

N° d'ordre :

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

**THESE PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
DOCTORAT**

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie des Matériaux et de L'Environnement

Par :

M^r Faouzi SAIB

Thème :

Synthèse et caractérisation des oxydes semi-conducteurs appliqués à la photocatalyse et production d'hydrogène

Soutenue publiquement le : **24/01/ 2019**, devant le jury composé de:

M. LOUNICI Hakim	Professeur à UAMO. Bouira	Président
M. TRARI Mohamed	Professeur à l'USTHB	Directeur de Thèse
M. BESSEKHOUD Yassine	Professeur à l'ENSV	Examineur
M. AROUS Omar	Maître de conférences à l'USTHB	Examineur
M. DJAIDJA Abdelhamid	Professeur UAMO. Bouira	Examineur
M. CHIBANE Mohamed	Professeur à UAMO. Bouira	Invité

UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ -BOUIRA

© **Université** Akli Mohand Oulhadj- BOUIRA
Département de Chimie
Faculté des sciences et des sciences appliqués
Bouira, 10000 ALGERIE
Phone ----- • Fax -----

Remerciements

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

*Mes plus sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à mes directeurs de thèse Monsieur le Professeur **TRARI Mohamed** et Monsieur le Professeur **CHIBANE Mohamed**. Sans eux ce travail n'existerait tout simplement pas. Je tiens à leur exprimer ici toute ma gratitude pour m'avoir bien accueilli, et pour m'avoir permis de mener avec succès ce travail de thèse. Leurs compétences scientifiques, leurs qualités humaines, leur disponibilité ainsi que leur aide précieuse au quotidien en font deux encadrants exceptionnels. Je les remercie aussi pour l'autonomie qu'ils m'ont accordée pendant mes travaux de recherche, tout en restant disponibles, me permettant ainsi de réaliser ce travail dans les meilleures conditions possibles. Je les remercie tout spécialement de m'avoir encouragé.*

*Je tiens à remercier **Monsieur LOUNICI Hakim**, Professeur à l'université de Bouira, qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude. Qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.*

*C'est avec un grand honneur que je compte Monsieur **BESSEKHOUD Yassine**, Professeur à l'ENSV, parmi les membres du jury. Je tiens à lui adresser mes vifs remerciements.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **AROUS Omar**, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier Monsieur **DJAIDJA Abdelhamid**, Professeur à l'université de Bouira, d'avoir accepté de participer à ce jury.*

*Je remercie enfin les membres de laboratoire ; qui étaient pour moi une deuxième famille : **M^r B. BELLAL, M^r G. REKHILA, M^r K. CHERIFI, M^r S. OMEIRI, M^r O. MAHROUA, M^{elle} K. DIB. M^{elle} S. BOULAHLIB, M^{elle} R. BRAHIMI. M^{me} Y. GABES, M^{me} N. BENREGUIA et M^{me} N. HELAILI.***

Enfin j'adresse mes remerciements les plus sincères à mes chers amis.

Dédicaces

*À mes chers parents **Said** et **Meriem**, qui ont sacrifié pour mon bonheur et ma réussite.*

À mes chères sœurs et frères et toute ma famille

*À mes nièces **MARAM**, **RAWANE** et **ANAÏS***

*À Mon Oncle **SAIB Abderrahmane***

*À **M^{elle} Assia DJEGHRI***

*À **BOURAHLA Nouredine** et **GAALOUL Samir** les
responsables de la bibliothèque de la faculté de chimie USTHB*

*À mes amis : **L. Fouad**, **C. Hamza**, **M. Abdelmalek**, **K. Abdelmalek**, **A. Nasser**, **S. Abderraouf**, **S. Mammer**, **K. Chaouki**, **D. Nadjib**, **H. Abderraouf**,
C. Said, **B. M. Amine**, et **M. Ali Massinissa**.*

« La simplicité est la sophistication suprême. »

***Léonard De Vinci** (1452 - 1519)*

Table des matières

Introduction générale et problématique	1
Chapitre I : GÉNÉRALITÉS ET ASPECTS THEORIQUES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS	4
I.1 Généralités	4
I.1.1 L'énergie solaire	4
I.1.2 L'hydrogène :	5
I.1.2.1 Applications actuelles.....	5
I.1.2.2 L'hydrogène : Défis actuels et futurs.....	6
I.1.2.3 Les différentes méthodes de production	7
I.1.2.3.1 Production à partir de l'énergie fossile	7
I.1.2.3.2 Le Vaporeformage d'hydrocarbure	8
I.1.2.3.3 Vaporeformage du gaz naturel	8
I.1.2.3.4 Oxydation partielle des résidus sous vide	8
I.1.2.3.5 L'électrolyse de l'eau.....	8
I.1.2.3.6 Production d'hydrogène à partir de la gazéification de la biomasse	9
I.1.2.3.7 Procédé Biologique	9
I.1.2.3.8 Production par photo-électrolyse	10
I.2 Théorie des semi-conducteurs	11
I.2.1 Définition d'un semi-conducteur	11
I.2.1.1 Bande de valence (BV).....	11
I.2.1.2 Bande de conduction (BC)	11
I.2.1.3 Bande interdite (Eg).....	11
I.2.1.4 Transition directe	11
I.2.1.5 Transition indirecte	12
I.2.2 Propriétés générales des semi-conducteurs	12
I.2.2.1 Propriétés électriques	12
I.2.2.2 Propriétés optiques : Réflectance diffuse	13
I.2.2.3 Niveau de Fermi	14
I.2.2.4 Mécanisme de conduction	16
I.2.3 Semi-conducteurs intrinsèques.....	16
I.2.3.1 Définition	16
I.2.3.2 Densité de porteurs.....	16
I.2.3.3 Niveau de Fermi semi-conducteur intrinsèque.....	16
I.2.3.4 Inconvénients	17
I.2.4 Semi-conducteurs extrinsèques	17

I.2.4.1	Niveau de Fermi semi-conducteur extrinsèque	17
I.2.4.2	Semi-conducteur extrinsèque de type n	18
I.2.4.3	Semi-conducteur extrinsèque de type p	19
I.2.4.4	Génération et recombinaison de pair électron-trou.....	19
I.2.4.5	Recombinaison directe :.....	20
I.2.4.6	Recombinaison par l'intermédiaire de pièges :.....	21
I.2.5	Les défauts cristallins.....	21
I.2.5.1	La lacune.....	21
I.2.5.2	Les joints de grains et les dislocations	21
I.2.5.3	Les états de surfaces	22
I.2.6	Étude photo électrochimique des semi-conducteurs	22
I.2.6.1	Le potentiel de la bande plate.....	22
I.2.6.2	Les courbes intensité-potentiel (I-V)	23
I.2.6.3	Représentation de Nyquist.....	23
I.2.6.4	Modélisation.....	23
I.2.6.5	Model de Gärtner	24
I.2.7	Phénomène de contact des semi-conducteurs.....	24
I.2.7.1	Effet de l'illumination sur la distribution des porteurs de charges	25
I.2.7.2	La photo catalyse hétérogène	26
I.2.7.3	Principe de la photocatalyse hétérogène.....	26
I.2.7.4	Mécanisme de photo-catalyse	27
I.3	Structure cristallin pérovskite	29
I.3.1	Brownmillerite.....	30
I.3.2	Structure delafossite	31
Chapitre II : GÉNÉRALITÉS SUR LES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES		33
II.1	Introduction	33
II.2	Classification des membranes	34
II.2.1	Classification des membranes selon leur nature	34
II.2.1.1	Les membranes organiques.....	34
II.2.1.2	Les membranes minérales.....	35
II.2.1.3	Les membranes composites ou hybrides	35
II.2.2	Classification des membranes selon leur mécanisme de séparation.....	35
II.2.3	Classification des membranes selon leur morphologie	35
II.2.3.1	Membranes Symétriques	35
II.2.3.2	Membranes asymétriques (ou anisotropes)	35
II.2.4	Classification des membranes selon leur géométrie	36

II.2.4.1	Membranes planes.....	36
II.2.4.2	Membranes Tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm).....	37
II.2.4.3	Membranes Creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm).....	37
II.2.4.4	Membranes spirales.....	37
II.2.5	Types de membranes chargées.....	38
II.2.5.1	Les membranes homopolaires.....	38
II.2.5.2	Les membranes bipolaires.....	39
II.2.5.3	Les membranes amphotères.....	39
II.2.5.4	Les membranes mosaïques.....	39
II.3	Procédés de séparations membranaires.....	39
II.3.1	Procédés électro-membranaires.....	40
II.3.1.1	Electrodialyse conventionnelle.....	40
II.3.1.2	Electrodialyse à membrane bipolaire.....	40
II.3.2	Procédés utilisant un gradient de pression.....	41
II.3.2.1	Osmose inverse.....	41
II.3.2.2	La nanofiltration.....	42
II.3.2.3	L'ultrafiltration.....	42
II.3.2.4	La microfiltration.....	43
II.3.3	Procédés utilisant un gradient de température.....	43
II.3.3.1	Thermo-osmose ou thermo-diffusion.....	43
II.3.3.2	La pervaporation.....	44
II.3.4	Procédés utilisant un gradient de concentration.....	45
II.3.4.1	Dialyse simple.....	45
II.3.4.2	Dialyse ionique croisée.....	45
II.4	Propriétés des membranes.....	46
II.4.1	La perm-sélectivité.....	46
II.4.2	La Résistance électrique.....	46
II.4.3	La Diffusion et l'auto-diffusion.....	46
II.4.4	Taux de conversion.....	47
II.4.5	Le seuil de coupure d'une membrane.....	47
II.4.6	Le colmatage et le nettoyage chimique des membranes.....	47
II.4.6.1	Les différents types de colmatage.....	47
II.4.6.2	Le nettoyage chimique des membranes.....	48
II.4.6.3	Le vieillissement chimique des membranes.....	49
II.5	Les matériaux membranaires organiques usuels.....	49
II.5.1	La cellulose et ses dérivés.....	49

II.5.2	Les polysulfones	50
II.5.3	Les polyoléfines et les polymères fluorés.....	50
II.6	Les membranes polymères plastifiées	50
II.6.1	Composition d'une membrane polymère plastifiée	51
II.6.1.1	Polymère de base	51
II.6.1.2	Plastifiant.....	54
II.6.1.3	Transporteur.....	55
Chapitre III	: MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES	58
III.1	Synthèse des semi-conducteurs et élaboration des membranes	58
	Elaboration des membranes	59
III.1.1	Elaboration du semi-conducteur $Sr_2M_2O_{5-\delta}$ (double perovskite).....	60
III.1.1.1	Elaboration du semi-conducteur $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$ (Ferrite de Strontium)	60
III.1.1.2	Elaboration du semi-conducteur $Sr_2Co_2O_5$ (Cobaltite de Strontium).....	61
III.1.1.3	Elaboration du semi-conducteur $AgCoO_2$ (delafossite).....	61
III.1.2	Elaboration des membranes	62
III.1.2.1	Elaboration de la membrane cationique.....	62
III.1.2.2	Elaboration de la membrane anionique.....	62
III.2	Techniques de caractérisation.....	64
III.2.1	Diffraction des rayons X sur poudre.....	65
III.2.2	Mesures de la granulométrie	66
III.2.3	Analyse thermique	66
III.2.3.1	L'analyse thermique gravimétrique (ATG)	66
III.2.3.2	La calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	67
III.2.3.3	L'analyse thermique différentielle	67
III.2.4	Caractérisation électrochimique et photoélectrochimique :.....	67
III.2.4.1	Préparation de l'électrode de travail.....	69
III.2.5	Propriétés de transports.....	71
III.2.5.1	Pouvoir thermoélectrique	71
III.2.5.2	Mesure de la conductivité	72
III.2.5.3	Mesure de la capacitance.....	72
III.2.6	Le spectrophotomètre UV-visible mode de réflectance diffuse	73
III.2.7	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.....	74
III.2.8	Détermination du pH pzc par la méthode drift.....	75
III.3	Etude de la photoactivité de $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$, $Sr_2Co_2O_5$ et $AgCoO_2$.....	76
III.3.1	Photo production des gaz (Hydrogène et Oxygène)	76

III.3.2	Procédure de transfert de Cd^{2+} à travers les membranes élaborées en utilisant la photo-électrodialyse	77
Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSION		78
IV.1	Ferrite de strontium $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ (δ variable)	78
IV.1.1	Analyse thermique	78
IV.1.1.1	L'analyse thermogravimétrique	78
IV.1.1.2	La calorimétrie différentielle à balayage	79
IV.1.2	Analyse structurale	80
IV.1.2.1	Diffraction des rayons X sur poudre	80
IV.1.2.3	Spectroscopie infra-rouge	82
IV.1.3	Propriétés optiques	83
IV.1.4	Propriétés de transport	84
IV.4.1.1	Conductivité électrique	84
IV.4.1.2	Pouvoir thermoélectrique	85
IV.1.5	Propriétés électrochimiques et photo- électrochimiques	86
IV.1.5.1	Courbe Intensité-potential $J(E)$	86
IV.1.5.2	Détermination du potentiel de la bande plate (V_{bp})	88
IV.1.5.3	Mesure d'impédance électrochimique	90
IV.1.5.4	Diagramme énergétique de la jonction $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ / électrolyte	91
IV.2	Cobaltite de strontium $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$	93
IV.2.1	Analyse thermique	93
IV.2.1.1	L'analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermodifférentielle	93
IV.2.1.2	La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)	94
IV.2.2	Analyse structurale	94
IV.2.2.1	Diffraction des rayons X sur poudre	94
IV.2.2.2	Spectroscopie infra-rouge	95
IV.2.3	Propriétés optiques	96
IV.2.4	Propriétés de transport	98
IV.2.4.1	Conductivité électrique	98
IV.2.4.2	Pouvoir thermoélectrique	99
IV.2.5	Propriétés électrochimiques et photo- électrochimiques	100
IV.2.5.1	Courbe Intensité-potential $J(E)$	100
IV.2.5.2	Détermination du potentiel de la bande plate (V_{bp})	101
IV.2.5.3	Diagramme énergétique de la jonction $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ / électrolyte	103
IV.3	L'oxyde de cobalt argent AgCoO_2	105
IV.3.1	Analyse thermique	105

IV.3.1.1	L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermodifférentielle	105
IV.3.2	Analyse structurale.....	106
IV.3.2.1	Diffraction des rayons X sur poudre	106
IV.3.3	Propriétés optiques	107
IV.3.4	Propriétés de transport	108
IV.3.5	Propriétés électrochimiques et photo- électrochimiques	110
IV.3.5.1	Courbe Intensité-potentiel J(E)	110
IV.3.5.2	Détermination du potentiel de la bande plate (V_{bp})	111
IV.3.5.3	Mesure d'impédance électrochimique	112
IV.3.5.4	Diagramme énergétique de la jonction $AgCoO_2$ / électrolyte.....	114
Chapitre V : PHOTOACTIVITE.....		115
V.1 Application I : Photo-production d'hydrogène		115
V.1.1	Photo-production d'hydrogène sur $Sr_2Co_2O_5$ /électrolyte	115
V.1.2	Photo-production d'hydrogène sur $AgCoO_2/ Na_2SO_4$ (pH ~ 7).....	117
V.2 Application II : Photo-production d'oxygène sur $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$ /électrolyte		120
V.3 Application III : Photo-électrodéposition du cadmium		123
V.3.1	Caractérisations des membranes	124
V.3.1.1	Caractérisation par infra-rouge (ATR/FTIR).....	124
V.3.1.2	Analyse thermique Gravimétrique (ATG).....	126
V.3.1.3	Diffraction des rayons X	128
V.3.2	Photo-électrodéposition du cadmium	129
V.3.2.1	Effet de la source d'illumination des semi-conducteurs	129
V.3.2.2	Suivi de la conductivité des trois compartiments en fonction du temps.....	131
Conclusion générale.....		133
Références.....		136

Liste des figures

Chapitre I

Figure. I-1 :	Spectre d'énergie solaire	4
Figure. I-2 :	Location du système d'alimentation par hydrogène au sein du véhicule	6
Figure. I-3 :	Schéma de la cellule photo électrochimique	10
Figure. I-4 :	Les différentes bandes énergétiques pour les trois types de matériaux	12
Figure. I-5 :	Comportement typique de la conductibilité électrique σ en fonction de $1/T$	13
Figure. I-6 :	Semi-conducteur à gap direct et Semi-conducteur à gap indirect	14
Figure. I-7 :	Fonction de Fermi à $T= 0$ K et à $T> 0$ K	15
Figure. I-8 :	Diagramme énergétique dans les semi-conducteurs de type n et p	15
Figure. I-9 :	Semi-conducteur intrinsèque	16
Figure. I-10 :	Semi-conducteur type n	18
Figure. I-11 :	Semi-conducteur type p	19
Figure. I-12 :	Excitation d'un semi-conducteur par la lumière $h\nu (> E_g)$	20
Figure. I-13 :	Exemple d'un diagramme d'impédance en coordonnées de Nyquist et circuit équivalent correspondant	24
Figure. I-14 :	Interface du semi-conducteur de type p/électrolyte	25
Figure. I-15 :	Schéma global représentant les étapes de la photo-catalytique	27
Figure. I-16 :	Principe de la photo-dégradation des polluants organique	28
Figure. I-17 :	Structure de type pérovskite dans sa structure cubique idéale-Groupe d'espace $R\bar{3}m$	30
Figure. I-18 :	(a) Représentation de la structure brownmillerite Ba_2InGaO_5 . (b) et (c) représentent les couches tétraédriques perpendiculaires au l'axe Ba_2InGaO_5 et (c) composé parent $Ba_2In_2O_5$ d'empilement dans (b)	31
Figure. I-18 :	Structure cristalline de type delafossite $AgFeO_2$. La projection de la maille unitaire sur un plan YZ : (a) polytype 2H et (b) polytype 3R	32

Chapitre II

Figure. II-1 :	Procédé de séparation à travers une membrane sélective.	34
Figure. II-2 :	Représentation schématique des différentes structures membranaires (a) Membrane symétrique, (b) Membrane asymétrique.	36
Figure. II-3 :	Module plan	36
Figure. II-4 :	Module tubulaire	37
Figure. II-5 :	Module fibre creuse.	37
Figure. II-6 :	Module spirale	38
Figure. II-7 :	Principe de l'électrodialyse conventionnelle	40
Figure. II-8 :	Principe de l'électrodialyse à membrane bipolaire	41
Figure. II-9 :	Représentation schématique du phénomène d'osmose	41
Figure. II-10 :	Principe de la Nanofiltration.	42
Figure. II-11 :	Principe de la Distillation à membrane	43
Figure. II-12 :	Schéma représentatif de la pervaporation.	44
Figure. II-13 :	Principe de la dialyse de Donnan.	45

Chapitre III

Figure. III-1 :	Le protocole expérimental détaillé pour l'élaboration des perovskite	60
Figure. III-2 :	Schéma représentatif de la méthode de synthèse $AgCoO_2$	61
Figure. III-3 :	Photo de la membrane cationique et les formules semi-développées de ces constituants	62

Figure. III-4 :	Photo de la membrane anionique et les formules semi-développées de ces constituants	63
Figure. III-5 :	Principe de fonctionnement d'un diffractomètre des rayons X	65
Figure. III-6 :	Dispositif permettant l'élaboration de la pastille, (a) pastille et (b) moule	69
Figure. III-7. a :	Electrode de travail	70
Figure. III-7. b :	Le montage expérimental utilisé en étude électrochimique	70
Figure. III-8 :	Dispositif de mesures de pouvoir thermoélectrique S	72
Figure. III-9 :	Dispositif expérimentale de la photo production d'hydrogène	76
Figure. III-10 :	Schéma général du montage expérimental utilisé	77
Chapitre IV		
Figure. IV-1 :	L'analyse thermogravimétrique (ATG) pour le mélange stœchiométrique (Sr (NO ₃) ₂ ; Fe (NO ₃) ₃ 9H ₂ O), Sr ₂ Fe ₂ O _{5-δ}	78
Figure. IV-2 :	La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour le mélange (Sr (NO ₃) ₂ ; Fe (NO ₃) ₃ 9H ₂ O), (a) Sr ₂ Fe ₂ O ₅ ; (b) Sr ₂ Fe ₂ O _{5-δ}	79
Figure. IV-3 :	(a) Le diagramme de diffraction des rayons X de la brownmillerite Sr ₂ Fe ₂ O _{5-δ} préparée par voie nitrate. Insert : la distribution des tailles. (b) Structure idéale de Sr ₂ Fe ₂ O _{5-δ} (c) brownmillerite Sr ₂ Fe ₂ O ₅	80
Figure. IV-4 :	Spectre FTIR de Sr ₂ Fe ₂ O _{5-δ} tel que préparé par notre méthode	83
Figure. IV-5 :	Détermination de l'énergie de la bande interdite E _g (Transition optique directe) (a) Sr ₂ Fe ₂ O _{5-δ} (b) Sr ₂ Fe ₂ O ₅	84
Figure. IV-6 :	La variation thermique de la conductivité électrique de la brownmillerite (a) Sr ₂ Fe ₂ O _{5-δ} (b) Sr ₂ Fe ₂ O ₅	85
Figure. IV-7 :	La variation thermique du pouvoir thermoélectrique (S) Sr ₂ Fe ₂ O _{5-δ}	86
Figure. IV-8 :	La courbe voltamétrie cyclique de Sr ₂ Fe ₂ O _{5-δ} dans une solution de Na ₂ SO ₄ (0,1 M, pH ~ 7) sous N ₂ , insert la courbes de polarisation. Vitesse de balayage 10 mV s ⁻¹	87
Figure. IV-9 :	Diagramme Mott-Schottky de Mott-Schottky (a) Sr ₂ Fe ₂ O _{5-δ} (b) Sr ₂ Fe ₂ O ₅ . tracée dans une solution de Na ₂ SO ₄ (0,1 M, pH ~ 7)	89
Figure. IV-10 :	Diagramme de Nyquist de Sr ₂ Fe ₂ O _{5-δ} ; tracée dans une solution de Na ₂ SO ₄ (0,1 M, pH ~ 7)	91
Figure. IV-11 :	Diagramme énergétique de la jonction Sr ₂ Fe ₂ O _{5-δ} / Na ₂ SO ₄	92
Figure. IV-12 :	L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée thermodifférentielle (ATD), pour le mélange stœchiométrique (Sr (NO ₃) ₂ ; Co (NO ₃) ₂ 6H ₂ O)	93
Figure. IV-13 :	La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour le mélange (Sr (NO ₃) ₂ ; Co (NO ₃) ₂ 6H ₂ O)	94
Figure. IV-14 :	Le diagramme de diffraction des rayons X de la brownmillerite Sr ₂ Co ₂ O ₅ préparée par voie nitrate. Insert : la distribution des tailles	95
Figure. IV-15 :	Spectre FTIR de Sr ₂ Co ₂ O ₅	96
Figure. IV-16 :	Détermination de l'énergie de la bande interdite E _g (Transition optique directe) Sr ₂ Co ₂ O ₅	97
Figure. IV-17 :	La variation thermique de la conductivité électrique de la brownmillerite Sr ₂ Co ₂ O ₅	98
Figure. IV-18 :	La variation thermique du pouvoir thermoélectrique (S) Sr ₂ Co ₂ O ₅	100
Figure. IV-19 :	(a) La voltammétrie cyclique de Sr ₂ Co ₂ O ₅ dans une solution de KOH (0,1 M, pH ~ 12) sous barbotage N ₂ (b) Von (photocurrent onset potential), Vitesse de balayage 10 mV S ⁻¹	101
Figure. IV-20 :	La courbe caractéristique de Mott-Schottky de Sr ₂ Co ₂ O ₅ tracée dans une solution de KOH (0,1 M, pH ~ 12) sous barbotage N ₂ ; Vitesse de balayage 10 mV s ⁻¹	102

Figure. IV-21 :	Diagramme énergétique de la jonction $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5 / \text{KOH}$	104
Figure. IV-22 :	L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée thermodifférentielle (ATD) de la delafossite AgCoO_2	106
Figure. IV-23 :	(a) Spectre de diffraction des rayons X de la delafossite AgCoO_2 ; (b) Structure cristalline correspondante aux paramètres linéaires et angulaires expérimentaux.	107
Figure. IV-24 :	La transition optique directe de la delafossite AgCoO_2	108
Figure. IV-25 :	La variation thermique de la conductivité électrique de AgCoO_2	109
Figure. IV-26 :	La variation thermique du pouvoir thermoélectrique (S) AgCoO_2 ; insert : la variation thermique de (S) une fonction de $1/T$	110
Figure. IV-27 :	(a) La courbe voltamétrie cyclique de AgCoO_2 , dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M, pH ~ 7) sous N_2 ; insert la courbes de polarisation. Vitesse de balayage 10 mV S^{-1} , (b) le potentiel photocourant (E_{on})	111
Figure. IV-28 :	Diagramme de Mott-Schottky de AgCoO_2 dans une solution M, pH ~ 7) de Na_2SO_4 (0.1	112
Figure. IV-29 :	(a) La représentation de Nyquist de AgCoO_2 dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M, pH ~ 7) sous N_2 . Insert : le circuit proposé pour s'adapter aux données EIS de l' AgCoO_2 . (b) Diagramme de Bode de. Vitesse de balayage 10 mV s^{-1} .	113
Figure. IV-30 :	Le diagramme énergétique de jonction $\text{AgCoO}_2 / \text{Na}_2\text{SO}_4$	114
Chapitre V		
Figure. V-1 :	Evolution du volume d'hydrogène en fonction du temps $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ à différent pH	118
Figure. V-2 :	a) Variation du volume d'hydrogène en fonction du temps $\text{AgCoO}_2 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ (0.1 M, pH ~ 7), insert augmentation du pH en fonction du temps. (b) le spectre de diffraction des rayons X après la photocatalyse.	119
Figure. V-3 :	Variation du volume d'oxygène en fonction du temps de la jonction : $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-}\delta / \text{KOH}$	121
Figure. V-4 :	Effet de la masse de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-}\delta / \text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,1) sur l'évolution de l'oxygène produit en fonction du temps en milieux neutre Na_2SO_4 (0,1 M).	122
Figure. V-5 :	Spectre ATR de la membrane cationique	124
Figure. V-6 :	Spectre ATR de la membrane anionique	124
Figure. V-7 :	Thermogramme de la membrane cationique (AC + PATSA + Glycérine)	127
Figure. V-8 :	Thermogramme de la membrane anionique (AC + PEI + Glycérine + PVA)	127
Figure. V.9:	(a) Diffractogramme DRX de la membrane cationique (AC + PATSA + Glycérine), (b) la membrane anionique (AC + PEI + Glycérine + PVA)	128
Figure. V-10 :	La variation de la concentration du cadmium en fonction du temps dans le compartiment (A) sous irradiation par lampe visible 100 Watt.	129
Figure. V-11 :	La variation de la concentration du cadmium en fonction du temps dans le compartiment (A) sous irradiation par le soleil compartiment (B) sous irradiation par lampe visible 100 Watt	130
Figure. V-12 :	La variation de la concentration du cadmium en fonction du temps dans le compartiment (B) sous irradiation par lampe visible 100 Watt	130
Figure. V-13 :	La variation de la concentration du cadmium en fonction du temps dans le compartiment (B) sous irradiation par le soleil	131
Figure. V-14 :	Suivi de la conductivité des trois compartiments en fonction du temps sous irradiation par le soleil	132
Figure. V-15 :	Suivi de la conductivité des trois compartiments en fonction du temps sous irradiation par lampe visible 100 Watt	132

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Plans de démonstration et de commercialisation des voitures à pile à combustible.	7
--------------------------------------------------------------------------------------------------------	---

Chapitre II

Tableau II.1 : Différentes expressions des flux de transfert.	39
----------------------------------------------------------------------	----

Chapitre III

Tableau III-1 : Liste des produits utilisés dans la synthèse des matériaux et leurs applications.	59
----------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Tableau III-2 : Conditions expérimentales pour chaque oxyde en Mode J(V) dans l'obscurité et sous lumière	70
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre IV

Tableau III-1. Paramètres électrochimiques de corrosion du SC $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ dans l'obscurité.	88
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre V

Tableau. IV-1 : Valeurs des pics et les radicaux correspondants des différentes membranes obtenues par l'analyse 'ATR.	125
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Liste des publications de thèse

- [1] **F. Saib**, F. Özel, A. Sarılmaz, O. Mahroua, B. Bellal, M. Trari, Photo-electrochemical properties of p-type AgCoO₂ prepared by low temperature method, Mater. Sci. Semicond. Process. 91 (2019) 174–180. doi:10.1016/j.mssp.2018.11.026.
- [2] **F. Saib**, M. Mekiri, B. Bellal, M. Chibane, M. Trari, Photoelectrochemical properties of the brownmillerite Sr₂Fe₂O₅: Application to electrochemical oxygen evolution, Russ. J. Phys. Chem. A. 91 (2017) 1562–1570. doi:10.1134/S0036024417080295.
- [3] **F. Saib**, B. Bellal, M. Trari, Preparation and characterization of the brownmillerite Sr₂Co₂O₅ as novel photocatalyst in the hydrogen generation, Mater. Sci. Semicond. Process. 63 (2017) 122–126. doi:10.1016/j.mssp.2016.12.044.

