

N°

Ordre...../F.S.S.A/UAMOB/2019

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



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de chimie

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :
SAIDANI Amira
HOCINE Fatima

En vue de l'obtention du diplôme de **Master 02** en :

Filière : **CHIMIE**
Option : *Chimie des Matériaux*

Thème :
**Synthèse et caractérisation de l'hétéro-système $ZnCo_2O_4 / ZnO$,
application à la photo dégradation de rouge de ponceau.**

Date 07/10/2019

Devant le jury composé de :

Président : M^r L. BERRICHE	MAA	Univ Bouira
Rapporteur : M^r G. REKHILA	MCB	Univ USTHB
Co-rapporteur : M^r S. HABI BENHARI Z	MAA	Univ Bouira
Examineurs : M^r M.TRARI	Professeur	Univ USTHB
Examineurs : M^{me} Z. HALEM	MCB	Univ Bouira

Année universitaire 2018-2019

Remerciement

*Tout d'abord, nous tenons à remercier le bon Dieu le tout Puissant de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail, Puis nous tenons surtout à adresser nos plus vifs remerciements à notre promoteur **Mr.REKHILA Gharibe** et co-promoteur **Mr.HABI BENHARIZ Samir** pour leurs aide permanente et leurs conseils précieux tout au long de ce travail, leur remarques pertinentes lors de la réalisation des essais et d'analyses au laboratoire, et surtout pour leur disponibilité. On les remercie pour leur soutien moral, c'est de L'honneur de travailler avec eux.*

*Nous tenons à remercier également **Mr. BERRICHE Lakhedhar** de nous avoir l'honneur de présider ce jury, et **Mme. HALEM Zohra** d'avoir accepté d'être examinatrice de ce travail.*

*On tient à remercier vivement **Mr.MOHAMMED. Trari**, Professeur à l'U.S.T.H.B., et directeur de laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables (**LSVER**) d'avoir accepter d'etre en jury et pour ces nombreux conseils judicieux qu'il nous a donné au cours de notre stage, Nous n'oublierons jamais son accueil chez nous. Sans oublier de remercier aussi tous les membres de laboratoire pour leurs gentilleses.*

*Enfin , Nos remerciements vont à tous les professeurs de notre département de chimie. En particulier **Pr.BENABBES Abedrrahim** qui nous a fait aimer notre spécialité.*

Dédicace

Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui. Que dieux vous protège et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.

Je dédie aussi ce travail à :

- mon fiancé **Ahmanache Mohammed Ameziane** et sa famille
- Mes frères : **Karim ,Adel et Farid**
- Ma sœur **Meriem** et son mari **Nacer** et son beau fils **Hamou**
- Ma sœur **Hamida**
- Mes grands-parents.
- Mes oncles, mes tantes et leur famille.
- Tous mes cousins et cousines.
- Toutes mes amies, mes collègues et tous ceux qui m'estiment.

HOCINE FATIMA

Dédicace

Je dédie ce travail :

- a mes chers parents qui m'ont couvert d'amour, de soutien qu'ils trouvent dans ce mémoire les fruits de leurs éducations et sacrifices que dieu les garde.
- A la mémoire de ma sœur **NESRINE**,
Tu nous as quitté sans nous avertir, tu es partie pour toujours, mais, les souvenirs de ta bonté, restera à jamais gravés dans ma mémoire, repose en paix ma chère sœur.
- A mes frères : **Slimane** et **Mohammed**.
- A mes sœurs : **Mona** et **Jinan**.
- Mes grands-parents.
- Mes oncles, mes tantes et leur famille.
- Tous mes cousins et cousines.
- Toutes mes amies parmi eux : **Tima**, **Hadjila** et sa mère , **mounira**, **Rima** ,**Imane** et **Siham**.
- Des immenses remerciements vont du fond de mon cœur à **Hicham**.

SAIDANI AMIRA

Liste des tableaux

Tableau I-1	<i>les caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc.....</i>	13
Tableau II- 1	<i>Produits chimiques utilisés dans ce travail</i>	22
Tableau III-1	<i>Quelques paramètres de structure de $ZnCo_2O_4$ et de ZnO</i>	33
Tableau III-2	<i>Paramètres SIE tirés des circuits électriques équivalents dans l'obscurité et sous illumination</i>	39
Tableau III-3	<i>Paramètres cinétiques de la photo décoloration de rouge de ponceau..</i>	43

Liste des figures

Figure I-1	<i>Résistivité des différents matériaux</i>	05
Figure I-2	<i>Position des bandes de valence et de conduction dans les différents matériaux</i>	06
Figure I-3	<i>Interaction entre lumière et semi-conducteur</i>	07
Figure I-4	<i>Diagramme énergétique d'un semi-conducteur (a) type-n, (b) type-p....</i>	08
Figure I-5	<i>Transition interbande : a) Transition direct, b) Transition indirect</i>	19
Figure I-6	<i>Représentation la structure spinelle</i>	11
Figure I-7	<i>Structure cristalline de ZnO en phase a) NaCl ; b) Zinc blende ; et c) wurtzite D'après Ozgur et al.</i>	12
Figure I-8	<i>Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite).....</i>	12
Figure I-9	<i>Structure moléculaire de rouge ponceau</i>	15
Figure I-10	<i>Schéma du mécanisme de dégradation photo catalytique</i>	16
Figure II- 1	<i>Electrode de travail</i>	23
Figure II-2	<i>Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique</i>	25
Figure II-3	<i>Dispositif de mesure des résistances</i>	26
Figure II-4	<i>Dispositif de mesures électrochimiques</i>	27
Figure II-5	<i>Dispositif expérimental de la photodégradation sous la lampe</i>	29
Figure III-1	<i>Spectres de diffraction des rayons-X de ZnCo₂O₄ (a) et ZnO (b)</i>	32
Figure III-2	<i>Images MEB de ZnCo₂O₄ avec différents grossissements</i>	33
Figure III-3	<i>Spectre IR typique du spinale ZnCo₂O₄.....</i>	34
Figure III-4	<i>Transition optique directe du spinale ZnCo₂O₄.....</i>	35

Figure III-5	<i>Application du modèle d'Arrhenius pour le spinelle $ZnCo_2O_4$</i>	36
Figure III-6	<i>Courbes $J(E)$ de $ZnCo_2O_4$ dans Na_2SO_4 (0,1 M)</i>	37
Figure III-7	<i>Courbe Semi-logarithmique de l'électrode du $ZnCo_2O_4$ dans Na_2SO_4 (0,1M)</i>	37
Figure III-8	<i>Variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel de $ZnCo_2O_4$ à fréquence fixe (10 kHz) dans la solution de Na_2SO_4 (0,1 M)</i>	38
Figure III-9	<i>Diagramme de nyquist du spinelle $ZnCo_2O_4$ dans l'obscurité et sous illumination</i>	39
Figure III-10	<i>Détermination le point de la charge nulle (pH_{pzc}) du $ZnCo_2O_4$</i>	40
Figure III.11	<i>Diagramme énergétique de l'hétéro système $ZnCo_2O_4/ZnO$ à $pH \sim 7$</i>	41
Figure III-12:	<i>Courbe d'étalonnage du rouge de ponceau</i>	42
Figure III-13	<i>Photo dégradation de rouge de ponceau en fonction du temps(a) effet de masse de photo-sensibilisateur (b) pour l'hétéro-système.</i>	44
Figure III-14	<i>Photo dégradation de rouge de ponceau en fonction du temps(a) effet de concentration de photo-sensibilisateur (b) pour l'etero-système.</i>	45

INTRODUCTION GENERALE	01
Références	03

CHAPITRE I : CONTEXTE THEORIQUE

I-1 Généralités sur les types des matériaux	05
I-2 Niveau d'énergie	05
I-3 Mécanisme de conduction	07
I-4 Conductivité dans un semi-conducteur	07
I-5 Transitions interbandes	08
I-5.a Transitions direct	09
I-5.b Transitions indirecte	09
I-6 Propriétés des semi-conducteur	09
I.-6.a électrique	09
I-6.b Optique	10
I-7 Propriétés structurelles	10
I-7. 1 Description de la structure spinale AB_2O_4	10
I- 7. 2 Spinelles directes et inverses	11
I- 7. 3 Propriétés structurelles de ZnO	11
I- 8 Rappels sur l'énergie solaire	13
I-9 Généralité sur les colorant	14
I-9.1 Rouge ponceau	14
I-9.1.a propriétés physico-chimique de rouge ponceau	14
I-9.1.b toxicité de rouge ponceau	15

I-10 Photocatalyse	15
I-10.1. Aspect général	15
I-10.2 Principe de la photocatalyse hétérogène	16
I-10.3 Hétérojonction ZnCo ₂ O ₄ /ZnO	17
Références	18

CHAPITRE II: SYNTHESSES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II- 1 Préparation des catalyseurs	20
II-1.1 Produits chimiques	20
II- 1.2 Synthèse de ZnCo ₂ O ₄	20
II- 1.3 Synthèse de ZnO	21
II- 1.4 Préparation des pastilles	21
II- 1.5 Préparation des électrodes de travail	21
II- 2 Techniques de caractérisation physico-chimique	22
II- 2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	22
II- 2.2 Spectroscopie IR	22
II- 2.3 Détermination de la Morphologie	22
II- 2.4 Spectroscopie UV-Visible-NIR	22
II- 2.5 Mesures électriques	22
II- 2.5.1 Mesure du pouvoir thermoélectrique	23
II- 2.5.2 Mesure de la conductivité électrique (σ)	24
II- 2.6 Caractérisations électrochimiques et photo-électrochimique	24
II- 3 Détermination du pH de point de charge nulle	25
II- 4 Expérimentation photo-catalytique	26

Références	28
------------------	----

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III- 1.1 Caractérisation structurale	29
III- 1.1.1 Diffraction des rayons X	29
III-1.1.2 Analyse par le microscope électronique à balayage	31
III-1.1.3 Analyse infrarouge	31
III-1.2 Propriété optique du ZnCo ₂ O ₄	32
III-1.3 Propriétés de transport	33
III-1.4 Propriétés électrochimiques du ZnCo ₂ O ₄	34
III-1.4.1 Courbe Intensité-Potentiel (<i>J-E</i>).....	34
III-1.4.2 Mesures des paramètres électrocinétiques (courbe de Tafel)	35
III-1.4.3 Caractéristique de Mott-Schottky	36
III-1.4.4 Spectroscopie d'impédance complexe électrochimique (SIE)	36
III-1.5 Point de la charge nulle (pH _{pzc})	38
III-1.6 Positionnement des bandes énergétique de ZnCo ₂ O ₄)	39
III-2 Etude de la photo activité du rouge de ponceau)	39
III-2.1 Courbe d'étalonnage)	39
III-2.2 Mécanisme de Dégradation du rouge de ponceau sur l'hétéro- système ZnCo ₂ O ₄ (x%)/ZnO)	40
III-2.3 Effet de la masse de photo-sensibilisateur ZnCo ₂ O ₄ (x%)/ZnO	41

III-2.4 Effet de la concentration initiale en rouge de ponceau)	42
Référence	44
CONCLUSION GENERALE	45

Introduction générale

La photo-catalyse représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant minéraliser la matière organique et réduire les métaux lourds [1-3]. Le principe repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la bande interdite [4, 5]. Cette absorption d'énergie engendre l'excitation d'un électron qui migre de la bande de valence vers la bande de conduction et crée ainsi un déficit électronique ou " trou " dans la bande de valence, conférant au solide des propriétés oxydo-réductrices vis-à-vis des polluants adsorbés [6, 7]. Les paires électron/trou sont à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux hydroxyles, permettant d'initier une dégradation photo-catalytique par les trous ou une réduction par les électrons photo-excités [8, 9]. Il s'agit d'un procédé à large spectre d'applications, conduisant dans la plupart des cas à une minéralisation du polluant, par conséquent à une disparition totale de la toxicité [10, 11].

La photo-catalyse solaire s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau, elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable [4, 12]. Depuis 25 ans, la recherche sur le traitement des eaux est devenue une préoccupation majeure, d'autant plus que les contrôles de pollution sont plus rigoureux et la législation est de plus en plus stricte sur la qualité de l'eau potable. Les rejets d'effluents industriels, l'usage intensif des pesticides dans l'agriculture, ainsi que le stockage des déchets ménagers (décharges municipales) engendrent de nos jours une contamination sans précédent, des eaux de surface et des nappes phréatiques.

Les traitements classiques appliqués sont basés sur l'utilisation des résines échangeuses d'ions, alumine activée, charbon actif et osmose inverse. L'expérience montre que tous ces procédés sont soit insuffisants devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût rédhibitoire. En effet, les traitements physicochimiques requièrent des quantités considérables d'agents oxydants (coûteux) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et mêmes toxiques. De plus certains produits résistent à ce type de traitement.

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

Le procédé photo-électrochimique s'avère très intéressant pour la réduction des ions métalliques [13]. Ce procédé est basé sur l'utilisation des semi-conducteurs comme photocatalyseurs [14, 15].

L'eau existe dans la nature en très grandes quantités, aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide. On estime qu'elle couvre 70% de la surface du globe [16]. Actuellement, la pollution des eaux représente l'un des aspects les plus inquiétants de la pollution de l'environnement et a un effet négatif dans tous les domaines (biologie, agriculture, santé...). Cette pollution est due essentiellement aux rejets industriels, aux eaux usées d'origine urbaine et à l'emploi excessif d'engrais et de pesticides dans l'agriculture. Parmi les substances polluantes observées dans le milieu récepteur, on rencontre les colorants et les ions métalliques dont certains (métaux lourds) sont très toxiques (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ...) [17].

Le but de ce travail consiste à développer un procédé photo-électrochimique permettant de dégrader le colorant rouge de ponceau dans les rejets industriels. Cette technique utilisant l'irradiation solaire directe présente une meilleure efficacité par rapport aux autres traitements d'un point de vue économique et écologique [18]. En effet l'énergie solaire est un gisement inépuisable, non polluant et gratuit.

Dans le présent travail, nous avons choisi d'étudier la jonction $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sous irradiation solaire. ZnCo_2O_4 se comporte comme un collecteur photonique et ZnO comme une passerelle à électrons. La simplification de la configuration et le choix du collecteur devra nous permettre d'améliorer les performances du système pour la dégradation de polluants organiques sous lumière solaire. Une discussion des mécanismes sera aussi entreprise.

