potentiel entre états localisés (ou sites disponibles) situés près du niveau de Fermi, généralement assistés par des vibrations du réseau (phonons). Ces mécanismes sont généralement observés dans le domaine des basses températures.
- ✓ Mécanisme de Tunnellisation (modèle QMT : "Quantum Mechanical Tunneling"), dans lequel des porteurs de charges tunnel traversent une barrière de potentiel qui sépare deux sites positionnés deux à deux et associés. Ces Transfert de charge sont également observés à très basse température [16].

I-3.4. Conductivité thermique de ZnO

Comparée à d'autres oxydes, la conductivité thermique de ZnO est plus grande. De nombreux auteurs, comme Wagner et al en 1930 [17], ont trouvé une augmentation de la conductivité électrique avec l'augmentation de la température, arguant que cela était dû à une augmentation du nombre d'électrons produits par l'ionisation des atomes de zinc.

I-4. Propriétés chimique et Catalytique

I-4.1. Dopage

Pour augmenter la conductivité du matériau, le nombre de porteurs de charges est augmenté par dopage. Selon le matériau ou le type de dopant, le dopage peut être des implants de remplacement, de vacances ou d'espace. Selon la valence du dopant, accepteur ou donneur, le dopage induira une conductivité de type n ou de type p [18].

Le choix du dopant dépend du type d'application recherché. Certains sont conçus pour améliorer les propriétés électriques, comme l'indium et l'aluminium, d'autres sont conçus pour améliorer les propriétés magnétiques et optiques, comme le cobalt et le nickel. Dans notre cas, nous avons utilisé du cobalt car le Co^{2+} a la même valence que le Zn^{2+} [19].

✓ Dopage de type n :

Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante de l'atome qu'il remplace, il a un électron supplémentaire par rapport à l'atome d'origine. Une liaison covalente les initiales a été récupérée, mais aucun des électrons n'a été utilisé dans ces liaisons. Il est donc à l'état libre du système. Les atomes insérés sont appelés donneurs (d'électrons). Il s'agit d'un dopage de type n [20].

✓ Dopage de type p :

Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente plutôt qu'à l'atome qu'il remplace, il manque des électrons périphériques pour restaurer toutes les liaisons covalentes initiales. Ensuite, des défauts électroniques, c'est-à-dire des trous, apparaissent. L'atome inséré est appelé accepteur en raison de sa capacité à recevoir des électrons supplémentaires de la bande de valence de l'atome d'origine. Il s'agit d'un dopage de type P [21].

I-4.2. La photocatalyse hétérogène

I-4.2.1. Définition

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (SC) par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électrons/trous et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [22].

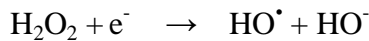
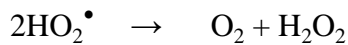
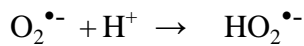
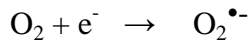
I-4.2.2. Principe

La photocatalyse repose sur l'absorption, par un photocatalyseur généralement semi-conducteur (SC), d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à l'énergie (E_g) de sa bande interdite. Cette absorption d'énergie entraîne le passage d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction créant des lacunes électroniques, communément appelées « trous » ou « holes ». La photocatalyse est un processus qui se produit à la surface du catalyseur et peut être décomposée en 5 étapes successives [25].

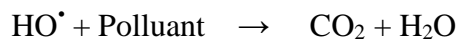
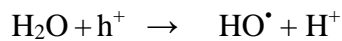
- Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du solide activé par la lumière : la diffusion des molécules vers la surface est due au gradient de concentration à l'interface solide/fluide.
- Adsorption du réactif à la surface du photocatalyseur : elle peut être classée en deux familles : la physisorption qui met en jeu des liaisons du type Van der Waals et la chimisorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes.
- Réaction de la molécule adsorbée : c'est l'étape la plus importante dans laquelle réside la réaction photocatalytique. Lorsque le semi-conducteur est irradié par des photons dont l'énergie est supérieure ou équivalente à son gap d'énergie, un électron e^- peut passer de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une lacune ou trou h^+ dans la bande de valence. Il y a alors création d'un pair électron-trou (e^-/h^+) :



Ces paires e^-/h^+ peuvent se recombiner ou se séparer, migrer jusqu'à la surface et réagir avec d'autres molécules adsorbées susceptibles de donner ou d'accepter les électrons afin de créer des espèces intermédiaires appelées radicaux libres. Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène pour former les superoxydes, les hydroperoxydes et les peroxydes d'hydrogène qui se décomposent par la suite en hydroxyle selon les réactions suivantes :



Les trous réagissent avec des réducteurs donnant lieu à des radicaux oxydants très puissants HO^{\bullet} qui sont capables d'oxyder les molécules organiques présentes jusqu'à minéralisation totale en CO_2 et H_2O selon les réactions suivantes :



- Désorption des produits de réaction : les sites actifs doivent être régénérés après le rejet de H_2O et CO_2 .
- Transfert des produits vers la phase fluide : les produits diffusent vers le fluide.

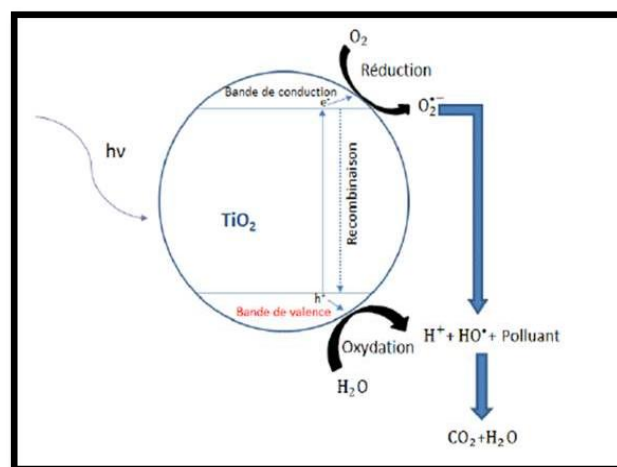


Figure I.11: Schéma de principe de la photocatalyse

I-4.2.3. Applications de la photocatalyse

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [23] :

- Le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments, etc..).
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

I-5. Généralité sur l'Orange II :

I-5.1. L'Orange II :

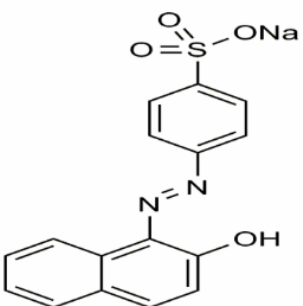
Est un colorant acide ayant une structure composée de sulfonâtes(SO_3^-) et deux groupements azoïques ; c'est à dire l'OII contient deux atomes d'azote sous forme d'un groupement azoïque ($\text{N}=\text{N}$).

I-5.2. Différentes applications du l'Orange II :

- L'imprimerie (encre ; papier).
- Industrie de textile (cuivre ; décoration).
- Industrie de matière plastique.
- Industrie du bâtiment (peinture).
- Industrie de pharmaceutique.

Le tableau (I-2) résume les principales caractéristiques physico-chimique de l'O II

Tableau I-2 : Principales caractéristiques physico-chimique de l'OII

Structure moléculaire	Formule moléculaire	Masse moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (g/l)	La longueur d'onde d'adsorption (nm)
	$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$	350.33	116	485

Références biographiques

- [1] C. Kittel, Physique de l'état Solide, Dunod Université: 5^{ème} Edition, (1988).
- [2] A. Chevot, P. Masson, Physique des semi-conducteurs: Edition (2004-2005).
- [3] Rajeshwar, Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry: Encyclopedia of electrochemistry (2007).
- [4] S. Chelouche, Thèse de Magister. Page 3 /page 10-11(2012).
- [5] A. Bedia, Thèse de doctorat. Page 4/page 9 (2015).
- [6] A. Taabouche: Etudes structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique, Doctorat en Sciences, Université Frères Mentouri Constantine (2015).
- [7] K .L. Chopra, S. Major, D.K. Panday, Thin Solid Films, 102-105(1983).
- [8] U. Ozgur, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. Cho, H. Morkoc , Journal of Applied Physics, 98(4) 041301(2005).
- [9] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt: 65 years of ZnO research - old and very recent results, physica status solidi (b) 247.6 p. 1424– 1447 (2010).
- [10] Y. Kayauma, Solid state comm, 59, 405 (1985).
- [11] C. Kittel: Introduction to Solid State Physics, John Wily & Sons, Inc (1996).
- [12] L. Sigg, P. Behra, W. Stumm, Chimie des milieux aquatiques-5^{ème} édition: Cours et exercices corrigés, Dunod (2014).
- [13] A.J. Bard, L.R. Faulkner, J.L. Brisset, Electrochimie: principes, méthodes et applications, Masson(1983).
- [14] M.E. Orazem, B.Tribollet, Electrochemical impedancespectroscopy, John Wiley & Sons. (2011).
- [15] E. Barsoukov, J.R. Macdonald: Impedance spectroscopy,Theory, experiment,and application, JohnWiley & Sons. (2005).
- [16] P.W. Anderson, Phys. Rev, 109, 1492 (1958).
- [17] X. Wei, D. Chen, W. Tang: Preparation and characterization of the spinel oxide ZnCo₂O₄ obtainedbysol–gel method, Mater. Chem. Phys. 103/54-58 (2007).
- [18] A. Taabouche: Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [19]Y. Caglar: Sol–gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies, Journal of Alloys and Compounds, 181-188. (2013).
- [20] S. Benamrache: Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2012).
- [21] S.Helali: Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photos de lumière des naturelle ou artificielle (UV- A/UV- B), Thèse de Doctorat, (2012).

[22] J. M. Herrmann: Heterogeneous photocatalysis, fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*, 53(1), 115-129, **(1999)**.

[23] S. Guittouneau, J. De Laat, M. Dore, J. P. Duguet, C. Bonnel : Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène, *Environmental Technology*, 9(10), 1115-1128. **(1988)**.

CHAPITRE II

Synthèse et Technique de Caractérisation

Introduction

Après avoir présenté les principales propriétés de l'oxyde de zinc et les nombreuses applications qui en découlent, nous nous sommes réalisés sur la plus courante (méthode sol-gel) pour obtenir ce matériau sous forme de poudre. Dans ce travail nous avons utilisé des techniques électrochimiques, telles que la voltammétrie, la voltammétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la Mott-Schottky et des techniques physico-chimique d'analyse, telles que la DRX, le MEB, la spectrophotométrie infra rouge, UV-Visible, et enfin les mesures électriques, telle que la conductivité électrique. Les conditions expérimentales d'élaboration des différents matériaux sont établies et les dispositifs de mesure sont schématisés.