Liste des publications hors thèse

- [1] R. Bagtache, **F. Saib**, K. Abdmeziem, M. Trari, A new hetero-junction p-CuO/Al₂O₃ for the H₂ evolution under visible light, Int. J. Hydrogen Energy. (2019).
- [2] Z. Chaieb, O. Ould Mohamed, A.A. Raho, **F. Saib**, M. Trari, Effect of Small Addition of Tin, Silicon and Iron on the Solute Atom Diffusion in the Al 3 wt% Cu 1 wt% Mg Alloy and Its Photoelectrochemical Protection, Int. J. Met. 13 (2019) 158–165. doi:10.1007/s40962-018-0244-1.
- [3] I. Bozetine, **F. Saib**, K. Dib, M. Trari, B. Bellal, STRUCTURE OF MATTER Semiconducting Properties of Ag₃PO₄ and Its Application to Rhodamine Degradation under Solar Light 1, 92 (2018) 2726–2732. doi:10.1134/S0036024418130058.

Liste d'abréviation

BC	Bande de conduction.
BV	Bande de valence.
B	Degré de pliage.
C_{dc}	Capacité de la double couche.
COD	Crystallography Open Database
CPE	Constante phase éléments.
E_a	L'énergie d'activation calculée a partir de la conductivité.
ECS	Electrode de référence au calomel saturé.
E_F	Niveau de Fermi.
ENH	Electrode normale à hydrogène.
eV	Electron volt.
E_g	Énergie de la bande interdite.
E(V)	Potentiel de l'électrode.
J(E)	Courbe Intensité-Potentiel.
JCPDS :	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
J_{ph}	Le photo courant.
h	La constante de Planck.
k	Constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$).
L	l'épaisseur de la pastille.
LD	Longueur de Debye ou la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.
N	Densité des porteurs (N _d pour les donneurs et N _a pour les accepteurs).
PDF-4+	Powder Diffraction File
pH_{pzc}	pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.
R	Constante des gaz parfaits ($8.32 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).
R	Diamètre
R_{dl}	La résistance de la double couche.
R_e	Resistance de l'électrolyte.
R_t	Résistance de transfert de charge.
S	Pouvoir thermoélectrique.

S	Surface
SC	Semi-conducteur.
V_{bp}	Potentiel de la bande plate.
W	Impédance de Warburg.
w	Largeur de la région de charges d'espace..
ϵ_0	Permittivité du vide.
α	Coefficient d'absorption optique.
β	Largeur du pic à mi-hauteur.
σ	Conductivité électrique.
λ	Longueur d'onde de la lumière incidente.
ρ	Masse volumique
μ_e	Mobilité électrique.

INTRODUCTION GENERALE

ET PROBLEMATIQUE

Introduction générale et problématique

L'eau douce est un élément indispensable à la vie et au fonctionnement de tout écosystème terrestre. Malheureusement, l'eau pure se raréfie progressivement, car les activités humaines rejettent des quantités croissantes d'espèces organiques et minérales qui ne sont pas convenablement éliminées avant de rejeter l'eau dans la nature. La pollution des eaux, accidentelle ou volontaire, constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle une préoccupation du premier ordre tout à fait justifiée à l'échelle internationale. L'augmentation des activités industrielles telles que les industries lourdes, les industries chimiques et certaines industries de transformation des métaux peuvent être la source d'une pollution très toxique et persistante et engendrent des conséquences néfastes sur l'écosystème. En effet, ces activités génèrent une multitude de produits chimiques qui se déversent dans le milieu aquatique sans aucun contrôle.

L'utilisation des techniques photoélectrochimiques connaît une croissance rapide, en raison notamment de la multiplication des domaines d'application. Ce développement devrait s'amplifier encore, du fait de l'émergence des problématiques liées à la préservation des ressources en eau (production durable) et de l'environnement (dépollution des effluents industriels). Dans cette optique, la photocatalyse est une technique peu coûteuse et facile à mettre en œuvre. Elle utilise l'énergie solaire qui est propre, gratuite et disponible. En effet, le potentiel solaire en Algérie est énorme et la constante solaire atteint une valeur de 1300 kW m^{-2} avec une durée d'ensoleillement pouvant atteindre 12 heures/jour.

Une des pollutions de l'eau les plus graves est celle causée par les métaux. En effet, les métaux lourds, bien qu'éléments naturels de la terre, font partie des polluants les plus toxiques. La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer leurs émissions en fixant des teneurs limites et des concentrations maximales admissibles. La protection de l'environnement est devenue ainsi une priorité pour tous les pays du monde où plusieurs travaux de recherche se sont orientés vers les méthodes de séparation telles que l'échange d'ions sur résines [1-3] et les techniques de séparation membranaires [4, 5]. Ces dernières ont déjà prouvé leur efficacité dans le traitement des eaux en éliminant les métaux toxiques [6, 7].

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'énergétique (hydrogène) et de l'environnement; destruction des polluants dans un milieu aqueux [8-10] et la récupération des métaux [11]. Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées à une échelle pilote. De plus, l'énergie actuelle provient principalement des

hydrocarbures qui polluent de plus en plus l'environnement en dégageant des gaz à effet de serre, responsables du réchauffement climatique [12].

La conversion de la lumière solaire en énergie électrique et/ou chimique continue d'attirer l'attention en raison de l'approche de l'épuisement des réserves d'énergies fossiles [13, 14]. Cependant, la surtension d'oxygène reste un handicap à surmonter pour la conversion de l'énergie solaire [15, 16]. La conversion photoélectrochimique offre des avantages sur les dispositifs photovoltaïques; comme la simplicité de fabriquer les cellules solaires par simple immersion de la photoélectrode dans un électrolyte ionique [17, 18]. Le principe est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur (SC) par des photons ($h\nu > E_g$), générant ainsi des paires électron/trou (e^-/h^+) impliquées dans les réactions de photoréduction. De nombreux oxydes comme SnO_2 [19], TiO_2 [20] et ZnO [21] utilisés dans la photocatalyse sont chimiquement stables contre la photocorrosion. Cependant, ils possèdent un gap (E_g) élevé, dépassant 3 eV et ils sont techniquement non-attractifs pour l'exploitation de l'énergie solaire qui ne contient que 5% de lumière UV, ceci est due au fait que la bande de valence (BV) est formée principalement de l'orbitale 2p de l'oxygène alors que la bande de conduction (BC) est dérivée du caractère cationique lui-même. En conséquence, la recherche est orientée vers d'autres familles comme les delafossites [22] et les spinelles [23] où les bandes électroniques dérivent du même cation métallique. Parmi les semi-conducteurs qui n'ont pas été testés en photocatalyse, les brownmillerites $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ et $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ appartenant à la famille perovskite AnMnO_{3n-1} . Avec une couleur noire, ces oxydes peuvent convertir une grande partie du rayonnement solaire et présentent une bonne stabilité chimique sur une large gamme de pH.

La co-précipitation produit une poudre homogène avec une distribution réduite des tailles [24]. La taille des cristallites est réduite jusqu'à 50nm où les électrons ont une grande probabilité de diffusion vers l'interface pour réagir avec les espèces en solution [25]. De plus, à cause des défauts inhérents aux matériaux poly-cristallins préparés par voie solide, une grande partie des paires (e^-/h^+) peut être perdue dans les régions inter-grains, entraînant une mauvaise photo-activité. La synthèse chimique produit une poudre homogène avec une petite taille de cristallites où les électrons ont une forte probabilité d'atteindre l'interface solide-liquide.

Le présent travail est consacré à l'étude des propriétés physiques et photoélectrochimiques des brownmillerites et de la delafossite. Ces oxydes ont été produits sur une suspension de poudre et appliqués à la photo-production de l'hydrogène et de l'oxygène sous lumière visible. Un autre objectif de cette thèse est la combinaison de la photocatalyse à

la technique membranaire pour l'élimination du cadmium. Ce dernier est un métal dangereux et la limite tolérée par l'organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour les rejets industriels est inférieure à 0.1 mg/L.

Ce manuscrit est subdivisé en cinq chapitres :

Chapitre I

Ce chapitre correspond à la partie bibliographique et aborde une présentation des généralités sur les énergies renouvelables suivi par des aspects théoriques sur les semi-conducteurs.

Chapitre II

Le deuxième chapitre est dédié à une brève description des membranes polymériques et des procédés membranaires.

Chapitre III

Le troisième chapitre est consacré à la description des protocoles expérimentaux suivis pour d'élaboration des semi-conducteurs et des membranes ainsi que les différentes méthodes de caractérisation utilisés au cours de ce travail.

Chapitre IV

Le quatrième chapitre regroupe les résultats et discussion des différentes techniques de caractérisation des matériaux élaborés.

Chapitre V

Le dernier chapitre englobe les résultats obtenus lors des applications photocatalytiques pour la photo-production de l'hydrogène et pour l'électrodéposition du cadmium.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS ET ASPECTS THEORIQUES SUR LES SEMI- CONDUCTEURS

Chapitre I : GÉNÉRALITÉS ET ASPECTS THEORIQUES

SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

I.1 Généralités

I.1.1 L'énergie solaire

L'énergie solaire est une énergie renouvelable dont l'utilisation ne produit pas de CO₂. Celle-ci apparaît donc comme une solution possible aux problèmes posés par la raréfaction de certaines sources d'énergie, propre, n'émet aucun gaz à effet de serre et sa matière première le soleil est gratuite, inépuisable et disponible partout dans le monde.

L'énergie produite par le soleil à la suite des réactions de fusion thermonucléaire, source de la plupart des énergies disponibles sur la terre est exploitable pour la production d'électricité et de la chaleur. Cependant, son aspect aléatoire nécessite un stockage à long terme. Le rayonnement qui nous parvient du soleil est émis par sa surface extérieure dont la température est d'environ 5800 K et la distribution spectrale du spectre solaire est la suivante : 5 % UV, 46 % visible et 49 % IR (**Fig. I-1**).

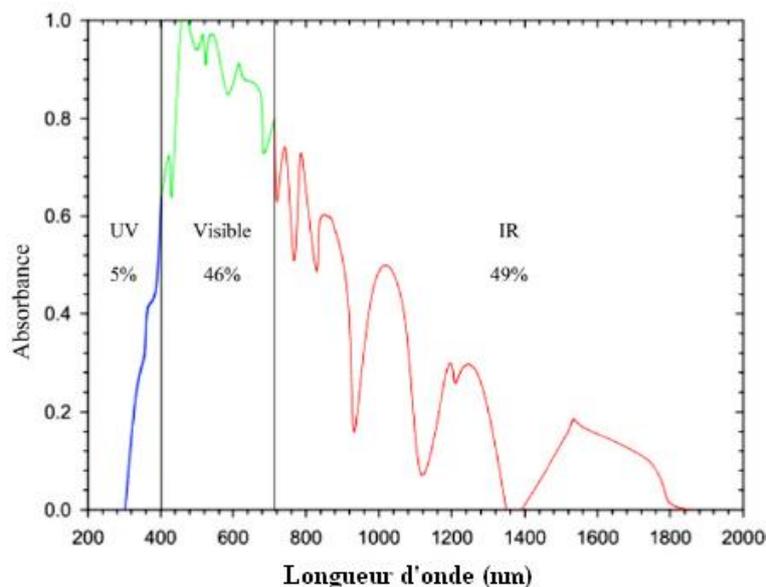


Figure. I-1 : Spectre d'énergie solaire [26]

La transformation de l'énergie solaire en électricité [27,28], trouve son application à de nombreuses échelles depuis la montre sans pile, le chargeur de téléphone portable jusqu'à les distributeur réseau...[29].

Les scientifiques ont ainsi obtenu un moyen relativement simple et peu onéreux de convertir de l'énergie solaire en hydrogène grâce à un procédé de photosynthèse artificielle [30].

I.1.2 L'hydrogène :

L'hydrogène fut reconnu comme une substance distincte en 1766 par Henry Cavendish. Antoine Lavoisier lui donna son nom hydrogène qui vient du grec ὕδωρ (*hudôr*), « eau » et γεννᾶν (*gennen*), « engendrer ».

Le dihydrogène est une molécule comportant deux atomes d'hydrogène, de formule chimique H₂, elle est inodore, incolore, non corrosif et surtout très énergétique. Il se représente comme un combustible de choix utilisable pour fournir de la chaleur et de l'énergie mécanique sans autre résidu que de l'eau. Mais il peut aussi, par une réaction électrochimique se combiner à l'oxygène pour produire de l'électricité, de la chaleur et de l'eau [31]. Il est présent sous forme de traces (0.5 ppm) dans l'air. C'est un gaz léger que la gravité terrestre ne peut d'ailleurs retenir. En effet, la combustion d'un kilo de H₂ libère trois fois plus d'énergie qu'un kilo d'essence, soit 120 MJ/kg contre 45 MJ/kg pour l'essence.

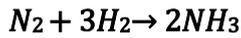
En revanche, l'hydrogène est l'élément le plus léger du tableau périodique ; ainsi, sa densité est très faible. Pour produire autant d'énergie qu'un litre d'essence, il faut 4,6 L de dihydrogène comprimé à 700 bars. Il s'agit d'une contrainte pour le transport et le stockage sous forme gazeuse [32].

Par rapport à l'essence, pour parcourir 600 km, le réservoir d'hydrogène à 700 bars est près de dix fois plus gros (400 litres / 42 litres) et six fois plus lourd (240 kg / 40 kg) qu'un réservoir d'essence. On peut cependant encore l'insérer dans une voiture moyenne, même s'il y a forcément moins de place disponible et de charge utile possible [29].

I.1.2.1 Applications actuelles

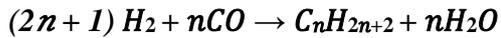
L'hydrogène est aussi un réactif utilisé dans de nombreux secteurs industriels comme la chimie pour fabriquer des fibres textiles, l'industrie du verre, l'électronique ou encore la métallurgie pour les atmosphères de traitement thermique qui permettent de produire des pièces mécaniques (frittage de pièces moulées) ou de modifier leurs propriétés (recuit de pièces métalliques).

Actuellement, près de 44 % du dihydrogène produits est utilisé pour le raffinage du pétrole, dans le cadre de la conversion des bruts lourds et de la désulfuration de l'essence et du gazoile. 38 % sert à la production d'ammoniac, par le procédé **Haber-Bosch** [33–36]:



I.1

Ou des hydrocarbures, via le procédé **Fischer-Tropsch** [37,38]:



I.2

I.1.2.2 L'hydrogène : Défis actuels et futurs

La pollution de l'air en milieu urbain est générée par les transports, les industries et la production énergétique. Elle se manifeste par la présence de particules fines (les aérosols, et notamment de carbone).

La population mondiale dans les années à venir, va augmenter significativement ainsi que les besoins énergétiques. Aussi bien les pays développés que ceux en développement, ont recours à des énergies atmosphériques polluantes, ce qui nécessite la recherche des énergies décarbonées tel que l'hydrogène. Même si les énergies fossiles resteront très certainement prédominantes, dans les années à venir.

Les grands constructeurs automobiles ont un programme de développement de voitures à hydrogène et presque toutes les marques ont déjà présenté au moins un modèle dans un salon automobile, tels que Toyota [39], Hyundai [40], , BMW [41–43], etc. La voiture fonctionne grâce à une pile à hydrogène non-polluante puisque la réaction d'hydrogène dégage de l'oxygène.

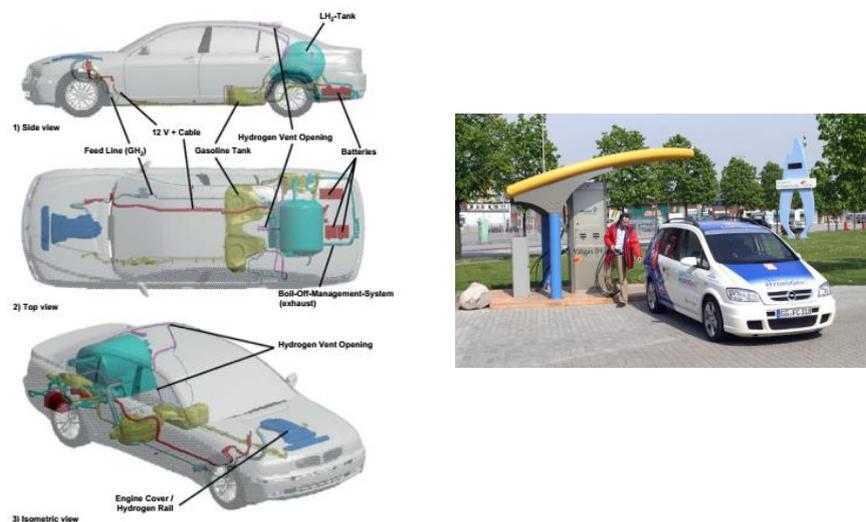


Figure. I-2 : Localisation du système d'alimentation par hydrogène au sein du véhicule. [41]

Les démonstrations actuelles attestent un tel niveau d'investissement dans le domaine des voitures dotées d'une pile à combustible, les véhicules qui circulent actuellement dans le monde sont illustrés dans (**tableau 1**) [31].

Tableau 1 Plans de démonstration et de commercialisation des voitures à pile à combustible.

Constructeur	Plans actuels			Première annonce	
	Démonstration	Lancement	Production de masse	Année	commercialisation
BMW (Allemagne)	2009 100 Série7 ICE LH	2009			
Daimler (Allemagne)	2009>100 Classe 30 bus Citaro 201	2012 1000 unités	2015 Décision oui/non	1997	2004 40 000 unités
Ford (Etats-Unis)	2005 2010			2002	2004(Lancement) 2010(commercial)
GM (Etats-Unis)	2009 115 Chevy Equinox	2012 1000 unités	>2012 1 million/an	2001	2004
Honda (Japon)	2008-2012 200 FCX Clarity		2018 Coût Objectif \$65000	2001	2004
Hyundai-Kia (Corée du sud)	2009 30 unités 2010 200 unités	2012 1000 unités	2018 30.000 unités		
Mazda (Japan)	2008+ 30 RX-8(HyNor)				
Nissan (Japon)		2009	2014		
Toyota (Japon)	2009 28 FCHV-adv		2015 Coût Objectif \$50000	2001	2004
Volkswagen (Allemagne)		2020			

I.1.2.3 Les différentes méthodes de production

L'hydrogène n'est présent que sous forme de traces dans l'air (0.005 partie par millions en volume). Il est donc nécessaire de le produire. Près de 95 % de la production totale d'hydrogène est encore issue d'énergies fossiles (gaz naturel \approx 49 %, hydrocarbures liquides \approx 29 % et charbon \approx 18 %). Les 5 % restants sont produits par électrolyse de l'eau [44–46]. Les technologies dominantes sont :

I.1.2.3.1 Production à partir de l'énergie fossile

La combustion de l'hydrogène produit de l'énergie propre ($\Delta H^\circ = -58 \text{ kcal mol}^{-1}$) sans gaz à effet de serre (CO_2). L'hydrogène est l'élément de base dans l'industrie chimique et pétrochimique, sous-produit des réactions de craquage et de reformage et constitue une matière première pour la production de l'ammoniac et de ses dérivés [47,48]. L'industrie des engrais, le méthanol, les gazoles de synthèse sont également utilisés comme sous-produit dans

la production du chlore et l'éthylène, ainsi que dans le raffinage du pétrole et la désulfuration des carburants.

I.1.2.3.2 Le Vaporeformage d'hydrocarbure

Le vaporeformage (reformage à la vapeur) [49,50] est la transformation à haute température (840 à 950 °C) et à pression modérée (20 à 30 bar) d'hydrocarbures en gaz de synthèse par réaction avec de la vapeur d'eau et en présence d'un catalyseur à base de nickel [51]. Du fait des différentes réactions mises en jeu, le gaz de synthèse obtenu est un mélange de $H_2 + CO + CO_2 + CH_4 + H_2O$ + autres impuretés :



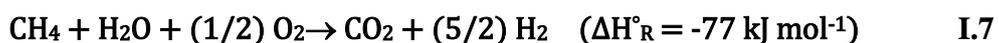
I.1.2.3.3 Vaporeformage du gaz naturel

Le gaz naturel contient essentiellement du méthane et conduit par vaporeformage [52], aux réactions suivantes:



I.1.2.3.4 Oxydation partielle des résidus sous vide

C'est la conversion sous vide d'une chaîne hydrocarbonée C_nH_m avec un rapport H/C égale à m/n. La réaction d'oxydation partielle du méthane (équation I- 7) constitue la troisième voie de production du gaz de synthèse [53] :



I.1.2.3.5 L'électrolyse de l'eau

Le procédé disponible actuellement consiste à réaliser une électrolyse. Seul 4 % de l'hydrogène est produit par électrolyse à cause du coût élevé. L'électrolyse de l'eau consiste en une oxydation et une réduction respectivement à l'anode et à la cathode dont le bilan global donne :



Le potentiel théorique pour réaliser cette électrolyse est de 1.23 V à 25 °C. Cependant, des potentiels de 1.7 à 2.1 V sont nécessaires pour décomposer l'eau à cause des fortes

surtensions et des chutes ohmiques. Avec de tels potentiels, le rendement global est de l'ordre de 70 à 85 %.

Il existe différents procédés de production, selon la nature de l'électrolyte employée. L'électrolyte peut être un acide ou une base séparée par une membrane polymérique échangeuse d'ions [54–57].

Les métaux ayant une faible surtension sont onéreux comme l'or et le platine. Pour pallier à cet inconvénient, des recherches sont concentrées sur des oxydes conducteurs à base des métaux de transition.

I.1.2.3.6 Production d'hydrogène à partir de la gazéification de la biomasse

La production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique par lequel des composés organiques comme le bois, les produits agricoles, les déchets urbains qui se décomposent en hydrogène et monoxyde de carbone. Le terme gazéification décrit le processus thermochimique qui se déroule à température élevée (800-1100 °C) entre la biomasse et un réactif gazeux (air, oxygène, vapeur d'eau) pour produire un gaz de synthèse riche en CO et H₂. La différence par rapport à la combustion réside dans la quantité d'oxygène utilisée (oxygène de l'air, oxygène de la vapeur) qui n'est pas en quantité suffisante pour conduire à l'oxydation totale de la biomasse (combustion). La production d'hydrogène par gazéification de la biomasse comporte les étapes suivantes [58] :

- ❖ Production du gaz de synthèse.
- ❖ Purification du gaz de synthèse par élimination des impuretés (H₂S, NH₃...).
- ❖ Réaction du gaz à l'eau (WGS) en vue de convertir CO contenu dans le gaz de synthèse en hydrogène en présence de la vapeur d'eau.
- ❖ Purification et production d'hydrogène à grande pureté.

I.1.2.3.7 Procédé Biologique

Certains organismes photosynthétiques, comme les algues vertes ou cyanobactéries, produisent du bio hydrogène et de dioxyde de carbone lors de la photosynthèse. Cet hydrogène est produit en milieu anaérobie. Cette production d'hydrogène est inhibée en raison de la libération simultanée d'oxygène (enzyme responsable de la libération d'hydrogène).

D'autres bactéries produisent également de l'hydrogène à partir de la biomasse en condition anaérobie, citons comme exemple l'entérobactérie aérogène à partir du glucose [59]

et le clostridium beijerinckii à partir du glucose et de l'amidon [60]. Selon les conditions opératoires, l'hydrogène n'est pas le seul produit, on peut également produire du méthane.

I.1.2.3.8 Production par photo-électrolyse

Par analogie à la photosynthèse naturelle, les chercheurs se sont intéressés à la conversion de l'énergie solaire en hydrogène par photo-électrolyse. Le maximum d'énergie convertie pour la jonction semi-conducteur (SC)/électrolyte est de 24 % et a atteint 30 % sur une hétérojonction avec deux semiconducteurs [61–65]. Cependant, si la contre-électrode est en métal, la photo-excitation du semi-conducteur génère un courant avec deux réactions électrochimiques simultanées. La décomposition de l'eau en oxygène et en hydrogène ne peut se produire que sur des semiconducteurs à large gap à cause des fortes surtensions. Le semi-conducteur excité par la lumière produit une paire électron trou :



Les réactions ayant lieu au niveau des électrodes, sont :

Sur le semi-conducteur (photoanode) :



Et sur l'électrode en platine (cathode) :



Soit globalement :



Un schéma simplifié d'une cellule photo électrochimique où s'effectue la photo électrolyse de l'eau est représenté sur la **Fig. I-3**.

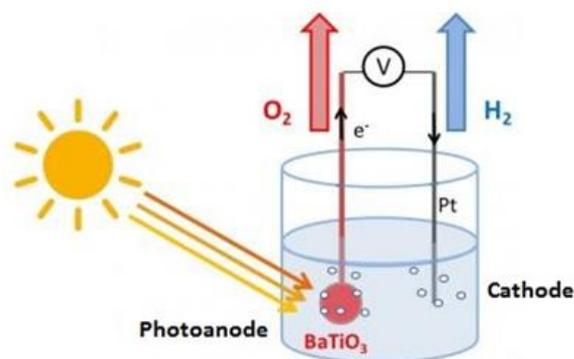


Figure. I-3 : Schéma de la cellule photoélectrochimique

I.2 Théorie des semi-conducteurs

I.2.1 Définition d'un semi-conducteur

Les semi-conducteurs sont des corps solides dont la conductivité électrique se situe entre celle des métaux et celle des isolants.

Les métaux conducteurs d'électricité contiennent un nombre élevé d'électrons libres. En revanche, dans les isolants tous les électrons participent à des liaisons chimiques dans le réseau cristallin et sont par conséquent fortement liés. Certains isolants deviennent conducteurs à plus haute température ; ou s'ils contiennent des impuretés, des défauts cristallins ou des défauts de stœchiométrie (écart par rapport à la composition chimique nominale) ; ce sont par définition les semi-conducteurs. Un semi-conducteur est donc un cristal qui est isolant s'il est pur, mais sa conductivité électrique augmente avec la température à cause d'un nombre élevé d'électrons qui sont excités vers la bande de conduction.

On distingue deux types de matériaux qu'on peut classer selon leur résistivité :

- ❖ Les conducteurs : (résistivité $< 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) avec un gap E_g nul.
- ❖ Les isolants (résistivité $> 10^6 \Omega \text{ cm}$) [66].

Entre ces deux types, ils existent des semi-conducteurs avec une résistivité intermédiaire et existence de deux bandes énergétiques :

I.2.1.1 Bande de valence (BV)

Elle est formée par les orbitales de plus haute énergie, occupées par les électrons qui ne participent pas à la conduction électrique (électrons liants).

I.2.1.2 Bande de conduction (BC)

C'est la bande permise inoccupée de plus basse énergie, elle correspond au niveau d'énergie des électrons libres qui participent à la conduction.