Le manuscrit comporte trois chapitres. Dans le **premier chapitre**, *Contexte théorique* est consacré principalement à une mise au point bibliographique. Le **second chapitre**, intitulé *Synthèse et techniques de caractérisation* expose brièvement la méthode de synthèse de ZnCo_2O_4 mise en œuvre et les caractérisations effectuées en utilisant toutes les techniques mises à notre disposition au laboratoire. Le **dernier chapitre** donne les *résultats et discussions* concernant l'étude de quelques propriétés physico-chimiques de ZnCo_2O_4 et l'application de la jonction $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ à la dégradation de rouge de ponceau sous lumière solaire.

Références bibliographiques

- [1] Roumila Y, Abdmeziem K, Rekhila G, Trari M. Semiconducting properties of hydrothermally synthesized libethenite application to orange G photodegradation. *Materials Science in Semiconductor Processing* (2016);41:470–9.
- [2] Ketir W, Bouguelia A, Trari M. Photocatalytic removal of M^{2+} (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} and Ag^{+}) over new catalyst $CuCrO_2$. *Journal of Hazardous Materials* (2008);158:257–63.
- [3] Haddadou N, Bensemme N, Rekhila G, Trari M, Taïbi K. Photoelectrochemical investigations in lead-free $Ba(Ti_{0.95}Sc_{0.025}Nb_{0.025})O_3$ ferroelectric ceramics. Application to amoxicillin photodegradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2018);358:294–9.
- [4] Cherifi K, Rekhila G, Omeiri S, Bessekhoud Y, Trari M. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry Physical and photoelectrochemical properties of the spinel $ZnCr_2O_4$ prepared by sol gel: Application to Orange II degradation under solar light* (2019);368:290–5.
- [5] Lahmar H, Benamira M, Akika FZ, Trari M. Reduction of chromium (VI) on the hetero-system $CuBi_2O_4/TiO_2$ under solar light. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2017);110:254–9.
- [6] Bessekhoud Y, Brahimi R, Hamdini F, Trari M. Cu_2S/TiO_2 heterojunction applied to visible light Orange II degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2012);248:15–23.
- [7] Abid H, Rekhila G, Ihaddadene FA, Bessekhoud Y, Trari M. ScienceDirect Hydrogen evolution under visible light illumination on the solid solution $Cd_xZn_{1-x}S$ prepared by ultrasound-assisted route (2019);4:4–11.
- [8] Azoudj Y, Merzougui Z, Rekhila G, Trari M. The adsorption of $HCrO_4^-$ on activated carbon of date pits and its photoreduction on the hetero-system $ZnCo_2O_4/TiO_2$. *Applied Water Science* (2018);8:114.
- [9] Omeiri S, Allalou N, Rekhila G, Bessekhoud Y, Trari M. Preparation and characterization of nano structured Ba_2SnO_4 as a novel photocatalyst material for the chromate reduction. *Applied Nanoscience* (2014);4:959–66.
- [10] Rekhila G, Gabes Y, Brahimi R, Bessekhoud Y, Mahroua O, Trari M. Preparation and characterization of the system $NiMn_2O_4/TiO_2$ by sol–gel: application to the photodegradation of benzamide under visible light. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2018);85:677–83.
- [11] Kaizra S, Louafi Y, Bellal B, Trari M, Rekhila G. Electrochemical growth of tin(II) oxide films: Application in photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Science in Semiconductor Processing* (2015);30:554–60.
- [12] Haddadou N, Bensemme N, Rekhila G, Trari M, Taïbi K. Photoelectrochemical properties of

- the relaxor Ba(Ti_{0.90}Sc_{0.05}Nb_{0.05})O₃: application to the degradation of amoxicillin under solar light. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2018);29:5042–8.
- [13] Helaïli N, Bessekhoud Y, Bouguelia A, Trari M. Visible light degradation of Orange II using xCu_yO_z/TiO₂ heterojunctions. *Journal of Hazardous Materials* (2009);168:484–92.
- [14] Koriche N, Bouguelia A, Aider A, Trari M. Photocatalytic hydrogen evolution over delafossite CuAlO₂. *International Journal of Hydrogen Energy* (2005);30:693–9.
- [15] Boutal N, Rekhila G, Taïbi K, Trari M. Relaxor ferroelectric and photo-electrochemical properties of lead-free Ba_{1-x}Eu_{2x/3}(Ti_{0.75}Zr_{0.25})O₃ceramics. Application to chromate reduction. *Solar Energy* (2014);99:291–8.
- [16] Wesley W. Eckenfelder, L'eau Dans L'introduction, Pollution, Traitement, Recherche dequalité. Edition Barnesand Noble, New York (1970).
- [17] Meincy F., Stooff H. andf Kohlschutter H. Les Eaux Résiduares Industrielles. Deusième Edition Masson (1977).
- [18] Jin R., Gao W., Chen G., Zeng H., Zhang F. Photocatalyc Reduction of Nitrate Ion in Drinking Water by Using metal-loaded MgTiO₃-TiO₂composite semiconductor catalyst, *J. Photochem. and photobio.* (2004);162, 585-590.

CHAPITRE I : CONTEXTE THEORIQUE

I-1 Généralités sur les types des matériaux

L'expérience a toujours montré l'existence des matériaux conducteurs et de matériaux isolants. D'autres matériaux se trouvent dans une situation intermédiaire, on peut les qualifier à la fois de mauvais isolants et de mauvais conducteurs : ce sont les semi-conducteurs. On classe ces matériaux, selon leur résistivité, la figure suivante donne la résistivité de différents matériaux (**Figure I-1**).

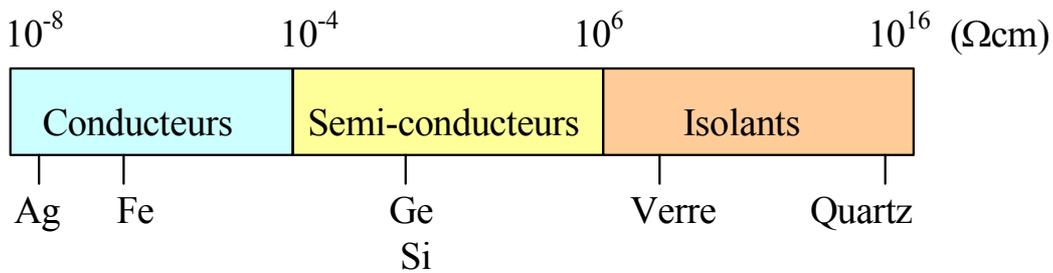


Figure I-1: Résistivité des différents matériaux

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

I-2 Niveau d'énergie

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

Trois bandes sont caractéristiques :

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

Pour chaque matériau on peut calculer la position et la largeur des bandes de valence et de conduction. Trois cas se présentent (**Figure I-2**):

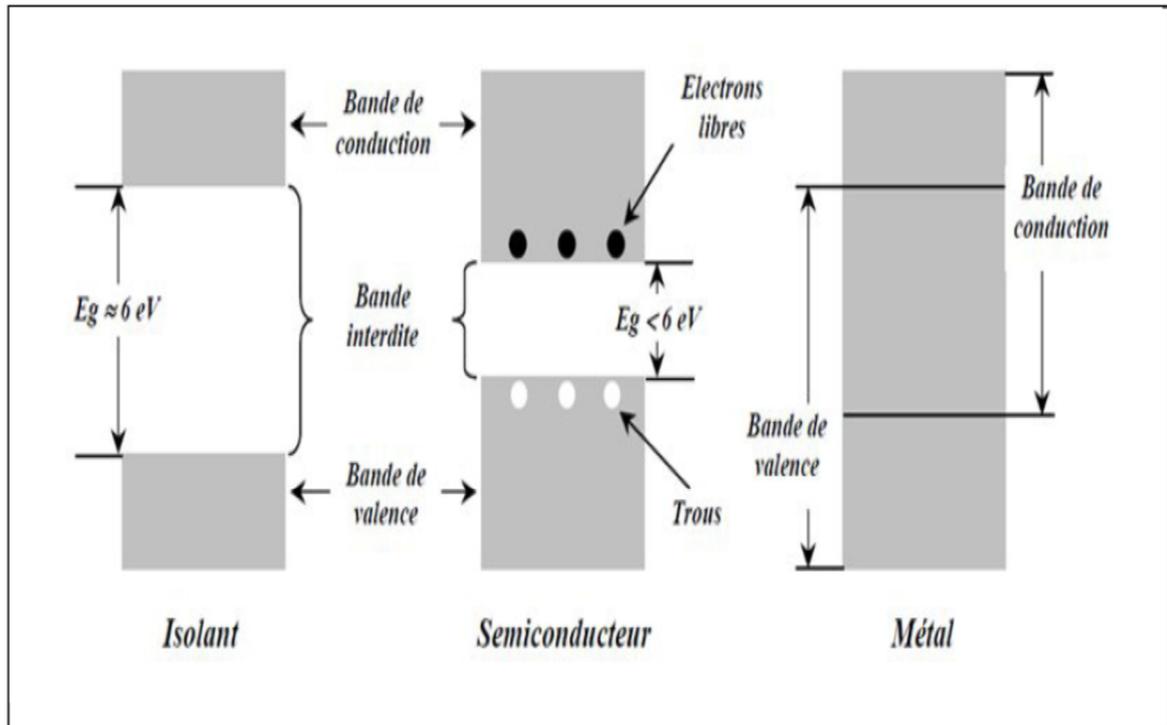


Figure I-2: Position des bandes de valence et de conduction dans les différents matériaux

Dans le cas des isolants, la bande d'énergie la plus faible (BV) est entièrement pleine. La hauteur de la bande interdite est grande ($\approx 6 \text{ eV}$). Il n'y a pas de niveaux d'énergie accessibles et pas de conduction.

Dans le cas des conducteurs, la bande de valence est entièrement pleine et la bande de conduction est partiellement remplie, ces deux bandes se recouvrent partiellement. Dans ce cas les électrons sont libres de se déplacer sous l'effet d'une différence de potentiel appliquée aux bornes du métal. Pour les métaux bons conducteurs, on obtient : $\rho_{\text{Ag}} = 1,6 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$; $\rho_{\text{Cu}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$.

Pour les semi-conducteurs, BV est presque pleine et BC est vide. La hauteur de la bande interdite est faible ($\approx 1 \text{ eV}$). La conduction est faible et varie beaucoup avec la température.

I-3 Mécanisme de conduction

Quand un semi-conducteur reçoit une énergie appropriée sous forme thermique (kT) ou sous forme d'une radiation lumineuse ($h\nu$), un électron (e^-) de la bande de valence passe à la bande de conduction et laisse un emplacement vide de charge positive appelé trou (h^+). Un autre électron de la bande de valence se déplace pour occuper la place vacante et créer ainsi un autre trou (**Figure I-3**). Ce déplacement d'électrons suivi par la création de trous est équivalent à un déplacement de trous dans le sens opposé.

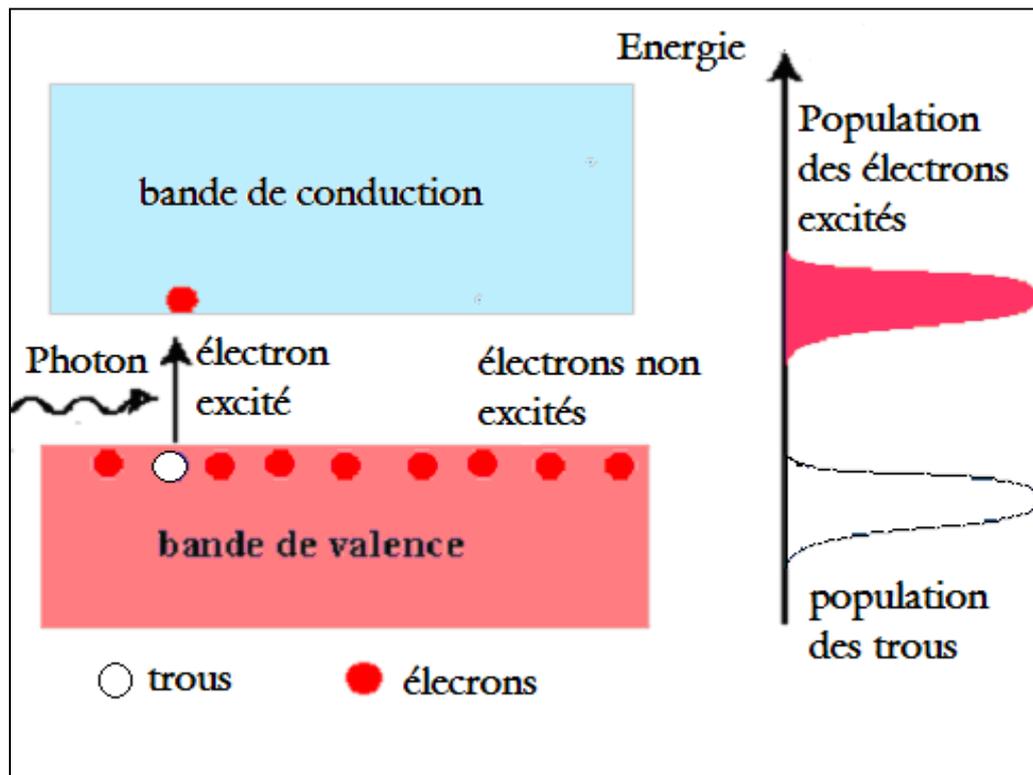


Figure I-3 : Interaction entre lumière et semi-conducteur

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

I-4 Conductivité électrique dans un semi-conducteur

Lorsque le niveau de Fermi E_F est situé exactement au milieu de la bande interdite, le semi-conducteur est dit intrinsèque quand le semi-conducteur est pur. La conductivité électrique dans ce cas est faible à cause de la faible concentration

électronique ($\sim 10^{16} \text{m}^{-3}$). Cependant, des conductivités plus élevées peuvent être obtenues par dopage avec des éléments étrangers (impuretés) de valences différentes ou par déviation par rapport à la stœchiométrie (faible écart).

Un matériau de type-n contient des états électroniques donneurs dans la bande interdite proche de la bande BC dans lequel ils peuvent générer des électrons libres par excitation. En revanche les matériaux de type-p contiennent des états électroniques accepteurs proches de la BV pour générer des trous. La probabilité de dissociation d'un état donneur ou d'occupation d'un état accepteur dépend de l'énergie séparant leurs niveaux de ceux des bandes de conduction ou de valence respectivement. Elle dépend en outre de la densité des états électroniques dans ces bandes (**Figure I-4**).