II-1. Préparation des catalyseurs

II-1.1. Procédés de synthèse des nanoparticules

II-1.1.1. Co-précipitation

De nombreuses publications ont rapporté la synthèse de nanoparticules ZnO de 2 à 3 nm par la méthode de précipitation [1], Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisations par effets d'ions communs. Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles, la Co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [2].

II-1.1.2. Méthode hydrothermal

Ce procédé présente de nombreux avantages, notamment la possibilité de réaliser une synthèse à basse température, et des cristaux de différentes formes et tailles peuvent être obtenues en fonction de la composition du mélange de départ, de la température et de la pression du procédé, le produit synthétisé a un haut degré de cristallinité, et le matériau obtenu est pur [3]. La synthèse hydrothermale est un processus qui utilise des réactions en phase unique ou hétérogène dans des milieux aqueux à température variable (entre 80 et 800 °C) et pression (100 kPa) pour cristalliser des céramiques directement à partir d'une solution.

II-1.1.3. Méthode Sol-gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par le chimiste français Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » [4]. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». On peut évoluer ce «sol » par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ». Le procédé par voie sol-gel, contrôle mieux l'homogénéité des grains de taille à échelle nanométrique [5].

II-1.1.3.1. Principe Sol-gel

Le procédé sol-gel est un procédé de polymérisation similaire à la polymérisation organique : à partir de précurseurs moléculaires en solution, un réseau d'oxydes est obtenu par une réaction d'hydrolyse-condensation [6]. Entre la solution et le solide final, on passe par une étape intermédiaire constituée de colloïdes, formant un sol ou un gel, d'où le nom de procédé "sol-gel". La plupart de ces réactions ont lieu à température ambiante ou modérée.

A cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel.

- **Un Sol**
 - Un sol est une suspension stable et transparente avec des identités moléculaires ou des particules plus ou moins denses entre 1 et 100 nm dans un liquide [7].
- **Un gel**
 - Les gels sont définis comme des systèmes biphasiques dans lesquels les molécules de solvant sont piégées dans un réseau tridimensionnel solide [8].

Par conséquent, la transition du sol au gel peut être réalisée en déstabilisant la solution colloïdale ou en éliminant le solvant (où l'agrégation se produit) ou en initiant la polymérisation dans cette solution [9]. Avec ces états intermédiaires sol et gel, le matériau final peut être mis en forme selon l'application : poudre, fibre, film ou encore matériau solide. La **figure II-1** schématise les différentes étapes menant au matériau final.

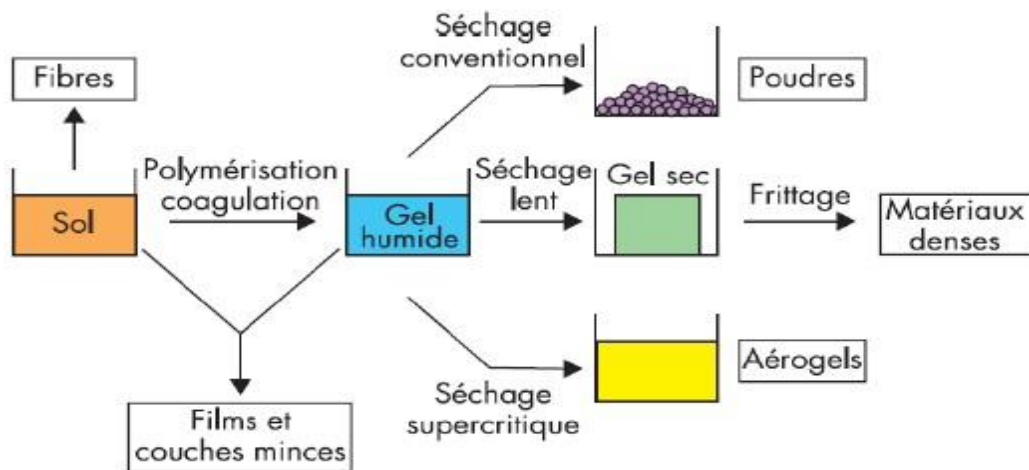


Figure II-1 : Schéma représentant les différentes étapes du procédé

II -1.1.3.2. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

- **Les avantages**

- ✓ Une température de synthèse basse.
- ✓ Le contrôle de la taille des particules.
- ✓ Grande pureté et meilleure homogénéité des solutions et du matériau.
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

- **Les inconvénients**

- ✓ Coût des précurseurs al oxydes élevé.
- ✓ Manipulation d'une quantité importante de solvants.
- ✓ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs [10].

II -1.1.3.3. Mécanisme Réactionnel sol gel

- ❖ **Réaction hydrolyse**

Pour que les al-oxydes puissent condenser à des températures proches de l'ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit débiter le processus réactionnel Cette étape est nécessaire pour donner naissance au groupement –OH [11].

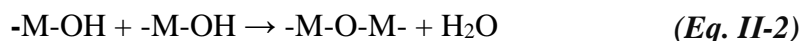
La réaction d'hydrolyse est donnée par la transformation suivante [12]:



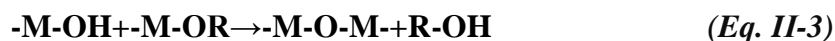
❖ **Réaction de condensation**

Le groupement –OH génères au cours de l’hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont lier entres eux par une réaction de condensation, cette réaction produit alors de l’eau ou de l’alcool et entrainera la création des ponts M-O-M [11].

La réaction d’homo-condensation est donnée par la transformation suivante [13]



La réaction d’hétéro-condensation est donnée par la transformation suivante [13]:



II -1.2. Produits chimiques

Les produits utilisés pour la synthèse sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ou de traitement préalable à leur utilisation.

Le tableau ci-dessous donne la liste des produits chimiques utilisés pour élaboration de nos échantillons et de nos solutions.

Tableau II-1 : Produit chimique utilisés dans ce travail.

Produits	Formule chimique	Marque et pureté(%)
Nitrate de Zinc hexahydraté	Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Sigma- Aldrich (99 %)
Nitrate de Cobalt hexahydraté	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Biochem- Chemopharma (98%)
Acide Citrique	C ₆ H ₈ O ₄	Biochem (99.5 %)
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma (60 %)
Hydroxyde de sodium	NaOH	Merk (99 %)
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	Fluka (99 %)
Hydroxyde d’ammonium	NH ₄ OH	Biochem (25 %)
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	----- (98 %)
Orange II	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S	Fluka

II-1.3.Synthèse de ZnO pur

Au début on prépare une solution qui consiste à mélanger le nitrate de zinc hexahydraté Zn(NO₃)₂·6H₂O dans 50 mL d’eau distillé, on ajoute l’acide citrique C₆H₈O₇ pour acidifier le milieu réactionnel (pH≈ 2) sous agitation magnétique à 80°C. Ensuite, nous avons ajouté une solution d’ammoniaque NH₄OH goutte à goutte sous agitation constante jusqu’à formation d’un gel. (**Figure II.2**)



Figure II-2 a) L'agitateur magnétique utilisé dans le laboratoire

b) déshydratée suivie par d'une dénitrification

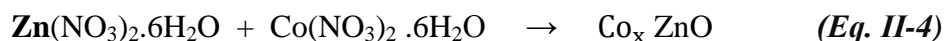
La poudre obtenu est ensuite broyée dans un mortier et calciné dans un four de traitement thermique pour former la phase hexagonal Wurtzite. (**Figure II-3**) :



Figure II-3- Four de traitement thermique utilisé dans le laboratoire

II-1.4. Synthèse de ZnO dopé

Les mêmes étapes de préparation de ZnO non dopé ont été suivi pour la préparation de ZnO dopé avec cobalt Co, nous avons dissous $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau distillée sous agitation magnétique à température 80°C pendant 20 min. Selon le schéma réactionnel :



Après la dissolution totale nous avons rajouté une quantité de l'acide citrique et d'ammoniaque goutte à goutte à la solution jusqu'à formation d'un gel. Le gel formé a été rincé plusieurs fois avec de l'éthanol et de l'eau distillée puis séché dans l'étuve à 120°C pendant une nuit. Ensuite nous avons suivi par une calcination selon l'organigramme de synthèse suivante (Figure II-4) :