I.2.1.3 Bande interdite (E_g)

Entre ces deux bandes existe une bande interdite qui est la différence entre la bande de conduction et la bande de valence. La largeur correspondante (E_g), appelée **gap** = $(E_{BC} - E_{BV})$, est un paramètre qui permet de caractériser le semi-conducteur.

On distingue deux types de bandes interdites :

I.2.1.4 Transition directe

Quand le minimum de la bande de conduction correspond au même vecteur d'onde k que le maximum de la bande de valence

I.2.1.5 Transition indirecte

Le minimum de la bande de conduction, et le maximum de la bande de valence ne correspondent pas au même vecteur d'onde (**Fig. I-4**).

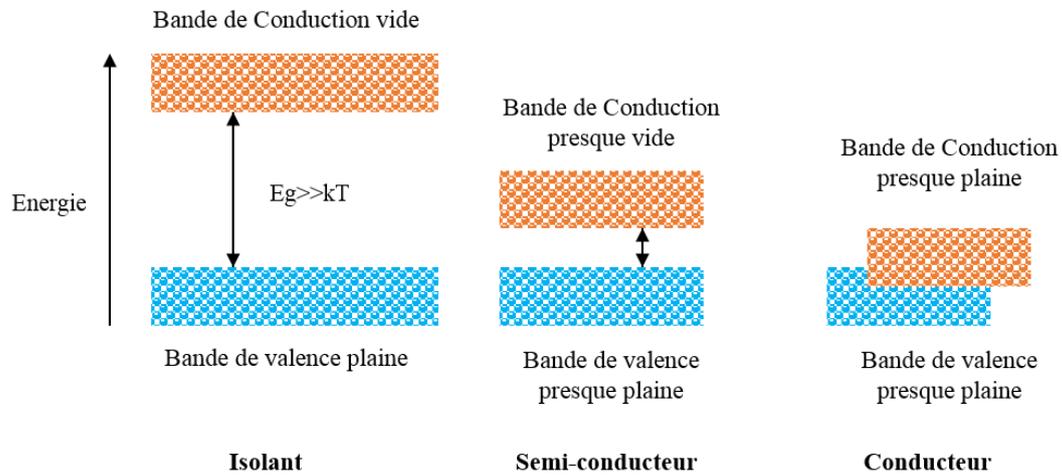


Figure. I-4 : Les différentes bandes énergétiques pour les trois types de matériaux

Il est utile de mentionner que dans un métal les deux bandes BV et BC chevauchent conduisant ainsi à un gap E_g égal à zéro.

I.2.2 Propriétés générales des semi-conducteurs

I.2.2.1 Propriétés électriques

La conductivité d'un semi-conducteur est essentiellement due aux porteurs de charge (électrons) dans la bande de conduction et aux trous créés dans la bande de valence sous l'effet des impuretés ou par excitation des électrons dans la bande de conduction. Son expression s'écrit :

$$\delta = \frac{n e^2 \tau_e}{m_e} + \frac{p e^2 \tau_h}{m_h} \quad \text{II.1}$$

Où : n est la densité d'électrons dans la BC, e le temps de relaxation des électrons dans la BC et m_e leur masse effective.

p , τ_h , m_h représentent les grandeurs correspondantes aux trous dans la bande de valence pour un semi-conducteur, la valeur de la conductivité électrique selon la loi d'Arrhénius, est donné avec la relation suivante [67]:

$$\delta = \delta_0 \text{EXP} \frac{-E_a}{RT} \quad \text{II.2}$$

Avec :

E_a l'énergie d'activation de la SC ; R est la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ; T températures en Kelvin. Expérimentalement, la conductivité d'un semi-conducteur varie comme indiqué dans la **Fig. I-5**.

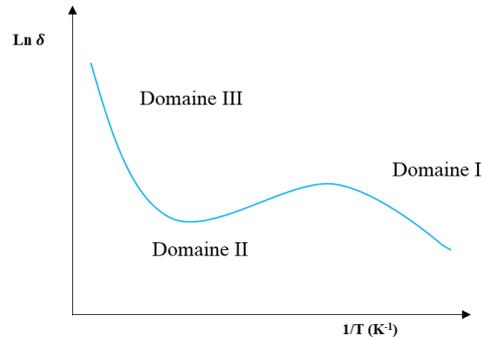


Figure. I-5 : Comportement typique de la conductivité électrique σ en fonction de $1/T$.

Trois domaines peuvent être distingués :

- ❖ Aux faibles températures la conduction est de nature extrinsèque (domaine I). Ce domaine n'est pas observé dans le cas des semi-conducteurs purs, car les porteurs de charge ne sont activés que par les impuretés.
- ❖ Aux températures modérées (domaine II), on parle de déplétion des défauts. Dans ce domaine, l'augmentation de la température n'entraîne pas l'activation des impuretés.
- ❖ Aux températures élevées (domaine III), la conduction intrinsèque prédomine. Les porteurs de charge sont transférés par excitation thermique de la bande de valence vers la bande de conduction. La pente de la variation linéaire de $\ln\sigma$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a [68] :

$$\Delta \ln \sigma \sim \frac{-E_a}{RT}$$

II.3

I.2.2.2 Propriétés optiques : Réflectance diffuse

Les propriétés optiques des semi-conducteurs dépendent fortement de la largeur de leur bande interdite (band gap) et le type de la transition électronique associée. La mesure de la réflexion spéculaire sur des surfaces planes en utilisant une sphère intégrante (recouverte d'un matériau diffusant et peu absorbant), permet d'augmenter la fraction du rayonnement arrivant sur le détecteur, le pourcentage de réflexion est ensuite comparé et envoyée sur l'échantillon. L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$. Mais comme la relation entre la réflectance et l'absorption réelle de l'échantillon dépend de nombreux facteurs (coefficient d'absorption, profondeur de pénétration, réflexion

spéculaire, domaine de longueur d'onde...), on utilise généralement la fonction de *Schuster-Kubelka-Munk* : $F(R) = (1-R)^2/2R$, Où est R est la réflectance diffuse.

Une des caractéristiques des matériaux semi-conducteurs est sa largeur de la bande interdite E_g (eV) appelée aussi gap optique, c'est-à-dire la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette transition se traduit dans les spectres par une forte absorption aux longueurs d'onde inférieures à une valeur de seuil $\{\lambda_{nm} = 1240/E_g\}$. La largeur de la bande interdite apparente a été déterminée par la méthode décrite par Karvaly et Hevesi, en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk, $F(R)$. La méthode consiste à représenter $[F(R).h\nu]^2 = f(h\nu)$, puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue jusqu'à absorption nulle. On peut rencontrer deux transitions : directe ($m=2$) ou indirecte ($m=0.5$). Le coefficient d'absorption optique (α) est en fonction de λ . La **Figure I-6** montre les deux transitions optiques directes et indirectes [69,70].

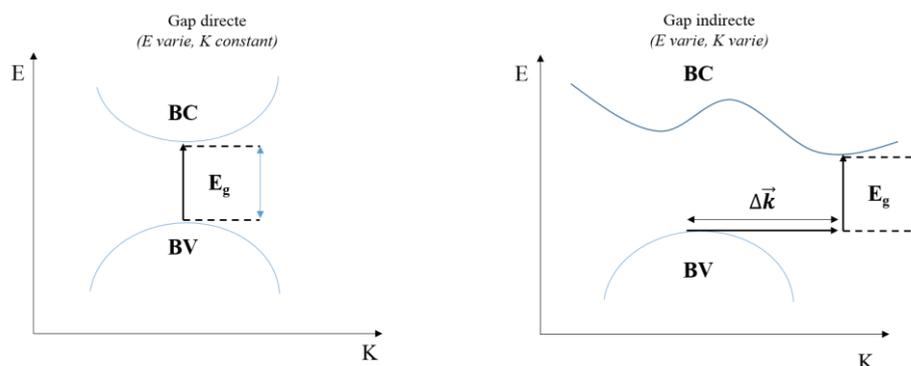


Figure. I-6 : Semi-conducteur à gap direct et Semi-conducteur à gap indirect

I.2.2.3 Niveau de Fermi

Les électrons dans un solide occupent des niveaux énergétiques bien définis. La répartition de ces électrons est décrite en fonction de la température par le niveau de Fermi. Lorsque la température du solide tend vers zéro K , le niveau de Fermi correspond au niveau d'énergie le plus élevé occupé par les électrons. Donc, deux bandes énergétiques permises sont observées, l'une remplie d'électrons qui se positionne au-dessous du niveau de Fermi, et l'autre bande est vide, elle se place au-dessus du niveau de Fermi. Le niveau de Fermi représente le potentiel chimique des électrons qui suivent la statistique de Fermi probabilité $F(E)$ pour qu'un niveau d'énergie E soit occupé par un électron, à une température donnée, elle obéit à la statistique de Fermi-Dirac qui régit la probabilité d'occupation des niveaux [71]:

$$F(E) = \left[1 - \frac{\exp(E-E_F)}{KT} \right]^{-1} \quad \text{II.4}$$

Où E_F représente le niveau de Fermi, défini comme le niveau d'énergie électronique dont la probabilité d'occupation par l'électron est égal à 1/2. K : constante de Boltzmann.

Les allures de la fonction de Fermi à 0 K et à température non nulle (**Fig. I-7**).

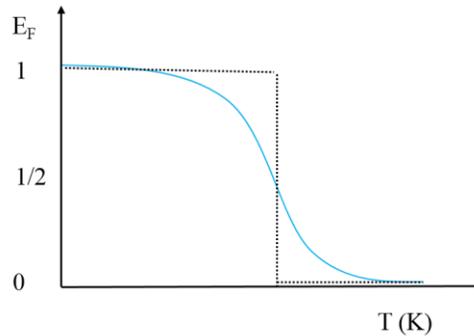


Figure. I-7 : Fonction de Fermi à $T= 0$ K et à $T> 0$ K.

- ❖ A $T = 0$ K, tous les états d'énergie inférieure à E_F (BV) sont occupés et ceux d'énergie supérieure à E_F (BC) sont libres. Il en résulte que le semi-conducteur se comporte comme un isolant.
- ❖ A $T > 0$ K quelques électrons sont libérés des états de BV et occupent des états de BC. Un semi-conducteur non dopé ou intrinsèque peut ainsi conduire le courant, et sa conductivité électrique est due à la fois aux électrons et aux trous.
- ❖ Dans le cas d'un semi-conducteur type p , le niveau E_F est proche du niveau BV. Dans le cas d'un semi-conducteur type n , il est proche du niveau BC (**Fig. I-8**).

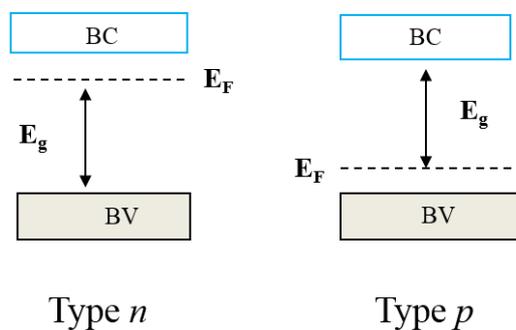


Figure. I-8 : Diagramme énergétique dans les semi-conducteurs de type n et p .

I.2.2.4 Mécanisme de conduction

L'excitation d'un électron par un photon de la BV vers BC laisse apparaître un trou. Ce dernier est comblé par un autre électron et ainsi de suite, tout se passe comme si le trou se déplace en sens opposé de celui de l'électron.

I.2.3 Semi-conducteurs intrinsèques

I.2.3.1 Définition

Lorsque le niveau de Fermi E_F (niveau occupé le plus élevé) est situé exactement au milieu de la bande interdite, les électrons et les trous sont uniquement générés par excitation thermique ($T \neq 0$), alors la concentration des électrons dans la bande de conduction est égale à la concentration des trous dans la bande de valence. C'est le cas d'un semi-conducteur pur qui n'existe pas en réalité. Par conséquent, la conductivité électrique dans ce type de matériaux est faible à cause de la faible concentration électronique ($\sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$).

Des conductivités plus élevées peuvent être obtenues par dopage avec des éléments étrangers (impuretés) de valence différente de celle de l'élément principal ou par déviation par rapport à la stœchiométrie ; ce dernier cas s'observe dans les oxydes où il y a toujours un faible écart à la stœchiométrie.

I.2.3.2 Densité de porteurs

Dans un semi-conducteur intrinsèque (non dégénéré), le produit $n \times p = n_i^2$ où n et p sont les concentrations des électrons et des trous. Il en résulte que la densité de porteurs intrinsèques s'écrit [72].

$$n_i = (N_c N_v)^{1/2} e^{-E_g/KT} \quad \text{II.4}$$

Où N_c et N_v sont les densités d'états et k la constante de Boltzmann.

I.2.3.3 Niveau de Fermi semi-conducteur intrinsèque

On obtient la position du niveau de Fermi en écrivant que $n = p$, soit

$$N_c e^{-(E_c - E_{Fi})/kt} = N_v e^{(E_c - E_{Fi})/kt} \quad \text{II.5}$$

Soit

$$E_{Fi} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{1}{2} KT \ln \frac{N_v}{N_c} \quad \text{II.6}$$

En explicitant le rapport N_v/N_c en fonction des masses effectives, on obtient

$$E_{Fi} = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} KT \ln \frac{m_h}{m_e} \quad \text{II.7}$$

Le rapport des masses effectives de densité d'états est de l'ordre de 1 dans les semi-conducteurs à gap indirect et de l'ordre de 10 dans les semi-conducteurs à gap direct. Il en résulte que le niveau de Fermi d'un semi-conducteur intrinsèque est toujours très voisin du milieu du gap à la température ambiante [73].

$$E_{Fi} \approx (E_c + E_v)/2 \quad \text{II.8}$$

I.2.3.4 Inconvénients

Les semi-conducteurs intrinsèques ne peuvent pas exister réellement et aucune technique actuelle ne permet de fabriquer des cristaux parfaitement réguliers ou purs. De plus, les semi-conducteurs intrinsèques ne sont pas attractifs à cause de leurs faibles conductivités électriques (**Fig. I-9**).

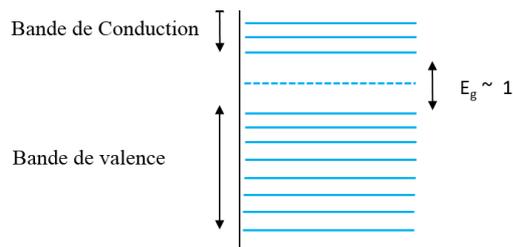


Figure. I-9 : Semi-conducteur intrinsèque.

I.2.4 Semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque est obtenu par dopage qui consiste à introduire des atomes d'impuretés convenablement choisis dans le réseau, ayant une valence différente de celle du réseau, les propriétés électriques peuvent être modifiées ainsi les propriétés chimiques des atomes introduits vont modifier les concentrations en électrons et en trous.

I.2.4.1 Niveau de Fermi semi-conducteur extrinsèque

Considérons un semi-conducteur contenant une densité N_d de donneurs et une densité N_a d'accepteurs. Soit N_d^+ le nombre de donneurs ionisés, c'est-à-dire ayant libéré leur électron supplémentaire. Soit N_a^- le nombre d'accepteurs ionisés, c'est-à-dire ayant accepté un électron

supplémentaire. Le matériau étant neutre, l'ensemble des charges positives est égal à l'ensemble des charges négatives. L'équation de neutralité électrique du matériau s'écrit :

$$n + N_a^- = p + N_d^+ \quad \text{II.9}$$

Où n et p représentent les densités de porteurs libres et N_a^- et N_d^+ les densités d'accepteurs et de donneurs ionisés.

Étudions tout d'abord le système à la température ambiante. En raison du fait que l'énergie thermique kT est du même ordre de grandeur que les énergies de liaison de l'électron sur le donneur et du trou sur l'accepteur, tous les donneurs et accepteurs sont ionisés. L'équation de neutralité électrique se réduit donc à :

$$n + N_a = p + N_d \quad \text{II.10}$$

Où N_a et N_d sont les densités d'accepteurs et de donneurs.

Notons que la condition $N_a = N_d = 0$ n'est jamais réalisée en raison du fait que lors de la cristallogénèse, le semi-conducteur est toujours contaminé par des impuretés. En d'autres termes le semi-conducteur intrinsèque n'existe pas.

Par conséquent deux types de semi-conducteurs existent selon la valence de l'impureté introduite [74]:

I.2.4.2 Semi-conducteur extrinsèque de type n

Le dopage de type n consiste à remplacer des atomes du réseau hôte par des atomes de valence supérieure. Les électrons de l'atome constituant l'impureté (donneur d'électrons) ont un niveau d'énergie E_D légèrement inférieure à celui de la bande de conduction et la différence représente l'énergie d'activation. Dans le cas où le nombre d'électrons est supérieur à celui de trous et devient majoritaire et responsable de la conduction électrique. Cet écart à la stœchiométrie entraîne un déplacement du niveau de Fermi E_F vers la bande de conduction E_C (Fig. I-10).

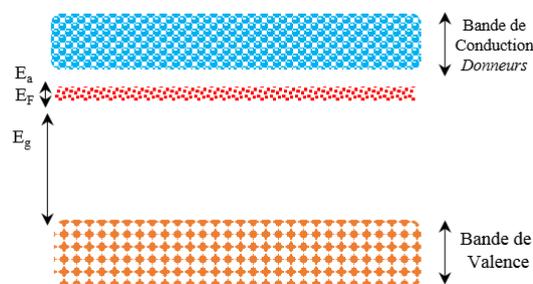


Figure. I-10 : Semi-conducteur type n

Les atomes pentavalents (donneur) introduisent des charges positives dans le réseau ; qui attirent les électrons en créant ainsi de nouveaux niveaux dont l'énergie est légèrement inférieure à ceux de la bande de conduction des matériaux purs. Si on élève la température, ces électrons peuvent passer dans la bande de conduction.

I.2.4.3 Semi-conducteur extrinsèque de type p

Dans ce cas les atomes introduits ont une valence inférieure, et le crystal devient déficitaire en électrons par rapport au réseau entraînant la création d'une bande, appelée niveau accepteur (E_A), au-dessus de la bande de valence. Les atomes accepteurs s'ionisent en captant des électrons de la bande de valence, cette dernière sera déficitaire en électrons et on parlera alors de formation de trous. Le trou est une charge fictive qui possède une charge positive ($+1.6 \times 10^{-19}$ C) et une masse nulle, contrairement à l'électron (**Fig. I-11**).

Les porteurs de charges majoritaires dans ce cas sont les trous et le niveau de Fermi est déplacé près de la bande de valence EV.

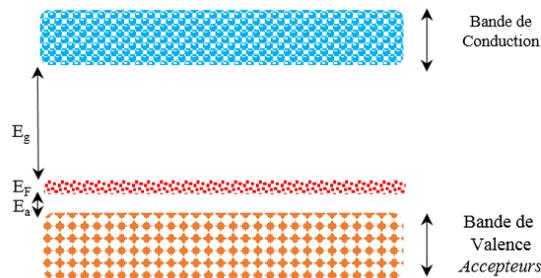


Figure. I-11 : Semi-conducteur type p

Les atomes trivalents accepteurs introduisent des trous dans la bande de valence. Si on élève la température, ces trous se comportent comme des charges positives libres.

I.2.4.4 Génération et recombinaison de pair électron-trou

Quand un semi-conducteur reçoit une énergie appropriée sous forme thermique (kT) ou sous forme d'une radiation lumineuse ($h\nu$), pour casser une liaison de covalence et faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction correspond à l'énergie du gap (E_g). Le déplacement d'électron (e^-) de la BV à la BC provoque un vide de charge positive appelé trou (t^+).

La création d'une paire (e^-/t^+) dans un semi-conducteur peut être obtenue en éclairant le matériau avec une lumière de longueur d'onde suffisamment énergétique.

L'énergie des photons doit être supérieure au gap E_g ($h\nu > E_g$) d'où $\lambda < hc / E_g$. Le saut d'un électron de BV vers BC s'appelle génération d'une paire électron- trou (e^-/h^+), la réversibilité est dite recombinaison (**Fig. I-12**).

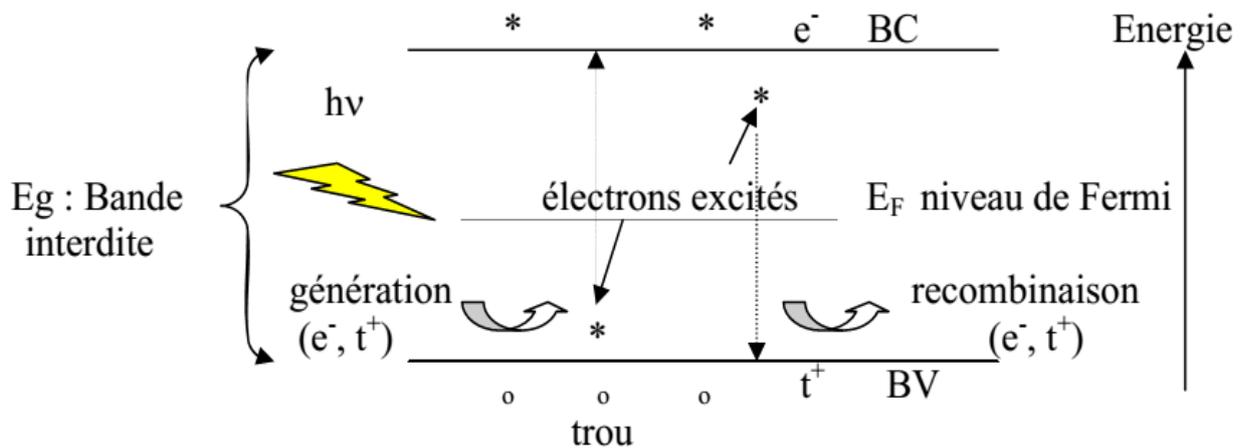


Figure. I-12 : Excitation d'un semi-conducteur par la lumière $h\nu (> E_g)$.

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

$$E_g = h\nu = hc/\lambda \quad \text{II.11}$$

Pour un SC intrinsèque, le niveau de Fermi : $E_F = E_g/2$ si le semi-conducteur est pur « semi-conducteur intrinsèque ». La valeur de E_F correspond à l'énergie limite qui sépare les niveaux occupés des niveaux vides. Notons qu'en pratique, ce type de SC n'existe pas quelque soient les techniques utilisées et aussi sophistiquées soient elles.

Les processus de recombinaison des porteurs de charges, par lesquels l'équilibre est perturbé par l'absorption de lumière est rétabli en absence de transfert électronique à l'interface. Les processus peuvent être classés en deux catégories :

1.2.4.5 Recombinaison directe :

Les électrons et les trous se recombinent par passage direct d'un état occupé de la bande de conduction à un état vacant de la bande de valence, l'énergie de cette transition,

correspondant à la largeur de la bande interdite peut être transférée suivant plusieurs mécanismes, le plus simple est l'émission radiative.

Une autre manière de disposer de l'énergie ΔE est son transfert à un électron ou à un trou libre, créant un porteur de charge hautement énergétique. La particule énergétique répartit rapidement son énergie sur les autres porteurs rencontrés dans la même bande, qui se relaxe à leur tour en cédant leur énergie supplémentaire au réseau au cours d'une série de collisions. Ce mécanisme est connu sous le nom de recombinaison Agar.

I.2.4.6 Recombinaison par l'intermédiaire de pièges :

La recombinaison par l'intermédiaire de niveaux localisés dans la bande interdite du semi-conducteur implique qu'un électron opère une transition de la bande de conduction vers la bande de valence en deux étapes qui peuvent être séparées par un temps plus au moins long. Un électron passe près d'un centre de recombinaison, tombe sur ce niveau, comme dans un piège et il est réintégré par la suite dans la bande de valence.

I.2.5 Les défauts cristallins

I.2.5.1 La lacune

Un site vacant dans un réseau cristallin est nommé lacune, elle peut être soit cationique ou bien anionique [73]. Une lacune cationique cède au le réseau cristallin une charge positive qui peut être délocalisé. Elle peut accepter des électrons, conférant au matériau un caractère de type n. De façon analogue, une lacune anionique laisse dans le réseau une charge négative, qui agit comme un donneur d'électron avec un comportement de type p.

I.2.5.2 Les joints de grains et les dislocations

Les dislocations et les joints de grains représentent également deux familles importantes de défauts cristallins. Elles jouent un rôle essentiel dans la conduction des systèmes matériaux. Ils peuvent introduire des états d'énergies dans la bande interdite et peuvent agir comme donneurs ou accepteurs. Les dislocations apparaissant près de la surface du réseau cristallin. En revanche, les joints de grains se produisent à l'interface de deux grains différents. Tous ces défauts forment des pièges ou des centres de recombinaisons.

I.2.5.3 Les états de surfaces

Les états de surfaces représentent les niveaux d'énergie disponible dans la bande interdite et peuvent être donneurs ou accepteurs d'électrons.

I.2.6 Étude photo électrochimique des semi-conducteurs

Le but est de caractériser le catalyseur par photo électrochimie et d'établir un diagramme énergétique pour la prédiction des réactions interfaciales. Pour confirmer le type de semi-conducteur (*p* ou *n*), on trace la courbe intensité-potential (J-E) dans l'obscurité et sous lumière ; la direction du photocourant nous renseigne sur le type de conduction. De plus, on peut connaître le domaine de stabilité électrochimique et déterminer préalablement le potentiel de la bande plate (V_{bp}) qui est caractéristique du matériau semi-conducteur. Il permet de positionner les bandes BV et BC par rapport au vide ou à une électrode de référence (calomel saturée) et par conséquent par rapport aux niveaux redox en solution en utilisant la relation de Gerischer [70,74]:

$$E = 4.75 + |e| V_{bp} \quad \text{II.12}$$

I.2.6.1 Le potentiel de la bande plate

Quand le semi-conducteur est immergé dans un électrolyte redox de potentiel $E_{ox/red}$, il se produit un équilibre entre le niveau de Fermi (état physique) dans le matériau SC et le couple redox $E_{ox/red}$ (état électrochimique), ces deux états sont liés par la relation [75]:

$$E_F = - (E_{ox/red} + 4,75) \quad \text{II.13}$$

Cette relation constitue la base de la photoélectrochimie. La valeur - 4,75 eV représente l'énergie de l'électrode au calomel saturé par rapport au vide.

Le potentiel de la bande plate (flat band potential V_{fb}) est déterminé à partir de la variation de la capacité différentielle de la couche de charge spatiale (C_{sc}) en fonction du potentiel appliqué (V). Cette capacité est appliquée dans le domaine de potentiel qui correspond à une situation de déplétion des porteurs majoritaires exprimée par la relation de **Mott-Schottky** [76]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{1}{C_{dc}^2} + \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 N (V - V_{fb} - \frac{KT}{e})} \quad \text{II.14}$$

C_{dc} : étant la capacité de la double couche,

ϵ : le constant diélectrique du matériau,

ϵ_0 la permittivité du vide,

N : la concentration effective des porteurs de charge, e la charge de l'électron,

V_{bp} : le potentiel de la bande plate.

$V-V_{bp}$: représente la courbure des bandes à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

Le tracé de $\frac{1}{C^2}$ en fonction du potentiel conduit à une droite de pente négative pour un semi-conducteur de type p et positive pour un semi-conducteur de type- n . La pente et l'intersection avec l'axe des abscisses donnent respectivement le potentiel V_{bp} et la concentration des porteurs.

I.2.6.2 Les courbes intensité-potentiel (I-V)

La séparation des courbes (J-V) sous lumière et dans l'obscurité. V_{bp} est caractéristique du matériau et correspond au début de manifestation de la photo courant J_{ph} . Ce dernier est proportionnel au flux lumineux utilisé et peut être exprimé par la relation suivante [77]:

$$I_{ph} = C_{st} (V_{bp} - V) \quad \text{II.15}$$

I.2.6.3 Représentation de Nyquist

La représentation de Nyquist est la plus utilisée car elle permet de caractériser plus rapidement les principaux processus mis en jeu. Dans l'intervalle de fréquences considéré ; le diagramme fait apparaître les différentes contributions résistives sous formes d'arcs de cercles. En effet dans le domaine des hautes fréquences l'impédance mesurée correspondra tout d'abord à des phénomènes électriques se produisant à l'intérieur du grain du matériau (bulk) étudié puis aux autres caractéristiques (joints de grains, pores...). En revanche, aux basses fréquences on considère les phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyte comme le transfert de charge, la diffusion, l'adsorption etc. Les variations de phases ainsi que les différentes constantes de temps des phénomènes électriques et/ ou électrochimiques mis en jeu sont facilement accessible par le diagramme de Bode.