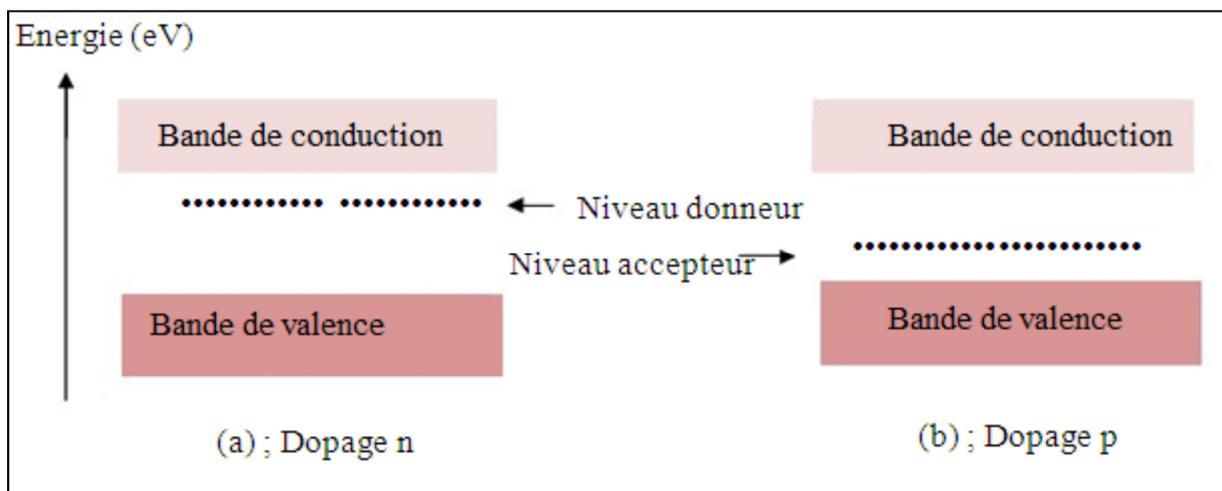


Figure I-4 : Diagramme énergétique d'un semi-conducteur (a) type-n, (b) type-p.

En chaque point d'un semi-conducteur, la concentration (par cm^3) des électrons dans la BC sont définie par la lettre n et celle des trous dans la BV par la lettre p . Ces concentrations dépendent du dopage, de la température, et du flux lumineux dans le cas d'une excitation photonique.

I-5 Transitions interbandes

Les transitions interbande sont des déplacements d'électrons qui ont suffisamment d'énergie de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Deux types de transitions sont possibles :

I-5.a Transitions directe

Lors de l'absorption d'un photon d'énergie ($E = h\nu > E_g$) par un matériau semi-conducteur, il en résulte l'excitation d'un électron e^* dans la bande de conduction ce qui crée un trou h^* dans la bande de valence, le maximum de la bande de valence doit être au même vecteur d'onde \vec{k} que le minimum de la bande de conduction, c'est-à-dire ($\Delta\vec{k} = 0$), (**Figure I-5.a**) [1].

I-5.b Transitions indirecte

Dans ce cas, l'excitation d'un électron de BV vers la bande de conduction est indirecte. L'électron qui occupe le minimum de BC se trouve à un vecteur non nul ($\vec{k} \neq 0$) du maximum de la bande de valence, c'est-à-dire ($\Delta\vec{k} \neq 0$), (**Figure I-5.b**). Ce processus de transition est moins probable que celui des transitions directes [1].

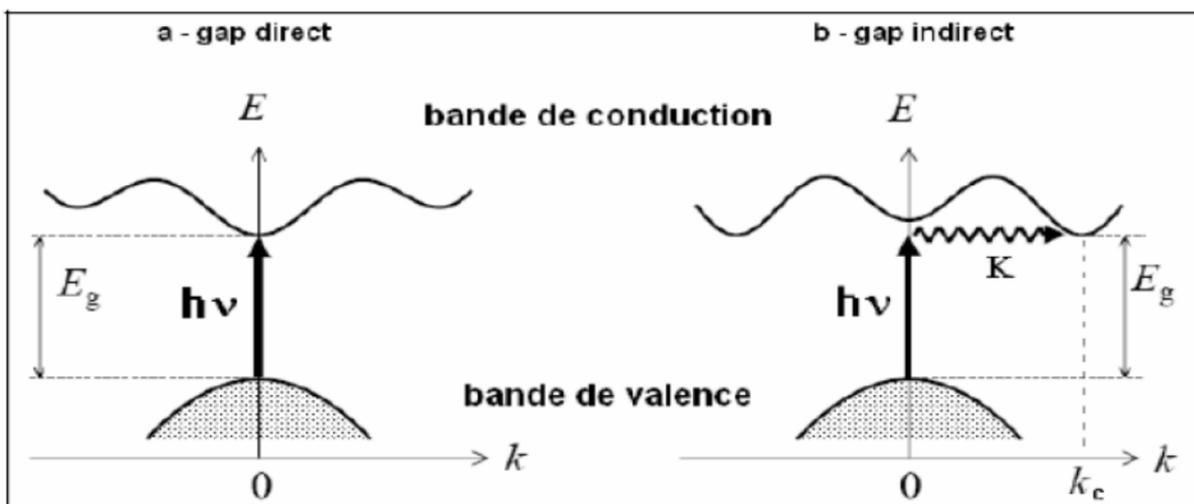


Figure I-5 : Transition interbande : a) Transition directe, b) Transition indirecte [1].

I-6 Propriétés des semi-conducteurs

I-6.a électrique

La conductivité d'un semi conducteurs est essentiellement due aux porteurs de charge, les électrons dans la bande de conduction et les trous créés dans la bande de valence. La valeur de la conductivité électrique obéit la loi d'Arrhenius.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E_a/RT) \quad (I-1)$$

I-6.b Optique

Lorsqu'un semi-conducteur est soumis à l'action d'un faisceau lumineux de photons d'énergie $h\nu (> E_g)$, un électron est excité de BV à . Une paire électron-trou (e^-/h^+) est alors générée dans la région où se produit l'absorption de rayonnement [2, 3]. La longueur d'onde λ de la lumière excitatrice doit être inférieure à la longueur d'onde seuil λ_s :

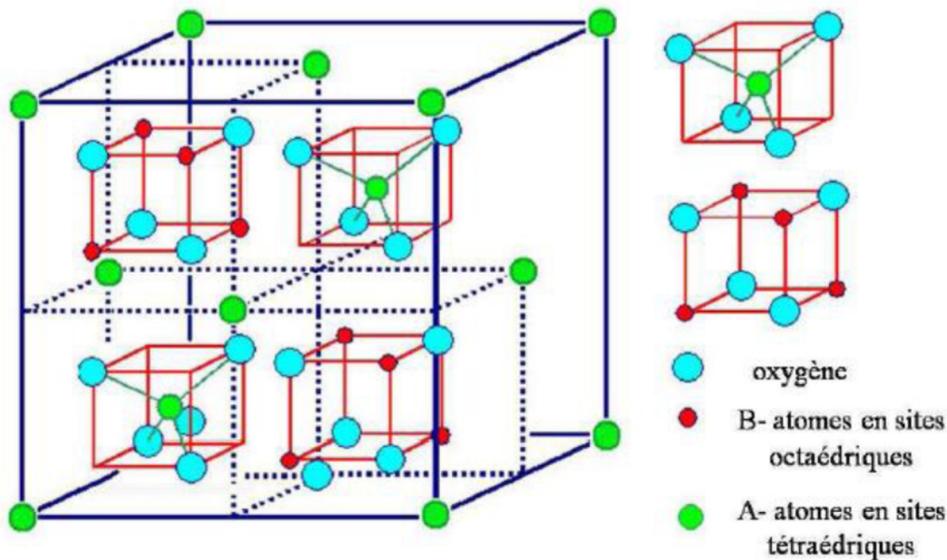
$$\lambda_s(\text{nm}) = \frac{1240}{E_g(\text{eV})} \quad (\text{I-2})$$

Les radiations dont la longueur d'onde λ est supérieure à λ_s , traversent le semi-conducteur sans générer de paires (e^-/h^+), autrement dit le semi-conducteur est transparent à ces radiations.

I-7 Propriétés structurales

I-7.1 Description de la structure spinelle AB_2O_4

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois en 1915 [4]. Dans la structure spinelle, les anions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques sont désignés par A et les sites octaédriques par B, les oxydes de formule générale $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$. Elle est construite à partir de l'arrangement cubique compact d'ions oxygènes à l'intérieur duquel les cations se distribuent parmi les sites octaédriques (Oh) et tétraédriques (Td). La maille élémentaire comporte 32 anions O^{2-} et 24 cations métalliques répartis au sein des 32 sites octaédriques et des 64 sites tétraédriques disponibles. Seule la moitié des sites octaédriques et le huitième des sites tétraédriques sont occupés. Par conséquent, 16 cations sont hexacoordonnés et 8 cations sont tétra-coordonnés. Chaque maille élémentaire de formule générale $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{O}_{32}$ est constituée de 8 motifs unitaires (ou octant) AB_2O_4 où A et B représentent des cations métalliques de valences différentes et sont répartis dans les sites Td et Oh selon la (**Fig I-6**).



Figure

I-6: Représentation la structure spinell

I- 7. 2 Spinales directes et inverses

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

- Spinnelle normal: dans cette structure les ions A occupent les sites tétraédriques alors que les atomes B se trouvent en sites octaédriques $A^T [B]^O_2O_4$.
- Spinnelle inverse : la moitié des atomes B occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des sites est occupée par l'atome A ($B^T[A_{0.5} B_{0.5}]^O_4$).

La nature normale ou inverse du spinelle est caractérisée par le paramètre d'occupation λ qui représente la fraction des atomes B occupant les sites tétraédriques. λ peut aussi prendre des valeurs comprises entre 0 et $\frac{1}{2}$ selon le traitement thermique que subit le composé [5].

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

I-7. 3 Propriétés structurales de ZnO

Trois phases cristallographiques différentes existent pour le ZnO: la phase B4 (Würtzite), la phase B3 « **Zinc blende** », et la phase B1 « **Rock Salt** » (Fig I-7). 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.

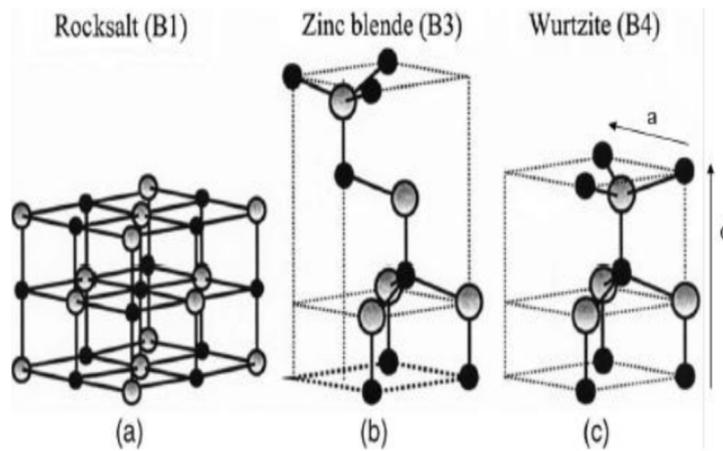


Figure I-7: Structure cristalline de ZnO en phase a) NaCl ; b) Zinc blende ; et c) wurtzite.
D'après Ozgur et al. [6, 7]

La figure (I-8) représente la maille primitive de la structure hexagonale Würtzite ZnO. La structure est décrite par deux réseaux type hexagonal compact; l'un de Zn^{+2} et l'autre de O^{2-} , qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte une structure avec un empilement de tétraèdres $\text{Zn}(\text{O})_4$ imbriqués les uns dans les autres.

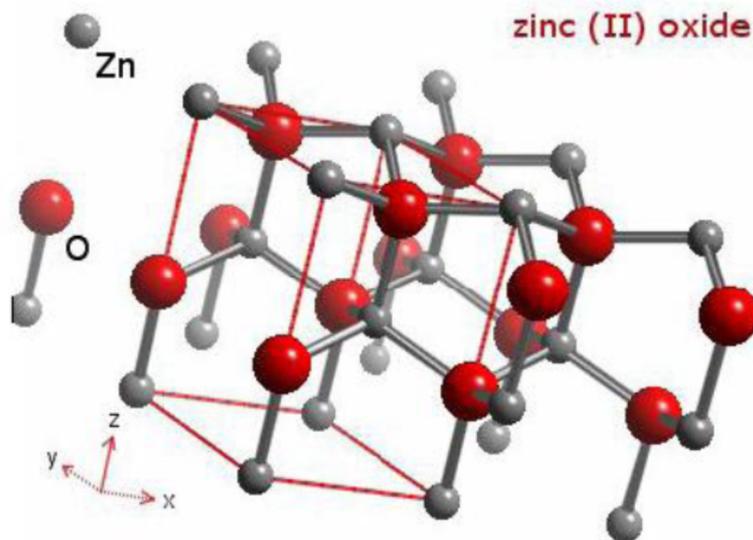


Figure I-8: Structure cristallographique du ZnO (Würtzite) [8].

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc.

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

Tableau I-1 : les 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
		Zn ⁺² =0.74 Å	
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		O ⁻² =1.24 Å	

I- 8 Rappels sur l'énergie solaire

Le rayonnement solaire est un rayonnement électromagnétique dont le spectre de longueur d'onde est compris entre 0.25 et 4 µm. Depuis l'antiquité, la chaleur et la lumière du soleil ont été les principales sources d'énergie pour l'homme.

Si l'on regroupait tous les combustibles du monde en un endroit, et qu'on les brûlait eu rythme de la combustion solaire, ils seraient consommés en quatre jours [9]. Les réserves mondiales d'énergie fossile ne représentent environ le cinquième de l'énergie que nous envoie le soleil en une année. Le soleil est à une distance de 149 millions de km de la terre et l'énergie reçue par cette dernière équivaut à une énergie de 1.78×10^{14} kWh [10].

Contrairement aux énergies fossiles, le soleil est inépuisable à l'échelle humaine et l'énergie qu'il nous envoie pourrait couvrir très largement les besoins énergétiques si elle intégralement convertie. Malheureusement, ce n'est pas le cas et ceci est du à sa dispersion et son intermittence.

I-9 Généralité sur les colorants

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques.

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organique) et ceux issus de la synthèse chimique [11].