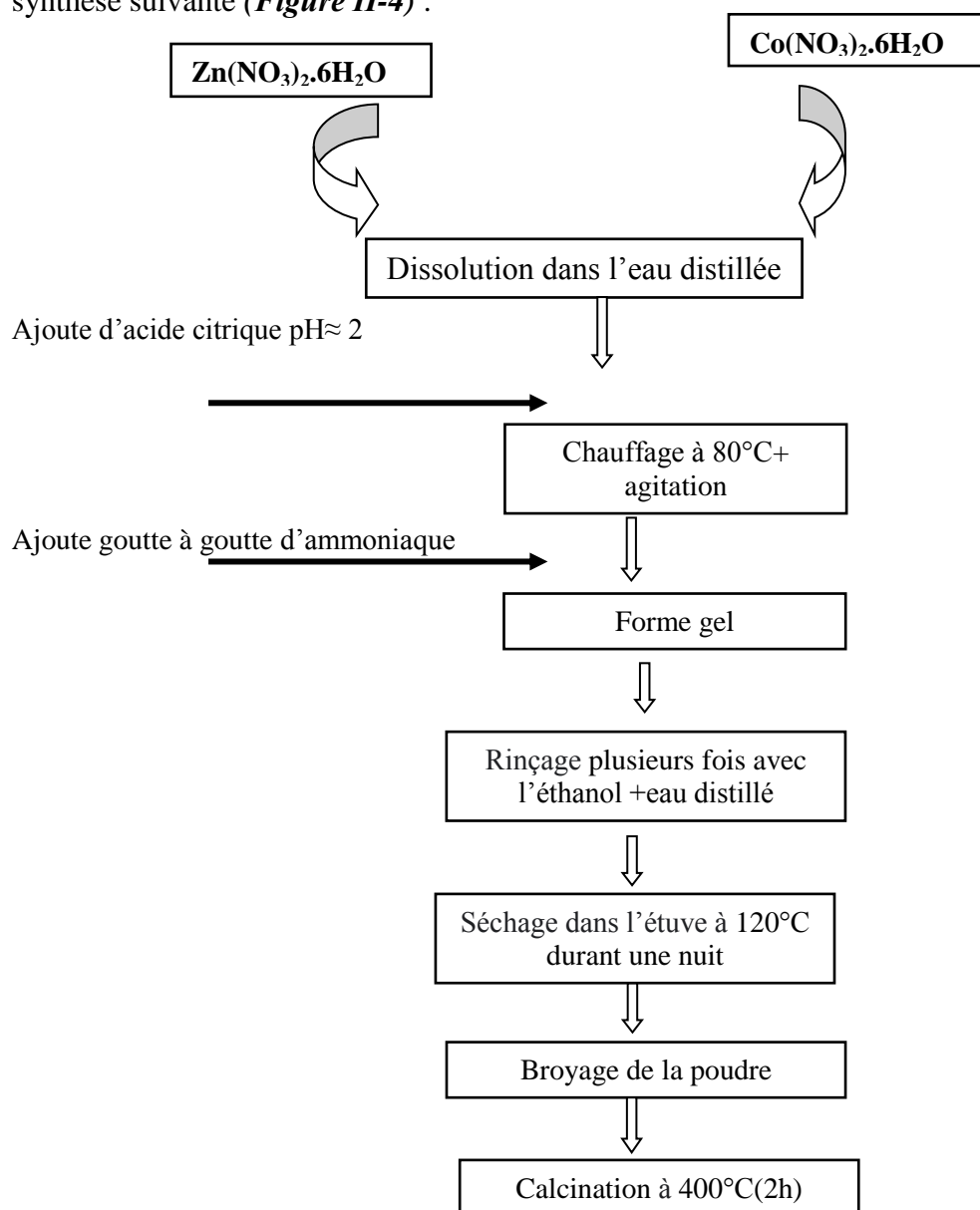


Figure II-4 : Organigramme de synthèse par la méthode de sol-gel

II-1.5. Préparation des pastilles

La poudre obtenue est pressée uni axialement sous forme de pastille d'un diamètre de 13 mm et d'une épaisseur de (1,5-2) mm, alimentée par un compresseur capable d'appliquer des pressions jusqu'à 300 MPa , Ces pastilles sont ensuite frittées à 450°C pendant 1 heure.

L'objectif de ce procédé est d'augmenter la capacité de plus de 75% et d'améliorer les propriétés mécaniques (*Annexe II-1*)



Figure II-5 : Schéma du dispositif de compression

II-2. Techniques de caractérisation

II-2.1. Diffraction des rayons-X (DRX)

Cette analyse a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Philips en utilisant une radiation monochromatique Cu (K_{α}) ($\lambda = 0,15406$ nm) dans la gamme de scan (2θ) de 20 à 80° à température ambiante. Les paramètres de maille ont été calculés en utilisant le logiciel *CELREF UNICELL*. La taille moyenne des cristallites des nanopoudres synthétisées a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense de la phase considérée en utilisant la formule de Debye-Scherrer. Donnée par l'équation ci- dessous :

$$L = 0,9 \lambda / \beta \cos\theta \quad (\text{Eq. II-5})$$

β : La largeur à mi-hauteur (FWHM).

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

λ : Longueur d'onde de l'anticathode en cuivre (= 1.5406 Å).

II-2.2. Détermination du pH_{pzc} par la méthode drift

Le pH du point de charge zéro (pH_{pzc}) est mesuré par la méthode «pH drift Method ». Pour ce faire, 500 ml d'une solution de NaCl 0,01M a été préparée. A partir de cette solution mère, cinq autres solutions dont les pH varient de 2 à 12 ont été préparées par addition de HCl ou NaOH. 10 mg de catalyseur ont été ajoutés à 10 ml de chacune de ces cinq solutions. Le pH final est mesuré après 24h et comparé au pH initial(*Annexe II-2*). L'intersection de la courbe ΔpH ($pH_{initial} - pH_{final}$) = f ($pH_{initial}$) avec la ligne de l'axe pH initial correspond au pH_{pzc} de chaque catalyseur.

II-2.3. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée

Tous les échantillons analysés ont été préalablement séchés à l'étuve (40 °C, 72 h, sous vide) pour éviter toute trace d'eau. Les matériaux sont analysés sous forme de poudre sans addition de KBr. Les spectres sont enregistrés dans la gamme 400-4000 cm^{-1} . La précision est de l'ordre de 0,01 cm^{-1} . Un spectromètre de type JASCO FT/IR4200 est utilisé pour l'analyse (*Annexe II-3*)

II-2.4. Spectroscopie UV-Visible en mode de réflectance diffuse

Les spectres de réflectance en mode diffuse (RD) des matériaux synthétisés ont été réalisés sur un spectromètre Cary 500 UV-VIS-NIR équipé d'une sphère d'intégration, dans le but d'étudier les propriétés optiques des matériaux. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 200-1100 nm. Du téflon est considéré comme référence.

II-2.5. Mesures électriques

Les propriétés de transport ont été étudiées à partir de la mesure de la variation thermique de la conductivité (σ) et du pouvoir thermoélectrique (S). Les oxydes ont été utilisés sous forme de pastilles de diamètres de 1,3 cm, préalablement comprimées sous une pression de 2 Bar avant d'être frittées dans les mêmes conditions de synthèse. Les contacts ont été réalisés avec de la laque d'argent appliquée directement sur les pastilles. L'acquisition des données est effectuée au moyen du dispositif expérimental mis au point au laboratoire. Les montages correspondants sont représentés sur la **Figure II-6 (annexe II-4)**.



Figure II-6 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de la conductivité électrique

II-2.6. Caractérisations électrochimiques et photo-électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques et photo-électrochimiques nécessitent l'emploi d'une électrode de travail, qui est constituée d'une pastille de l'échantillon frittée dans les mêmes conditions de synthèse. Le contact électrique est assuré à l'aide d'un fil en cuivre qui est soudé sur la laque d'argent étalée sur la surface de la pastille frittée, le tout est isolé au moyen d'un tube en verre et d'une colle époxy.

La **Figure II-7** montre une représentation schématique de l'électrode de travail.

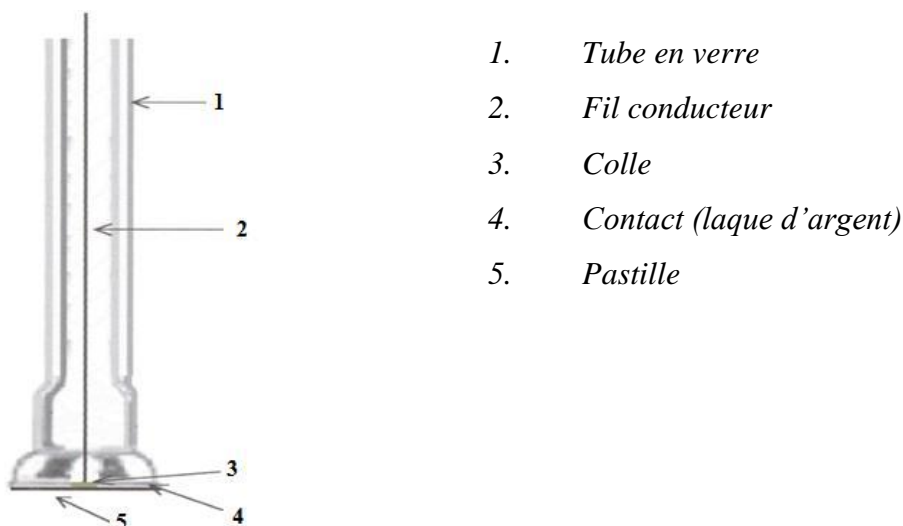


Figure II-7: Electrode de travail

Les mesures électrochimiques et photo-électrochimiques ont été effectuées en utilisant une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes : électrode de travail, une contre électrode en Pt et une électrode de référence en calomel saturé (*E.C.S*). Tous les potentiels donnés dans ce travail sont relatifs à cette référence. Les électrodes sont immergées dans une solution de Na_2SO_4 . Les électrodes sont reliées à un potentiostat Voltalab PGZ 301 Radiometer Analytical. Les courbes d'intensités-potentiels (J-E) sont réalisées dans le noir et sous irradiation par une lampe UV. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la **Figure II-8 (annexes II-5)**. Les mesures de capacitances (Mott-Schottky), de l'ampérométries et ceux de l'impédance complexe électrochimique (SIE) ont été effectuées dans le même dispositif expérimental. Les mesures ont été réalisées dans le noir.



Figure II-8 : dispositif expérimental utilisé pour les mesures électriques

II-3. Expérimentation photo-catalytique

Les expériences photo-catalytiques ont été réalisées dans un réacteur à double parois en borosilicate irradié verticalement par une lampe UV.

Le réacteur a été thermostaté à 25°C. 200 ml d'une solution aqueuse a été utilisée. Cette dernière peut contenir de l'orange II. 3 ml de solution ont été prélevés à intervalle de temps régulier pour être analysés avec un spectrophotomètre (JENWAY 6305), l'échantillon est centrifugé avant analyse et la longueur d'onde d'absorption λ_{max} est fixée à 485 nm pour l'OII. La *figure II-9*. Représente le dispositif expérimental utilisé dans l'expérimentation photocatalytique.



Figure II-9: Dispositif expérimental utilisé pour l'expérimentation photocatalytique.

Dans cette section, la dégradation photo-catalytique de l'Orange II par le ZnO et le ZnO dopé a été étudiée. Les expériences d'adsorption et de photolyse ont d'abord été réalisées avant les expériences photo-catalytiques, et nous avons réalisé ce travail en trois étapes.

Etape I : elle consiste à déterminer à l'équilibre le pourcentage d'adsorption du colorant sur les deux catalyseurs synthétisés en paravent le procédé d'adsorption est réalisé selon le protocole suivant :

10 mg des catalyseurs sont dispersés dans 200 ml de la solution de l'orange II sous agitation magnétique dans le noir. Les concentrations sont déduites de la courbe d'étalonnage $Abs = f([orange II])$ après avoir effectué un prélèvement centrifugé de 3 ml de chaque solution (ZnO ; ZnO dopé).

Etape II : On a pris en considération la photolyse de l'orange II. Les essais de dégradation ont été effectués dans 200 ml de la solution de l'orange II (sans catalyseurs) le système est éclairé à l'aide d'une lampe U.V de 254 nm de marque (Serial n°11 101670) sous agitation constante. La température est maintenue constante (25°C) à l'aide d'un réacteur à double parois et un thermostat.