I.2.6.4 Modélisation

Le comportement de l'impédance complexe de l'interface électrode/électrolyte, peut être modélisé par des schéma électrique. Le modèle de Randle [78], considère une capacité de la double couche C_{dc} placée en parallèle avec une résistance de transfert de charge (R_t), l'ensemble C_{dc} et R_t est mis en série avec la résistance de l'électrolyte (R_{el}). C'est l'analogie entre l'impédance électrochimique et l'impédance électrique (**Fig. I-13**).

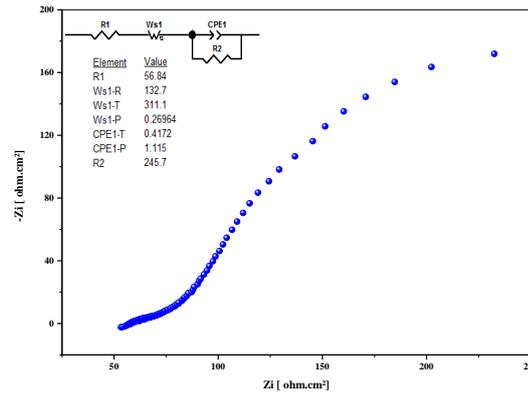


Figure. I-13 : Exemple d'un diagramme d'impédance en coordonnées de Nyquist et circuit équivalent correspondant

Les éléments du circuit équivalent donnent une signification physique du mécanisme réactionnel.

I.2.6.5 Model de Gärtner

Gärtner [79], a déterminé la relation entre le photocourant (J_{ph}) généré dans la région de charge spatiale et la longueur de diffusion (L_D) pour une jonction SC/électrolyte sous illumination. Le modèle de Gartner a été appliqué avec succès à la cellule photoélectrochimique [80]. Le photocourant généré dans le semi-conducteur génère dans la région de charge spatiale est formulé par la relation suivante :

$$J_{Sc/el} = |e| J_o (1 - e^{-\alpha w}) \quad \text{II.16}$$

Où J_o = flux de photons incident (nombre de photons s^{-1})

Pour un semi-conducteur à large gap, le photocourant est donné par :

$$J_{total} = -q J_o \left\{ \frac{1 - e^{-\alpha w}}{(1 + \alpha L_D)} \right\} \quad \text{II.17}$$

Il est important de rappeler que le photocourant est négatif pour un semi-conducteur de type p et positive pour un semi-conducteur de type n .

I.2.7 Phénomène de contact des semi-conducteurs

Lorsque la surface d'un semi-conducteur est en contact avec un couple redox en milieu aqueux, un transfert électronique à l'interface se produit spontanément jusqu'à équilibre des potentiels électrochimiques. Ceci conduit à l'apparition d'une région appelée « Région de Charge d'Espace (RCS) ». A cause de l'électro neutralité, une couche similaire, constituée d'ions de charges opposées à RCS apparaît du côté de l'électrolyte mais avec une épaisseur plus

faible à cause de la concentration élevée de l'espèce oxydante/réductrice. Une différence de potentiel s'établit entre le semi-conducteur et l'électrolyte, conduisant ainsi à une courbure des bandes énergétiques avec création d'un potentiel de jonction $\Delta\Phi$. Ce dernier est responsable de la séparation des paires électron/trou (e^-/t^+), (**Fig. I-14**).

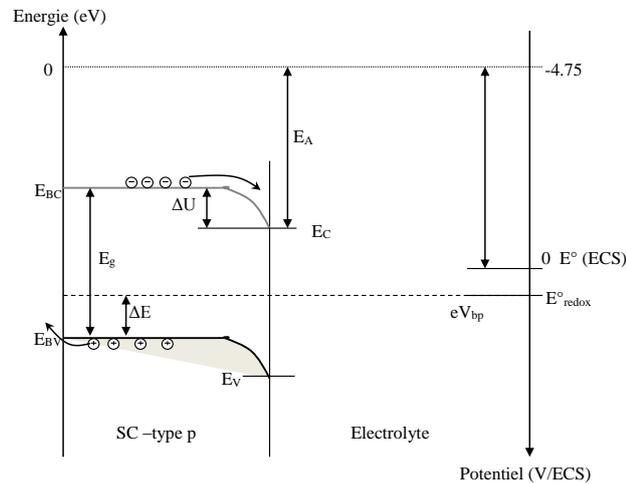


Figure. I-14 : Interface du semi-conducteur de type p / électrolyte.

I.2.7.1 Effet de l'illumination sur la distribution des porteurs de charges

L'absorption de la lumière par un semi-conducteur avec des photons d'énergie supérieure au gap E_g génère de paires (e^-/t^+) qui sont séparés par un excès d'énergie qui compense les forces d'attraction coulombienne et leur temps de recombinaison peut être relativement élevé. Ce qui signifie que sous irradiation, les concentrations en électrons et en trous libres dévient de leur valeur à l'équilibre. Pour des porteurs de charges majoritaires, cet effet peut être faible $\Delta n/n$, par contre il est toujours important pour les porteurs minoritaires ($\Delta p/p$ élevé).

Dans les conditions hors équilibre, les concentrations n en électrons et p en trous, sont exprimées en fonction de deux paramètres EF, n et EF, p qui sont respectivement l'énergie des quasi niveaux de Fermi pour les électrons et les trous. Ces derniers permettent d'exprimer la concentration hors-équilibre des porteurs de charge par les relations suivantes :

$$n = N_c \exp(E_{e,n} - E_c/kT) \quad \text{II.18}$$

$$p = N_v \exp(E_v - E_{f,p}/kT) \quad \text{II.19}$$

I.2.7.2 La photo catalyse hétérogène

La photo-catalyse est un procédé d'oxydation avancée met en jeu une catalyse hétérogène, c'est-à-dire que les réactions avec les produits à oxyder ou à réduire ont lieu à une interface solide liquide (Semi-Conducteur/électrolyte) [81]. Ce processus catalytique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo-réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électrons/trous et les produits organiques et inorganiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur.

Il existe une variété de catalyseurs, chacune adaptée à une réaction souhaitée selon l'énergie du gap, la position des bandes énergétiques, les couples redox mis en solution et les réactions mises en jeu.

La surface spécifique du matériau semi-conducteur est un autre paramètre à prendre en compte.

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'énergétique (hydrogène) [82–86], et de l'environnement ; destruction des polluants aqueux [87–91], et purification de l'air [92,93], récupération des métaux [93–95]... etc. Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées à une échelle pilote [96].

La dégradation des composés inorganiques comme le plomb, qu'est un métal lourd polluant et assez répandu dans l'industrie. Il possède une grande mobilité et contribue de manière néfaste à la pollution aquatique. Plusieurs méthodes de séparation et/ou d'élimination ont été développées afin d'éliminer cet ion.

Pour répondre aux exigences standards, les rejets liquides de Pb^{2+} sont restreints à des taux ne dépassant pas 0.01 mg /L. Ceci entraîne la mise en œuvre des procédés à la fois économique et efficace permettant de récupérer ce métal ou du moins abaisser sa concentration en des normes de l'OMS [97]. Les méthodes généralement utilisées concernent la précipitation chimique, l'échange ionique, l'adsorption, l'extraction par solvant et les séparations membranaires [98–101]. Toutefois certaines de ces méthodes restent coûteuses et souvent inefficaces aux faibles concentrations.

A ce niveau, la photocatalyse semble être prometteuse pour réduire la concentration restante ou du moins l'amener au-dessous du seuil exigé par l'OMS.

I.2.7.3 Principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse hétérogène consiste à éclairer un semi-conducteur (phase solide) avec une source de lumière. Ce qui entraîne une réaction physico-chimique

qui détruit la plupart des polluants non biodégradables présents dans l'eau [102]. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes consécutives qui influencent de manière plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation, ces cinq étapes sont [103]:

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

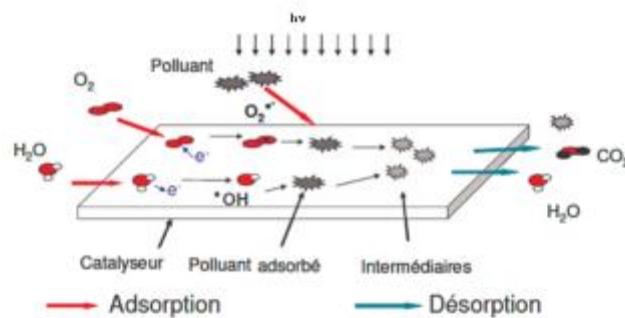


Figure. I-15 : Schéma global représentant les étapes de la photo-catalytique.

I.2.7.4 Mécanisme de photo-catalyse

Sous excitation lumineuse, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur, les électrons (e^-) de la bande de valence (BV) passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté h^+) dans la BV (R1). En présence d'une phase fluide, une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox de chaque adsorbat, un transfert d'électron peut s'opérer vers les substances de caractère électro-accepteur (A) (R2), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère électro-donneur (D) (R3). Enfin une recombinaison électron-trous reste possible. Elle peut avoir lieu dans le volume ou en surface du semi-conducteur et s'accompagne d'un effet radiatif (émission de rayonnements lumineux de phonon par effet thermique (dégagement de la chaleur transmise au réseau cristallin). (R4)





De très nombreux composés organiques peuvent être dégradés par ce procédé en milieu aqueux, comme les composés aromatiques [104], divers composés aliphatiques et des colorants organiques [105], suivant des réactions d'oxydation ou/et de réduction les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux super oxydes $O_2^{\bullet -}$; d'une part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. En oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur, ils forment des radicaux hydroxyles et R^\bullet (**Fig. I-16**).

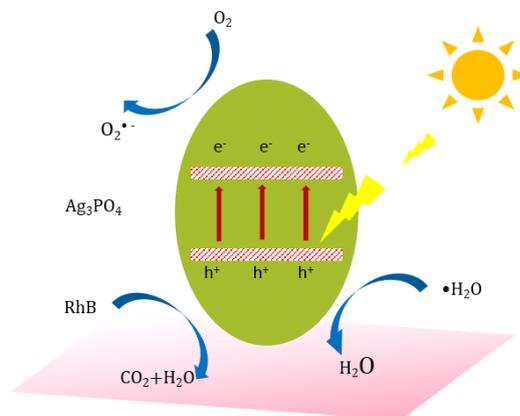


Figure. I-16 : Principe de la photo-dégradation des polluants organique.

En absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons, une réaction de recombinaison électrons/trous aura lieu à la surface ou à l'intérieur du catalyseur. La recombinaison est une étape très rapide qui dure quelques picoseconde [106]. Outre cela, la photo-réduction des cations métalliques a été largement étudiée. Ce processus consiste à déposer ces métaux sur la surface de photo-catalyseur selon la réaction :



Des exemples de cations métalliques étudiés dans la littérature comprennent : Ag^+ , Au^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{+2} , Pb^{2+} , Pt^{4+} , Rh^{3+} , Tl^+ , U^{6+} et Zn^{2+} [107–112]. **Krishnan Rajeshwar** et al [113], ont montré la tendance de la photo-réduction de certains cations métalliques par le TiO_2 . D'autres travaux ont prouvé l'efficacité de la photo-déposition des métaux en utilisant d'autres semi-conducteurs tels que : $(p-CuFeO_2)$ [114], $(p-CuCrO_2)$ [115], la photo-production d'hydrogène [116–121].

I.3 Structure cristallin pérovskite

La pérovskite désigne à l'origine le minéral CaTiO_3 (titanate de calcium) et cette dénomination en l'honneur de Lev *Aleksevich von Perovski*, minéralogiste russe qui l'a découvert [122,123]. Cette dénomination par la suite étendue à tous les composés de type ABO_3 [124]. Aujourd'hui, le mot pérovskite désigne plus généralement une classe de composés possédant tous un même arrangement atomique. Les pérovskites représentent les minéraux les plus abondants sur Terre et renferment un potentiel industriel immense.

La structure cristalline de la pérovskite est l'une des structures inorganiques les plus importantes, grâce à sa grande pertinence dans une variété de technologies modernes. Les propriétés physiques et chimiques de la pérovskite sont très intéressantes qui dépendent de leur composition cationique et de leur stœchiométrie en oxygène, avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés. Cette souplesse chimique donne nombreuses propriétés physiques telles que la ferroélasticité pour SrTiO_3 [125], la ferroélectricité [126], le ferromagnétisme [127], catalytiques [128–130], les ferroélectriques et les céramiques à micro-ondes [131,132].

Une caractéristique remarquable de la structure de la pérovskite est sa grande souplesse vis-à-vis des variations de la composition chimique et la capacité de s'adapter à une large gamme d'éléments. Des milliers de composés de type pérovskite ont déjà été préparés et d'autres seront découverts dans un proche avenir.

Les matériaux ayant la structure pérovskite de type ABX_3 , où A^{n+} est un cation de grande taille (Ca, Sr, Ba, Pb, Bi...) alcalino-terreux ou une terre-rare et B un métal de transition (B^{m+} un cation de petite taille tel que : Ti, Zr, Fe, Co, Sc...) [133,134], et X est généralement O^{2-} ou F^- .

La pérovskite est typiquement constituée d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 (le site B est de coordinence 6) connectés par leurs sommets. Les espaces entre les octaèdres sont des cuboctaèdres dont le centre constitue le site A de coordinence 12. La Figure **I-13** montre l'arrangement atomique idéal dans une maille cubique ayant pour groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, avec un paramètre de maille $a \sim 3,8 \text{ \AA}$. Pour les pérovskites le facteur de tolérance de Goldschmidt est un indicateur de la stabilité et de la distorsion de la structure. Il est défini de la manière suivante [135]:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

II.24

r_A, r_B, r_O étant respectivement les rayons ioniques des éléments A, B et O composant la maille atomique. Ce critère a permis de classifier la déformation qui apparaît qu'on s'éloigne du cas idéal $t=1$:

La structure pérovskite est stable pour $0.8 \leq t \leq 1.06$

- $t > 1.06$: déformation hexagonale ;
- $0.95 < t < 1$: structure cubique ;
- $0.9 < t < 0.95$: déformation quadratique ;
- $0.8 < t < 0.9$: déformation orthorhombique.

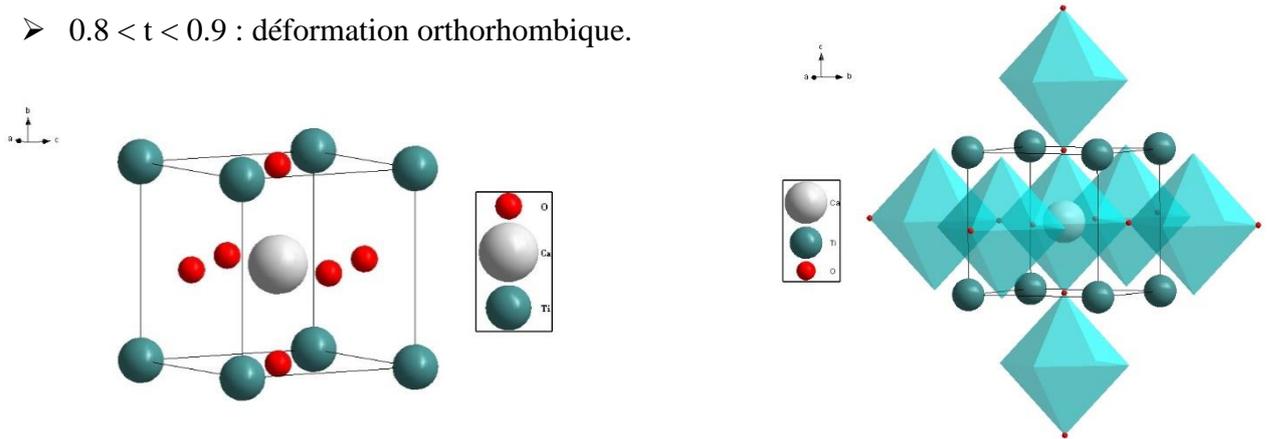


Figure. I-17 : Structure de type pérovskite dans sa structure cubique idéale-Groupe d'espace $Pm\bar{3}m$.

Un manque d'oxygène ($A_nB_nO_{3n-\delta}$) permet d'obtenir des dérivées de la pérovskite comme la pérovskite double $AA'B_2O_{6-\delta}$; $A_2BB'O_{6-\delta}$ et la Brownmillerite : $ABO_{2.5}$; $A_2B_2O_{6-\delta}$ [136].

I.3.1 Brownmillerite

La réduction des pérovskites vers des compositions pauvres en oxygène s'effectue par des traitements thermiques sous diverses atmosphères. Le traitement thermique sous atmosphère réductrice suivi par analyse thermogravimétrique permet de contrôler de manière précise la teneur en oxygène. La formule chimique générale de la brownmillerite est $A_2B_2O_5$, la réduction de la pérovskite ABO_3 vers $ABO_{2.5}$ permet donc de donner la structure de type brownmillerite [124,136].

La structure brownmillerite $A_2B_2O_5$ est composée d'une couche d'octaèdre BO_6 séparée par une couche de chaînes tétraédriques BO_4 . En réalité, on peut réécrire la formule chimique de la brownmillerite comme suit $A_2BB'O_5$ où B et B' sont des cations de valence différente, qui s'arrangent selon la séquence $AO-BO_2-AO-B'O_{\delta}-AO$ où δ représente une lacune d'oxygène

[136]. Cet ordre des lacunes en oxygène se traduit par le fait que deux sites sont accessibles pour le métal de transition (Ti, Zr, Fe, Co, Sc...), de coordination : 6 (octaèdres BO_6) et 4 pour B' (tétraèdres $B'O_4$) [137]. On peut noter que les cations B et B' ont des valences différentes mais rien n'empêche qu'ils soient de nature différente.

Concernant ses propriétés de conduction mixte, il a été montré que certains composés de formule $ABO_{2,5}$, peuvent spontanément intercaler de l'oxygène à l'air et à température ambiante. La diffusion de l'oxygène serait favorisée par la dynamique du réseau caractérisée par la relaxation et les mouvements coopératifs et locaux des polyèdres ce qui permet à la brownmillerite (**Fig. I-18**), de basculer spontanément, transitoirement et localement (dans certains cas) vers la pérovskite.

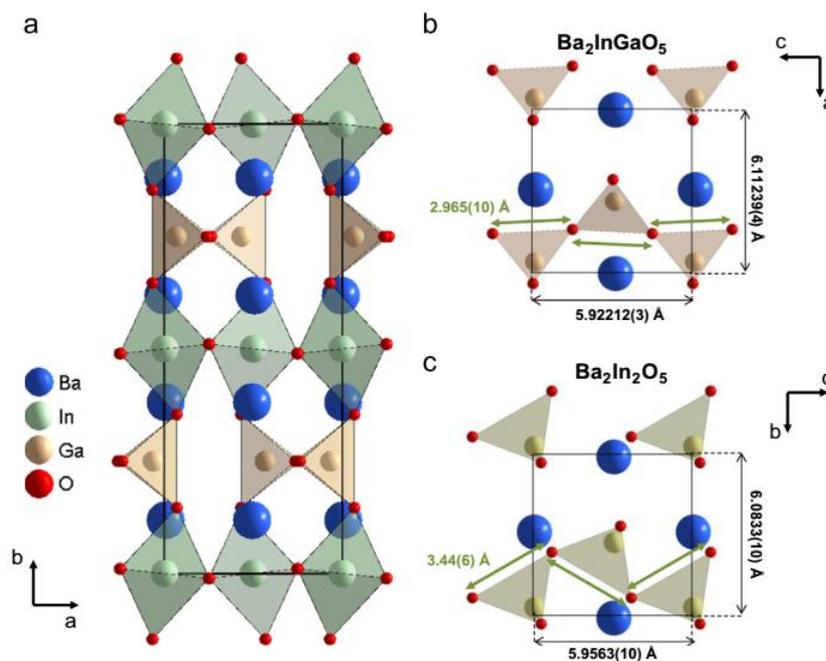


Figure. I-18 : (a) Représentation de la structure brownmillerite Ba_2InGaO_5 . (b) et (c) représentent les couches tétraédriques perpendiculaires à l'axe d'empilement dans (b) Ba_2InGaO_5 et (c) composé parent $Ba_2In_2O_5$ [138].

I.3.2 Structure delafossite

Un grand nombre de composés AMO_2 cristallisent dans la structure delafossite. Les oxydes dans cette structure cristallographique, de formule générale $A^+ B^{3+} O_2$ où A est un élément monovalent qui adopte généralement une coordination linéaire ($A = Ag, Cu, Pd$ ou Pt) et $B = Al, Ga, In, Cr, La, Y, B, etc...$ [139], cristallisent avec la structure delafossite $CuFeO_2$ [140]. Ces composés constituent une intéressante famille de matériaux notons en particulier les

propriétés catalytiques, électro-catalytiques ou photo électro-catalytiques de certains d'entre eux... [140–147].

Une particularité de cette structure est que le rayon ionique de l'élément trivalent B peut varier dans d'énormes proportions allant de celui de l'aluminium ($r_{Al^{3+}} = 0,53 \text{ \AA}$) à celui du lanthane ($r_{La^{3+}} = 1,03 \text{ \AA}$) entraînant une augmentation importante du volume de maille. La structure peut être décrite comme un empilement compact de groupements linéaires O-A-O parallèles. Ceci donne naissance à des doubles couches d'empilement compact d'atomes d'oxygène formant des sites octaédriques occupés par les ions B^{3+} . Selon l'orientation des différentes couches lors de leur empilement, deux polytypes peuvent être formés. Les polytypes les plus fréquemment rencontrés sont le polytype rhomboédrique 3R de groupe d'espace $R\bar{3}m$, m et le polytype hexagonal 2H correspondant au groupe d'espace $P6_3/mmc$ (**Fig. I-19**).

Au cours des dernières années les delafossite de type de conduction p suscitent beaucoup d'intérêts dans la recherche en raison de leur potentiel d'applications tel que la thermoélectricité, catalyse, photocatalyse, en tant que capteurs, cellules solaires, etc... [148,149].

La synthèse de la delafossite généralement par voie sol-gel présente des avantages en ce qui concerne l'obtention des matériaux métastables avec une pureté et une homogénéité de composition à des températures modérées par rapport à la voie céramique à haute température. La synthèse hydrothermale assistée d'additifs organiques contrôle la morphologie, l'uniformité et la dispersibilité des nanostructures d'oxyde de delafossite.

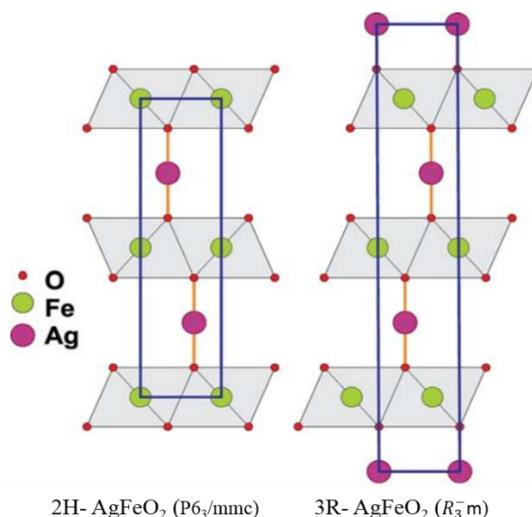


Figure I-19 : Structure cristalline de type delafossite $AgFeO_2$. La projection de la maille unitaire sur un plan YZ: (a) polytype 2H et (b) polytype 3R [149].

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR LES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES

Chapitre II : GÉNÉRALITÉS SUR LES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES

II.1 Introduction

Les procédés conventionnels de séparation utilisés en hydrométallurgie comme la précipitation sélective, l'échange d'ions sur résine ou l'extraction liquide - liquide [150,151] commencent à être sérieusement concurrencés par un nouveau groupe de procédés utilisant des membranes synthétiques agissant comme paroi semi-perméable (ultrafiltration, osmose inverse, dialyse ionique croisée, électrodialyse, ...etc.) [152,153].

Bien que l'extraction par solvant puisse être réalisée en continu, les pertes en réactifs dues à l'entraînement ou à la solubilité sont souvent importantes. De ce fait, l'immobilisation de la phase organique sur un support hydrophobe présente l'intérêt de les réduire considérablement.

La membrane constitue l'élément essentiel du procédé. Au sens large du terme, elle peut être définie comme une interphase séparant deux milieux liquides ou gazeux permettant de contrôler de manière spécifique le transfert des constituants d'un milieu à un autre. Les procédés membranaires se distinguent par le type de membranes utilisées et la nature de la force motrice qui assure le transfert [154].

Les procédés membranaires procurent des avantages certains par rapport à leurs concurrents :

- Ils n'entraînent pas de transformation de phase donc peu consommateurs d'énergie.
- Ils ne nécessitent ni régénération ni ajout de réactifs.
- Ils permettent une conception modulaire et automatisée des installations.

Les principaux inconvénients sont liés à la faible cinétique de transfert et à la durée de vie limitée des membranes.

La perm-sélectivité des membranes a été découverte dès le XVIII^{ème} siècle. Cependant le développement industriel des techniques à membrane ne date qu'à partir des années 1960 pour la dialyse et 1970 pour les techniques baro-membranaires. Certes, la technique de dialyse simple a permis les premières séparations sélectives de composés dissous mais ce sont les techniques gérées par un gradient de pression (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse) qui ont connu un développement industriel de manière très rapide. La perméabilité sélective ou la perm-sélectivité correspond à l'ensemble des taux de perméabilité aux différentes substances contenues dans une solution. La **figure II.1** résume le processus de la séparation sélective par membrane.

De nombreux polymères sont utilisés pour fabriquer des membranes, parmi lesquels l'acétate de cellulose (CA), la poly(sulfone) (PSu), la poly(éther sulfone) (PES), le poly(acrylonitrile) (PAN), le poly(éthylène) (PE), le poly(propylène) (PP), le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), le poly(fluorure de vinylidène) (PvDF) et le poly(chlorure de vinyle) (PVC). Cette grande variété de polymères, qui définit la nature chimique de la membrane, associée à de multiples géométries membranaires, permet de fabriquer des membranes aux propriétés différentes et capables de couvrir des besoins variés dans plusieurs domaines d'utilisations.

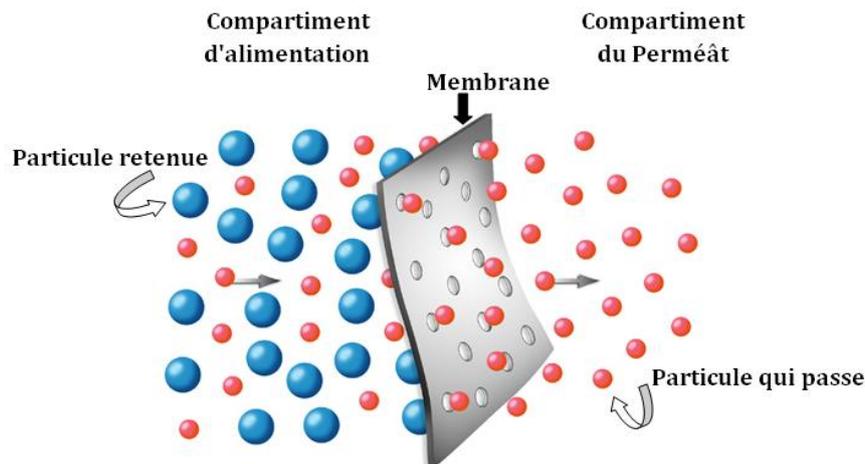


Figure II.1 : Procédé de séparation à travers une membrane sélective.