Tous les composés aromatiques qui absorbent l'énergie électromagnétique et qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués). Ils comprennent deux composantes principales:

- ✓ Les chromophores, responsables de la production de la couleur.
- ✓ Les auxochromes sont des groupements ionisables de types $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ et $-\text{SO}_3\text{H}$ qui permettent d'assurer la solubilité dans l'eau et de créer une liaison entre le colorant et le substrat [12].
- ✓ Parmi les colorants on a choisi d'étudier le rouge de ponceau.

I-9. 1 Rouge de ponceau

I-9. 1. a Propriétés physico-chimique de rouge de ponceau

Le rouge de ponceau est un colorant alimentaire, pétrochimique et synthétique ; de la famille azoïque; de couleur rouge brillant ;soluble dans l'eau, sa formule chimique est $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$, il est constitué essentiellement par le sel trisodique de l'acide 2-hydroxy-1-(4-sulfonato-1-naphthylazo) naphthalène-6,8-disulfonique et par des colorants accessoires, on trouve aussi du chlorure de sodium et/ou du sulfate de sodium comme principaux constituants non colorés, ce colorant est largement utilisée dans les produits alimentaires (bonbons, gâteaux, biscuits, glaces , sirops et boissons), les médicaments et les cosmétique[13].

Sa structure moléculaire est représentée dans la **figure I.9**. Ci-dessous

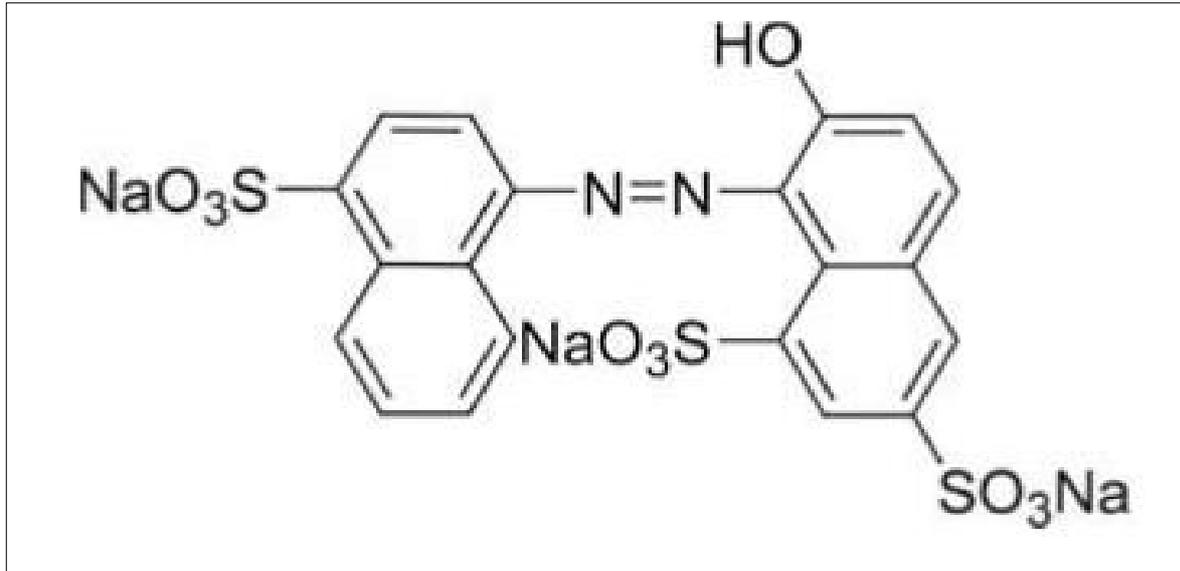


Figure I.9: Structure moléculaire du rouge ponceau.

I-9. 1. b Toxicité du rouge de ponceau

- ✓ Hyperactivité chez les enfants.
- ✓ Allergies.
- ✓ L'innocuité cancérologique.
- ✓ urotoxique potentiel.
- ✓ Urticaire.

I-10 Photocatalyse

I-10.1. Aspect général

La photocatalyse hétérogène est apparue dans les années 1970. Cette technique consiste à irradier un semi-conducteur par le soleil (irradiation naturelle) ou par une lampe (irradiation artificielle) [14].

La photocatalyse hétérogène est apparue comme une nouvelle technologie de décontamination efficace, puissante, propre et sûre, pour le traitement des polluants organiques et la transformation des produits chimiques dangereux sous différentes formes.

I-10.2 Principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse consiste à éclairer un semi-conducteur avec une source de lumière. Cette configuration entraîne une réaction physico-chimique qui détruit la plupart des polluants non biodégradable présents dans l'eau en les transformant en CO₂ et H₂O [15].

Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photo catalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes consécutives qui influencent de manière plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation (**Figure I-9**), ces cinq étapes sont [16] :

- ✓ Transfert des réactifs vers la surface du solide
- ✓ Adsorption des réactifs sur le catalyseur
- ✓ Interaction entre réactifs adsorbés à la surface
- ✓ Désorption des produits de la surface catalytique
- ✓ Transfert des produits quittant le catalyseur

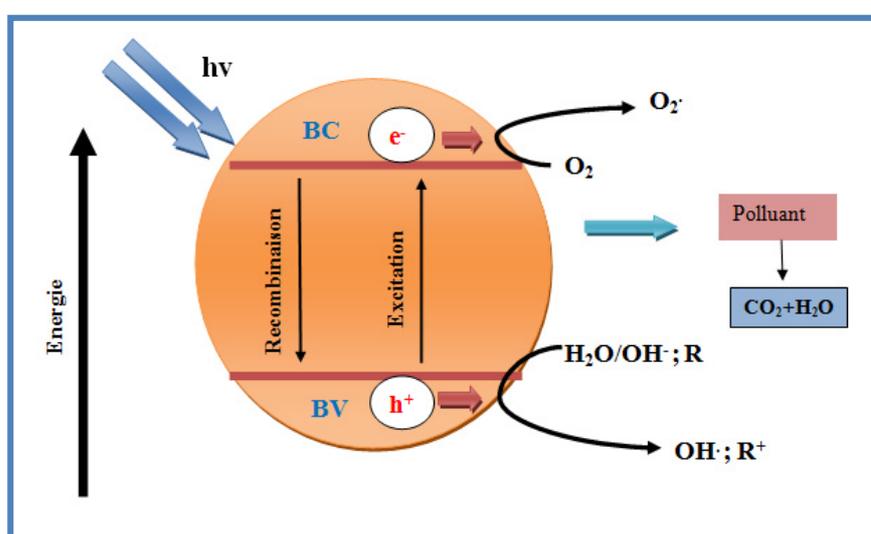


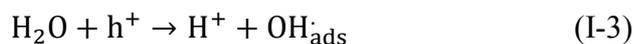
Figure I-10: Schéma du mécanisme de dégradation photo catalytique

Le semi-conducteur subit une photo excitation. En effet, s'il absorbe un photon d'énergie équivalente au minimum à la largeur de son gap, il génère un pair électron/trous [17] :



Les charges créées migrent à la surface du solide, ce qui entraîne des réactions d'une part entre l'électron photo généré et des espèces adsorbées réductibles et d'autre part entre le trou et des espèces adsorbées oxydables.

Les trous h^+ réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles et R^\cdot .





Les électrons e^- réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux super oxydes (O_2^-). cette réaction limite la recombinaison des charges.



I-10.3 Hétérojonction

Le ZnO est le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité photo catalytique dans un large domaine de pH. Il a permis la dégradation d'une large gamme de molécules organiques notamment des colorants [18]

Une hétérojonction est une jonction entre deux semi-conducteurs dont les bandes interdites sont différentes. Les hétérojonctions ont une importance considérable en physique des semi-conducteurs et en optique.

Quand les deux semi-conducteurs ont le même type de conductivité, on parle d'hétérojonction isotype. Lorsque le type de conductivité diffère, on parle d'hétérojonction anisotype. C'est ce dernier type d'hétérojonction qui présente davantage d'intérêt.

Références bibliographiques

- [1] M. Labidi, thèse de Doctorat, Université de Annaba. (2011).
- [2] Y. Kayaunuma, Solid state comm. 59, 405 (1985).
- [3] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics” John Wily & Sons, Inc (1996).
- [4] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Materials Science and Technology-vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [5] K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes. J. Am. Ceram. Soc. 82(12) (1999) 3279.
- [6] K. L. Chopra . S. Major, D.K . Panday, Thin Solid Films , 102(1983) 102-105.
- [7] 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) (2005) 041301.
- [8] J. Jousot , Dubien , Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 5, Masson, Cie , Paris, (1962).
- [9] F.M. Herman, L'énergie dans la nature, Time life, le monde des sciences, (1973).
- [10] Commissariat à l'énergie solaire, Evaluation des énergies renouvelables pour les pays en developement, SEMA, (1980).
- [11] H. Ben Mansour, O. Boughzala, dorra Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, “Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitementTextiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods,” Rev. des Sci. l'eau, (2012).
- [12] V. J. P. V. B.A. Marinho, R. Djellabi, R.O. Cristóvão, J.M. Loureiro, R.A.R. Boaventura, M.M. Dias, J.C.B. Lopes, “Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using an innovative micro–meso-structured-reactor for Cr(VI) reduction under simulated solar light,” Chem. Eng. J, (2017).
- [13] directives et règlements de l'Union Européenne relatifs au application of Organic Dyes and pigments, 2nd Ed,VCH ,(1991).
- [14] A. Atyaoui, “Elaboration De TiO₂ Sous Forme De Couche Mince Dopée Et Nanotubulaire : Caractérisation Electrochimique Et Performance Photocatalytique,These de Doctorat,Université de Tunis,” P. 33, 2013.
- [15] R. Huchon, “Evaluation de l' activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (” médias ”) - Application à la conception d ' un photoréacteur pilote,Thèse de doctorat,Université de Lyon, (2007).
- [16] J. M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,” Catal. Today, (1999).
- [17] H. Sihem, “Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l' eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B),Thèse de doctorat,Université de Lyon,(2013).

[18] B. L. Sharma, R. K. Purohit. "Semiconductor Heterojunction"; oxford, NewYork, pergamon press (1974).

CHAPITRE II : SYNTHÈSES ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

II- 1 Préparation des catalyseurs

II-1.1 Produits chimiques

Le tableau ci-dessous donne la liste des produits chimiques utilisés pour élaboration de nos échantillons et de nos solutions. Ces derniers ont été utilisés sans traitement préalable.

Tableau II- 1 : Produits chimiques utilisés dans ce travail.

Produits chimiques	Marque et pureté
Zn(NO ₃) ₂ , 6H ₂ O	Merk (99.5 %)
Co(NO ₃) ₃ , 9H ₂ O	Merk (99.5 %)
Agar Agar	Fluka
Na ₂ SO ₄	Aldrich (99 %)
NaOH	Merk (98.5 %)
Ethanol	Merk (98 %)
H ₂ SO ₄	Sigma Aldrich (95-97%)

II- 1.2 Synthèse de ZnCo₂O₄

Dans le but d'améliorer la pureté et la distribution de la taille des grains, La structure spinelle ZnCo₂O₄ a été élaborée par la méthode sol gel à partir des réactives Zn(NO₃)₂, 6H₂O et Co(NO₃)₃, 9H₂O, selon le schéma réactionnel:



La solution solide a été préparée à partir du mélange des nitrates de Zn²⁺ et Co³⁺ en quantité stœchiométrique dans 100 mL d'eau distillée, (1g) de Agar-Agar est ensuite ajouté à la solution.

Le mélange est chauffé à 70 °C pendant 3 h sous agitation continue jusqu'à l'obtention d'un gel, ce dernier est séché à 130°C. Le produit a été calciné à 850°C pendant 18 h, avec trois recuits entrecoupés de broyages [1, 2].

II- 1.3 Synthèse de ZnO

L'oxyde de zinc ZnO est préparé à partir de $Zn(NO_3)_2$ dissout dans 100 mL d'eau distillée, l'Agar-Agar est ensuite ajouté à la solution. Cette dernière est chauffée à 70 °C pendant 3 h sous agitation continue jusqu'à l'obtention d'un gel, ce dernier est déshydraté et suivie d'une dénitrification. La poudre produite est broyée dans un mortier en agate et chauffée en nacelle d'alumine à 350°C pendant 3 h. Après refroidissement, la poudre obtenue est de coloration blanche [3].

II- 1.4 Préparation des pastilles

La caractérisation photo-électrochimique et la détermination des propriétés physiques nécessitent l'emploi de pastilles compactes. Pour cela, l'oxyde finement broyé ($m \sim 300$ mg) est comprimé sous une pression uni axiale de 2 bar sous forme de pastille de 13 mm de diamètre et de ~ 1 mm d'épaisseur.

De plus, dans le but d'augmenter sa compacité qui doit être supérieur à 75% afin d'améliorer ses propriétés mécaniques, ces pastilles sont ensuite frittées à 900°C pendant 1 heure.

II- 1.5 Préparation des électrodes de travail

L'étude de la courbe densité de courant-potentiel ($J-E$) nécessite l'emploi d'électrodes, celles-ci sont réalisées au moyen de la pastille frittée. Le contact électrique sur la pastille est réalisé à l'aide de la laque conductrice d'argent par un fil de cuivre soudé avec l'étain. L'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre de sorte que, seule une face (~ 0.86 cm²) soit en contact avec l'électrolyte.

l'électrode est polie avec du papier abrasif, rincée à l'eau distillé, séchée et enfin rincée avec la solution d'étude (**Fig II-1**).

- 1 : Tube isolant en verre
- 2 : Fil électrique
- 3 : Résine époxy
- 4 : Contact chimique (laque Ag + étain)
- 5 : pastille conductrice en cuivre

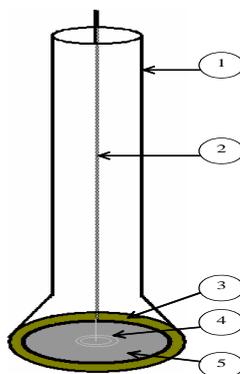


Figure II- 1 : Electrode de travail.

II- 2 Techniques de caractérisation physico-chimique

II- 2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les phases cristallines ont été identifiées par diffraction des rayons X ; cette caractérisation importante nous renseigne sur la pureté et la structure cristalline des échantillons et permet d'évaluer les valeurs des paramètres cristallins et la taille des grains.

L'identification des phases a été obtenue par analyse aux rayons-X des catalyseurs préparés. La source d'irradiation est une anticathode de cuivre générant une longueur d'onde CuK_α de 1,5404 Å ; l'angle de diffraction (2θ) varie de 20 à 80° ev. L'équipement utilisé est de marque (Philips PW 1710).