L'efficacité de la photocatalyse des catalyseurs (ZnO ; ZnO dopé) est déterminée dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la photolyse à cet effet on a pris 10 mg de ZnO et/ou ZnO dopé ont été dispersés dans la solution de l'orange II d'un volume de 200 ml.

Références bibliographiques

- [1] C. Vaudour : les nanoparticules dans les produits cosmétiques, cas du TiO_2 et ZnO , Dess de cosmétologie, (2014).
- [2] Y. Zhang, S. Andersson, M. Muhammed: Nanophase catalytic oxides: Synthesis of doped cerium oxides as oxygen storage promoters, Applied Catalysis B, Environmental,6(4), 325-337. (1995).
- [3] M. H. Zehani : Optimisation du procédé polyol pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc : mise à l'échelle du procédé et applications photovoltaïques, Thèse de Doctorat, (2014).
- [4] C. Desfours : Elaboration et caractérisation de films ultraporeux de silice par voie sol-gel- Application à des systèmes de biodétection et de microchauffage, Thèse de Doctorat, (2009).
- [5] F. Boumala : Elaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé $\text{La}_{0.5}\text{Sm}_{0.05}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$, Thèse de Doctorat, (2019).
- [6] M. Ebelmen : Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers, Ann. Chim. Phys, 16, 129-166, (1846).
- [7] M. Lebid. Thèse de Doctorat en chimie, Université Mohamed Khider Biskra, (2016).
- [8] M. Maache, Thèse de Doctorat en physique, Université Mohamed khider de Biskra, (2014).
- [9] R. Corriu, N. Trong Anh : Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials,wiley (2009).
- [10] J. El Ghoul : Elaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium, Mémoire Master, université de Tunis el manar, (2007).
- [11] L. Arab : Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2012).
- [12] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich: The hydrolysis of ethyl Silicate, J. Am. Chem. 72(12), 5705-7512, (1950).
- [13] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, C. S. Ashley: sol-gel thin films are formed by gravitational or centrifugal draining, Journal of non- crystalline Solids, (1992).

Chapitre III

Résultats et discussion

III-1. Propriétés structurales

III-1.1. Caractérisation par DRX du système Co_xZnO ($x=0$ et 1%)

La caractérisation structurale des solides Co_xZnO a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX) dans le but d'identifier les phases formées et d'observer le degré de cristallinité.

La **Figure III-1** présente les diffractogrammes du système Co_xZnO après traitement thermique. Tous les pics ont été indexés dans une phase hexagonale de type wurtzite en accord avec le groupe spatial $P6_{3mc}$ (fiche JPCDS N°36-1451). Il est important de signaler que le dopage de cobalt n'induit aucune apparition de phases secondaires comme CoO ou Co_3O_4 , ceci démontre que les atomes Co s'incorporent parfaitement dans la matrice ZnO. Comparativement au ZnO pur, la quantité de Co introduite et l'intensité des pics sont inversement proportionnelles. En effet, une augmentation de la quantité en Co réduit l'intensité des pics, tandis que les pics correspondant s'élargissent, ce qui est en bon accord avec ce qui est rapporté dans la littérature [1]. Ce comportement est typique d'une augmentation de la taille des cristallites, confirmée par les calculs (**Tableau III-1**).

La surface spécifique minimale des composés préparés peut être estimée sur la base de l'absence de porosité due à la température de synthèse relativement élevée. Dans ce cas, la surface est donnée par la relation:

$$S_s = 6/(\rho_{\text{exp}} \cdot L) \quad \text{Eq. III-1}$$

ρ_{exp} masse volumique expérimentale

Tableau III-1: Paramètres de maille, densité et taille des cristallites du système Co_xZnO .

Echantillons	Paramètres de maille		Taille des cristallites	Surface spécifique
	$a=b$ (Å)	c (Å)	L (nm)	S_s ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
ZnO	3,2370	5,1940	16,9726	30,780
$\text{Co}_{0,01}\text{ZnO}$	3,3004	5,2834	17,5652	29,483

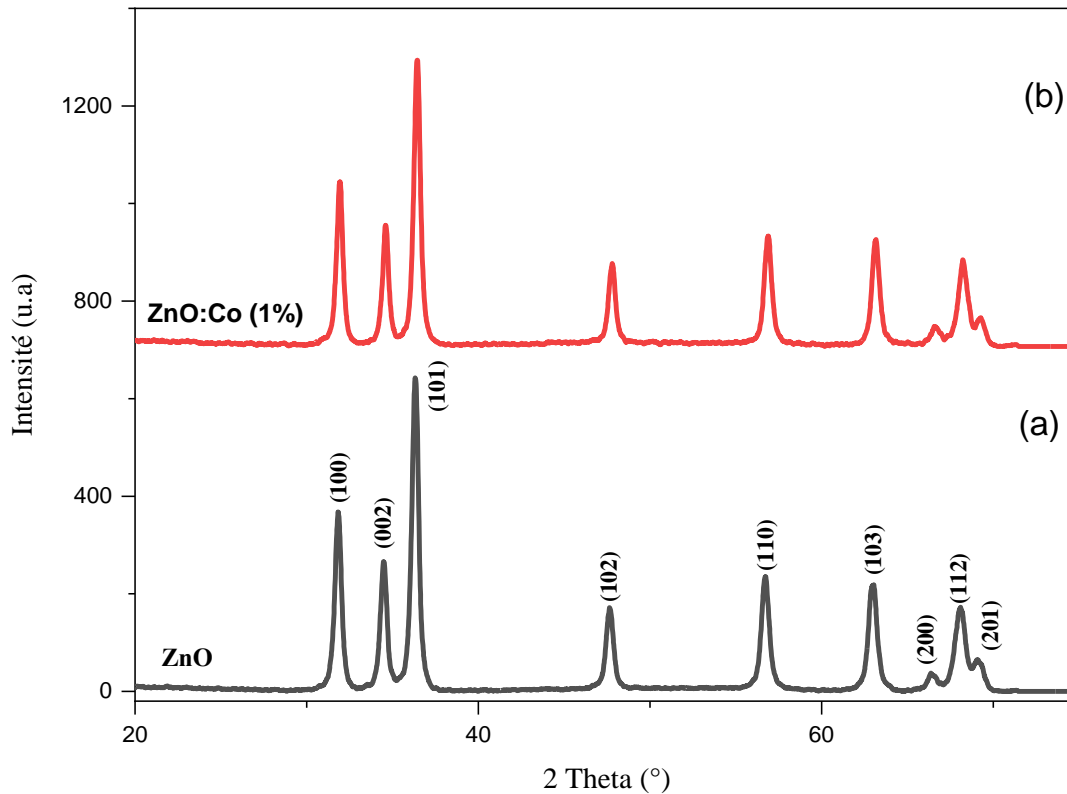


Figure III-1: Spectre de diffraction des rayons-X de a) ZnO et b) ZnO:Co(1%)

III-1.2. Application de la méthode drift au système Co_xZnO

La méthode drift a été appliquée à l'étude des propriétés acido-basiques des matériaux préparés. L'allure des courbes indique que la surface est composée de fonction plutôt basique. Cette caractéristique peut être attribuée à la présence de fonction -OH de surface pour ZnO pur, et/ou pour les oxydes dopés. Le pH de charge zéro (pH_{pzc}) obtenu à partir de l'intersection de la courbe avec la ligne de l'axe pH initial (**Figure III-2**).

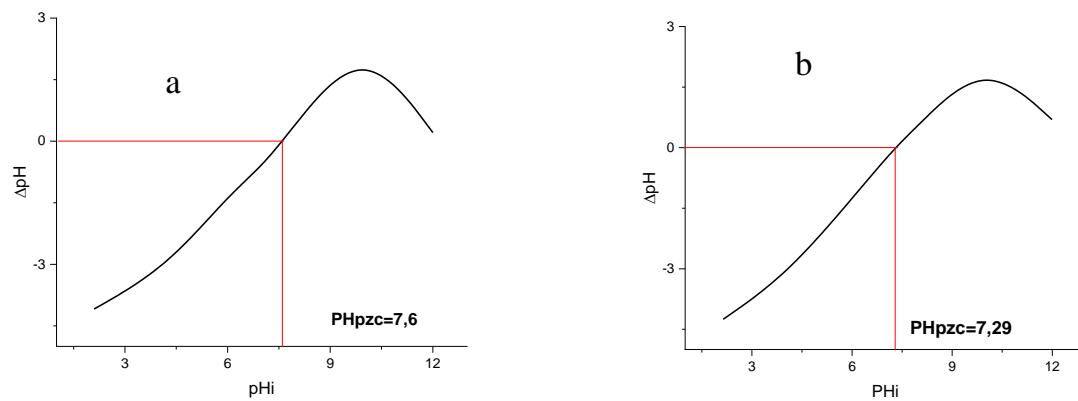


Figure III-2: Détermination de point de charge nulle ($pHpzc$) –a)ZnO et –b)ZnO:Co(1%)

III-1.3. Analyse FTIR du système Co_xZnO

L'analyse FTIR a été utilisée pour étudier la nature des liaisons existant dans le système Co_xZnO . La **Figure III-3** représente les spectres FTIR du système Co_xZnO à différentes compositions. Typiquement la formation de bande caractéristique à 524 cm^{-1} appartenant à Zn-O. Les bandes à 1082 , 2384 et 3505 cm^{-1} sont traditionnellement attribuées aux molécules adsorbées notamment le CO_2 , H_2O et le groupement $-OH$. Rappelons à ce niveau que ZnO contient naturellement des groupements $-OH$ de surface à l'instar d'autres oxydes comme TiO_2 à causer par l'adsorption d'eau sur la surface des catalyseurs et indiquant une certaine hygroscopie. Les bandes FTIR citées au-dessus sont communes pour tous les échantillons.