II.2 Classification des membranes

Il existe une grande diversité des membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie :

II.2.1 Classification des membranes selon leur nature

Selon la nature des matériaux dont elles sont composées, on distingue trois types de membranes :

II.2.1.1 Les membranes organiques

Elles sont fabriquées à partir de polymères organiques. Elles ont l'avantage d'être hydrophobe, avec une large gamme de seuil de coupure et une perméabilité importante. Cependant, elles possèdent beaucoup d'inconvénients parmi lesquels une température de service limitée, une plage de tolérance à l'acidité très étroite.

Les membranes polymères sont les plus populaires, et sont utilisées aussi bien dans l'industrie qu'aux laboratoires, notamment les laboratoires biologiques et médicaux.

II.2.1.2 Les membranes minérales

Ces membranes sont préparées à partir de matériaux inorganiques tels que les céramiques, les métaux, et les verres. Leur grande résistance chimique et thermique ainsi que leur porosité contrôlée leur offrent une très large gamme d'applications industrielles.

La durée de vie de ce type de membranes est généralement plus longue que pour les membranes organiques ou composites. Leur coût de fabrication, cependant, est considéré comme un inconvénient.

II.2.1.3 Les membranes composites ou hybrides

Elles sont caractérisées par une structure asymétrique composée de plusieurs couches superposées différenciées par leur nature chimique.

Les matériaux hybrides organiques inorganiques offrent des avantages spécifiques pour la préparation de membranes exigeant une sélectivité importante et des débits élevés, ou une résistance chimique et thermique considérable.

II.2.2 Classification des membranes selon leur mécanisme de séparation

- **Membranes Poreuses :**

Les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :

Micropores : diamètres inférieurs à 2 nm.

Méso-pores : diamètres compris entre 2 et 50 nm.

Macropores : diamètres supérieurs à 50 nm.

- **Membranes denses (Non-poreuses) :**

Utilisées dans la perméation des gaz, la pervaporation, l'osmose inverse, elles sont considérées comme des matériaux denses où la diffusion a lieu dans un volume libre situé entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane.

II.2.3 Classification des membranes selon leur morphologie

II.2.3.1 Membranes Symétriques

Dont la structure est homogène sur toute l'épaisseur (**Fig. II.2a**). Étant donné que la résistance intrinsèque d'une membrane est proportionnelle à son épaisseur, il est donc nécessaire qu'une membrane symétrique soit la plus fine possible.

II.2.3.2 Membranes asymétriques (ou anisotropes)

Dont la structure varie d'une couche à l'autre. Celles-ci présentent une structure hétérogène (**Fig. II.2b**). On peut avoir des membranes constituées d'un même matériau mais de

porosité variant de façon graduelle suivant l'épaisseur ou bien des membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (on parle alors de membranes composites).

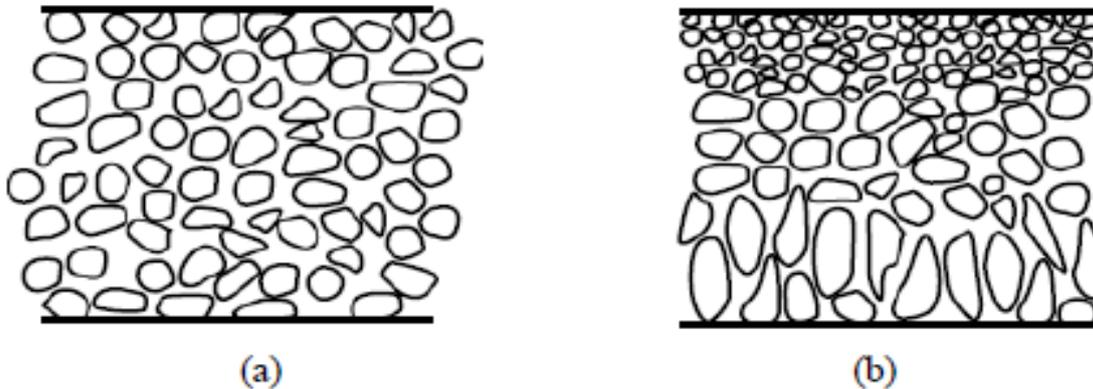


Figure II.2 : Représentation schématique de différentes structures membranaires
(a) Membrane symétrique, (b) Membrane asymétrique.

II.2.4 Classification des membranes selon leur géométrie

Les membranes peuvent se présenter sous plusieurs formes géométriques souvent assimilées à la géométrie du module :

II.2.4.1 Membranes planes

Ce sont des membranes sous forme de feuilles planes montées de part et d'autre de cadres rigides, empilés selon le principe de filtre presse qui consiste en la répétition, à un certain nombre d'exemplaires, d'une cellule comprenant successivement dans une épaisseur de 2 à 5 mm, le séparateur-joint, la membrane et le support (**Fig. II.3**).

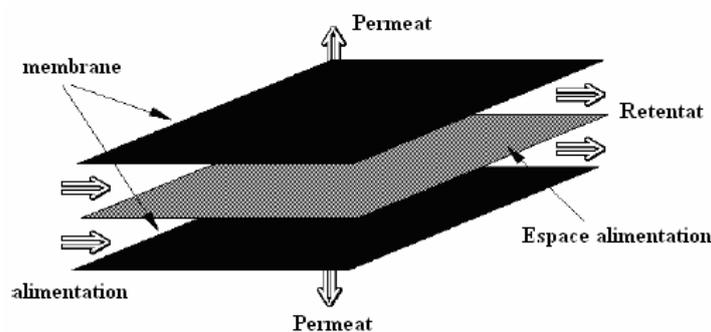


Figure II.3: Module plan [155].

II.2.4.2 Membranes Tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm)

Ce sont des membranes qui se présentent sous forme de tube regroupés en parallèle dans un module. Le perméat est récupéré dans l'enveloppe du module, à l'extérieur des tubes (**Fig. II.4**).

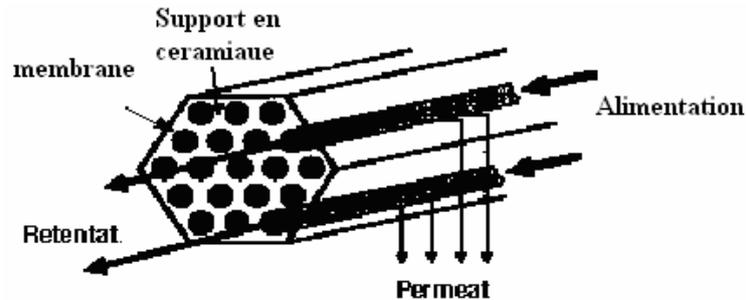


Figure II.4: *Module tubulaire* [155].

II.2.4.3 Membranes Creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm)

Ces fibres cylindriques creuses de taille d'un cheveu sont assemblées en faisceau, dans ce cas le module se présente comme une extrapolation du module tubulaire vers des diamètres plus fin ou ultrafins (**Fig. II.5**).

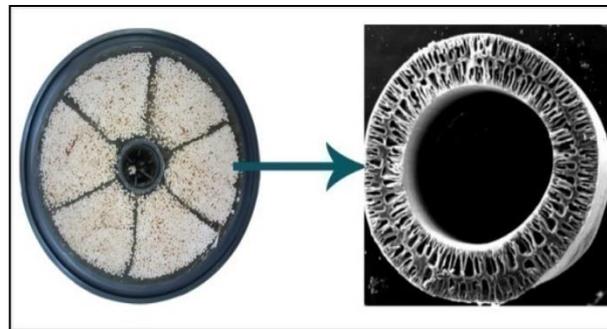
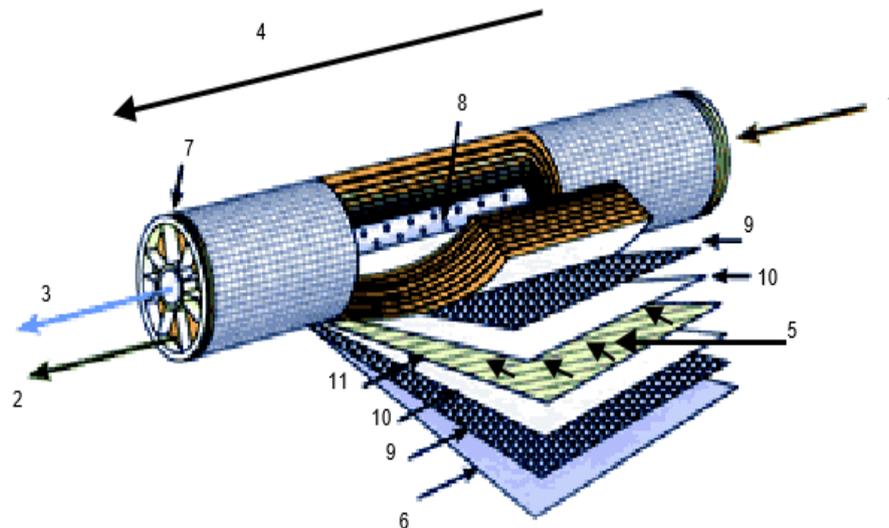


Figure II.5 : *Module fibre creuse*.

II.2.4.4 Membranes spirales

Sont des membranes qui sont composées d'un tube perforé, sur lequel sont enroulées successivement, une membrane, une grille fine en plastique, une membrane et une grille en plastique plus grossière (**Fig. II.6**). Le retentat circule dans la grille grossière alors que le perméat est acheminé par la grille fine jusqu' au tube central.



- 1 Entrée d'eau
- 2 Sortie de concentrat
- 3 Sortie de perméat
- 4 Sens d'écoulement de l'eau brute
- 5 Sens d'écoulement du perméat
- 6 Matériau de protection
- 7 Joint d'étanchéité entre module et enveloppe
- 8 Perforations collectant le perméat
- 9 Espaceur
- 10 Membrane
- 11 Collecteur de perméat

Figure II.6: *Module spirale* [155].

II.2.5 Types de membranes chargées

Les membranes chargées ou échangeuses d'ions sont devenues très prometteuses suite à leur utilisation dans divers domaines. Cette catégorie de membranes est considérée comme un type spécial de membrane consistant à un gel dense portant une charge positive ou négative.

II.2.5.1 Les membranes homopolaires

Elles comportent des groupes fonctionnels ionisés de signe identique. Dans ce type on distingue :

- Les membranes échangeuses d'anions (MEA), qui sont perméables aux anions et imperméables aux cations. Elles contiennent exclusivement des groupements chargés positivement. Les MEA peuvent, malgré tout, présenter, en milieu fortement acide, une fuite importante en protons. Cette fuite est partiellement due à la très faible taille des protons.

- Les membranes échangeuses de cations (MEC), qui sont perméables aux cations et imperméables aux anions. Elles contiennent exclusivement des groupements chargés négativement.

II.2.5.2 Les membranes bipolaires

Elles sont constituées de deux matériaux échangeurs d'ions de polarités différentes. Une des faces est perméable aux anions, alors que l'autre est perméable aux cations séparés par une jonction hydrophile [156]. Sous l'effet d'un champ électrique ces membrane ont la propriété de dissocier l'eau dans la jonction [157].

II.2.5.3 Les membranes amphotères

Le matériau comporte simultanément des groupements fonctionnels de signe opposés.

II.2.5.4 Les membranes mosaïques

Elles sont constituées de plages juxtaposées de sites chargés positivement et négativement placées côte à côte et perpendiculairement à la surface de la membrane [157].

II.3 Procédés de séparations membranaires

Les procédés membranaires se distinguent par le type de membrane utilisée et la nature de la force motrice qui assure le transfert. La force motrice peut être provoquée par un gradient de pression, de température, de potentiel chimique ou de potentiel électrique.

L'expression générale des flux de transfert des ions est donnée par la relation :

$$J = - L .dF/ dx \quad (II.1)$$

F = Concentration, Température, Pression, Champ électrique.

L : est une constante.

Le **tableau II.1** regroupe les expressions des flux de transfert en fonction de nature de la force motrice.

Tableau II.1 : Différentes expressions des flux de transfert.

Gradient	Expression du flux	Phénomène
Pression	$J = - L_p .dP/ dx$ (Loi de Darcy)	Perméabilité
Température	$J = - K .dT/ dx$ (Loi de Fourier)	Conductivité thermique
Potentiel électrique	$J = - dE/R dx$ (Loi d'Ohm)	Conductivité électrique
Concentration	$J = - D.dC/dx$ (Loi de Fick)	Diffusion

II.3.1 Procédés électro-membranaires

II.3.1.1 Electrolyse conventionnelle

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est perméable. L'électrodialyse désigne le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable sous l'effet d'un champ électrique.

Les membranes cationiques (perméables aux cations) MEC et les membranes anioniques (perméables aux anions) MEA sont disposées parallèlement et de manière alternée. Sous l'action du champ électrique appliqué à l'aide d'une anode et d'une cathode, les MEC bloquent les anions et laissent passer les cations, tandis que les MEA bloquent les cations et laissent passer des anions. Il se crée alors, des compartiments de concentration (concentrât) et d'autres de dilution (diluât). Les solutions sont renouvelées dans les compartiments par une circulation parallèle au plan des membranes.

L'injection du courant dans le système est assurée par deux électrodes parallèles au plan des membranes et placées aux extrémités de l'électro-dialyseur.

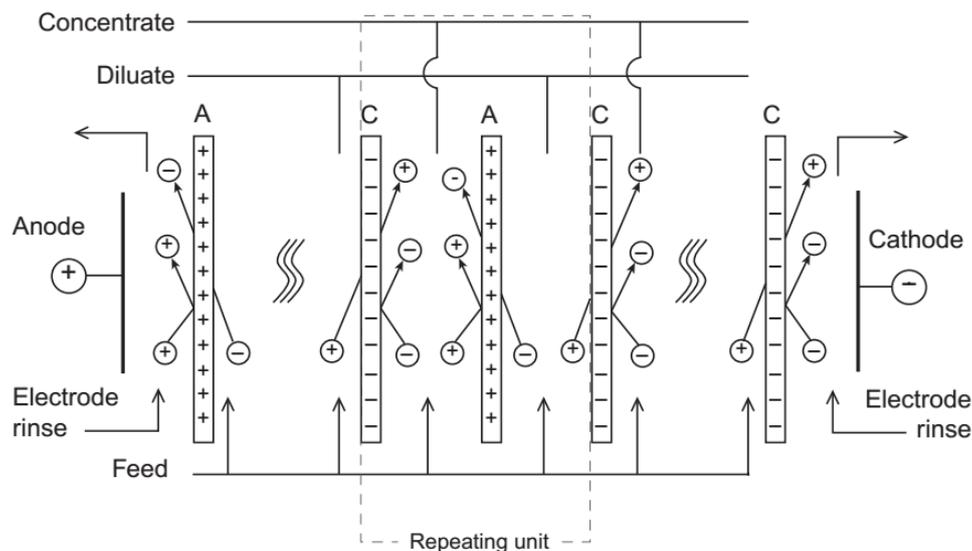


Figure II.7 : Principe de l'électrodialyse conventionnelle [158].

II.3.1.2 Electrolyse à membrane bipolaire

Les membranes bipolaires comme on l'a dit au préalable sont constituées d'une face perméable aux anions et d'une face perméable aux cations [156,159]. Sous l'effet d'un champ électrique, l'eau présente au cœur de la membrane est dissociée en ions H^+ et OH^- générés respectivement par les faces cationiques et anioniques [160]. On peut ainsi dissocier un sel en l'acide et la base correspondante. Le principe du procédé est illustré dans la **Figure. II.8:**

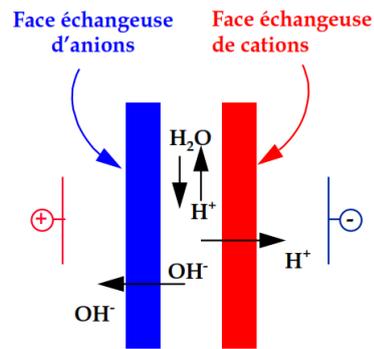


Figure II.8 : Principe de l'électrodialyse à membrane bipolaire.

Les applications de ce type de membrane sont diverses [161,162]:

- Production d'acides inorganiques spéciaux
- Ajustement du pH dans les procédés chimiques
- Récupération de NaOH/H₂SO₄ de déchets de sulfate de sodium
- Production de HCl et NaOH.
- Conversion de sels en base tels que KOH, NaOH, NH₄OH, etc.

II.3.2 Procédés utilisant un gradient de pression

II.3.2.1 Osmose inverse

Il utilise des membranes denses qui laissent passer que le solvant et arrêtent tous les sels, dans l'osmose l'eau se déplace du côté le moins concentré vers le plus concentré et la force qui le déplace est appelée pression osmotique [163]. Dans l'osmose inverse on applique une pression supérieure à l'osmotique du côté le plus concentré et le flux se déplacera dans le sens inverse c'est-à-dire de la solution la plus concentré vers la moins concentré. La pression osmotique est d'autant plus importante que la concentration est élevée (**Fig. II.9**).

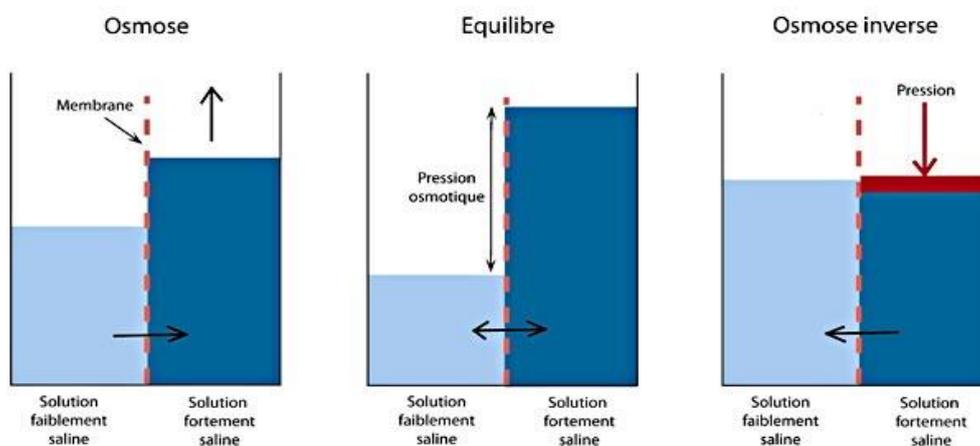


Figure II.9 : Représentation schématique du phénomène d'osmose.

1- Le phénomène d'osmose entraîne le flux d'eau du compartiment dilué vers le compartiment concentré.

2- La pression osmotique et la pression requise pour inverser le flux d'eau sont à l'équilibre.

3- En appliquant une pression par le billé d'un piston, supérieure à la pression osmotique, le flux d'eau est inversé, l'eau migre vers le compartiment dilué.

II.3.2.2 La nanofiltration

Ce procédé se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Il permet la séparation des composés ayant une taille avoisinant le nanomètre (1 à 10 nm). Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200-250 g/mole traversent ce type de membranes. Tandis que les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à 250 g/mole, sont par contre fortement retenus en amont du séparateur. Le principe est représenté dans la **Figure II.10** :

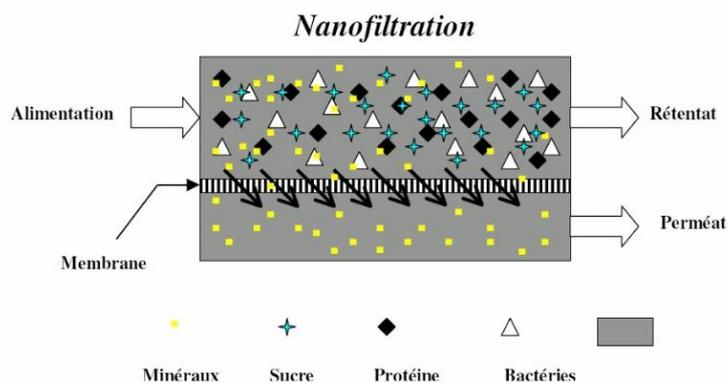


Figure II.10 : Principe de la Nanofiltration.

II.3.2.3 L'ultrafiltration

Elle est située entre la nanofiltration et la microfiltration, et utilise des membranes de taille de pores comprises entre 10 à 100 nm. La force motrice de séparation est une différence de pression de part et d'autre de la membrane.

La membrane laisse passer les petites molécules (eau, sels) et arrête les molécules de masse molaire élevé (polymères, protéines, colloïdes).

II.3.2.4 La microfiltration

Elle met en œuvre des membranes de taille de pores compris entre 0.1 à 10 μ m. Elle permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries, et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur de plus grosses particules obtenues par complexations, précipitation ou floculation.

II.3.3 Procédés utilisant un gradient de température

La plupart des procédés membranaires sont iso-thermiques. Quand la membrane sépare deux phases maintenues à deux températures différentes, il se produit alors un transfert de chaleur de la face à haute température vers la face à basse température. En plus de ce flux de chaleur, il peut se produire un transfert de matière.

II.3.3.1 Thermo-osmose ou thermo-diffusion

Il s'agit d'un procédé hybride combinant à la fois le procédé de distillation et un procédé à membrane. La membrane n'a pas le même rôle de séparation, par exemple dans le cas de l'osmose inverse. La force de transfert est la différence de pressions partielles de vapeur d'eau entre les deux côtés de la membrane et non pas la pression totale. Cette technique est essentiellement prévue pour le dessalement d'eau de mer.

Le principe de ce procédé est le suivant : le gradient de pression de vapeur est créé par le chauffage de l'eau salée côté alimentation ce qui entraîne l'augmentation de sa pression de vapeur et son évaporation au voisinage de la membrane. Seule la vapeur d'eau peut traverser la membrane du fait que celle-ci soit hydrophobe ; le liquide ne peut pas pénétrer à l'intérieur des pores. La membrane sert donc uniquement de support à l'interface liquide-gaz. La vapeur d'eau qui a traversé la membrane est condensée par divers procédés possibles puis recueillie à l'état liquide. La **Figure II.11** illustre le principe de la distillation à membrane :

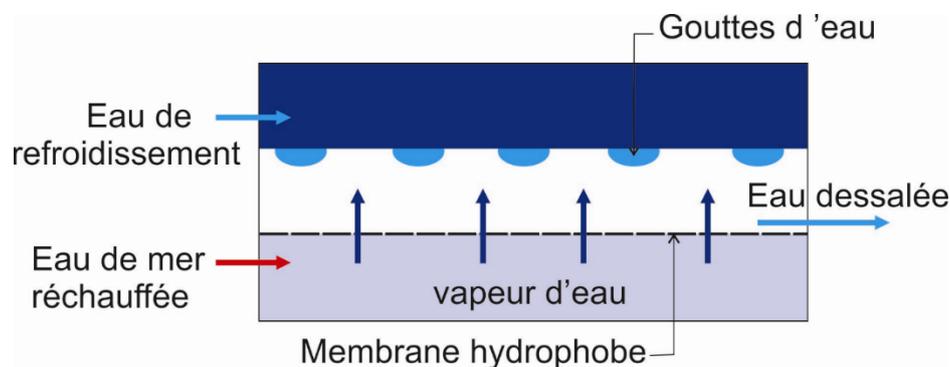


Figure II.11 : Principe de la Distillation à membrane

II.3.3.2 La pervaporation

La pervaporation est un procédé de séparation membranaire appliqué pour la séparation des mélanges liquides. Les membranes polymériques utilisées en pervaporation sont denses (absence de pores dans la couche active). Les premières membranes utilisées dans ce type de procédés étaient constituées d'une seule couche épaisse de polymère. Le développement technologique et l'amélioration de la qualité des membranes anisotropes « asymétriques » ont accéléré la recherche dans le domaine de la pervaporation.

L'évaporation d'un mélange liquide à travers une membrane dense conduit au passage d'une vapeur, dans le compartiment aval, de composition généralement différente de celle de la charge dont elle est issue. Le transfert de matière est entretenu en maintenant le compartiment aval sous faible pression par pompage et condensation des vapeurs sur une paroi froide (**Fig. II.12**).

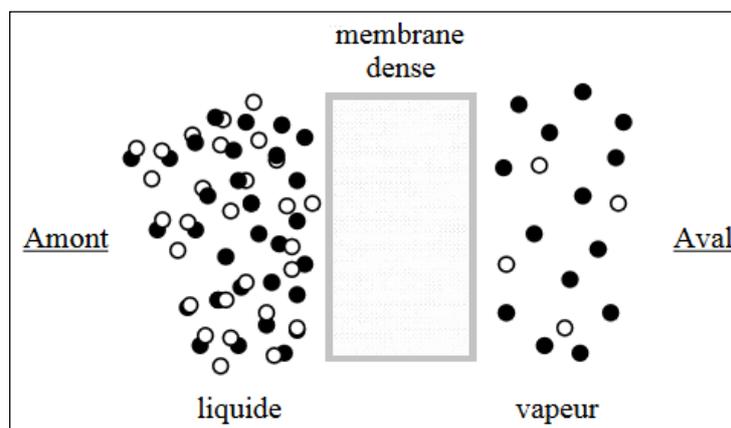


Figure II.12 : Schéma représentatif de la pervaporation.

Il s'agit donc d'un procédé dans lequel les espèces transférées subissent un changement d'état (vaporisation). Mais, à la différence de la simple évaporation qui se produit en distillation, l'interposition de la membrane modifie la composition de la charge à travers l'intervention de deux processus complémentaires. Tout d'abord, il se produit une inégale sorption des espèces à la face amont en contact avec le liquide ; ce qui revient à modifier la composition du mélange qui franchit l'interface membranaire amont. Suite à ce facteur d'ordre thermodynamique, un deuxième facteur, d'ordre cinétique, intervient pour modifier la composition du mélange transféré ; il s'agit de l'inégale mobilité des espèces dans le matériau (diffusivité).

II.3.4 Procédés utilisant un gradient de concentration

II.3.4.1 Dialyse simple

C'est un procédé de séparation par membrane des molécules ou des ions en solution. Cette technique utilise le gradient de concentration pour que les espèces chimiques ou les ions puissent traverser la membrane semi-perméable. La principale application de la dialyse est dans le domaine médical pour traiter les patients qui le rein a cessé de fonctionner temporairement (insuffisance rénale aiguë) ou définitivement (insuffisance rénale chronique au stade terminal).

II.3.4.2 Dialyse ionique croisée

Les membranes mises en œuvre pour la dialyse ionique croisée (appelé également dialyse de DONNAN) sont supposées être les plus perméables possible. Dans les cas les plus simples, les contre-ions, de natures différentes, sont disposés de part et d'autre de la membrane dans les compartiments 1 et 2. Le système évolue de manière à réaliser l'égalité des potentiels électrochimiques des contre-ions dans les deux phases aqueuses, ce qui conduit à un échange entre les contre-ions. Les flux des ions migrant à travers la membrane doivent vérifier la condition de courant nul :

$$\sum_i Z_i J_i = 0 \quad \text{II.1}$$

Ce qui signifie que si les ions ont la même valence, les flux ioniques individuels des deux contre-ions sont égaux et de signes opposés. Dans le cas contraire, où les ions n'ont pas la même valence, les flux sont différents et il est possible d'extraire ou de concentrer l'un des électrolytes. Le principe est schématisé dans la **Figure II.13** :

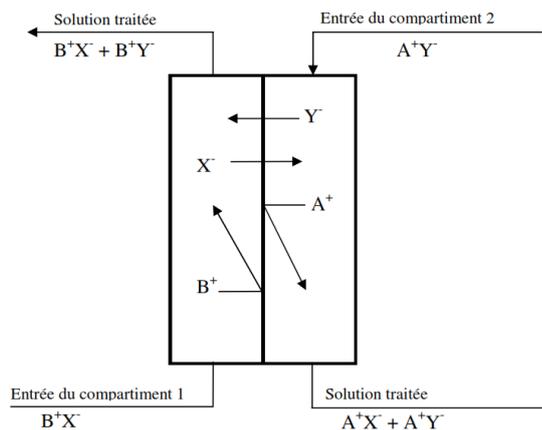


Figure II.13 : Principe de la dialyse de Donnan.