II- 2.2 Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge (IR) est enregistrée dans la gamme (400-4000 cm^{-1}) en utilisant un équipement de type Alpha Briker. Les échantillons sont utilisés sous forme de pastille

II- 2.3 Détermination de la Morphologie

La morphologie des oxydes est obtenue en utilisant le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides [5]. Un microscope de type HITACHI S2500 a été utilisé à cet effet.

II- 2.4 Spectroscopie UV-Visible

Les propriétés optiques ont été étudiées en utilisant la spectroscopie UV-Visible en mode de réflectance diffuse sur les composés. Un spectrophotomètre UV-VIS de type Specord 200 Plus, équipé d'une sphère d'intégration a été utilisé. Le domaine de longueurs d'onde considéré est compris entre 200 et 1100 nm.

II- 2.5 Mesures électriques

Les propriétés de transport des matériaux (pouvoir thermoélectrique et conductivité électrique) ont été déterminées à l'aide d'un montage mis au point au laboratoire Stockage et de valorisation des énergies renouvelable (LSVER,USTHB).

II- 2.5.1 Mesure du pouvoir thermoélectrique

La détermination du pouvoir thermoélectrique S a pour but d'indiquer le type de conductivité des matériaux (n ou p). La différence de potentiel " ΔV " a été mesurée entre les bornes de la pastille en fonction du gradient de température « ΔT »

(Fig II-2). S est donné par :

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right) \quad (\text{II- 2})$$

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

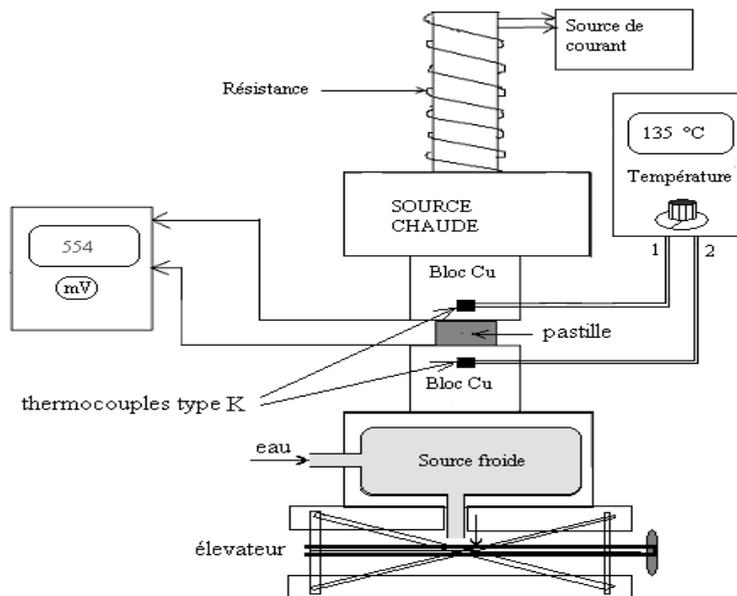


Figure II-2 : Dispositif de mesure du pouvoir thermoélectrique

II- 2.5.2 Mesure de la conductivité électrique (σ)

Les mesures de la résistance électrique (R) des pastilles sont effectuées au moyen d'un Ohm-mètre type Prolabo CD6N, dans un domaine de température variant de 300 à 600 K selon la méthode des deux pointes alignées. Les températures ont mesurées au moyen de thermocouples type-K (*Fig II-3*).

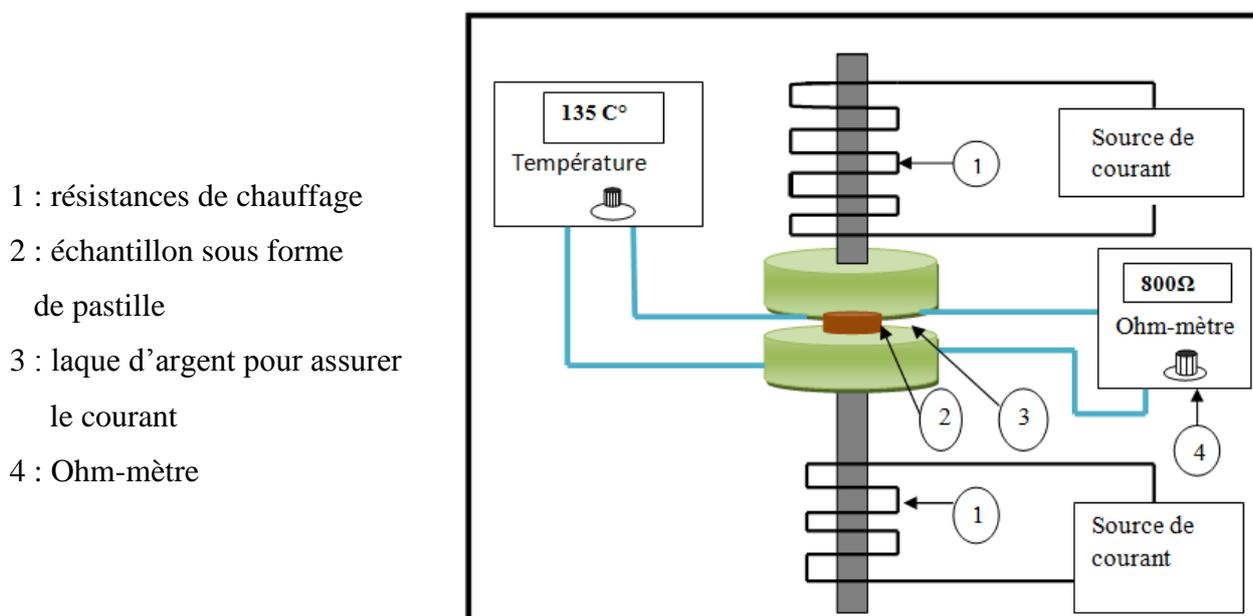


Figure II-3 : Dispositif de mesure des résistances

II- 2.6 Caractérisations électrochimique et photo-électrochimique

Les mesures électrochimiques et photoélectrochimiques ont été effectuées en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes : l'électrode de travail (ET) constituée de notre semi-conducteur, une contre électrode en Pt (EP) et une électrode de référence en calomel saturé (ECS). Tous les potentiels sont référés par rapport à l'électrode ECS. Les électrodes sont reliées à un potentiostat PGZ 301 (radiometer). Les courbes intensités-potentiels $J(E)$ sont réalisées à l'obscurité et sous irradiation par une lampe de type tungstène-halogène (Phillips, 200 W). Les mesures sont réalisées sous barbotage d'azote (N_2) pour empêcher la capture des électrons par l'oxygène dissous. L'intensité du flux lumineux est ajustée à 50 mW cm^{-2} , mesurée par un luxmètre (Testo 545).

Les résultats électrochimiques ont été traités en utilisant les logiciels Volta master et Z-View (pour les circuits électriques).

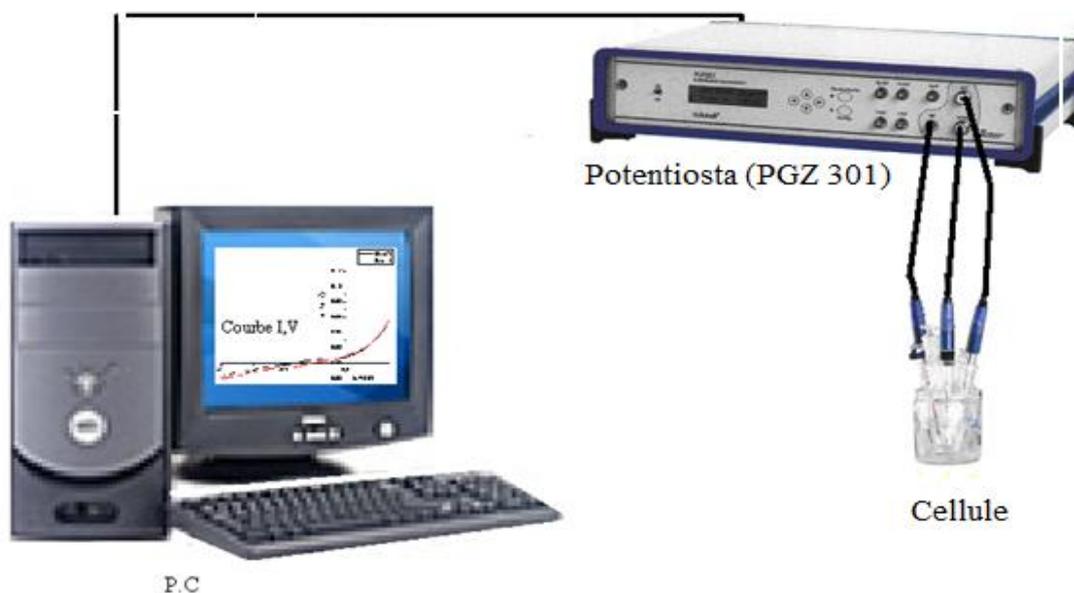


Figure II-4 : *Dispositif de mesures électrochimiques.*

II- 3 Détermination du pH de point de charge nulle

Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) est la valeur du pH pour laquelle la charge neutre de la surface du semi conducteur est nulle.

Afin de déterminer le pH_{pzc} du catalyseur préparé dans cette étude, 10 mg du catalyseur est mélangé avec 20 mL de solution dans des tubes à essai. Le pH de chaque solution est ajusté entre 3 et 12 par addition de solution de NaOH ou de H_2SO_4 . Après 48heures d'agitation, le pH final de chaque solution est mesuré à l'aide d'un pH mètre Tacussel 81.

II- 4 Expérimentation photo-catalytique

Cette partie consiste à étudier la dégradation de Rouge de ponceau sous l'action photocatalytique de ZnO, ZnCo₂O₄ et leurs hétérojonctions à différents pourcentages massiques en ZnCo₂O₄. 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 (5 ; 10 ; 12,5 ; 15 ; 17,5 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⁻¹).

2^{ème} étape: elle a pour but de déterminer à l'équilibre le pourcentage d'adsorption du colorant sur ZnO et sur ZnCo₂O₄. L'adsorption est faite selon la procédure suivante : 200 mg du catalyseur sont dispersés dans 250 ml de la solution de Rouge de ponceau sous agitation magnétique dans le noir. Le prélèvement (3 ml) centrifugés (mark **Jouan**), la concentration de volume prélevés sont déduite à partir de la courbe d'étalonnage $Abs = f([Rouge\ de\ ponceau])$.

La photolyse de Rouge de ponceau est aussi prise en considération. Des essais de dégradation ont été effectués dans 250 ml de la solution de Rouge de ponceau (sans catalyseur). Le système est éclairé par irradiation solaire sous agitation magnétique constante. La température est maintenue constante (~ 30°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 100 mg de ZnO et/ou ZnCo₂O₄ ont été dispersés dans la solution à dégrader (250 ml). Des hétérojonctions ZnCo₂O₄/ZnO ont été également effectuées afin d'aboutir à la masse optimale de ZnCo₂O₄ conduisant à une meilleure performance photocatalytique. Notons que la masse de ZnO est gardée fixe (~ 0,4 g L⁻¹).

Le montage expérimental utilisé pour les tests de dégradation est le suivant :



Figure II-5 : *Dispositif expérimental de la photodégradation sous la lampe*

Références bibliographiques

- [1] Rekhila G, Bessekhoud Y, Trari M. Visible light hydrogen production on the novel ferrite NiFe₂O₄. International Journal of Hydrogen Energy ,(2013).
- [2] Rekhila G, Gabes Y, Bessekhoud Y, Trari M. Hydrogen production under visible illumination on the spinel NiMn₂O₄ prepared by sol gel. Solar Energy (2018).
- [3] Dib K, Brahim R, Bessekhoud Y, Tayebi N, Trari M. Structural, optical and transport properties of SxZnO. Materials Science in Semiconductor Processing (2016).

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III- 1 Caractérisations physico-chimiques

III- 1.1 Caractérisation structurale

III- 1.1.1 Diffraction des rayons X

La figure III-1 représente les spectres de diffraction des rayons-X de $ZnCo_2O_4$ et ZnO après traitement thermique. $ZnCo_2O_4$ a été identifié comme appartenant à un système cristallin cubique avec le groupe d'espace (Fd3m) en accord avec la fiche ASTM. De plus, il présente une bonne cristallisation comme l'attestent les pics fins observés, qui ont tous été indexés (**Figure III-1(a)**).

En ce qui concerne le spectre de ZnO , tous les pics sont indexés dans une phase de structure hexagonale, en accord avec la fiche ASTM. Le raffinement de la structure est effectué avec le groupe d'espace $P6_3mc$ (**Figure III-1(b)**).

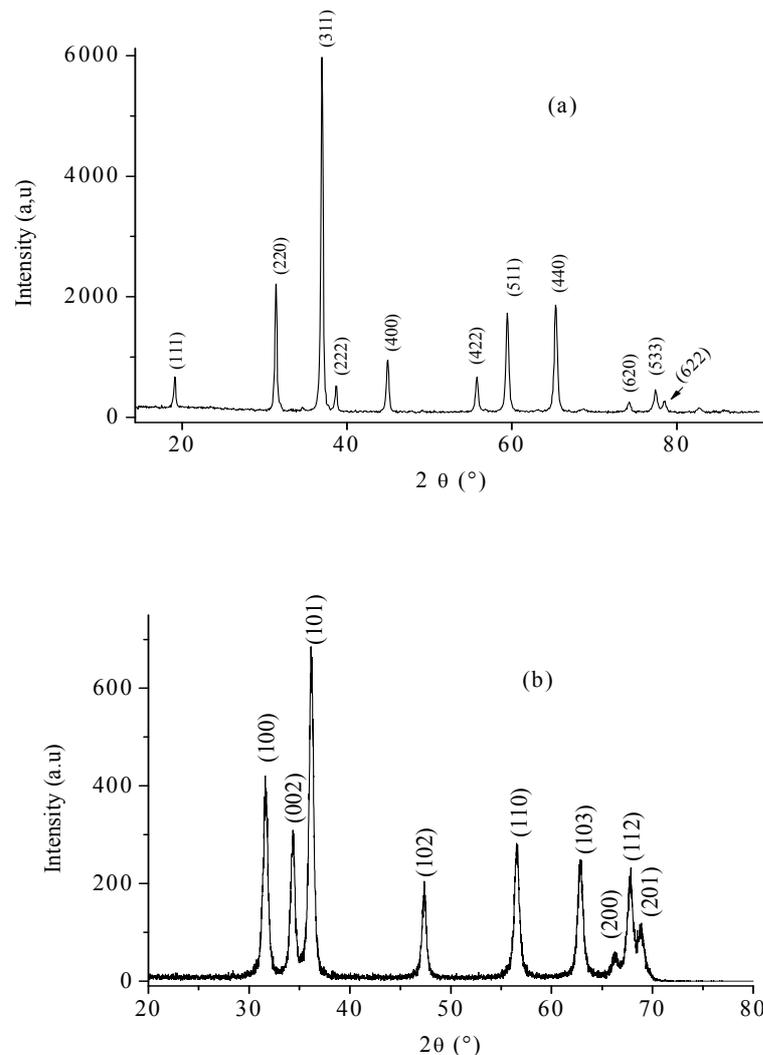


Figure III -1: Spectres de diffraction des rayons-X de $ZnCo_2O_4$ (a) et ZnO (b).