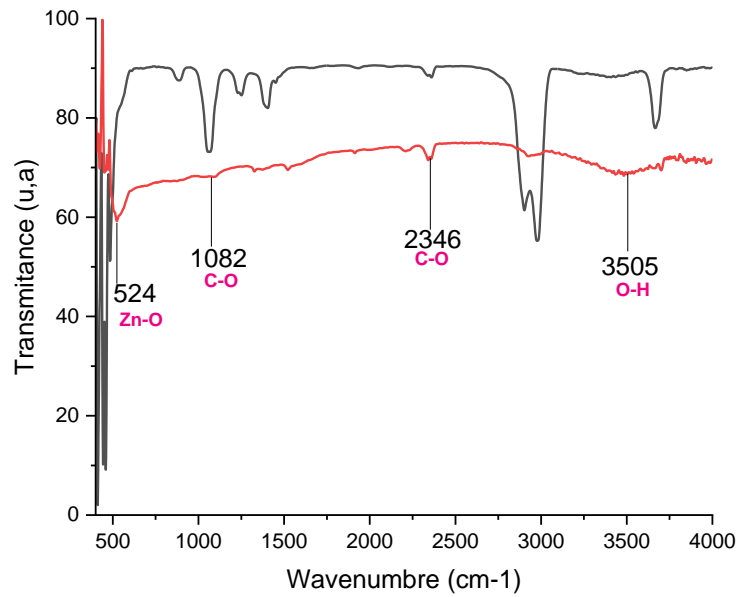


Figure III-3: Spectres FTIR du système Co_xZnO

III-2. Etude des propriétés optiques de Co_xZnO

III-2.1. Réflectance Diffuse (R)

L'étude de la propriété de réflectance est importante pour tous semi-conducteurs pouvant être utilisés en opto-électroniques. Les spectres de réflectance du système Co_xZnO sont donnés sur la **Figure III-4**. A première vue, les composés dopés présentent une plus grande transparence que ZnO pur dans le domaine du visible. Une augmentation drastique de la réflectivité se produit pour une gamme de longueur d'onde 375-520 nm. L'introduction des atomes de cobalt dans le réseau semble être bénéfique pour la formation de fenêtres optiques due au fait que le maximum de réflectivité est atteint rapidement comparativement à ZnO.

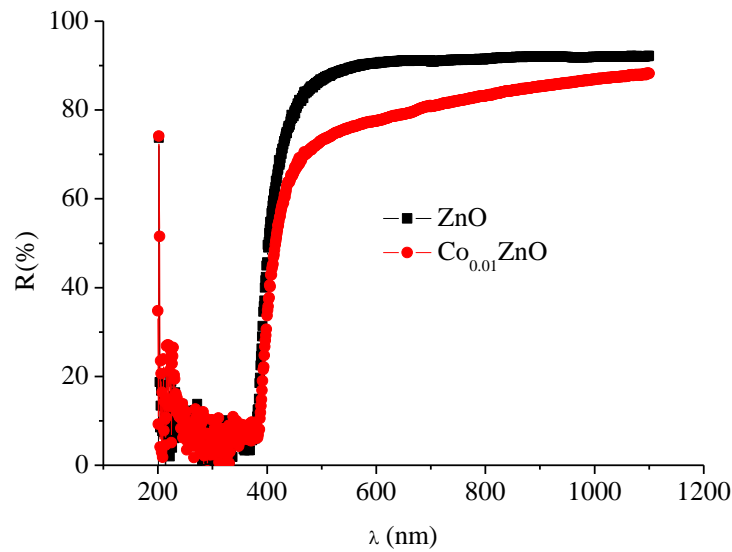


Figure III-4: Spectres de réflectance diffuse du système Co_xZnO .

III-2.2. Détermination du gap optique E_g

Le processus de dopage est bien connu pour avoir la capacité d'induire une modification profonde des propriétés optiques. L'énergie de gap a été déterminée en utilisant la relation de Tauc [2].

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad \text{Eq. III-2}$$

Où A est une constante, $h\nu$ l'énergie du photon et α le coefficient d'absorption optique.

L'exposant n peut prendre respectivement les valeurs 2 ou $1/2$ pour les transitions optiques indirectes et directes. Le tracé de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) ainsi que l'extrapolation du domaine linéaire permet de déduire la nature de la transition optique, ainsi que l'énergie mise en jeu. Quelque soit le composé étudié, tous les échantillons exhibent une transition optique directe (Figure III-5). Pour l'oxyde non-dopé ZnO, une transition optique unique d'énergie égale à 3,00 eV est observée. Cependant l'introduction de Co dans le réseau induit une diminution de E_g jusqu'à une valeur de 2.90 eV.

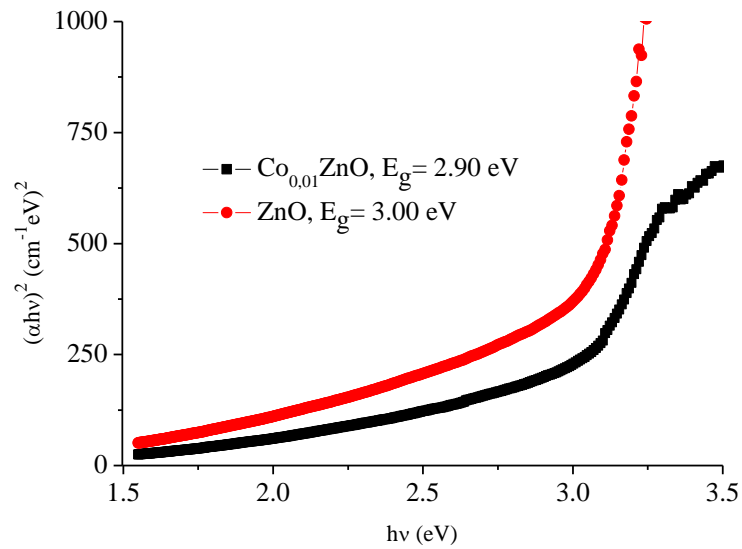


Figure III-5: Transition optique directe du système Co_xZnO

III-3. Propriétés de transport

III-3.1. Propriétés thermoélectriques du système Co_xZnO

La **Figure III-6** montre la variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température. Indépendamment de la quantité de Co introduite, toutes les valeurs sont négatives. Typiquement, le pouvoir thermoélectrique augmente drastiquement avant d'atteindre une saturation à $T \sim 325$ K. Ce comportement peut être attribué à l'activation thermique des porteurs de charge. Pour des températures plus élevées, le PTE (S) converge vers des valeurs pratiquement constantes. Dans ce domaine, l'excitation des porteurs de charges est totale. En considérant la nature d de la bande de conduction, ainsi que son remplissage partiel, le mécanisme de conduction est probablement assuré par de petits polarons[3].

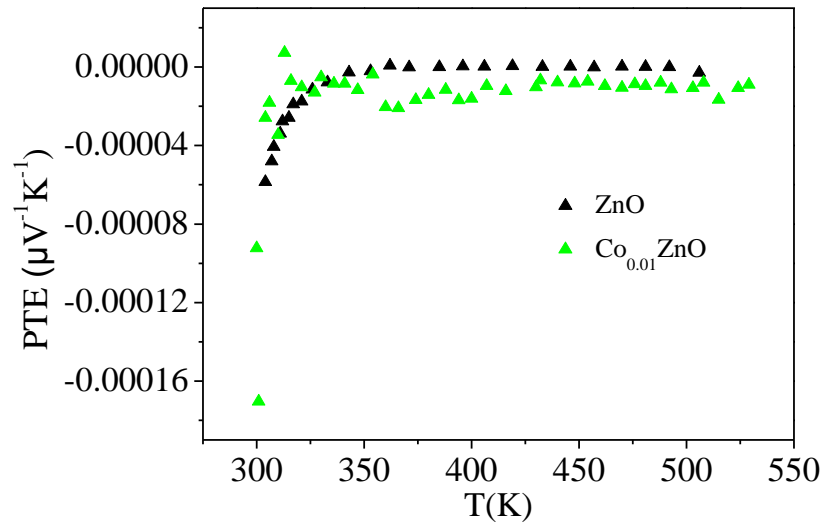


Figure III-6: Evolution du PTE (S) en fonction de la température pour le système Co_xZnO .

III-3.2. Propriétés de conduction du système Co_xZnO

La **Figure III-7** montre la dépendance de la conductivité σ envers la température dans la gamme 300 à 600K. Les résultats montrent un comportement pseudo isolant de 300 à 525 K, due à une conductivité constante. Ce comportement peut être attribué aux larges bandes interdites des composés préparés. Pour des températures plus élevées, *c. à. d.* $T \geq 525$ K, une augmentation drastique de σ est observée. Cette dernière peut être attribuée à l'augmentation des porteurs de charges capables de surmonter les barrières d'énergie et de contribuer à la conduction électrique.

La dépendance de l'énergie d'activation envers la conductivité peut être décrite en considérant la relation suivante :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{\frac{-E_\sigma}{kT}} \quad \text{Eq. III-3}$$

σ_0 est le facteur pré-exponentiel, et E_σ est l'énergie d'activation relative à la conductivité électrique. Cette dernière dépend des niveaux électroniques d'énergie des interactions chimiques entre atomes dans le semi-conducteur. $\log(\sigma T)$ en fonction de $10^3/T$ est représenté sur la **Figure III-7 (en insert)**. Comme observé, une bonne corrélation est obtenue entre les données (σ -T) et le modèle proposé, ce qui confirme une conduction par saut dans la gamme de température 300-420 K. le résultat est donné dans le (**Tableau III-2**).

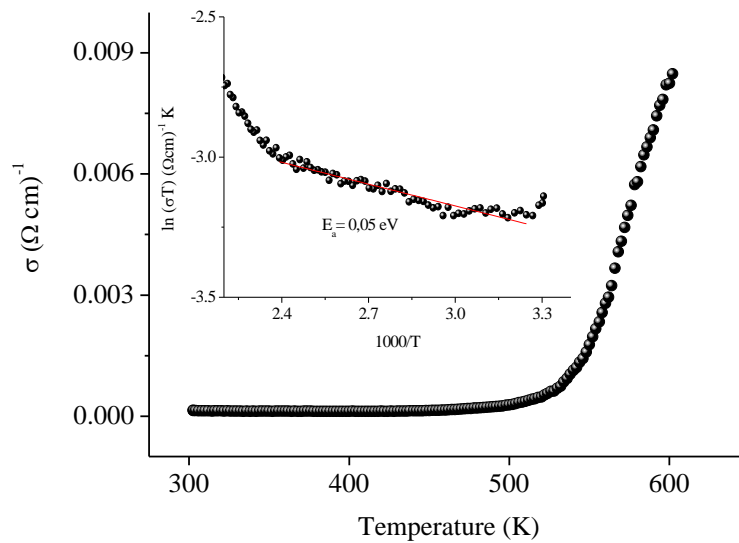


Figure III-7 : Variation de la conductivité électrique en fonction de temps, ($\text{Log}(\sigma T)$ en fonction de $10^3/T$ pour ZnO (en insert)).

Tableau III-2: Propriétés de transport du système Co_xZnO évaluées à 300 K.