Actuellement, la DIC (dialyse ionique croisée) n'est exploitée que comme une technique de pré-concentration avant analyse : dosages électrochimiques, absorption atomique et surtout chromatographie ionique.

II.4 Propriétés des membranes

II.4.1 La perm-sélectivité

La sélectivité d'une membrane dépend de sa nature, structure, l'environnement chimique à proximité et des propriétés de la substance à séparer. Elle s'exprime par un taux de rétention inscrit comme (TR) ou par un facteur de sélectivité [164]:

$$TR = 1 - \frac{C_{SP}}{C_{SA}} \quad \text{II.2}$$

C_{SP} : concentration d'un soluté dans le perméat.

C_{SA} : concentrations d'un soluté dans l'alimentation.

Il y a deux valeurs particulières du TR à prendre en considération (valeurs exprimées en pourcentages) :

- $TR=0\%$ implique que le soluté passe directement à travers la membrane ;
- $TR=100\%$ implique que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

Une membrane échangeuse d'ions séparant deux solutions électrolytiques est dite perm-sélectives si elle assure le passage exclusif des contre-ions tout en bloquant les co-ions. La perm-sélectivité d'une même membrane varie en fonction de la nature des solutions et de leurs concentrations. La perm-sélectivité d'une membrane envers un ion donné peut être quantifiée par le nombre de transport, qui est défini comme étant la fraction du courant transportée par l'ion.

II.4.2 La Résistance électrique

Dans les procédés électro-membranaires, la résistance électrique de la membrane est un paramètre important ou elle doit être la plus faible possible afin d'éviter des chutes ohmiques élevées. Elle dépend de la nature des ions qui transportent le courant, nature du matériau polymère, de sa teneur en eau, de son degré de réticulation et de la concentration de la solution ou la membrane est équilibrée. Pour comparer des membranes, il est indispensable de faire les mesures de conductivité dans des conditions quasi identiques.

II.4.3 La Diffusion et l'auto-diffusion

On parle de phénomène de diffusion, lorsque des ions traversent une membrane échangeuse d'ions en l'absence de courant électrique. Ce dernier est dû à une différence de concentration de l'électrolyte de part et d'autre de la membrane. Les ions migrent du milieu le plus concentré vers le moins concentré, et lorsque les solutions sont identiques on parle là de flux d'auto- diffusion.

II.4.4 Taux de conversion

Il représente la fraction d'un réactif qui réagit lors d'une réaction chimique. Le taux de conversion X pour un réactif i s'exprime pour un système fermé (cas d'un gradient de concentration) selon la formule mathématique suivante :

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_{i,t}}{n_{i,0}} \quad \text{II.3}$$

Où : n : est la quantité de matière (moles).

0 : état initial.

t : état dans un temps donné

Dans le cas d'un système continu, par exemple une cuve agitée ou un réacteur tubulaire, le taux de conversion s'exprime de la même manière, à une différence près, les quantités n doivent être remplacées par des débits molaires.

Il ne faut surtout pas confondre le taux de conversion avec rendement, car il nous donne juste les proportions de réactifs disparues, mais non pas les quantités de produits formés qui, elles, dépendent de la sélectivité.

II.4.5 Le seuil de coupure d'une membrane

Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90 % des solutés sont retenus par la membrane [156]. Donc plus le seuil de coupure d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Celui-ci se mesure en g/mol ou en Dalton (1 Da = 1 g/mole). Le seuil de coupure est une façon pratique de caractériser les membranes, mais pas tout à fait rigoureuse d'un point de vue scientifique, car il dépend aussi des caractéristiques du soluté ainsi que des conditions d'opération. Aussi le seuil de coupure doit être défini par rapport à un soluté donné.

II.4.6 Le colmatage et le nettoyage chimique des membranes

II.4.6.1 Les différents types de colmatage

Le colmatage, inhérent à tous les procédés de filtrations membranaires, résulte de l'accumulation des objets filtrés en surface de la membrane ou dans ses pores. Il se caractérise par une diminution de la perméabilité entraînant une baisse de productivité. Il existe quatre types de colmatage, qui peuvent être concomitants :

- Le colmatage par adsorption, caractérisé par l'adsorption de molécules (protéines, matière organique naturelle, ...) qui créent des liaisons fortes avec la membrane. Il peut avoir lieu en dehors des phases de filtration.

- La capture de particules, qui intervient lors de la filtration uniquement, et qui se caractérise par le blocage de particules dans les pores de la membrane par effet stérique sous l'effet de la force motrice.
- La formation de dépôt par accumulation d'objets. Cela peut se traduire par un changement d'état des fluides lorsque la concentration en objets dépasse une concentration critique. Il intervient notamment lors de la filtration d'objets capables de gélifier lorsqu'ils dépassent une concentration critique de gélification (certains polymères hydrosolubles par exemple). On observe alors la formation d'un gel physique dense en surface de la membrane qui augmente la résistance au transfert des fluides. Il peut avoir lieu, en osmose inverse, lors de l'accumulation de sels qui cristallisent en surface de la membrane.
- La création de bio-films, qui intervient lorsque des bactéries se développent à la surface de la membrane sous l'effet de conditions favorables à leur développement (température notamment), et en particulier dans les zones de faibles convections. Les bactéries sécrètent des exo polymères (EPS) qui forment un film peu perméable recouvrant la surface de la membrane.

Pour limiter les effets du colmatage, outre le choix d'une membrane et de paramètres de fonctionnement adaptés aux conditions d'utilisation, il est possible d'effectuer des actions en ligne entre deux filtrations.

Pour limiter les effets du colmatage dit réversible, on effectue généralement un rétro-lavage. Il consiste à envoyer de l'eau propre dans le sens inverse de celui de la filtration, décollant ainsi les objets déposés en surface des membranes.

Dans le cas de colmatages irréversibles (adsorption, bio-films), c'est-à-dire résistants aux rétro-lavages, il est nécessaire d'utiliser des produits chimiques pour limiter les effets du colmatage.

II.4.6.2 Le nettoyage chimique des membranes

Les solutions chimiques de nettoyage des membranes sont directement liées au type de colmatage irréversible mis en jeu [165]. Il existe trois types principaux de solutions :

- Les solutions basiques, particulièrement efficaces pour détruire les protéines adsorbées.
- Les solutions acides utilisées dans le cas de colmatage par des composés minéraux.
- Les solutions chlorées (hypochlorite de sodium), dont le pH est basique (pH 8 à 12 ;

A pH acide ($1 < \text{pH} < 6$), l'espèce HClO prédomine, alors qu'à pH basique, c'est ClO^- qui est présente majoritairement), qui permettent de lutter contre le développement bactérien. Ces solutions servent à désinfecter les membranes.

Les différents types de colmatage étant concomitants, on effectue généralement des lavages chimiques successifs en utilisant ces trois solutions, avant de faire un dernier rinçage à l'eau propre pour neutraliser les produits chimiques utilisés.

II.4.6.3 Le vieillissement chimique des membranes

L'utilisation des produits chimiques pour laver les membranes provoque leur vieillissement chimique. On observe une dégradation des polymères constitutifs des membranes mais aussi de leurs additifs (en particulier les additifs polymères). Généralement, les attaques chimiques modifient la chaîne carbonée principale des polymères (rupture de chaîne ou réticulation) et/ou ses fonctions chimiques (substitution). Les mécanismes mis en jeu dépendent de la nature des solutions chimiques et de la nature du polymère.

La dégradation du polymère constitutif et des additifs de la membrane entraînent des modifications des propriétés macroscopiques de la membrane. Dans son travail de thèse, Etori a observé une fragilisation des membranes planes d'osmose inverse en polyamide après dégradation chimique par une solution d'hypochlorite de sodium [166]. Pellegrin *et al.* [167] observent une diminution de la résistance mécanique de fibres creuses en poly(éther sulfone) (PES) contenant de la PVP avec une diminution d'allongement à la rupture après trempage dans une solution d'hypochlorite de sodium. Rouaix *et al.* [168] ont mesuré une augmentation de la perméabilité et une diminution de la sélectivité de membranes en PSu contenant de la PVP après dégradation dans des solutions d'hypochlorite de sodium. La perte de performances résulte ici d'une dégradation combinée de la PSu et de la PVP. Une membrane durable doit être résistante chimiquement, fixant des objectifs en termes de polymères et d'additifs à utiliser.

On peut donc augmenter la durée de vie des membranes de deux manières:

- Utiliser des membranes moins colmatantes, ce qui impliquerait une baisse de la fréquence des lavages chimiques.
- Utiliser des polymères constitutifs et des additifs plus résistants chimiquement vis-à-vis des solutions de lavages chimiques.

II.5 Les matériaux membranaires organiques usuels

II.5.1 La cellulose et ses dérivés

L'utilisation de polymères dérivés de la cellulose comme le di (ou tri) acétate de cellulose (CDA ou CTA) pour la fabrication de membranes est ancienne et représente une référence dans le domaine de traitement des eaux, notamment suite à leur hydrophilie (angle de contact eau/film dense d'acétate de cellulose = 46° [169] et de 60° pour une membrane [170]). Ils ont toutefois une résistance thermique et chimique acceptables, mais une faible résistance

notamment vis-à-vis des bases fortes et au chlore utilisés généralement pour les lavages chimiques.

II.5.2 Les polysulfones

Le polysulfone (PSu) et le polyéther sulfone (PES) sont utilisés comme matériaux membranaires du fait de leur bonne résistance thermique et chimique. Elles peuvent être utilisées dans une large gamme de pH (entre 1 et 13) et sont considérés comme résistants au chlore. Cependant, une membrane en PSu est dégradée en présence de chlore à forte concentration en milieu basique.

Ces deux polymères sont considérés comme moins hydrophiles que l'acétate de cellulose (angle de contact eau/membrane en PSu = 73° [170]), rendant les membranes en PSu ou PES sensibles au colmatage par adsorption.

II.5.3 Les polyoléfines et les polymères fluorés

Ces polymères regroupent le poly(éthylène) (PE), le poly(propylène) (PP) et leurs dérivés fluorés comme le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) et le poly(fluorure de vinylidène) (PvDF). Les membranes à base de ces polymères ont une grande résistance chimique (pH entre 0 et 14, une bonne résistance à de nombreux oxydants et solvants organiques ainsi qu'une très bonne résistance thermique.

Ce sont aussi des membranes relativement hydrophobes (angle de contact eau/membrane polyoléfine = 83° [170] et proche de 110° pour un film dense de PTFE) mais sensibles à l'adsorption.

II.6 Les membranes polymères plastifiées

Actuellement les procédés membranaires se développent très rapidement suite à leurs nombreux avantages et leurs diverses applications. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de la séparation et de la valorisation des ions métalliques en utilisant les différentes techniques membranaires.

La perte et le passage de la phase organique vers les phases aqueuses est la principale raison de l'instabilité des membranes liquides supportées, ainsi leur durée de vie limitée qui a sévèrement réduit les possibilités de leurs applications à l'échelle industrielle. Afin de contrebalancer cet inconvénient majeur, un intérêt particulier a été porté au développement des membranes polymères plastifiées. Une membrane polymère plastifiée est un système constitué essentiellement d'un transporteur piégé dans une matrice polymère plastifié à l'aide d'un plastifiant approprié.

II.6.1 Composition d'une membrane polymère plastifiée

Les membranes polymères plastifiées (MPP) sont composées d'un polymère de base, un plastifiant pour fournir l'élasticité et un transporteur pour assurer le transport facilité des espèces chimiques à séparer.

L'utilisation des polymères pour l'élaboration de nouvelles membranes perméables en substitution des membranes commerciales a été l'objet de plusieurs travaux de recherche durant cette dernière décennie. La majorité de ces travaux se sont basés sur la synthèse de nouvelles membranes organiques à base du polymère triacétate de cellulose, leur mise en œuvre et leur étude physico-chimique des techniques de séparation utilisant de nouveaux matériaux polymériques ont été largement étudiés.

II.6.1.1 Polymère de base

Les polymères qui forment le squelette d'une MPP sont généralement des thermoplastiques [171]. Ils sont constitués de monomères linéaires et comme il n'y a pas de liaisons transversales entre ces brins, ils peuvent être dissous dans un solvant organique approprié, où les monomères se séparent. La résistance mécanique du film membranaire thermoplastique est une combinaison de forces intermoléculaires et le processus d'enchevêtrement [172].

Le triacétate de cellulose (TAC) et le polychlorure de vinyle (PVC) sont parmi les polymères de base les plus utilisés dans la préparation des MPP, car ils fournissent une grande résistance mécanique aux membranes et sont compatibles avec la plupart des transporteurs. Néanmoins, seules quelques études ont été récemment portées sur l'effet de leurs propriétés sur la performance de MPP.

Le TAC est un polymère polaire ayant un nombre de groupes hydroxyle et acétyle qui sont capables de développer des interactions de type liaisons hydrogènes hautement orientées. En revanche, le groupe fonctionnel C-Cl dans le PVC est relativement polaire et des forces de dispersion non spécifiques dominent les interactions intermoléculaires. Par conséquent, le PVC est un polymère amorphe avec un faible degré de cristallinité en le comparant avec le TAC qui est souvent hautement cristallin [173]. En outre, le TAC peut être légèrement hydraté [174], alors que le PVC ne l'est pratiquement pas. Cette hydratation caractéristique de TAC et d'autres dérivés de la cellulose qui les rend sujettes à l'hydrolyse, en particulier dans un environnement acide [175,176]. La polarité et la nature cristalline du polymère TAC peuvent le rendre incompatible avec des concentrations élevées de transporteurs non polaires hydrophobes. Cependant, il est à noter que l'excellente résistance mécanique du TAC est le plus souvent

attribuée à son domaine cristallin [173]. En outre, les polymères à base de cellulose sont très infusibles [173], ce qui les rend particulièrement utiles pour les applications utilisant des MPP. Fantàs et al. [177] ont étudié des MPP à base de PVC et TAC comme polymères de base contenant Aliquat336 en tant que transporteur et le 2-nitrophenyle octyle éther (NPOE) comme plastifiant pour la pré-concentration de Cr (VI). Les résultats ont révélé que la matrice polymère n'a pas affecté l'extraction de Cr (VI), du moment que l'efficacité d'extraction est la même (75%) pour les deux polymères.

Kebiche-senhadji et al. [178] ont comparé des MPP contenant Aliquat336 et CTA ou PVC avec trois masses moléculaires différentes pour l'extraction de Cr (VI). Les résultats ont révélé que la nature du polymère de base a eu une faible influence sur l'efficacité du transport. Les meilleurs rendements d'extraction ont été obtenus avec des membranes à base de PVC avec la masse moléculaire la plus faible (43 000 g/mol).

Upitis et al. [179] ont testé des MPP en utilisant le PVC comme polymère avec une large gamme de masse moléculaire moyenne. Aliquat336 a été sélectionné pour l'extraction de Cu (II) et Cd (II). Les auteurs ont observé que le PVC avec la masse moléculaire moyenne la plus élevée (233 000 g/mol) était très peu soluble dans du tétrahydrofurane (contenant l'Aliquat336) pendant la préparation de la membrane. En outre, des membranes préparées avec le PVC avaient une perte de masse de 25,7% par rapport aux membranes préparées avec du PVC à petit poids moléculaire. Des membranes similaires très performantes pour l'extraction du Cadmium ont été obtenues pour tous les PVC utilisés, bien que l'équilibre a été atteint après 3,5 h pour les membranes contenant du PVC avec la masse moléculaire la plus élevée par rapport à 8h pour les autres types de PVC.

M. O'Rourke et al. [180] ont utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour estimer les constantes diélectriques (statiques) des polymères de base tels que le PVC, le TAC et le polystyrène (PS). Les MPP ont été élaborées en utilisant différentes quantités de polymères, l'Aliquat336 comme transporteur et le trisbutoxyéthylphosphate (TBEP), le dioctylsébecate (DOS) et le 2-nitrophényloctyléther (NPOE) comme plastifiants. Les données d'EIS rapportées sont en cohérence avec un seuil de percolation avec les constantes diélectriques à des concentrations élevées d'Aliquat336, ce qui illustre l'aptitude de la technique EIS pour la percolation membranaire. En plus du TAC, PVC et PS, plusieurs autres polymères de base ont été également testés.

Ocampo et al. [181] ont testé le propionate d'acétate de cellulose, butyrate d'acétate de cellulose et le phtalate d'acétate de cellulose pour la préparation des MPP en utilisant le DNNS

et le DNNS comme transporteurs. Cependant, aucune membrane ne pourrait être obtenue lorsque le DNNS et le DNNS ont été utilisés simultanément.

L'acétate de cellulose (AC), à la différence du TAC, a été utilisé avec succès sans plastifiant pour élaborer des MPP avec des transporteurs macrocycliques de la famille des calixarènes: calix [4] résorcinarènes [175] et calix [4] pyrrole [182].

Le PVDF est un polymère fluoré thermoplastique pur qui a été également testé en tant que polymère de base dans les MPP pour le transport de Cr (VI) en utilisant Cyphos IL104 comme transporteur [183] ou en tant que support inerte de la membrane pour des MPP à base de PVC [184]. Ses propriétés, potentiellement intéressantes, telles que l'hydrophobicité, la bonne résistance chimique et l'excellente stabilité thermique et mécanique, font que le PVDF est un bon polymère de base dans la synthèse des MPP.

Des membranes polymères ont été préparées à partir de mélanges de poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) / acétate de cellulose (AC) par la méthode d'inversion de phase induite par immersion et précipitation. Les résultats ont montré que la membrane préparée à partir du rapport AC/PVDF de 30/70 a montré une augmentation de la taille des pores de la membrane. Cependant, la membrane élaborée avec un rapport AC/PVDF de 20/80 a présenté le plus haut flux et a été sélectionnée comme la membrane optimale [185].

Des MPP contenant 70% (en poids) de PVDF-HFP, comme polymère de base et 30% (en poids) d'Aliquat336 en tant que transporteur ont été préparées par les techniques d'évaporation du solvant (solvent evaporation casting) et d'inversion de phase à partir des solutions des composants de la membrane dissouts dans du tétrahydrofurane (THF) et le N, N-diméthylformamide. Ces MPP ont été comparées en termes de leur capacité à extraire l'anion thiocyanate comme une espèce chimique ciblée. Les résultats obtenus dans cette étude indiquent que l'utilisation de PVDF-HFP comme polymère de base dans les MPP améliore leur performance par rapport aux MPP avec des polymères traditionnellement utilisés tels que le PVC et TAC [186].

S. Benkhaya et A. El Harfi [187] ont synthétisé une membrane asymétrique obtenue à l'aide d'un mélange de Polymères/solvant et non solvant dont le rapport massique en polymère est PSu/PEI (5/0.1). Cette membrane présente aussi des propriétés mécaniques et hydrodynamiques intéressantes. En effet, le débit de la membrane obtenue est de 16000l/jm² pour une pression 20cmHg et le pouvoir de décoloration peut atteindre 71.2% pour le rouge de cibacrone et 85.36% pour l'indigo.

II.6.1.2 Plastifiant

Les chaînes moléculaires individuelles dans les MPP sont maintenues stables grâce à une combinaison de différents types de forces attractives. Parmi celles-ci, les forces de Van Der Waals qui sont abondantes mais sont faibles et non spécifiques, tandis que des interactions polaires sont beaucoup plus fortes, mais elles peuvent se produire uniquement dans les centres polaires de la molécule [188]. Celui-ci se traduit souvent par une couche mince non flexible rigide avec une structure tridimensionnelle à l'intérieur de sa matrice polymère [173,188]. Cette rigidité de la structure tridimensionnelle est cependant défavorable pour un flux de diffusion de la matière à l'intérieur de la matrice du polymère [173]. Par conséquent, les plastifiants sont souvent utilisés pour augmenter l'affinité avec les espèces métalliques, les flux ainsi que la malléabilité et la souplesse de la membrane. Le rôle d'un agent plastifiant est de pénétrer entre les molécules du polymère et de "neutraliser" les groupes polaires du polymère avec ses propres groupes polaires ou pour augmenter simplement la distance entre les molécules de polymère et par conséquent de réduire la puissance des forces intermoléculaires [188]. Bien qu'il existe un grand nombre de plastifiants disponibles dans le commerce, peu d'entre eux ont été testés pour des applications dans les MPP. Parmi eux, le 2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE) et le 2-nitrophényl pentyl éther (2-NPPE) ont été utilisés dans la majorité des études réussies.

Les plastifiants sont généralement des composés organiques contenant une chaîne d'alkyle hydrophobe avec un ou plusieurs groupements polaires hautement solvatants. La première régit la compatibilité du plastifiant avec la membrane alors que le second développe des interactions avec les groupements polaires du polymère de base et donc les neutraliser. Par conséquent, un équilibre entre les parties polaires et non polaires de la molécule du plastifiant est un facteur important comme il a été illustré dans une étude antérieure par Sugiura [189].

Des efforts considérables ont été réalisés pour élucider l'influence du plastifiant sur la performance de la membrane. Les résultats présentés dans ces études soulignent le rôle essentiel du plastifiant comme un élément clé de la MPP. Il est à noter que plusieurs extractants tels que les sels d'ammonium quaternaires et les esters d'acide phosphorique peuvent également jouer le rôle d'un plastifiant. Par conséquent, dans ce cas, l'ajout d'un plastifiant ne peut être nécessaire [190–193].

Des membranes à base de D₂EHPA/CTA contenant différents plastifiants ont été étudiées par plusieurs auteurs pour leur capacité à transporter des ions métalliques (par exemple, Fe (III) [194], Cr (III) [195] et les gaz [196] en utilisant le NPOE comme plastifiant, Pb (II) [197] et In (III) [198] avec le TBEP comme plastifiant; et Cr (III) / Cr (VI) [199] avec

Aliquat336 comme plastifiant). Des membranes polymères plastifiées MPP contenant le 2-nitrophényle octyle éther (NPOE) comme plastifiant, LIX 84 I comme transporteur et le PVC en tant que polymère de base ont été préparées pour transporter Cu (II) à partir de solutions d'ammoniac. Les résultats obtenus ont montré que les rendements d'extraction et de rétro-extraction de Cu (II) dans les MPP pourraient être significativement améliorés par addition de 30% (en poids) de NPOE [200].

II.6.1.3 Transporteur

Le transport à travers les MPP se fait grâce à un extractant qui joue le rôle d'un agent complexant ou d'un échangeur d'ions. Le complexe ou la paire d'ions formée entre l'ion métallique et le transporteur est solubilisé dans la membrane, ce qui facilite le transport des ions métalliques. Les classes les plus connues des réactifs d'extraction à savoir basiques, acides et chélatantes, neutres ou chargées et aliphatiques ou cycliques ont tous été étudiés dans les MPP. Les phénomènes de transport actuels dans les MPP sont toutefois relativement complexes et peuvent être fortement influencés par les propriétés physico-chimiques de l'extractant et le soluté ciblé, mais aussi par la composition chimique de la phase membranaire, ainsi que la nature des deux phases d'alimentation et de réception. Bien que plusieurs articles spécialisés aient discuté de l'importance de ces propriétés physico-chimiques [201–204], plus d'effort et de réflexion dans le domaine de la recherche sont encore nécessaires pour élucider les relations complexes entre ces facteurs et par conséquent leur effet sur la perméabilité et la sélectivité de la membrane. La compréhension de ces relations est particulièrement importante étant donné la diversité des extractants étudiés qui ont des différences significatives dans leurs propriétés physico-chimiques et les modes de transport.

Il est à noter que bien qu'il existe un certain nombre de transporteurs commerciaux disponibles, la synthèse de nouveaux complexants spécifiques est toujours d'actualité. Des transporteurs basiques, acides et solvatants sont des réactifs communs dans l'extraction par solvant et ont été abondamment étudiés et utilisés à grande échelle industrielle dans de nombreuses applications en hydrométallurgie [205–207].

Des composés macrocycliques (éthers-couronnes) et macro-bicycliques (cryptands) ont eu également un intérêt particulier pour de nombreux chercheurs pour la préparation des MPP en raison de leur force spécifique de complexation qui se traduit souvent par une excellente sélectivité de séparation [205]. Ils peuvent, cependant, être très coûteux pour les applications à grande échelle et de leurs incidences sur l'environnement ainsi que de nombreuses autres caractéristiques demeurent inconnues à ce stade. Les transporteurs de ce groupe ont été utilisés

dans près de la moitié des articles en PIM signalés à ce jour dans la littérature. En outre, les éthers-couronnes et les cryptands, contrairement à d'autres transporteurs ont été sélectionnés, pour être utiles dans la séparation des métaux alcalins et alcalineux-terreux.

Walkowiak et al. [208] ont étudié le transport des cations métalliques alcalins à travers les MPP contenant un acide alkyl-dibenzo-16-couronne-5-oxyacétique. Un flux maximal a été trouvé lorsque le groupement latéral alkyle contient neuf atomes de carbone avec une efficacité de transport nettement plus faible lorsque la chaîne alkyle est plus longue [202]. Dans une autre étude, Aguilar et al. [203] ont montré que la sélectivité de la membrane et l'efficacité des transports pourraient être optimisés par la conception d'un extractant macrocyclique avec une combinaison judicieuse de la taille de la cavité et des groupes substituants.

La comparaison du transport facilité de Ag (I) et Cu (II) a été rapportée par Arous et al. [209] en utilisant une série de polyéthers macrocycliques dans des MPP à base de TAC/NPOE. Les expériences de transport ont montré un flux sept fois plus élevé pour les MPP en comparant aux SLM analogues. Des études similaires [210,211] ont été rapportées sur l'utilisation de l'éther-couronne (18-couronne-6) dans des membranes à base de TAC/NPOE pour le transport de Ag (I), Cu (II) et Au (III). Ces études visaient à fournir une compréhension des facteurs qui contrôlaient les propriétés de la membrane.

Une membrane à base de TAC plastifiée par le NPPE en incorporant le 1-décyle-2-méthylimidazole comme transporteur a été utilisée avec succès pour la séparation de 92% de la quantité initiale de Cu (II) par rapport à d'autres métaux (Zn (II), Co (II) et Ni (II)) [212]. Arous et al. [93] ont développé de nouvelles MPP utilisées pour le transport des ions Pb (II) et Cd (II) en utilisant le TAC comme polymère de base, le tributyle phosphate (TBP) comme transporteur et le NPOE ou le TEHP comme plastifiants. Les mêmes auteurs ont également élaboré des MPP constituées du TAC, du NPOE et du trioctyle phosphine oxyde (TOPO) comme transporteur spécifique de l'uranium et du molybdène [213].

L'amélioration des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques des membranes a été réalisée, par la suite, en synthétisant une nouvelle série de membranes organiques à base de plusieurs polymères tels que : le poly4-vinyle pyridine (P4VP), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le polyéthylène glycol (PEG) et le poly chlorure de vinyle (PVC). Une étude des différents paramètres influençant la séparation et la récupération des métaux toxiques en utilisant les membranes synthétiques en les comparant avec des membranes commerciales à base du polypropylène a été effectuée [214].

Afin d'améliorer la sélectivité et l'efficacité de ces techniques, l'association synergique entre la séparation par membrane échangeuse d'ions et l'énergie solaire à travers la photo-électrochimie a été mise en œuvre.

La première combinaison de ce nouveau procédé a été réalisée en utilisant une membrane synthétique afin de déposer le cadmium et/ou le plomb par voie photo-électrochimique en utilisant une électrode semi-conductrice synthétique de type « p-CuFeO₂ ». L'étude du transport des cations à travers ce nouveau procédé hybride a été comparée avec celle utilisant des membranes commerciales échangeuses de cations. Les résultats obtenus ont montré que les membranes synthétisées sont beaucoup plus performantes que les membranes commerciales.