La densité des rayons-X est calculée à partir du volume de la maille V_{rx} , de la masse molaire M et du nombre de motifs par maille Z , suivant la relation :

$$D_{rx} = \frac{Z \times M}{N_{AV} \times V_{rx}} \quad (\text{III- 1})$$

N_{AV} est le nombre d'Avogadro.

Les valeurs de Z pour $ZnCo_2O_4$ et ZnO sont respectivement de 8 et 4.

La taille de la cristallite L (nm) a été estimée à partir de la largeur du pic (β , rd) le plus intense du spectre DRX, par la relation empirique de Scherrer.

$$L = 0,94\lambda / \beta \cos\theta \quad (\text{III- 2})$$

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

λ : Longueur d'onde de l'anticathode en cuivre (= 1.54178 Å)

En admettant des cristallites sphériques et non poreuses, sa taille moyenne est d'environ L . Ce qui conduit à une surface spécifique minimale SS :

$$Ss = 6 / (\rho_{exp} \cdot L) \quad (\text{III- 3})$$

ρ_{exp} masse volumique expérimentale

La taille des cristallites ($L_{ZnCo_2O_4}$) de $ZnCo_2O_4$ a été déterminée en premier lieu à partir de la formule de Scherrer, en considérant le pic le plus intense (311). Dans le cas de ZnO , la taille des cristallites (L_{ZnO}) a elle aussi été estimée en utilisant la formule de Scherrer en considérant le pic (101). Un récapitulatif de quelques paramètres de structure de $ZnCo_2O_4$ et de ZnO , est présenté au **Tableau III-1**.

Tableau III-1 : Quelques paramètres de structure de $ZnCo_2O_4$ et de ZnO .

	ZnO	ZnCo ₂ O ₄
Paramètres de maille (nm)	$a=0,3237$ $c=0,5194$	$a= 0,8068$ -
Densité des rayons-X	$D_{rx}=5,7352$	$D_{rx}=6.106$
Taille des cristallites (nm)	$L = 29$	$L=30$
Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	$S_s = 30$	$S_s=30$

III-1.1.2 Analyse par le microscope électronique à balayage :

La morphologie de surface de $ZnCo_2O_4$ est obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) (**Figure III-2**). Ces images a révèlent la formation de grains pseudo-sphériques de dimension micrométrique.

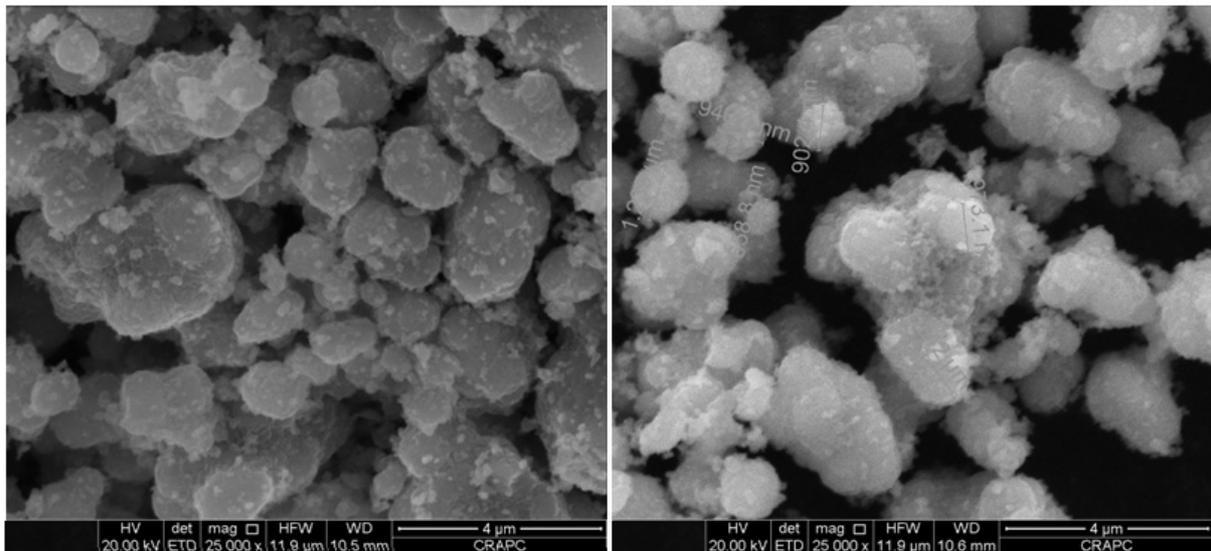


Figure III-2 : Images MEB de $ZnCo_2O_4$ avec différents grossissements.

III-1.1.3 Analyse infrarouge

Le spectre IR du spinelle $ZnCo_2O_4$ est donnée à la **Figure III-3**. Il est bien connu que les oxydes spinelles montrent deux bandes de vibration caractéristiques attribuées aux sites tétraédrique et octaédrique. Dans notre cas, la bande de vibration observée à 476 cm^{-1} est due à l'ion en site tétraédrique alors que celles observées à 533 cm^{-1} sont relative aux ions dans le site octaédrique.

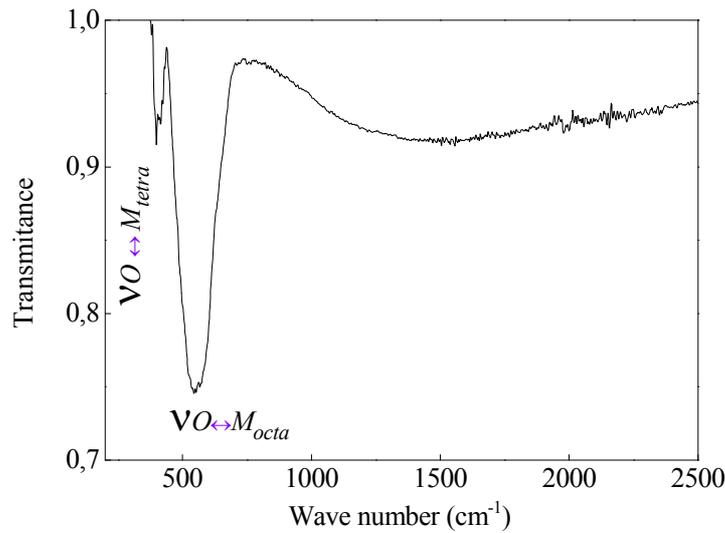


Figure III-3: Spectre IR du spinelle $ZnCo_2O_4$

III-1.2 Propriété optique du $ZnCo_2O_4$

A première vue, la coloration noire de $ZnCo_2O_4$ indique que ce composé absorbe dans le visible, alors que ZnO de coloration blanc absorbe plutôt dans le domaine de l'UV.

Afin de quantifier les transitions optiques, et de déterminer leur nature, des mesures de réflectance diffuse (R_d) ont été effectuées. Les transitions optiques sont déterminées à partir du tracé de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $(h\nu)$ et en extrapolant la partie linéaire jusqu'à l'axe de l'énergie. α est le coefficient d'absorption optique et varie avec λ . L'exposant n définit la nature de la transition optique et prend les valeurs 2 et $\frac{1}{2}$, respectivement pour une transition directe et indirecte. Il est important de noter que α est intimement lié à R par l'équation :

$$\alpha = \frac{(R_{max} - R_{min})}{(R - R_{min})} \quad (III-2)$$

Où R_{max} et R_{min} représentent le maximum et le minimum de la réflectance observée, et R une valeur intermédiaire. La Figure III-4 montre la transition optique directe de $ZnCo_2O_4$, cette dernière se produit pour une énergie de 1,82 eV, ce qui montre une absorption certaine dans le spectre visible.

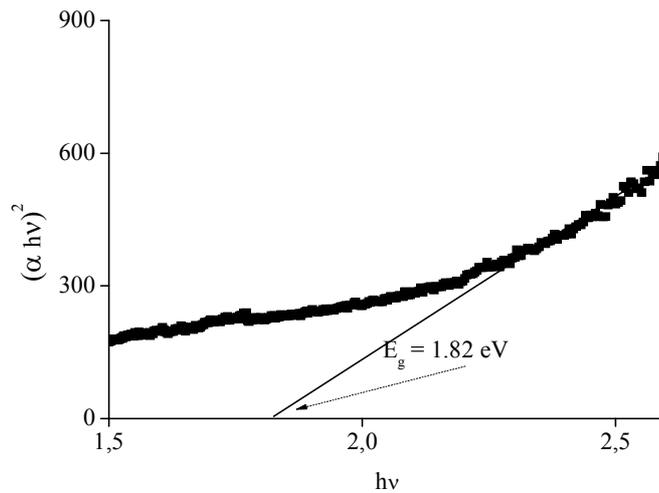


Figure III-4: Transition optique directe du spinelle ZnCo_2O_4

III-1.3 Propriétés de transport

Nous avons étudié les propriétés de transport de ZnCo_2O_4 sur la base de la variation thermique de la conductivité électrique (σ) et du pouvoir thermoélectrique (S). σ a été étudiée dans une gamme de températures $300 \leq T(\text{K}) \leq 600$.

L'un des modèles le plus utilisé, en matière de conduction, est la loi d'Arrhenius. Cette dernière est donnée par l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E_a / RT) \quad (\text{III-3})$$

σ_0 est le facteur pré-exponentiel ; E_a est l'énergie d'activation déterminée à partir des mesures de conductivité.

Afin de vérifier la conformité du modèle à partir de nos données, nous avons utilisé l'équation sous sa forme linéaire :

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + (10^3/T)(E_a / 10^3 R) \quad (\text{III-4})$$

Le tracé du logarithme de la conductivité en fonction de $1000/T$ est représenté à la **Figure III-5**. La tendance générale fait apparaître une droite confirmant ainsi le modèle de conduction utilisé. Un affinement des points au voisinage de la température ambiante, permet de déterminer l'énergie d'activation E_a qui est de 0.1 eV.

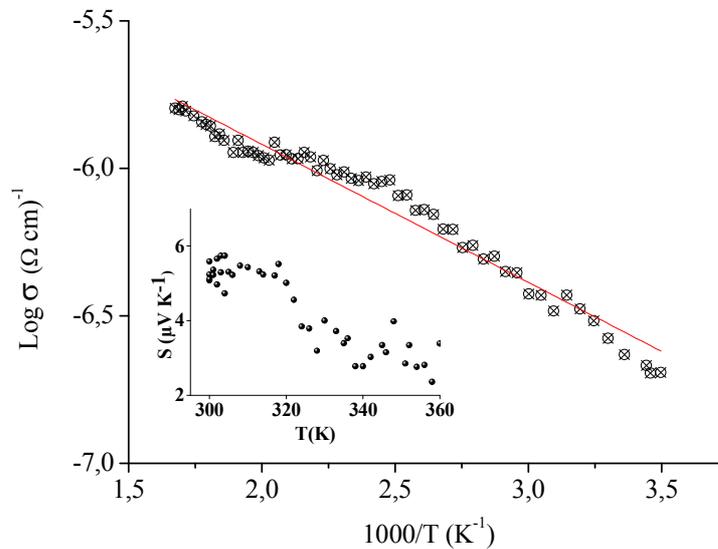


Figure III-5 : Application du modèle d'Arrhenius pour la spinelle ZnCo_2O_4 .

Insertion : Pouvoir thermoélectrique (S) en fonction de température

Les effets de potentiel aux joints de grain, n'ont pas beaucoup d'influence sur la variation du pouvoir thermoélectrique (S) (Figure III-5) insertion. La valeur positives de S au voisinage de ~ 300 K indique une semi-conductivité de type- p , ce qui démontrant que les porteurs de charge majoritaires sont des trous.

III-1.4 Propriétés électrochimiques du ZnCo_2O_4

III-1.4.1 Courbe Intensité-Potentiel ($J-E$) :

L'étude photo électrochimique de l'oxyde ZnCo_2O_4 permet de confirmer le caractère du matériau semi conducteur (type p) et de déterminer le potentiel de la bande plate E_{on} . Ce dernier est équivalent au niveau de Fermi du SC.

Les courbes Intensité-Potentiel $J(E)$ réalisées dans le noir et sous illumination en milieu neutre (Na_2SO_4 , 0,1 M) sont illustrées à la Figure III-6. Le photo courant (J_{ph}) commence à se manifester dans la partie cathodique (séparation des paire (e^- , h^+)). Ce point correspond au potentiel E_{on} (0,27 V), il permet de positionner les niveaux des bandes de valence et de conduction. Le photo courant cathodique apporte une preuve supplémentaire de la conductivité de type p mise en évidence précédemment par le pouvoir thermoélectrique.

Le pic à -0,35 V dans une solution aérée est due à la réduction de l'oxygène dissous en eau oxygénée (H_2O_2) celle valeur est en bon accord avec la littérature.

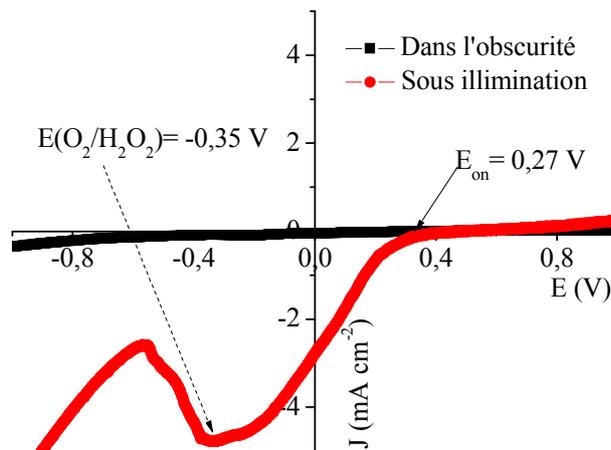


Figure III-6 : Courbes $J(E)$ de $ZnCo_2O_4$ dans Na_2SO_4 (0,1 M)

III-1.4.2 Mesures des paramètres électrocinétiques (courbe de Tafel) :

Dans le but d'étudier la stabilité de $ZnCo_2O_4$, nous avons appliqué le modèle de Tafel à une électrode massive en milieu Na_2SO_4 (0,1 M) dans l'obscurité (Figure III-7).