Echantillons	S ($\mu\text{V/K}$)	σ ($\Omega \text{ m}$) ⁻¹	E_σ (eV)
ZnO	-58,51	$1,431 \times 10^{-4}$	0,05
$\text{Co}_{0,01}\text{ZnO}$	-79,12	$2,085 \times 10^{-4}$	0,06

III-4. Electrochimie système Co_xZnO

III-4.1 .Stabilité du système Co_xZnO

La stabilité du système Co_xZnO a été étudiée en milieu Na_2SO_4 dans l'obscurité. L'intérêt réside dans le fait que ce système est destiné à être appliqué en milieu aqueux. Le courant de corrosion I_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} , la résistance de polarisation R_p ainsi que la vitesse de corrosion V_{corr} ont été déterminés à partir de l'application du modèle de Tafel à des courbes de polarisation. Les résultats sont présentés au **Tableau III-3** et sur la **Figure III-8**.

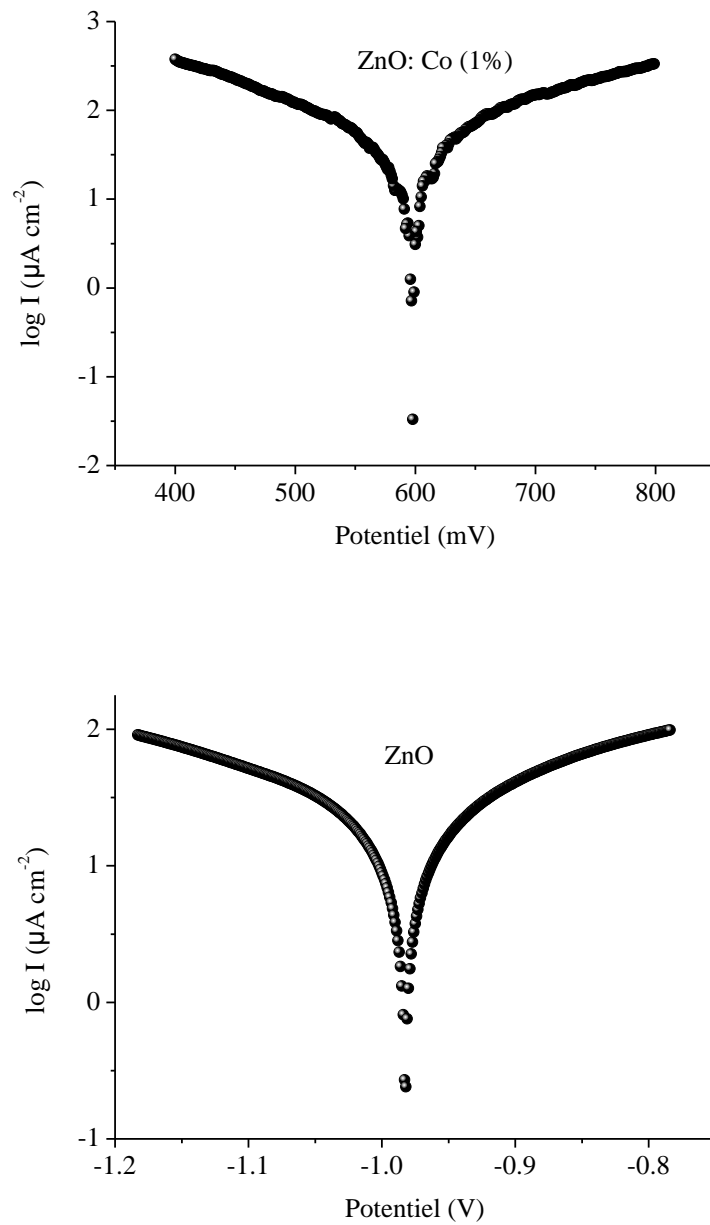


Figure III-8 : Courbe Semi-logarithmique de l'électrode du système Co_xZnO dans Na_2SO_4 (0,1 M)

Tableau III-3 : Paramètres électrochimiques du système Co_xZnO .

	E_{corr} (mV)	R_p ($k\Omega cm^2$)	I_{corr} ($nA cm^{-2}$)	V_{corr} (mm/Y)
ZnO	-982	774	30	359
$Co_{0.01}ZnO$	-596	1	23	271

A première vue, le dopage n'a pas d'effet significatif sur la modification de la stabilité électrochimique.

III-4.2. Détermination du potentiel de bande plate du système Co_xZnO

Une des approches les plus efficaces pour prédire la réactivité photo catalytique des semi-conducteurs consiste à établir un digramme énergétique où les bandes de conduction et de valence sont parfaitement localisées dans une échelle électrochimique. Les mesures de capacitance ont été réalisées avec des électrodes massives en Co_xZnO . Na_2SO_4 (0.1 M) a été utilisé comme électrolyte, et la fréquence a été fixée à 10 kHz. Le potentiel de la bande plate (E_{bp}) est relié à la capacitance (C) à partir de la relation de Mott-Schottk :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \pm \left[\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D S^2} \right] \left(E - k \frac{T}{e} E_{fb} \right) \quad \text{Eq. III-4.}$$

Le tracé de C_{SC}^{-2} en fonction de E permet de déduire E_{bp} à partir de l'extrapolation de la partie linéaire, la pente indiquant la nature des états (accepteurs vs. donneurs) (**Figure III-9**).

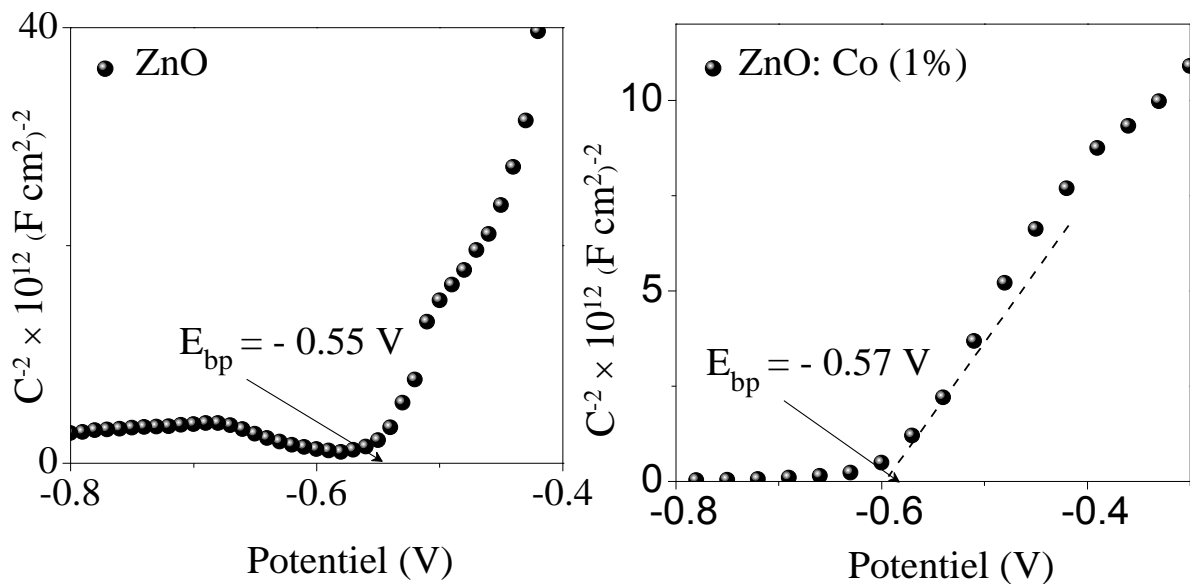


Figure III-9: Tracé de Mott-Schottky pour le système $\text{Co}_x\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0.1M), sous barbotage de N_2 , à une fréquence 10 KHz

Quelque soit la composition du système, la pente est positive et la conduction est de type-*n*. Ce qui confirme les résultats obtenus à partir du pouvoir thermoélectrique. E_{bp} devient ainsi plus proche de la bande de conduction. Il est bien connu que E_{bp} correspond au niveau de Fermi (E_F) lorsque le système est à l'équilibre, et que ce dernier dépend de la concentration des porteurs de charges [4].

Sur la base des résultats obtenus, il est possible de calculer le niveau des bandes énergétiques.

Le positionnement de la bande de valence (BV) pour un semi-conducteur de type-*n* est donné par la relation suivante [5]:

$$E_{BV} = 4.75 + e E_{bp} + 0.059(\text{pH} - \text{pH}_{pzc}) - E_{\sigma} + E_g \quad \text{Eq. III-5}$$

E_{BV} représente le positionnement de la BV par rapport au vide, E_{σ} est l'énergie d'activation calculée à partir des mesures de conductivité et correspond à la séparation entre le niveau de Fermi et la BC, $E_{\sigma} = |E_F - E_{BC}|$ (valable pour les semi-conducteurs de type-*n*). E_g est l'énergie de la bande interdite obtenue à partir des mesures optiques. pH_{pzc} est le pH de charge zéro déterminé en utilisant la méthode drift. La bande de valence de ZnO est alors localisée à 7.15 ± 0.1 eV en dessous du niveau du vide ($E_{BV} = +2.40$ V_{ECS}). Cette valeur permet de valider nos mesures pour le composé pur car en bon accord avec le positionnement donné dans la littérature [6, 7]. Le résultat confirme aussi que la BV-ZnO dérive principalement de l'orbital profonde 2p de l'oxygène. L'énergie de la bande de conduction E_{BC} est déduite à partir de la relation :

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad \text{Eq. III-6.}$$

E_{BC} est localisée à 4.12 eV par rapport au vide, cette valeur est également en bon accord avec celle rapportée dans la littérature [8], et vient affirmer la nature cationique de la bande de conduction. Au regard de l'ordre de grandeur de E_{BC} , la nature de la bande de conduction dériverait de l'orbital 4s [9]. Le positionnement des bandes est donné en potentiel dans une échelle électrochimique et en énergie par rapport au vide (*Figure III-10 ; Tableau III-3*).