Dernièrement, Yahia Chérif et al. [215,216] ont développé une nouvelle classe de membranes polymériques plastifiées (MPP) pour la séparation de cations. Les membranes synthétisées sont constituées du triacétate de cellulose (TAC) modifiée par des poly-électrolytes (acide polyphosphorique, le polyvinylpyrrolidone, le polyacide acrylique, le polyvinyle alcool et le poly-anetholsulfonique acide) en utilisant du 2-hydroxy-5-dodecylbenzaldehyde (HDBA) incorporé dans le squelette polymérique en tant que transporteur et le tris-éthylhexyle phosphate (TEHP) ou la glycérine comme plastifiants. Les résultats photo-catalytique ont prouvé que le système combiné n-WO₃/membranes/p-CuFeO₂ améliore considérablement le transfert des électrons vers la delafossite CuFeO₂ d'où l'augmentation de la photo-réduction du cadmium.

Hamane et al. [94] ont étudié la combinaison entre l'adsorption, les membranes polymériques et la photo-catalyse afin de récupérer les ions Pb²⁺. Le semi-conducteur p-CuCrO₂ est placé à côté de la membrane cationique alors que le semi-conducteur n-Sr₂Fe₂O₅ est placé à côté de la membrane anionique. Les membranes synthétisées sont constituées du TAC modifiées par des poly-électrolytes (PEI, PVA) et plastifiées par le 2-nitrophényle pentyle éther (NPPE).

La photo-électrodialyse a indiqué que le système combiné p-CuCrO₂/membranes/n-Sr₂Fe₂O₅ améliore considérablement le flux de diffusion de Pb²⁺ où la photo-réduction de ces ions passe de 35% sous lumière artificielle à 86% sous la lumière solaire.

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Chapitre III : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre a été réservé à la présentation des différentes méthodes de synthèse des oxydes de type **double perovskite** par voie nitrate, de type **delafossite** par co-précipitation et l'élaboration des membranes. Une brève description des différentes méthodes d'analyse employées pour la caractérisation des matériaux synthétisés a été décrite. Les dispositifs expérimentaux de l'application photocatalytique seront illustrés à la fin du chapitre.

III.1 Synthèse des semi-conducteurs et élaboration des membranes

Les brownmillerites $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_{5-\delta}$ (δ : Variable) appartiennent à la famille $\text{A}_n\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$, ont été choisis dans ce travail pour son faible coût et ses larges applications dans divers domaines. A notre connaissance, n'ont pas été testées photocatalytiquement auparavant, et des oxydes de couleur noire, peut convertir une grande partie de l'irradiation solaire et présente une stabilité chimique sur une large gamme de pH.

Le composé AgCoO_2 a été utilisé dans le but de tester une autre famille des catalyseurs et appliquer une nouvelle méthode de synthèse facile des semiconducteurs à une température proche de l'ambiante, ceci pour éviter la réduction de Ag^+ et de former la delafossite.

Pour valider les propriétés photocatalytiques des catalyseurs synthétisés, nous avons opté à une combinaison énergie solaire / protection environnementale à travers la sélectivité membranaire pour les ions métalliques. Pour cela, nous avons élaboré de nouvelles membranes polymères (cationique et anionique) pour la séparation des ions.

L'élaboration des semi-conducteurs $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_{5-\delta}$ (double Perovskite p et n) AgCoO_2 , (Delafossite type p) et la synthèse des membranes ont été réalisés en utilisant des produits chimiques de pureté très élevée. Les produits utilisés pour la synthèse des matériaux et leurs applications sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III-1 : Listes des produits utilisés pour la synthèse des matériaux et leurs applications.

Produits	Masse molaire (g\mole)	Pureté	Marque
Synthèse et applications des semiconducteurs			
Sr (NO₃)₂	211.63	99.99 %	Merck
Fe (NO₃)₃ 9H₂O	404.00	99.00 %	Biochem
Co (NO₃)₂ 6H₂O	291.03	99.00 %	Biochem
AgNO₃	198.80	99,00 %	Fluka
NaOH	39.997	99.00 %	Merck
KOH	56.106	99.00 %	Merck
KCl	74.56	99.00 %	Panreac
Na₂S₂O₃	158.110	99.50 %	Prolabo
Na₂SO₄	142.04	99.00 %	Merck
KNO₂	85.11	99.00 %	Merck
N₂	Gaz	99.99 %	Lind Gas Algerie
Éthylène glycol	62.07 g/mol	99.00 %	Aldrich
Acetone	58.079	99.00 %	Merck
Cd (NO₃)₂ 4H₂O	322.489	99.00 %	Biochem
KBr	119.002	99.00 %	Merck
Elaboration des membranes			
(THF) Tétrahydrofurane	72.11	99.00 %	Fluka
Acétate de cellulose	M _n ~ 50.000	99.99 %	Fluka
Poly-éthylène-imine	M _n ~ 10.000	99.00 %	Fluka
Poly-vinyle-alcool	M _n 89.000-98.00	99.00 %	Merck
Glycérine	92.094	Grande pureté	UCB
PATSA	M _n ~ 9.000-11.000	Grande pureté	Fluka

III.1.1 Elaboration du semi-conducteur $Sr_2M_2O_{5-\delta}$ (double perovskite)

(M = Fe, Co et δ variable)

III.1.1.1 Elaboration du semi-conducteur $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$ (Ferrite de Strontium)

Le semi-conducteur $Sr_2Fe_2O_5$ (brownmillerite) a été synthétisé par voie nitrates. Un mélange stœchiométrique de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et de $Sr(NO_3)_2$ a été dissous dans l'eau distillée. La solution obtenue a été chauffée doucement sous agitation magnétique pour éviter les éjections, jusqu'à la déshydratation. La dénitrification a été réalisée sur une plaque chauffante à une température ~ 350 °C (dégagement des fumées rougeâtres ; nitrates du fer), cette dénitrification a été prolongée à des températures supérieures à 350 °C sur un bec Bunsen pour éliminer ce qui reste des nitrates (les nitrates de strontium). La poudre obtenue a été finement broyée dans un mortier en agate puis a subi un traitement thermique à 950 °C pendant 10h dans un four à moufle, le chauffage est entrecoupé par un broyage (après 5h) et un broyage final après les 10 h (**Fig. III-1**).

Dans le but d'améliorer la surface spécifique et d'optimiser de la taille des cristallites. Le même catalyseur a été synthétisé une deuxième fois à une température de calcination de 750 °C, en utilisant le même mode opératoire.

La poudre noire obtenue a été analysée par diverses techniques physico-chimiques.

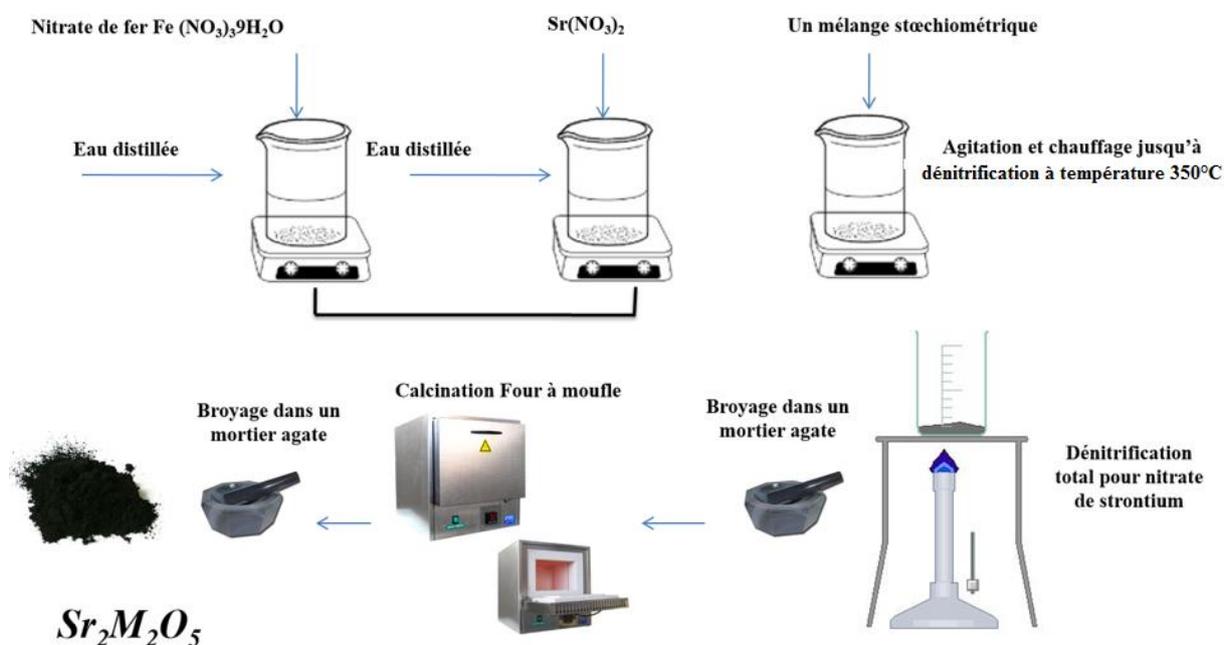


Figure. III-1. Le protocole expérimental détaillé pour l'élaboration des perovskite.

III.1.1.2 Elaboration du semi-conducteur $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ (Cobaltite de Strontium)

Dans le but d'améliorer le rendement photocatalytique, nous avons élaboré un deuxième semi-conducteur de la même famille de type p . Pour cela, le composé sélectionné est de type double perovskite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, il a été synthétisé par voie nitrates ; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ont été employés comme produits de départ. Nous avons suivi la même procédure que pour $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, le mélange stœchiométrique a été dissous dans l'eau, la solution a été chauffée jusqu'à dénitrification. La poudre amorphe est ensuite calcinée à 750°C pendant 10 h sous air avec un recuit intermédiaire (5 h) et puis refroidie jusqu'à la température ambiante.

III.1.1.3 Elaboration du semi-conducteur AgCoO_2 (delafossite)

La delafossite AgCoO_2 a été synthétisée par co-précipitation en dissolvant, 7.3936 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 4.3154 g de AgNO_3 dans 250 ml d'eau distillée. La solution a été chauffée à $\sim 80^\circ\text{C}$ sous agitation, le pH a été ajusté à ~ 11 en utilisant une solution concentrée de NaOH (16 M), le mélange réactionnel a été maintenu à une température de $\sim 80^\circ\text{C}$ pendant 3 jours. Le précipité obtenu a été lavé avec de l'eau désionisée, filtré et calciné à une température de 400°C pendant 4 heures, un autre broyage a été effectué dans le but d'augmenter la cristallinité. Le schéma suivant (**Fig. III-2**) représente le mode opératoire de la synthèse.

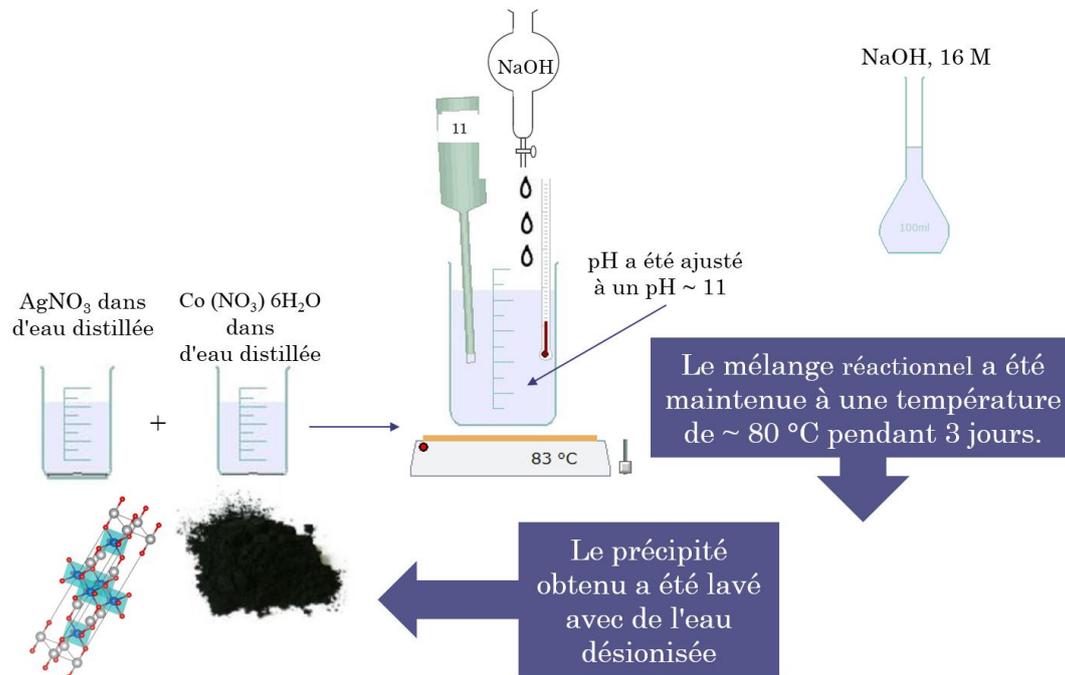


Figure. III-2. Schéma représentatif de la méthode de synthèse AgCoO_2 .

III.1.2 Elaboration des membranes

Afin de combiner la photo électrochimie à un procédé membranaire (réduction des métaux lourds toxiques), nous avons élaboré deux types de membranes cationique et anionique.

III.1.2.1 Elaboration de la membrane cationique

La membrane cationique a été préparée en dissolvant 0.4 g d'acétate de cellulose (AC) dans 40 mL de tétrahydrofurane (THF) sous agitation pendant 2 h. Une quantité de 0.2 g du Polyantholsulfonique acide (PATSA) a été ajoutée sous agitation à la solution du polymère AC. Ensuite, une masse de 0.2 g du plastifiant (glycérine) est ajoutée au mélange. Le mélange obtenu a été agité pendant 1 h. La solution homogène obtenue a été versée dans une boîte de pétri en verre ($\varnothing = 9$ cm) et laissée s'évaporer pendant 24 h.

La **figure III-3** représente une photo de la membrane obtenue ainsi que les formules chimiques semi-développées de ces constituants.

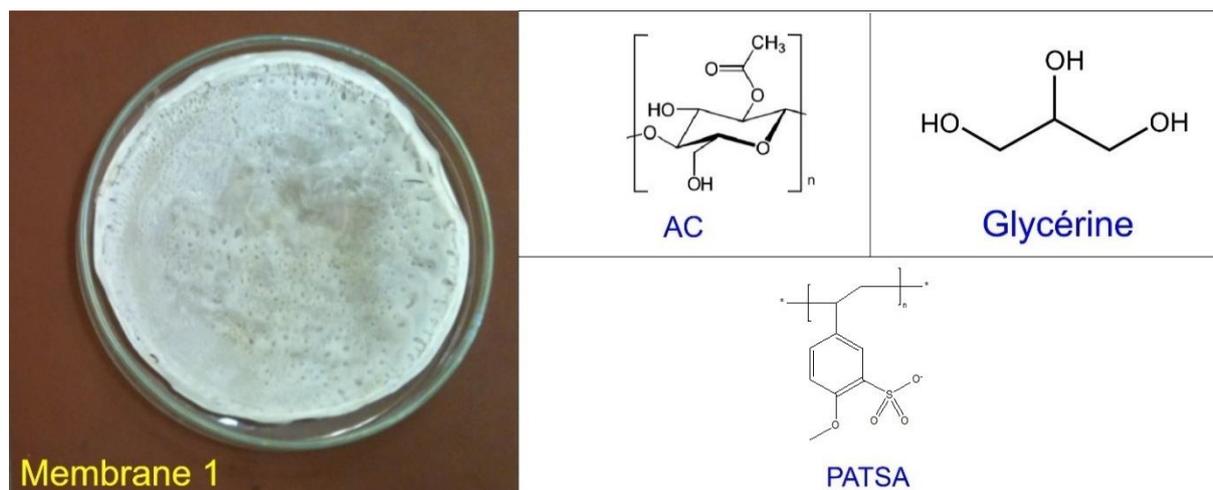


Figure. III-3 : Photo de la membrane cationique et les formules semi-développées de ces constituants

III.1.2.2 Elaboration de la membrane anionique

La membrane anionique a été préparée pratiquement de manière similaire de celle de la membrane cationique, en dissolvant la même quantité d'acétate de cellulose dans le même volume de THF et laissant sous agitation pendant 2 h. Une quantité de 0.2 g de poly-éthylène-imine (PEI) est ajoutée sous agitation à la solution obtenue. Par la suite, une masse de 0.2g du poly-vinyle-alcool (PVA) et 0,2g de glycérine sont ajoutées, le mélange a été laissé sous

agitation pendant 1 h. La solution obtenue a été versée dans une boîte de pétri en verre de 9 cm de diamètre et laissée s'évaporer pendant 24 h.

La **figure III-4** regroupe une photo de la membrane obtenue ainsi que les formules chimiques semi-développées de ces constituants.

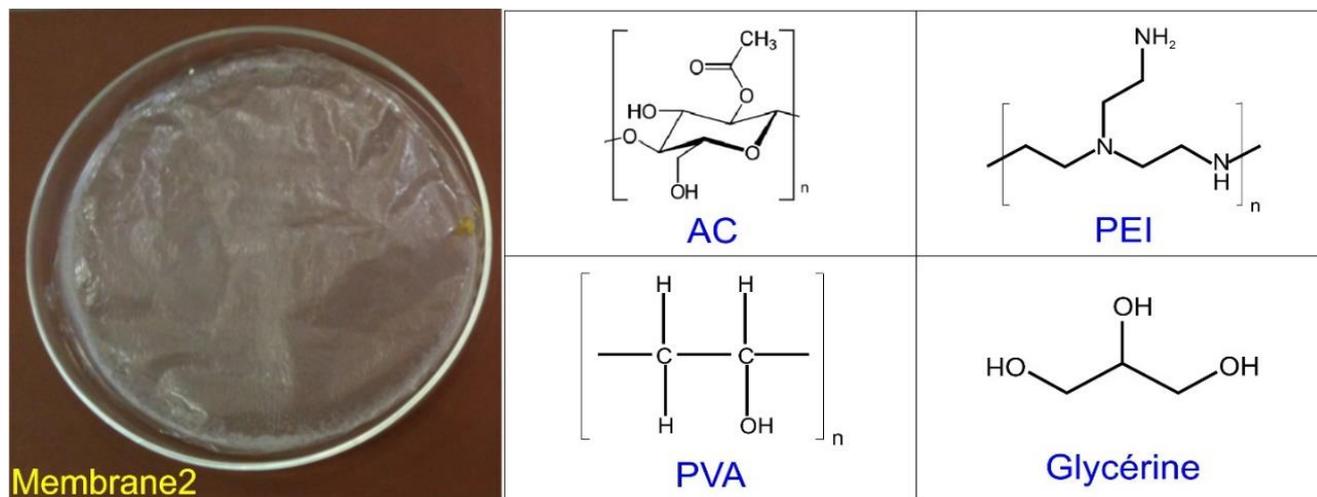


Figure. III-4 : Photo de la membrane anionique et les formules semi-développées de ces constituants

III.2 Techniques de caractérisation

Différentes techniques de caractérisation physico-chimiques qui sont disponibles au laboratoire de Stockage et de Valorisation des Energies Renouvelables (L.S.V.E.R) faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (USTHB) d'Alger, ou bien dans d'autres laboratoires ou universités ont été utilisées pour la caractérisation des matériaux élaborés. Il s'agit de :

Analyse structurale

- Diffraction des rayons X (DRX) ;
- Granulométrie Zetasizer Nano ZS ;
- Spectroscopie d'absorption infra-rouge (FTIR) ;

L'analyse Thermique

- Analyse Thermogravimétrique ATG ;
- Differential Scanning Calorimetry (DSC) ;
- L'analyse Thermique Différentielle (ATD) ;

Etude électrochimique

- Impédances ;
 - ✓ Mott schottky plot ;
 - ✓ Nyquist Plot ;
- Voltammétrie cyclique ;
- ZView® Logiciel de modélisation de circuit équivalente ;

Propriétés de transports /(GW Instek GDM- 8261 ; Instek LCR-821)

- Pouvoir thermoélectrique (S) ;
- Conductivité électrique (σ) ;
- Résistance ;

Propriétés optiques

- Spectrophotométrie (mode réflectance diffuse) ;

Nous explicitons par la suite, parmi ces techniques, celles que nous avons le plus mises en œuvre.

III.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre

La méthode de diffraction des rayons X sur poudre (DRX) est un outil universel, non destructif et très performant pour la détermination structurale des solides sous forme de poudre [217] ; elle est basée sur la loi de **Bragg** :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{III.1}$$

d_{hkl} : distance inter-réticulaires d'indice de Miller (hkl), (Å).

θ : Angle de diffraction (degré).

λ : longueur d'onde du rayonnement de l'anticathode en cuivre (1.54178 Å)

n : Ordre de diffraction (nombre entier).

La diffraction consiste en l'acquisition des rayons diffractés par un échantillon : réflexion des plans réticulaires d'indice de Miller ($h k l$), en fonction de l'angle entre rayon incident et l'échantillon. La loi empirique de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites (D) [218] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{III.2}$$

β : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic le plus intense, (Radian). K : Constante (≈ 0.9).

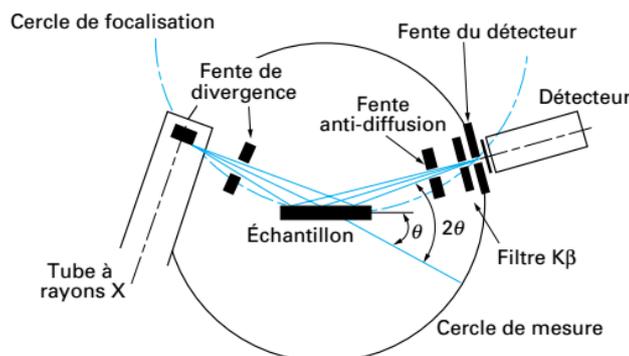


Figure. III-5. Principe de fonctionnement d'un diffractomètre des rayons X.

L'appareil utilisé est un diffractomètre (*ITAL STRUCTURES-Diffractomètre APD2000, X-Ray diffraction Bruker*) utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre et avec un pas de 0.03° . Les spectres sont traités avec logiciel **HighScore Plus**, et comparés aux fiches standards **COD**, **JCPDS** et **PDF-4⁺** qui constituent une sorte d'empreinte digitale du composé.

III.2.2 Mesures de la granulométrie

Cette technique est basée sur la diffraction de la lumière d'un laser. La poudre est convoyée par de l'eau ou par de l'air et passe dans un faisceau laser. Lorsque le faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction. L'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction dépendent de la taille des particules (plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand). La largeur de la tâche d'Airy, permettra par la suite de déterminer la taille des grains.

L'appareil utilisé est un granulomètre laser type **Malvern Mastersizer 2000/3000**, cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la gamme (0.3 - 300 μm) ce qui lui confère la possibilité de couvrir un large domaine de tailles de particules, nous l'avons mis à profit pour déterminer la distribution des tailles des particules dans la poudre.

III.2.3 Analyse thermique

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) apporte des informations sur le comportement thermodynamique des matériaux. Cette technique permet de déterminer avec une bonne précision la perte de poids en fonction de la température de chauffage ainsi que la température de formation de la phase et éventuellement son domaine de stabilité. Tandis que la technique (DSC) permet de mesurer les variations d'enthalpie qui résultent des changements d'état. Ces changements sont mis en évidence à l'aide de différences de températures qui apparaissent entre l'échantillon à étudier et la référence, au cours du refroidissement et au cours du réchauffement [219].

III.2.3.1 L'analyse thermique gravimétrique (ATG)

L'**ATG** est basée sur la mesure des pertes de masse d'un échantillon en fonction de la température lorsque celle-ci change de façon contrôlée (dite aussi en mode programmé, vitesse de chauffe) dans une atmosphère déterminée. Elle permet aussi de déterminer les différents teneurs en eau et en matières organiques des matériaux « bruts de synthèse » [220]. Cependant les transitions de phase ne sont pas mises en évidence (changement de masse nul). En microcalorimétrie différentielle, on mesure la différence de température (ΔT) qui s'établit entre le matériau qui réagit (l'échantillon e) et le matériau inerte (la référence r). Celle-ci est proportionnelle à la chaleur échangée au cours de la réaction [221]:

$$Q = mC_p\Delta T$$

III.3

III.2.3.2 La calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

L'abréviation de l'anglais « Differential Scanning Calorimetry ») mesure le flux de chaleur associé aux transitions de phase ou aux réactions, comme la fusion, la cristallisation, la transition en phase solide, la transition à l'état de verre, le durcissement, la sorption, etc. Son utilisation idéale est de servir à déterminer le point de fusion, la température de transition à l'état de verre, la cristallinité, le degré de durcissement, la capacité de chaleur, les impuretés cristallines etc....

III.2.3.3 L'analyse thermique différentielle

(DTA, « Differential Thermal Analysis ») mesure la différence de température de l'échantillon par rapport à une référence, cette différence est causée par des événements thermiques à l'intérieur du matériau. Elle donne des informations similaires à l'analyse DSC. D'habitude, elle complète l'analyse TGA par des informations sur les transitions d'une phase à l'autre [219,221,222].

Les différentes mesures ont été effectuées sur un thermo-analyseur de marque **Perkin Elmer STA 6000** (ATD/ATG) et **Setaram LABSYS evo** (DSC) avec une gamme de températures allant de 30 à 900 °C et une vitesse de 10 °C/min.

Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four et pour ATG sous air.

III.2.4 Caractérisation électrochimique et photoélectrochimique :

Les processus électrochimiques relèvent plusieurs types de phénomènes associés à un transfert de charge électrique à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Tandis que les processus photoélectrochimiques étudient l'effet de l'irradiation sur le processus de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Ainsi, une réaction photoélectrochimique est l'ensemble des phénomènes qui permettent la conversion de l'énergie des photons d'une radiation lumineuse en énergie électrique (paires électron-trou), cette dernière peut induire ensuite des réactions chimiques telles que les réactions d'oxydation et de réduction. Les propriétés photoélectrochimiques sont nécessaires pour déterminer :

- Le type de conduction dans le semi-conducteur (*p* ou *n*)
- Le domaine de stabilité électrochimique
- Le potentiel de la bande plate (*V_{bp}*) caractéristique du semi-conducteur
- Le courant d'échange (*I_{ech}*)
- Le potentiel et la vitesse de corrosion.

Les mesures voltamétriques et d'impédance électrochimique ont été effectuées en utilisant un montage constitué d'un potentiostat **PGZ301** (Radio meter), d'une cellule électrochimique à double parois en pyrex contenant la solution électrolytique. Le système comprend trois électrodes :

❖ Electrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire ou contre électrode (CE) permet le passage du courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle est constituée d'une plaque de platine de surface 1 cm², déposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique.

❖ Electrode de référence

L'électrode de référence au calomel, saturée en KCl (E.C.S.) de marque (Radiometer) dont le potentiel est de 0.246 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

❖ Préparation des pastilles

La caractérisation des propriétés de transport et photoélectrochimique nécessite l'emploi de pastilles compactes. Pour cela, l'oxyde finement broyé (*m* ~ 500 mg) est comprimé sous une pression uni axiale de 5 kbar dans une pastilleuse (diamètre= 1.32 cm, épaisseur 0.6 ~ 0.1 mm). La quantité prise pour la préparation des pastilles est calculée par la formule :

$$m = \rho \pi \frac{R^2}{4} l \quad \text{III.4}$$

Avec,

ρ : masse volumique du semi-conducteur en g/cm³.

R (diamètre) = 1.32 cm et l (épaisseur) ~ 0.1 cm.

Les pastilles sont ensuite frittées à une température légèrement supérieure à celle de la synthèse.

De plus, dans le but d'augmenter sa compacité qui doit être supérieure à 75 % et afin d'améliorer ses propriétés mécaniques, ces pastilles sont ensuite frittées à des températures légèrement supérieures de celle de synthèse pour chaque composé pendant 4 heures. La **figure III-6** représente le dispositif utilisé pour préparer une pastille.