La faible densité de courant d'échange trouvée de l'ordre 0.45 mA cm^{-2} confirme la stabilité chimique du composé. Les valeurs du potentiel de corrosion et de la résistance de polarisation sont respectivement -828 mV et $118 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$.

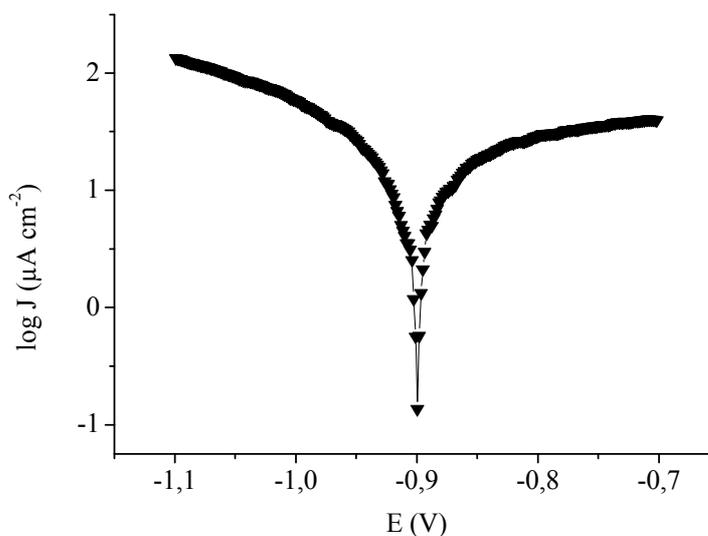


Figure III-7 : Courbe Semi-logarithmique de l'électrode du $ZnCo_2O_4$ dans Na_2SO_4 (0,1 M)

III-1.4.3 Caractéristique de Mott-Schottky :

La valeur du potentiel de la bande plate E_{bp} (flat band potential) est donnée par la relation de Mott-Schottky .

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left[\frac{2KT}{2\epsilon\epsilon_0 e^2} \right] \left(\frac{e(E_{bp}-E)}{KT} - 1 \right) \quad (III-5)$$

Où tous les symboles ont leur signification habituelle. C'est l'équation d'une droite pour laquelle $E = E_{bp}$ lorsque $1/C^2 = 0$. On obtient $E_{bp} \sim 0,30$ V. La **Figure III-8** donne $1/C^2$ en fonction de E pour une fréquence de 10 kHz.

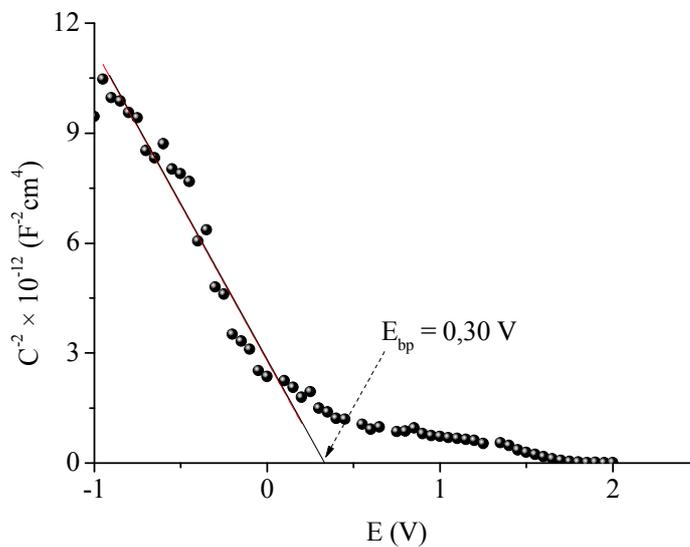


Figure III-8 : Variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel de $ZnCo_2O_4$ à fréquence fixe (10 kHz) dans la solution Na_2SO_4 (0,1 M).

III-1.4.4 Spectroscopie d'impédance complexe électrochimique (SIE)

Il est bien admis que l'un des facteurs importants limitant l'efficacité de la conversion photonique en énergie électrique (ou réactions chimiques) est le processus de recombinaison sur la photo-électrode. La spectroscopie SIE s'est imposée comme une méthode d'analyse pour comprendre l'origine des performances photocatalytique et pour quantifier les différentes contributions (matériau, joints de grains et diffusion). Les spectres d'impédance du la spinelle $ZnCo_2O_4$ dans un électrolyte aqueux contenant Na_2SO_4 (0,1 M) enregistrés dans l'obscurité et sous illumination (l'intensité de la lumière est fixée à 50 mW cm^{-2}), donné à la **Figure III-9**.

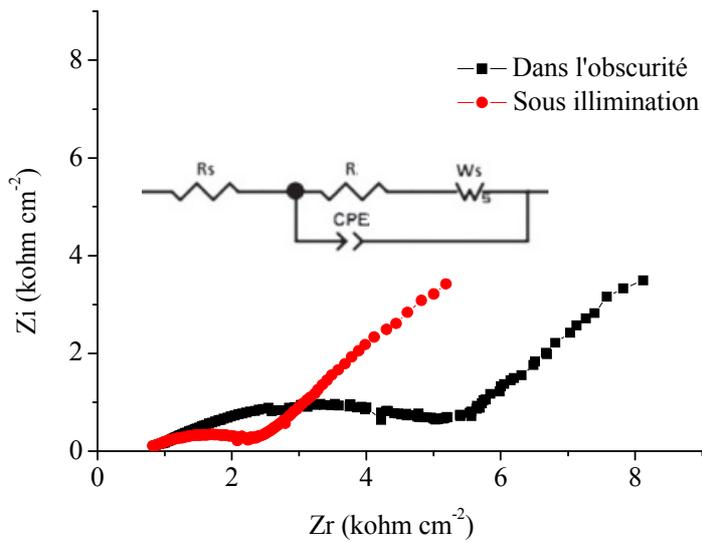


Figure III-9 : Diagramme de nyquist du spinelle $ZnCo_2O_4$ dans l'obscurité et sous illumination.

Nous pouvons observer dans la représentation de Nyquist (impédance imaginaire Z_i en fonction de l'impédance réelle Z_r) : l'apparition de demi-cercles suivis d'une ligne droite avec un angle différent de 45° c'est à dire d'une diffusion pure. Les paramètres SIE sont présentés au **Tableau III- 2** et les circuits équivalents simulant les données dans l'insert de la **Figure III-9**.

Tableau III-2 : Paramètres SIE tirés des circuits électriques équivalents dans l'obscurité et sous illumination.

	R_s (Ω .cm 2)	R (Ω .cm 2)	CPE (nF/cm 2)	W_s (Ω .cm 2)	ω_{min} (Hz)	τ_r (ms)
Dans l'obscurité	777	5274	170	1191	27	37.03
Sous illumination	692	1979	112	1098	15	66.66

R_s est attribuée à la résistance de l'électrolyte, et R est la résistance due aux joints de grains et correspond au petit demi-cercle.

Cette dernière symbolise la contribution intrinsèque et diminue sous illumination à cause du comportement semi-conducteur. Il faut spécifier que l'introduction de la CPE (Constant

Phase Element) à la place d'une capacité pure est due à la nature poreuse et/ou rugueuse de l'interface ainsi qu'à la distribution non uniforme du courant électrique. Le processus de diffusion pure des espèces réactives est illustré par une ligne droite avec un angle théorique de 45°. Cette dernière est corrélée à l'impédance de Warburg W_s .

La fréquence angulaire minimale (ω_{min}) est utilisée pour déterminer la durée vie des porteurs de charges (τ_r) à l'aide de la relation suivante:

$$\tau_r = \frac{1}{\omega_{min}} = \frac{1}{2\pi f_{min}} \quad (\text{III- 6})$$

III-1.5 Point de la charge nulle (pH_{pzc})

La détermination du point de la charge nulle est importante au regard des forces électrostatiques entre le semi conducteur et l'absorbât qui jouent un rôle important lors de processus d'adsorption.

La **figure III-10** montre la variation du pH (final) en fonction du pH (initial) pour le spinelle ZnCo_2O_4 à partir duquel le pH_{pzc} est déduit.

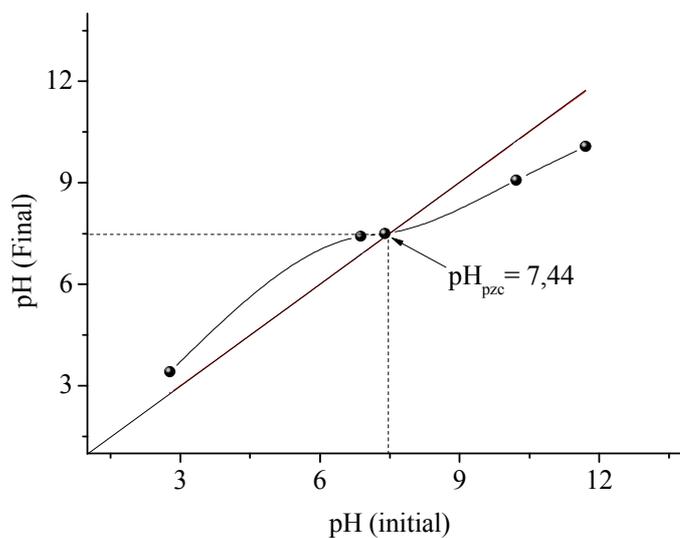


Figure III-10 : Détermination le point de la charge nulle (pH_{pzc}) du ZnCo_2O_4

Le point d'intersection entre la courbe et la bissectrice correspond à la valeur de pH_{pzc} égale à 7,44. Cette valeur signifie que pour un $\text{pH} < \text{pH}_{pzc}$ les espèces positives prédominent et la surface de semi conducteur (ZnCo_2O_4) sera chargée positivement, par contre, à $\text{pH} > \text{pH}_{pzc}$ les espèces négative prédominent et la surface sera chargée négativement.

III-1.6 Positionnement des bandes énergétique de ZnCo₂O₄

Une combinaison des propriétés physico-chimiques est impérative pour déterminer le positionnement des bandes énergétiques de ZnCo₂O₄. L'équation empirique, généralement utilisée dans le cas d'un semi-conducteur de type-*p*, est la suivante :

$$E \text{ (BV)} = 4,75 + eE_{bp} + E_a + 0,059 (\text{pH} - \text{pH}_{\text{pzc}}) \text{ et } E \text{ (BC)} = E \text{ (BV)} - E_g$$

où le pH_{pzc} représente le pH de charge zéro de notre matériau (~7,44). En considérant que l'état de surface peut avoir une influence sur le positionnement des bandes, le calcul de D est effectué pour un pH égal à 7. Dans une échelle électrochimique où le potentiel d'une électrode au calomel saturé (ECS) est considéré, la bande de valence se situe à +0,4 V_{ECS}, alors que la bande de conduction est localisée à -1,42 V_{ECS} (**Figure III-11**). Ce résultat montre que la bande de valence est de caractère cationique et dérivent d'un métal-3*d*.

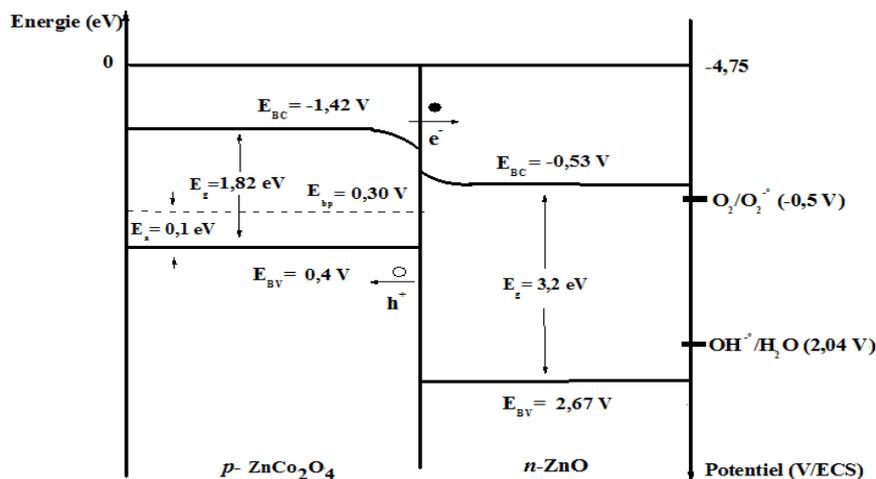


Figure III.11 : Diagramme énergétique de l'hétéro système ZnCo₂O₄/ZnO à pH~7

III-2 Etude de la photo activité du rouge de ponceau

III-2.1 Courbe d'étalonnage

La détermination des concentrations du rouge de ponceau a été effectuée par un dosage spectrophotométrique UV-visible en se basant sur la courbe d'étalonnage présenté dans la **figure III-12**.

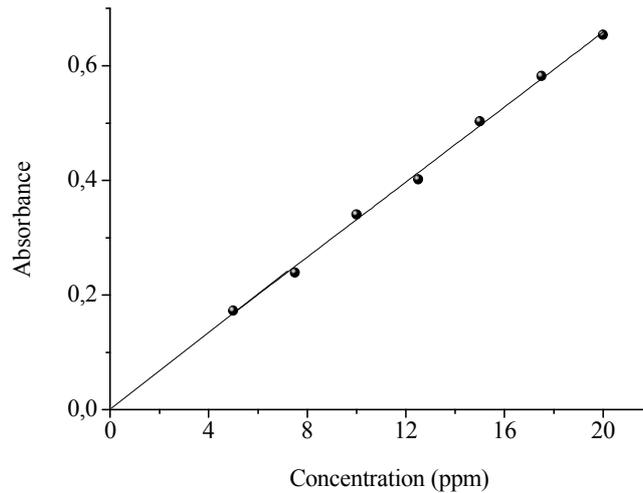
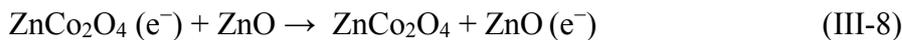
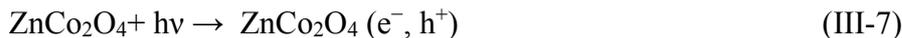


Figure III-12: Courbe d'étalonnage du rouge de ponceau

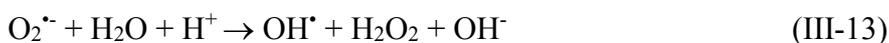
III-2.2 Mécanisme de Dégradation du rouge de ponceau sur l'hétéro-système ZnCo₂O₄(x%)/ZnO

ZnCo₂O₄ est capable d'injecter des électrons à partir de sa bande de conduction BC_{ZnCo₂O₄} vers la BC de ZnO sous lumière solaire. Le phénomène permet une photosensibilisation de ZnO et permet une exploitation du positionnement des bandes de ZnO sans utiliser de lumière UV. Le mécanisme général d'action de ZnCo₂O₄/ZnO envers la dégradation du rouge de ponceau sous lumière visible peut être résumé ainsi :

activation de ZnCo₂O₄ (III-7) et injection d'électrons (III-8 et III-9).