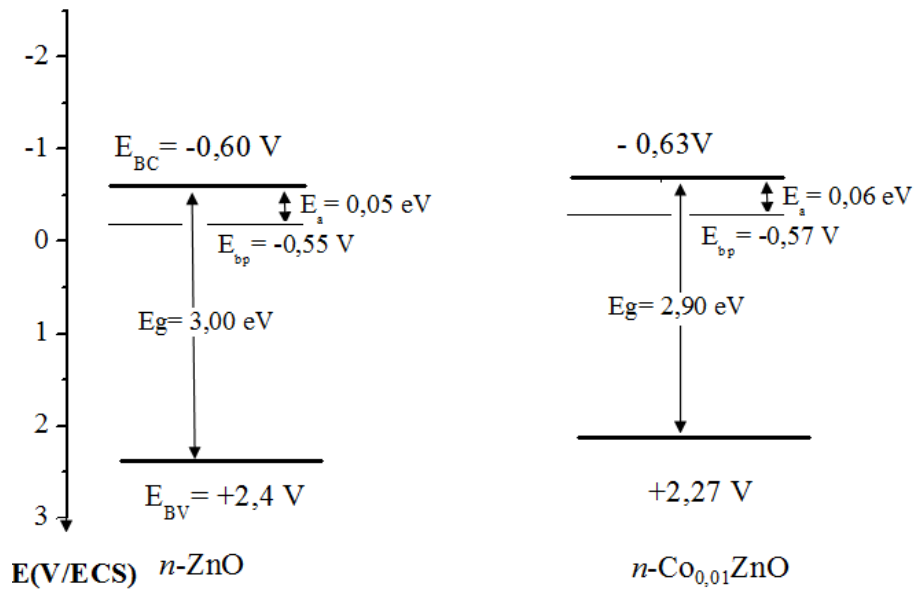


Figure III-10 : Diagramme énergétique du système $n\text{-Co}_x\text{ZnO}$

Tableau III-4: Positionnement des bandes énergétiques du système Co_xZnO

Matériau	E_{bp} (V _{ECS})	E_{BC} (V _{ECS})	E_{BV} (V _{ECS})	E_{BV} (eV)	E_{BC} (eV)
ZnO	-0.50	-0.60	+2.40	7.15	4.15
ZnO:Co(1%)	-0.57	-0.63	+2.27	7.02	4.12

III-4.3. Etude du système Co_xZnO par spectroscopie d'impédance complexe électrochimique.

Le mécanisme de transport ainsi que le transfert de charge à l'interface oxyde/électrolyte peuvent être étudiés par spectroscopie d'impédance complexe électrochimique (SIE). La **Figure III-11**. Montre les spectres SIE du système Co_xZnO dans un électrolyte Na_2SO_4 . Les mesures sont réalisées dans le noir, en mode OCP dans un balayage de fréquence 10^{-3} Hz- 10^5 Hz. Les paramètres électrochimiques déterminés à partir de l'SIE sont résumés dans le **Tableau III-4**. Le tableau comprend les valeurs de différentes contributions de résistances (R_s , R_{gb} , R_{bl} , W), l'angle de fréquence minimal (ω_{\min}).

Pour ZnO, le circuit électrique est constitué de la résistance de l'électrolyte R_s , qui inclut aussi la résistance de contacte et de transfert des charges à la contre électrode. R_{gb} incarne la résistance aux joints de grain. R_{bl} est la résistance du bulk, la plus grande des contributions. CPE_{gb} et CPE_{bl} (constant phase élément) des capacitances relatives aux résistances R_{gb} et R_{bl} . Il est à noter que l'introduction de la CPE se produit lorsque le centre du demi-cercle se situe

en dessous de l'axe réel [10]. Dans ce cas, les électrons sont transmis par saut de petite barrière de potentiel [11, 12]. Le phénomène est conforme à ce que nous avons discuté préalablement lors de l'identification du mécanisme de transport. Le diagramme **Figure III-11**. Montre deux demi-cercles. Le début du premier cercle correspond à R_s . ZnO qui ne présente ni état de sub-band gap, ni transition optique dans le visible, est étudié uniquement dans l'obscurité. Pour les composés dopés, le même profil des courbes est observé, *c.à.d.* l'existence de deux semi-cercles. Le résultat donné par les calculs est présenté au **Tableau III-4**.

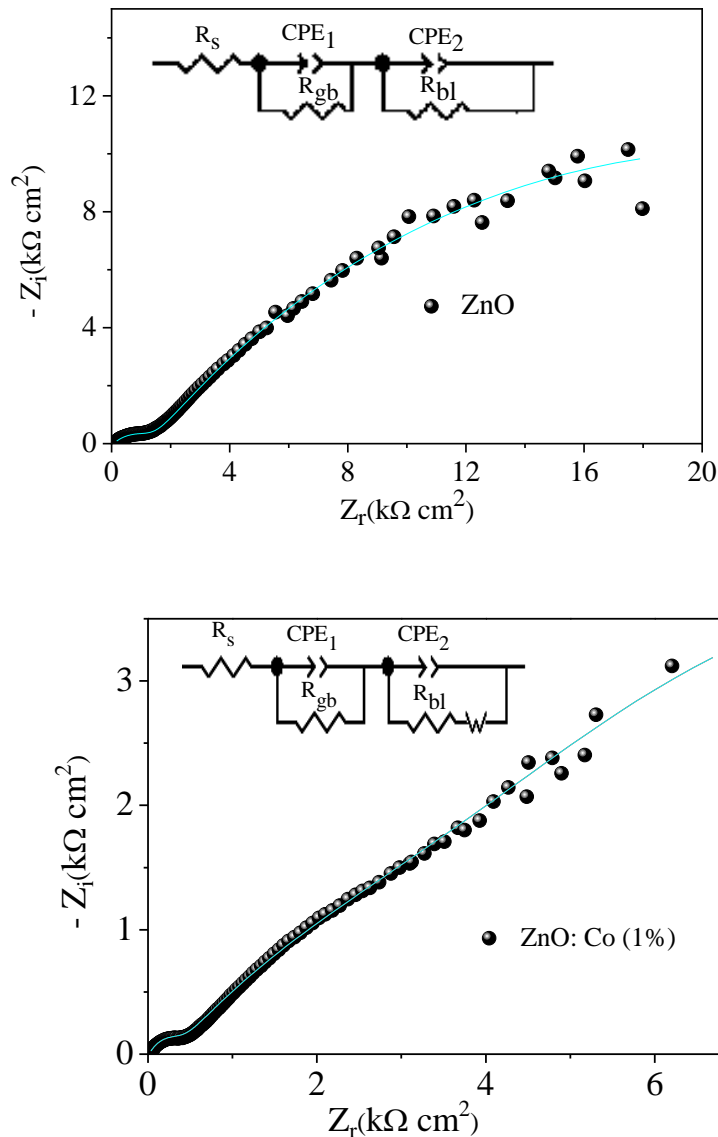


Figure III-11: Les spectres SIE du système $Co_xZnO/Na_2SO_4(0.1M)$

Tableau III-5: Paramètres d'impédance électrochimique du système Co_xZnO irradié et non irradié

	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	R_{gb} cm^2	β_{gb} ($^\circ$)	CPE_{gb} $\mu\text{F cm}^{-2}$	R_{bl} $\Omega \text{ cm}^2$	β_{bl} ($^\circ$)	CPE_{bl} $\mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^n$	W $\Omega \text{ cm}^2$	β_w ($^\circ$)
ZnO	70.54	1383	-23.70	10.51	40820	-16.20	99.53	-	-
$\text{Co}_{0.01}\text{ZnO}$	40.00	350	-18.80	10.59	4050	-23.40	202.34	115	43.17

III-5. Etude de la photo-activité

Avant toute étude photocatalytique, le mélange réactionnel doit être testé sans catalyseur (photolyse) afin de montrer que la réaction ne peut avoir lieu. Après 3 heures d'illumination dans les mêmes conditions expérimentales, aucune dégradation n'a pu être détectée par spectrophométrie (*Figure III-12*).

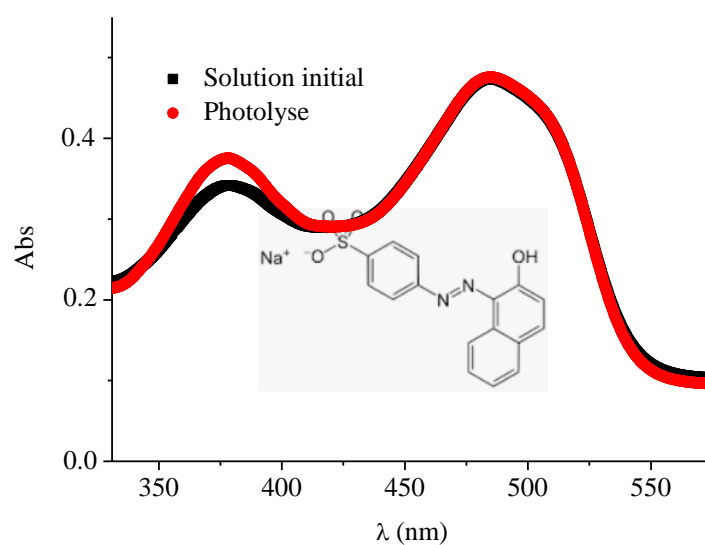


Figure III-12 : Absorbance en fonction de longueur d'onde sans catalyseur et la structure moléculaire de l'orange II.

III-5.1. Processus photo catalytique

En général, lorsqu'un semi-conducteur ayant une large bande interdite est irradié par une source lumineuse (ayant une énergie appropriée), deux réactions possibles à l'interface (semi-conducteur/électrolyte) peuvent être induites : production d' O_2° et de OH° . Les électrons excités de la bande de valence du semi-conducteur à sa bande de conduction réagissent avec l'oxygène adsorbé pour former le radical O_2° d'un côté, d'un autre côté, les trous laissés dans la bande de valence oxydent l'eau en un autre radical (OH°).

Comme nous l'avons déjà dit, pour que ces deux réactions soient possibles, il faut que la bande interdite du semi-conducteur soit large et le potentiel du couple redox O_{2ads}/O_2° et celui de OH°/H_2O soient inclus dans la bande interdite.

Pour tester la photo-activité de notre matériau semi-conducteur, nous avons utilisé l'OII comme un polluant modèle. Il convient de signaler que l'OII peut être considéré comme un semi-conducteur organique, et les deux niveaux qu'il possède (la LUMO (la basse orbitale moléculaire inoccupée) et la HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée)) peuvent correspondre aux bandes de valence et de conduction dans les matériaux solides.

III-5.2. Photo dégradation de l'orange II (OII) sur le système Co_xZnO

En général, l'adsorption est une pré-condition de la photo catalyse. Une fois le système stabilisé (~3 h), on illumine la suspension et on suit la dégradation par la spectrophotométrie. La figure (III-13) représente l'absorbance de l'OII en fonction de la longueur d'onde du système Co_xZnO en suspension. En utilisant la lumière UV comme source d'illumination des semi-conducteurs.