En considérant que proche d'un pH neutre, les espèces en solution sont OH[•] et O₂^{•-} leurs dégradations se produisent selon les réactions suivantes :



Les espèces oxydantes (OH^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$) attaquent rouge de ponceau, entraînant une minéralisation partielle en CO_2 et H_2O .

La physique développée à l'interface $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ induit l'apparition d'un potentiel de diffusion V_D . Ce dernier permet une meilleure séparation de charges dans ZnCo_2O_4 et un transfert de charges efficace vers la surface de ZnO . V_D est considéré comme étant la différence de potentiel entre les niveaux énergétiques des bandes de conduction des deux semi-conducteurs (V_D : 0,59 V ; pH~ 7).

III-2.3 Effet de la masse de photo-sensibilisateur ZnCo_2O_4 (x%)/ ZnO

La dégradation de rouge de ponceau sous différentes configurations d'hétérogènes est présentée à la **Figure III-12(a)** ainsi que le Tableau III-1. A première vue, le tracé des données relatif à la dégradation de rouge de ponceau indique un ordre cinétique apparent égal à 1. En effet, l'application du modèle mathématique d'ordre 1, donne des droites avec un coefficient de corrélation quasi parfait. La constante de vitesse (k) est obtenue à partir du meilleur fittage. Il est à noter que l'ordre cinétique indique que la photoactivité est limitée par la diffusion des espèces vers les sites actifs où les radicaux sont produits.

Tableau III-3 : Paramètres cinétiques de la photodécoloration de rouge de pinceau.

Système catalytique $\text{ZnCo}_2\text{O}_4(\text{x}\%)/\text{ZnO}$	$k \text{ (min}^{-1}) \times 10^{-4}$	$t_{1/2}(\text{min}) = 0,693/k$
x = 0	10	693
x = 25	31	223
x = 50	47	147
x = 75	52	130
x = 100	18	385

La **Figure III.13(b)** montre l'effet de la quantité de ZnCo_2O_4 sur la constante de vitesse (k) de dégradation de rouge de ponceau. Dans le premier temps, nous observons que la vitesse de dégradation augmente avec la masse de photo sensibilisateur. Ce comportement a lieu pour une composition inférieure à ZnCo_2O_4 (75%)/ ZnO . Au-delà de cette valeur, on obtient une diminution drastique de k.

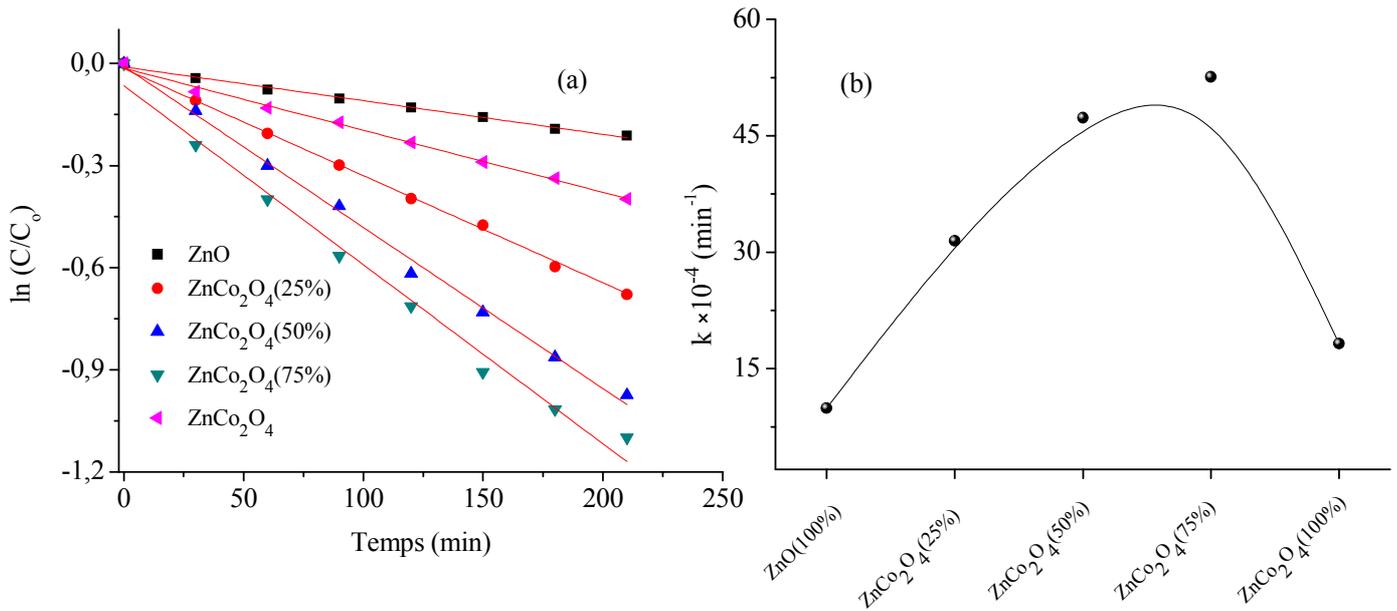


Figure III-13 : Photo dégradation de rouge de ponceau en fonction du temps(a), effet de la masse de photo-sensibilisateur (b) pour l'hétéro-système ZnCo₂O₄(x%)/ZnO
 Conditions expérimentales : [rouge de ponceau] = 15 mg L⁻¹, V = 250 ml, pH~7, Irradiation solaire

D'un point de vue physique, l'augmentation de la masse de ZnCo₂O₄ induit une augmentation du nombre des particules. Chaque particule se comporte comme une unité de photo sensibilisateur dans laquelle les charges sont produites (e⁻, h⁺). La saturation de la solution par les particules du photo sensibilisateur induit un mécanisme de transfert de charge entre les particules actives et inertes conduisant à un effet de perte par recombinaisons. Ce phénomène a été observé à plusieurs reprises dans le cas d'hétéro-système. Le meilleur compromis entre les phénomènes antagonistes est obtenu pour une configuration de système ZnCo₂O₄ (75%)/ZnO.

III-2.4 Effet de la concentration initiale en rouge de ponceau

L'étude de l'effet de la concentration initiale en rouge de ponceau sur la photoactivité a été étudiée en utilisant le système ZnCo₂O₄ (75%)/ZnO, les résultats sont présentés sur la **Figure III-14**.

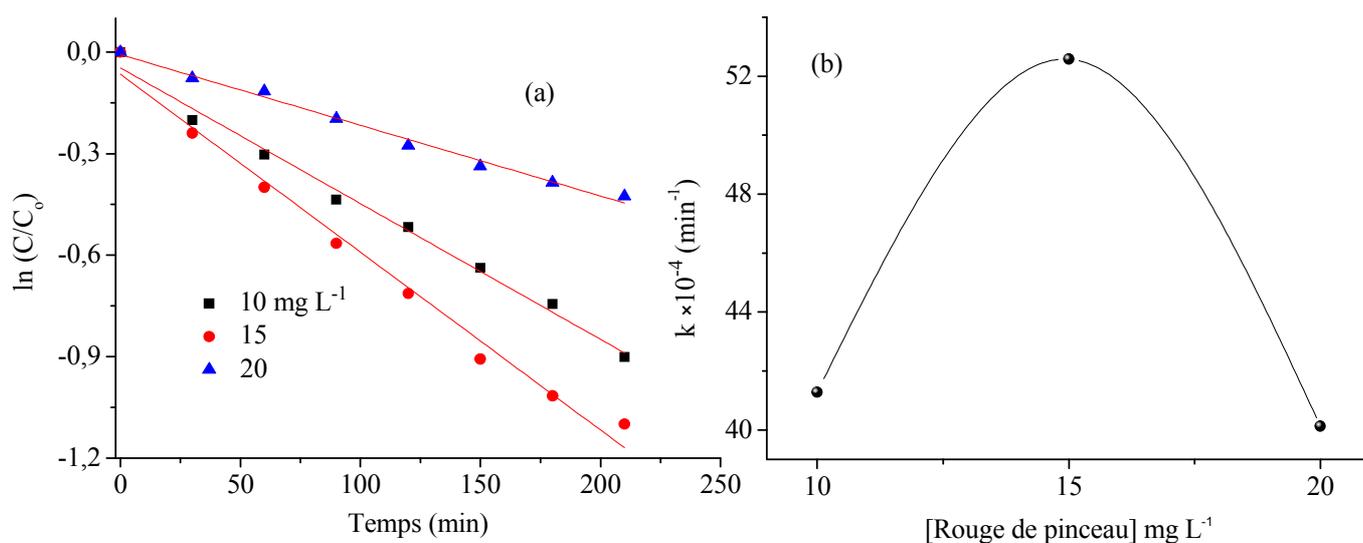


Figure III-14 : Photo dégradation de rouge de ponceau en fonction du temps(a), effet de la concentration en rouge de pinceau (b) pour l'hétéro-système $\text{ZnCo}_2\text{O}_4(75\%)/\text{ZnO}$. Conditions expérimentales : $V= 250 \text{ ml}$, $\text{pH}\sim 7$, Irradiation solaire.

Les vitesses ont été calculées à partir de l'équation : $V_{\text{initial}} = k C_0$. Comme observé, la constante de vitesse a tendance à augmenter avec la concentration en Rouge de ponceau jusqu'à une valeur de 15 mg L^{-1} , après on observe une diminution de la photo activité. L'efficacité est principalement liée à la capacité de génération des radicaux à la surface du catalyseur et de la probabilité de réaction des radicaux avec les molécules du colorant, avant qu'ils ne soient perdus. L'augmentation de la concentration en rouge de ponceau induit une augmentation de la probabilité de réaction entre les molécules et les radicaux. Ce raisonnement reste valable jusqu'à une concentration limites, au delà des processus parallèles peuvent avoir lieu. Rouge de ponceau peut lui-même agir comme un écran optique et concurrencer l'absorption de la lumière destinée à ZnCo_2O_4 . Le meilleur rendement est obtenue avec une constante de vitesse $k=52 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ et de période $T= 130 \text{ min}$.

Références bibliographiques

- [1] Brahim R, Bessekhoud Y, Bouguelia A, Trari M. Improvement of eosin visible light degradation using PbS-sensitized TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2008)
- [2] Douafer S, Lahmar H, Benamira M, Rekhila G, Trari M. *CO CO* (2018).
- [3] Dib K, Brahim R, Bessekhoud Y, Tayebi N, Trari M. Structural, optical and transport properties of SxZnO. *Materials Science in Semiconductor Processing* (2016).
- [4] Rekhila G, Bessekhoud Y, Trari M. Hydrogen evolution under visible light over the solid solution NiFe_{2-x}Mn_xO₄ prepared by sol gel. *International Journal of Hydrogen Energy* (2015).
- [5] Rekhila G, Brahim R, Bessekhoud Y, Trari M. Physical and photoelectrochemical characterizations of the pyrochlore La_{1.9}Ba_{0.1}Sn₂O₇: Application to chromate reduction under solar light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2017).
- [6] Helaili N, Bessekhoud Y, Bachari K, Trari M. Synthesis and physical properties of the CuFe_{2-x}Mn_xO₄ (0 ≤ x ≤ 2) solid solution. *Materials Chemistry and Physics* (2014).
- [7] Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed., CRC Press, (1992-93).
- [8] Cherifi K, Allalou N, Rekhila G, Trari M, Bessekhoud Y. Nitrate-processing and characterization of a cobalt-doped barium tin oxide perovskite: Magnetic, transport and photoelectrochemical properties. *Materials Science in Semiconductor Processing* (2015).
- [9] Rekhila G, Bessekhoud Y, Trari M. Visible light hydrogen production on the novel ferrite NiFe₂O₄. *International Journal of Hydrogen Energy* (2013).

Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons étudié la faisabilité de former une jonction entre la ZnCo_2O_4 et ZnO pour être appliqué à la dégradation de rouge de ponceau.

Le choix de ZnCo_2O_4 est lié à son faible coût, à sa grande stabilité chimique et à son impact sur l'environnement. Il a été synthétisé par voie sol gel dans le but d'augmenter la surface spécifique. Il a été caractérisé par différentes méthodes (DRX, MEB, spectroscopie Infrarouge, réflectance diffuse, conductivité électrique, pouvoir thermoélectrique, caractéristique intensité/potentiel et diagramme de Mott-Schottky, spectroscopie d'impédance électrique).

L'étude de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique a permis de déterminer l'énergie d'activation (0.1 eV) et de montrer que la conductivité est de type- p . La combinaison entre l'étude électrochimique, photo-électrochimique et les mesures de capacitance a permis de proposer un diagramme énergétique ZnCo_2O_4 . L'application du tracé de Nyquist a montré que l'interface ZnCo_2O_4 /électrolyte peut être représentée par un circuit électrique équivalent comprenant une résistance de transfert de charge (R), l'impédance de Warburg (W) en parallèle avec (CPE) et en série avec R_s .

La photo dégradation de rouge de ponceau, il a été réalisée lors de l'irradiation de la jonction $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sous irradiation solaire. Deux paramètres simulant des conditions réelles d'utilisation ont été étudiés. La cinétique de dégradation suit un ordre un. La meilleure configuration d'hétérojonction est ZnCo_2O_4 (75%)/ ZnO . Cette dernière présente le meilleur compromis entre photosensibilisation et transfert de charges. L'augmentation de la photo-activité est attribuée au potentiel de diffusion développé par la jonction p/n qui favorise la séparation physique des charges. La constante vitesse maximale de dégradation ($k \sim 52 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$) est obtenue pour une concentration initiale de 15 mg L^{-1} et discutée en terme de probabilité d'occupation des sites et de rencontre Rouge de ponceau/ O_2^\ominus .