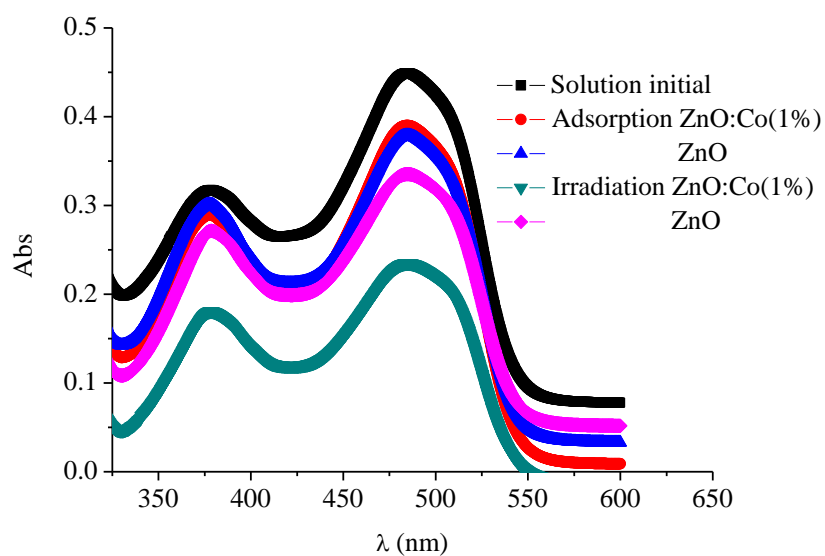


Figure III-13 : Absorbance de l'OII en fonction de la longueur d'onde du système Co_xZnO en suspension.

Dans notre cas, l'adsorption semble constante pour le système Co_xZnO avec un taux de 35% (Figure III-13). En revanche, le rendement de la photo-dégradation de l'OII est de 80% et 40% de $Co_{0.01}ZnO$ et ZnO respectivement.

Références bibliographiques

- [1] M. Mehedi Hassan, W. Khan, A. Azam, A. H. Naqvi : Influence of incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles, *J.Ind.Eng.Chem*, 9. (2014).
- [2] J. Tauc, High Absorption Region, in: J. Tauc (Ed.) : *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Ch. Optical Pr, Springer US, London and New York, pp. 173–178. (1974).
- [3] D. Chatterjee, S. Dasgupta, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews*. 6, 186 (2005).
- [4] G. Natu, P. Hasin, Z. Huang, Z. Ji, M. He, Y. Wu : Valence band-edge engineering of nickel oxide nanoparticles via cobalt doping for application in p-type dye-sensitized solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 4(11), 5922-5929. (2012).
- [5] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umeybayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, *Appl Catal. A: Gen.* 265, 115-121. (2004).
- [6] N. Helaïli, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, *J. Hazard. Mater.* 168, 484-492 (2009).
- [7] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* 163(3), 569-580. (2004).
- [8] N. Helaïli, Thèse de Doctorat, Université Houari Boumediene USTHB. (2014).
- [9] J. Nowotny, T. Bak, M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(14), 2630-2643. (2007).
- [10] Z.P. Yao, Z.H. Jiang, F.P. Wang, *Electrochim. Acta* 52, 4539. (2007).
- [11] J.T. Park, D.K. Roh, R. Patel, K.J. Son, W.G. Kon, J.H. Kim : Fabrication of hole-patterned TiO₂ photoelectrodes for solid state dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta* 56, 68-73. (2010).
- [12] E. Barsoukov, J. Ross. Macdonald : *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*. 2nd ed. Wiley Interscience, (2005).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé dans le but d'élucider les effets de dopage de ZnO par le cobalt et de comprendre l'influence des modifications sur les propriétés structurales, électriques, optiques et électrochimiques. La performance des systèmes élaborés a été évaluée à travers une application photocatalytique.

L'étude des propriétés structurales a confirmé l'incorporation du cobalt dans le réseau cristallin de ZnO à travers un décalage et un élargissement des pics du diffractogramme RX ainsi qu'une dépendance des paramètres de maille vis-à-vis de la quantité de cobalt. L'application de la méthode drift pour la détermination du pH_{pzc} du système Co_xZnO , a indiqué la génération de fonction basique en surface.

Le système Co_xZnO très stable d'un point de vue photo électrochimique. Le potentiel de la bande plate a tendance négativement. La combinaison entre les grandeurs E_g , E_a et E_{bp} , a permis de construire un diagramme énergétique explicitant la nature des bandes. La spectroscopie d'impédance complexe électrochimique (EIS) a montré la contribution des résistances aux joints de grains R_{gb} et du bulk R_{bl} , aux phénomènes de transport dans les électrodes.

L'exploration des performances photo catalytiques du système Co_xZnO dans la dégradation de l'OII, sous lumière UV.

Perspectives

Notre travail de recherche propose de poursuivre l'idée d'un dopage à l'oxyde de zinc avec du cobalt, et d'améliorer les performances de la photo catalytique en étudiant plusieurs paramètres tels que (masse de sensibilisateur, concentration en OII, effet pH, ...). Il est également possible d'utiliser Co_xZnO comme matériau antibactérien.

المخلص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو كيفية تحضير نظام Co_xZnO علي شكل مسحوق ($x = 0$ و 1) باستخدام تقنية sol-gel.

كما درسنا تأثير الكوبالت علي خواص ZnO. تم اجراء توصيف هيكلية كهربائي و بصري و كهرو كيميائي و تحفيزي ضوئي لنظام Co_xZnO من خلال تقنيات مختلفة مثل حيود الاشعة السينية (DRX) و التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR). جهاز مقياس الاشعاع التثريحي PGZ301 لتحديد عدم التناسق و قياس السعة و التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية. يمكن استخدامه في العديد من تطبيقات التحفيز الضوئي.

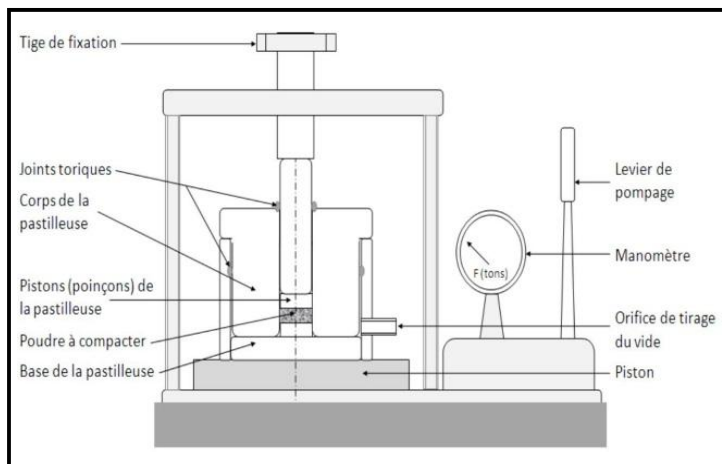
Résumé

L'objectif principale de ce travail est la préparation du système Co_xZnO avec ($x=0$ et 1) sous forme poudre, en utilisant la technique sol-gel, et aussi nous avons étudié l'effet de dopage de cobalt sur les propriétés de ZnO. Une caractérisation structurale, électrique, optique, électrochimique et photo-catalytique de système Co_xZnO à été menée par divers technique telles que la diffraction des rayons x (DRX), et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le dispositif PGZ301 radiomètre anatical pour déterminer l'impermetrie, mesure de la capacitance et la spectroscopie impédance électrochimie. on peut l'utilisé dans des nombreuses applications photo-catalytique.

Abstract

The main objective of this work is preparation of the Co_xZnO system with ($x=0$ and 1) in powder form, using the sol-gel technique, and also we studied the effect of cobalt doping on the properties of ZnO. A structural, electrical, optical, electrochemical and photo-catalytic characterization of the Co_xZnO system has been carried out by various techniques such as X-ray diffraction (DRX), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The PGZ301 anatical radiometer device for determining impermetry, capacitance measurement and electrochemistry impedance spectroscopy it can be Used in many photo-catalytic applications.

Annexes :



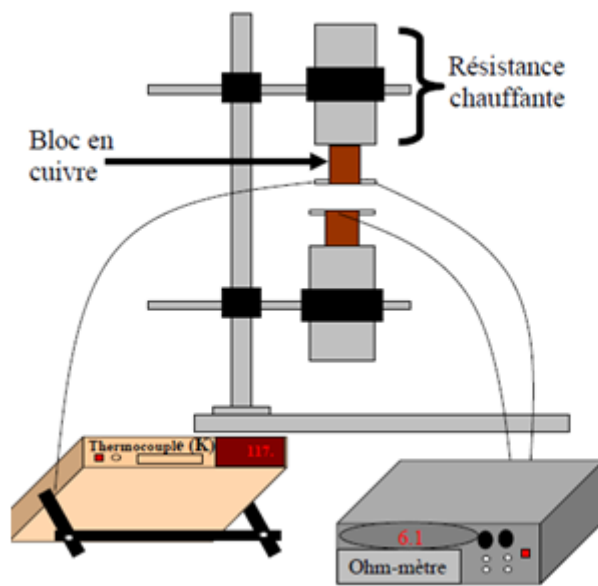
Annexes II-1 : Schéma du dispositif de compression



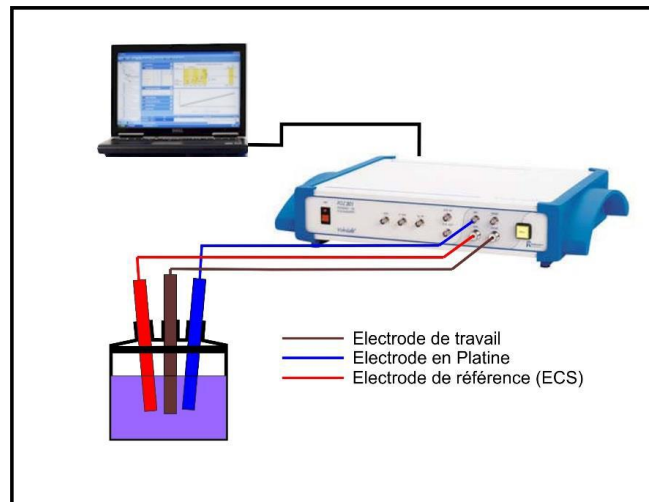
Annexes II-2 : Ph mètre utilisé pour la détermination du pH_{pzc}



Annexes II-3 : spectromètre de type JSCO FT/IR4200



Annexes II-4 : schéma du dispositif utiliser pour les mestres de la conductivité électrique



Annexes II -5 : schéma du dispositif utilise pour les mesures électroniques