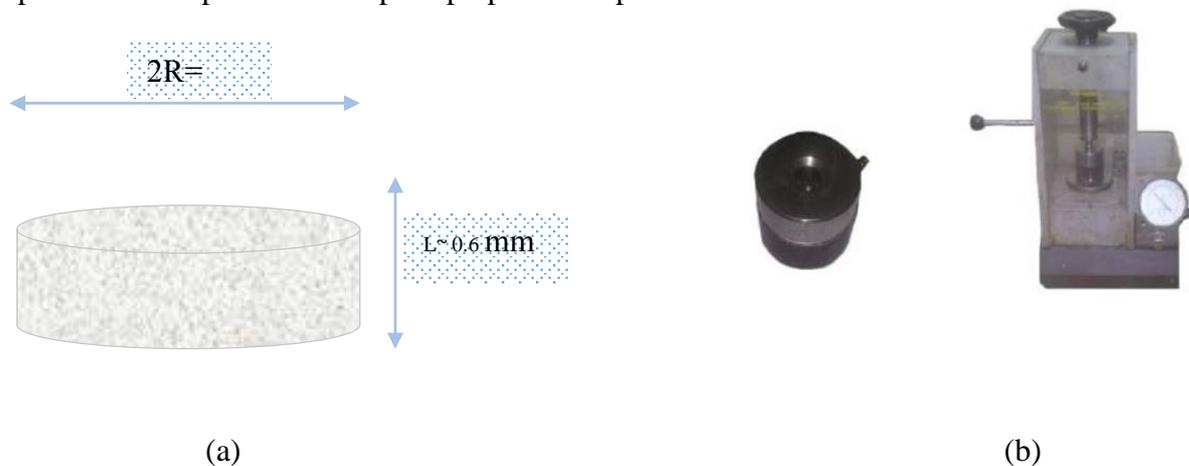


Figure. III-6. Dispositif permettant l'élaboration de la pastille ; (a) pastille et (b) moule.

III.2.4.1 Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail est composée d'une pastille frittée (**Fig. III-7.a**). Le contact électrique de la pastille a été réalisé à l'aide de la laque d'argent sur laquelle un fil conducteur en cuivre a été soudé. L'ensemble a été fixé sur un tube cylindrique en verre à l'aide de l'araldite de sorte que, seule une face de la pastille (1.32 cm^2 de surface) soit en contact avec la solution.

Les courbes d'intensités-potentiels (J-E) ont été réalisées dans l'obscurité et sous irradiation par une lampe en tungstène (**PHILIPS**). Le dispositif expérimental utilisé est représenté (**Figure. III. 7-b**).

Les mesures de capacitances (Mott-Schottky) et ceux de l'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées dans le même dispositif expérimental. Les mesures ont été réalisées dans l'obscurité et sous irradiation par une lampe de type tungstène-halogène (**PHILIPS**) et sous barbotage d'azote (N_2) si nécessaire, le flux lumineux a été mesuré au moyen d'un luxmètre (**Testo- 545**).

Tableau III-2 : Conditions expérimentales pour chaque oxyde en Mode $J(V)$ dans l'obscurité et sous lumière

Les oxydes	Milieu de travail	Marque et caractéristique des lampes utilisées	Condition de dégazage
$\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-6}$	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]= 0.1 \text{ M}$, pH ~ 7	Tungstène (200 W)	Barbotage N_2
$\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$	$[\text{KOH}]= 0.1 \text{ M}$, pH ~ 12	Tungstène (200 W)	Barbotage N_2
AgCoO_2	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]= 0.1 \text{ M}$, pH ~ 7	Tungstène (200 W)	Barbotage N_2

La figure III. 7-2 ci-dessous représente le dispositif expérimental utilisé durant ce travail

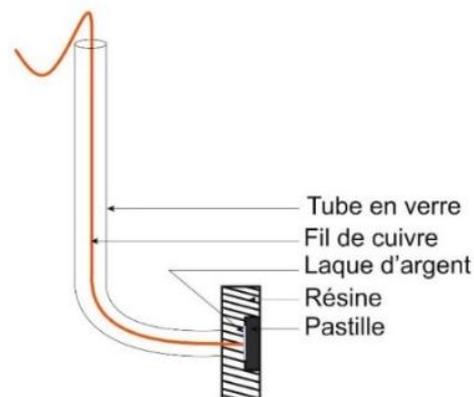


Figure. III-7.a. Electrode de travail.

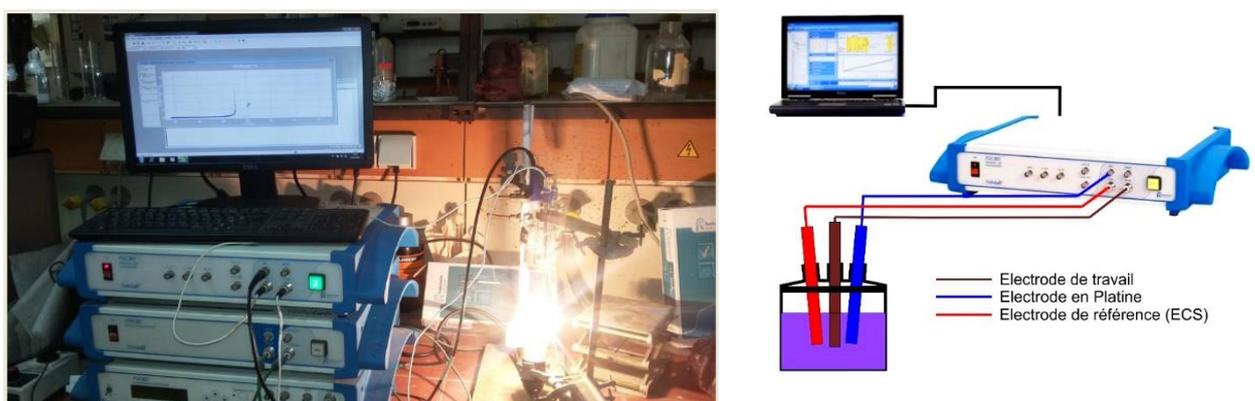


Figure. III-7.b. Le montage expérimental utilisé en étude électrochimique.

III.2.5 Propriétés de transports

III.2.5.1 Pouvoir thermoélectrique

L'effet Seebeck est un effet thermoélectrique [222], consistant en l'apparition d'une différence de potentiel (ΔV) lorsqu'un gradient de température (ΔT) apparaît aux bornes du semi-conducteur à étudier [223].

Le pouvoir thermoélectrique (S) du matériau est mesuré en fonction de la température au moyen du dispositif représenté par (**Fig. III-8**) ; ce montage a été conçu et réalisé dans le laboratoire LSVER, qui permet de mesurer le pouvoir thermoélectrique des matériaux semi-conducteurs pour une gamme étendue de température (298 à 723 K). L'échantillon sous forme de pastille a été serré entre deux blocs métalliques en cuivre. L'une des jonctions a été maintenue à la température (TF) au moyen d'une circulation de l'eau froide, l'autre à une température (TC) plus élevée grâce à une résistance électrique. Une différence de potentiel (ΔV) est ainsi créée (effet Seebeck) [224].

Le pouvoir thermoélectrique (S) de l'échantillon est alors donné par la relation :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \text{III.5}$$

Où : $\Delta T = TC - TF$.

TC : Températures source chaude

TF : Températures source froide

La différence de potentiel (ΔV) a été mesurée au moyen **GW Instek GDM- 8261A**¹, à affichage digital et un logiciel réalisé au laboratoire pour mesurer la température liée un arduino et thermocouple piloter par un PC.

¹ Le GDM- 8261A est un multimètre numérique à 6 ½ chiffres de haute précision avec deux affichages de mesure, 11 fonctions de mesure et 10 fonctions mathématiques à haute précision (précision de tension continue de 35 ppm) pour les mesures de paramètres les plus fréquentes dans divers domaines d'application.

Le GDM-8261A adopte une carte de scanner, qui comporte 16 canaux en V et 2 canaux en I, pour faciliter la mesure de plusieurs points de test sur un ou plusieurs périphériques, tout en appuyant sur un bouton. Grâce à cette capacité de mesure multipoint, le GDM-8261A peut être utilisé comme système ATE semi-automatique pour augmenter le débit de test de fabrication ou comme enregistreur de données pour effectuer une surveillance ou une caractérisation à long terme d'un DUT. Un logiciel PC, DMM-Viewer, est disponible avec le GDM-8261A pour prendre en charge le paramétrage du panneau multicanal et l'enregistrement des données de la carte du scanner. En outre, un pilote LabVIEW est également pris en charge pour aider l'utilisateur à créer son propre instrument virtuel sur l'écran du PC pour une programmation facile. Pour les mesures du système ATE ou les applications de contrôle à distance, les interfaces USB et RS-232 sont fournies en standard,

La méthode de détermination du type de conduction électrique utilise l'effet thermoélectrique (S) qui consiste à l'apparition d'une tension électromotrice, dans ce cas, si le semi-conducteur est de type n , alors un flux d'électrons se déplacent dans le sens source chaude vers la source froide. L'inverse se produit pour un semi-conducteur de type p .

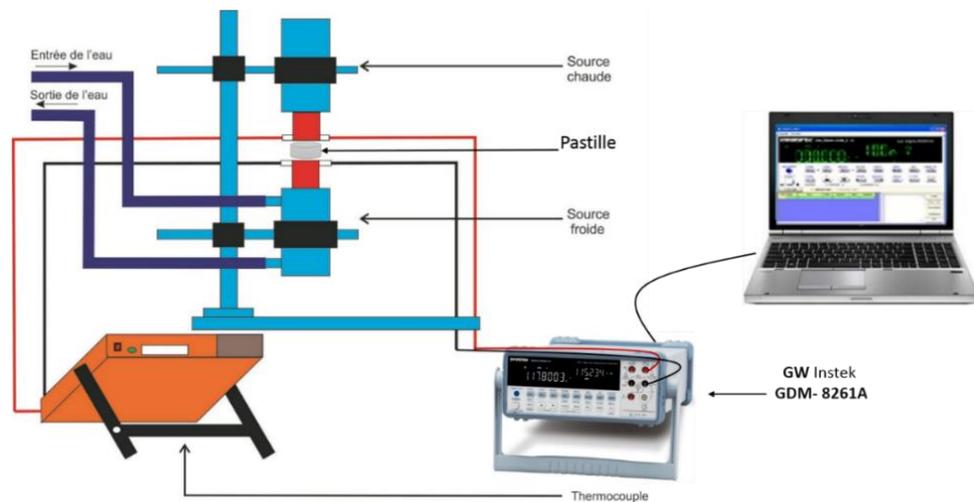


Figure. III-8. Dispositif de mesures du pouvoir thermoélectrique (S).

III.2.5.2 Mesure de la conductivité

Pour effectuer l'étude de la conductivité électrique nous avons utilisé le même montage que pour le pouvoir thermoélectrique, Des pastilles frittées et étalées par la laque d'argent sur les deux côtés est placée entre deux blocs en cuivre chauffés dans une gamme de température (entre 16 °C – 400 °C). La variation de la résistance électrique (r) en fonction du temps est mesurée à l'aide d'un GW Instek **GDM- 8261A** entre les bornes de l'échantillon (diamètre= 1.32 cm, épaisseur 0.6 ~ 0.1 mm) et, la résistance est convertie en conductivité électrique à partir de la formule suivante

$$r = \rho (l/s) \quad \text{III.6}$$

Où ρ représente la résistivité du composé et s sa surface, $\sigma = 1/\rho = 4l/\pi r D^2$.

III.2.5.3 Mesure de la capacitance

La mesure de la capacitance a été effectuée à l'aide d'un Instek **LCR-821²**.

La série LCR-800 est un compteur LCR numérique haut de gamme pour les mesures de composants / matériaux, applicable à diverses activités de R & D et lignes d'assemblage. Le grand écran LCD à matrice de points de 240 x 128 cm offre amplement d'espace pour

III.2.6 Le spectrophotomètre UV-visible mode de réflectance diffuse

La réflectance diffuse à spectrophotomètre UV-visible, est une technique classique permettant la détermination des propriétés optiques des solides [223,224]. Dans le cas des semi-conducteurs, elle est utilisée pour estimer la valeur de la bande interdite (band gap) et le coefficient d'absorption α [225–227].

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la réflectance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine UV-visible. L'échantillon illuminé par une source monochromatique émet un rayonnement dispersé non directionnel dit rayonnement diffus, ce dernier est collecté puis orienté vers le détecteur grâce à une sphère d'intégration. La théorie de la réflectance diffuse a été développée par Kubelka-Munk, le coefficient d'absorption est donné par la relation suivante [228] :

$$\alpha = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{III.7}$$

Tels que :

α : Le coefficient d'absorption en Cm^{-1} . R_∞ : La réflectance diffuse relative quand le parcours de la lumière est infiniment petit devant l'épaisseur de l'échantillon.

La largeur de la bande interdite apparente a été déterminée par la méthode décrite par Karvaly et Hevesi [229], en utilisant la fonction de Schuster-Kubelka-Munk, $F(R)$. La méthode consiste à représenter $[F(R).h\nu]^2 = f(h\nu)$, puis à extrapoler la portion linéaire de la courbe obtenue jusqu'à absorption nulle. La bande gap est ensuite déterminée à partir de l'équation suivante

$$(\alpha h\nu)^n = a(h\nu - E_g) \quad \text{III.8}$$

h : Constante de Planck

ν : exprimé par c/λ

a : Une constante qui ne dépend pas de l'énergie

E_g : le gap optique

deux éléments de mesure et paramètres de configuration, ce qui vous permet de saisir rapidement les résultats de mesure. Tous les modes de test sont capables de mesurer des facteurs supplémentaires, tels que R / Q, C / D, C / R et L / Q. Le LCR-821 contient également des mesures de résistance précises combinant la valeur absolue et l'angle de phase. 100 ensembles de mémoire de configuration de mesure permettent de partager une seule unité entre plusieurs conditions ou sites de test. Pour une meilleure expérience de visualisation sur un moniteur de PC standard, un logiciel Windows propriétaire est accessible via le terminal RS-232C. L'interface du gestionnaire est également une fonctionnalité standard pour LCR-826/827/829.

n : Caractérise l'absorption optique, il dépend de la nature de transition optique entre la bande de valence et la bande de conduction.

Le spectrophotomètre (**Specord 200 Plus**) fonctionne dans la gamme (190-1100, 2500 nm). Il est équipé d'une sphère d'intégration en PTFE qui est utilisé comme référence. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (%R) en fonction de la longueur d'onde (λ).

III.2.7 Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infra-rouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infra-rouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibrations et déformations angulaires des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infra-rouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [230].

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

➤ **Informations qualitatives**

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

➤ **Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à un nombre d'onde donné est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier est enregistrée dans la gamme 400-4000 cm^{-1} en utilisant un équipement de type **Alpha Briker**. Les échantillons sont utilisés sous forme de poudres.

III.2.8 Détermination du pH pzc par la méthode drift

Le pH du point de charge zéro (pHpzc) est mesuré par la méthode « pH drift Method ». Pour ce faire, 500 ml d'une solution de NaCl 0.01M a été préparée et barbotée sous azote (N_2) pour éliminer CO_2 . A partir de cette solution mère, cinq autres solutions dont les pH varient de 4 à 12 ont été préparées par addition de 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. L'intersection de la droite $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ avec la courbe $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ correspond au pHpzc de chaque catalyseur.

III.3 Etude de la photoactivité de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ et AgCoO_2

III.3.1 Photo production des gaz (Hydrogène et Oxygène)

Les tests photo catalytiques sont réalisés à l'aide du montage (**Fig. III-9**). Il comprend un réacteur à double parois en pyrex de capacité 600 mL dont la température est maintenue constante à 50°C grâce à un bain thermostaté (Fisher Bioblock). Le réacteur contient 200 mL de la solution à étudier, et une masse donnée du catalyseur sous agitation magnétique constante afin d'assurer la dispersion de la poudre en solution. Le réacteur est hermétiquement fermé par un bouchon muni de deux robinets permettant au réacteur de communiquer, soit avec l'atmosphère lors du barbotage par l'azote, soit avec un système de deux burettes graduées pour la mesure des volumes du gaz. La source lumineuse consiste un ensemble de trois lampes en tungstène (PHILIPS) de puissances 200 W, disposées symétriquement opposées autour du réacteur et ce pour maintenir la même intensité lumineuse.

Avant chaque expérience, la solution est barbotée avec l'azote environ 25 et 30 minutes pour éliminer l'oxygène dissous. Ce dégazage est nécessaire pour empêcher la capture des trous (électrons positifs) par O_2 . Des tests à blanc en l'absence de catalyseurs sous illumination sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, les volumes trouvés sont retranchés des volumes obtenus en présence des catalyseurs ($\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ et AgCoO_2). Le volume de gaz dégagé est mesuré volumétriquement par lecture de la dénivellation ΔV sur le système de deux burettes graduées. Compte tenu de la solubilité de l'hydrogène dans l'eau (15 ml.l^{-1} d'eau à 25°C).

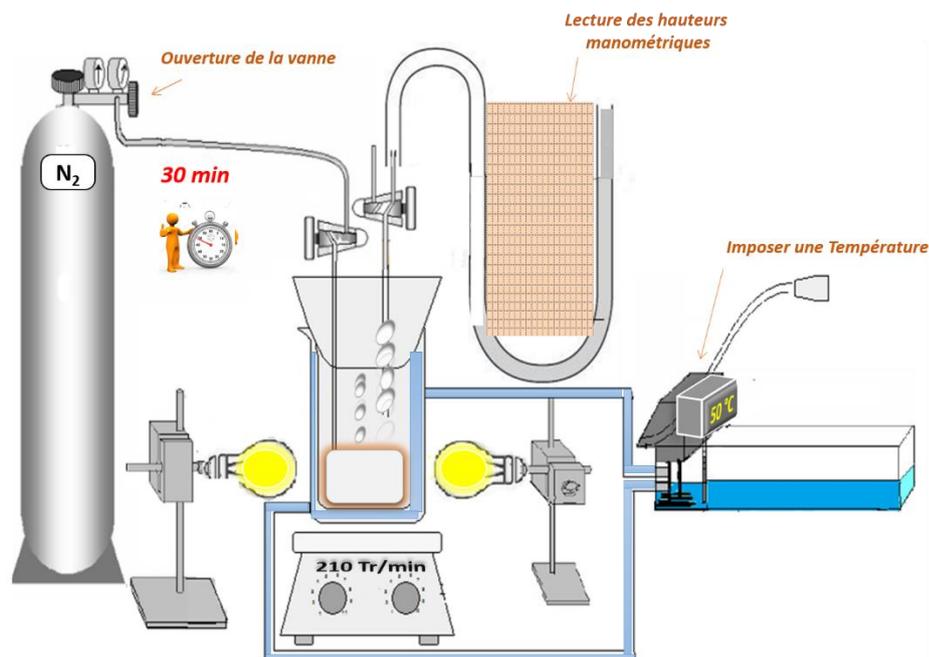


Figure. III-9 : Dispositif pour la photo production d'hydrogène.

III.3.2 Procédure de transfert de Cd^{2+} à travers les membranes élaborées en utilisant la photo-électrodialyse

La source de pollution étudiée au cours de ce travail est une solution synthétique du cadmium qui est un métal très toxique. La solution métallique utilisée pour l'application de la photo-électrodéposition du Cd^{2+} est une solution préparée à partir de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ de concentration 10^{-2} M . La cellule utilisée dans notre travail est constituée de trois compartiments en Téflon de forme cylindrique et de volume égal à 50 mL pour chaque compartiment. Elle est constituée d'un compartiment central (B) d'alimentation contenant la solution polluée par le cadmium et deux autres compartiments de réception (contenant de l'eau distillée) appelés (A) et (C) séparés par des joints en caoutchouc sur lesquelles les membranes synthétisées sont placées. L'ensemble est serré par des tiges filetées. Nous avons placé dans le compartiment (A) le semi-conducteur de type *p* $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ à côté de la membrane cationique et dans le compartiment (C) le semi-conducteur de type *n* $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Les deux semi-conducteurs ont été utilisés sous forme d'électrode de surface égale à 1.32 cm^2 . Le temps $t=0$ correspond au démarrage de l'agitation et de l'irradiation des deux semi-conducteurs par lumière visible. La figure III-10 représente le schéma du montage expérimental utilisé.

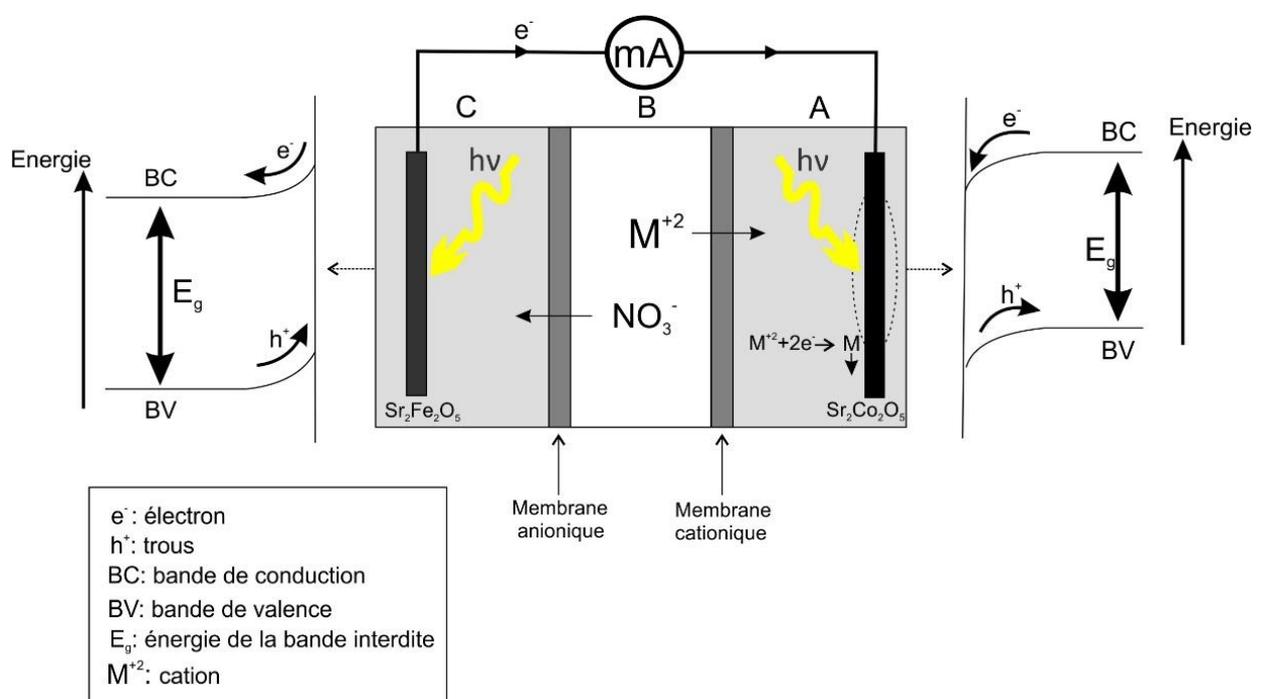


Figure. III-10 : Schéma général du montage expérimental utilisé.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Ferrite de strontium $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$ (δ variable)

Notre 1^{ère} synthèse a été effectuée à 950 °C en se référant à la température minimale de formation de la phase [94]. D'après les résultats de l'analyse thermique, nous avons resynthétisé $Sr_2Fe_2O_5$ par la même méthode à une température plus basse (~ 200 °C) que celle de l'état solide afin d'augmenter la surface spécifique, propriété souhaitable en application photocatalytique.

IV.1.1 Analyse thermique

IV.1.1.1 L'analyse thermogravimétrique

La figure **IV-1** représente l'analyse thermogravimétrique ATG et le dérivé DTG d'un mélange réactionnel après séchage du solvant (H_2O) de $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$. Une première perte à ~ 95 °C à 100 °C attribuée à l'élimination de l'eau physisorbé, une deuxième perte qui débute de ~ 530 °C jusqu'à ~ 630 °C [231], due à la décomposition totale des nitrates de strontium. Les pertes des nitrates de fer n'apparaissent pas sur la **Figure. IV-1**, car ils ont été déjà éliminés lors du séchage du mélange stœchiométrique sur la plaque chauffante (~ 350 °C), selon (CRC Handbook of Chemistry and Physics) [232], la décomposition de nitrates de fer ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) se fait à une température ~ 160 °C.

La région plateau au-delà de 650 °C indique la formation totale de la phase stable brownmillerite $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$ jusqu'à 1000 °C selon la littérature [233]. Notons que l'ATG fonctionne en mode dynamique et notre synthèse a été effectuée à 950 °C et 750 °C.

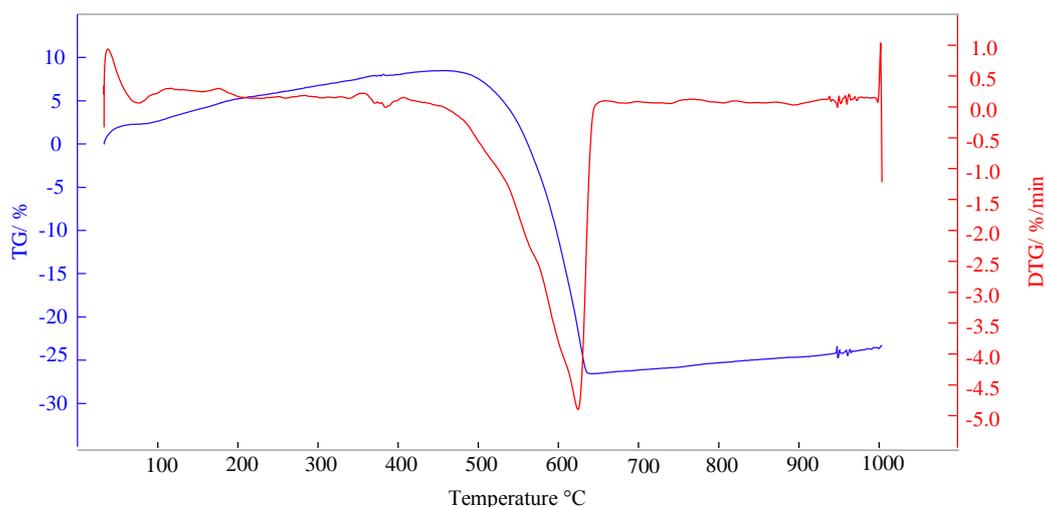
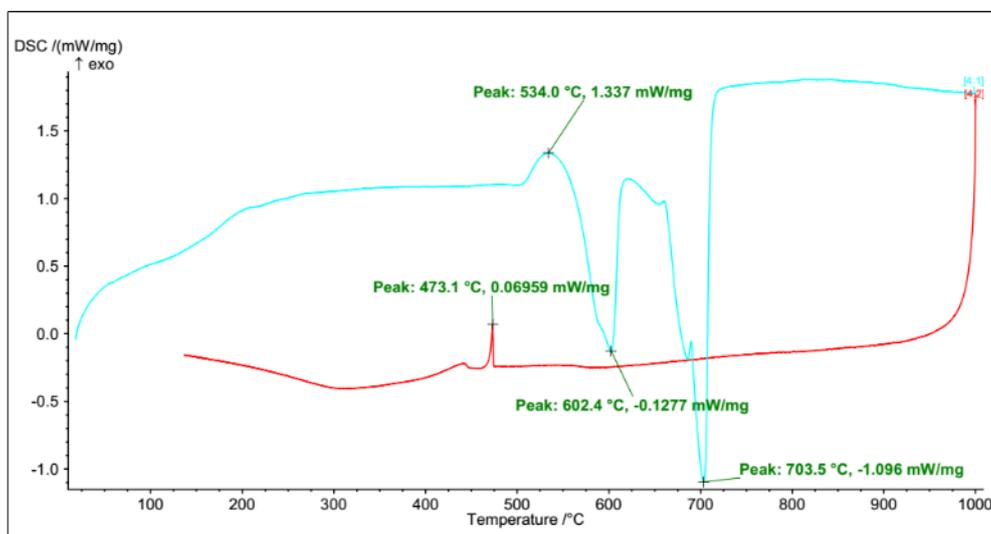


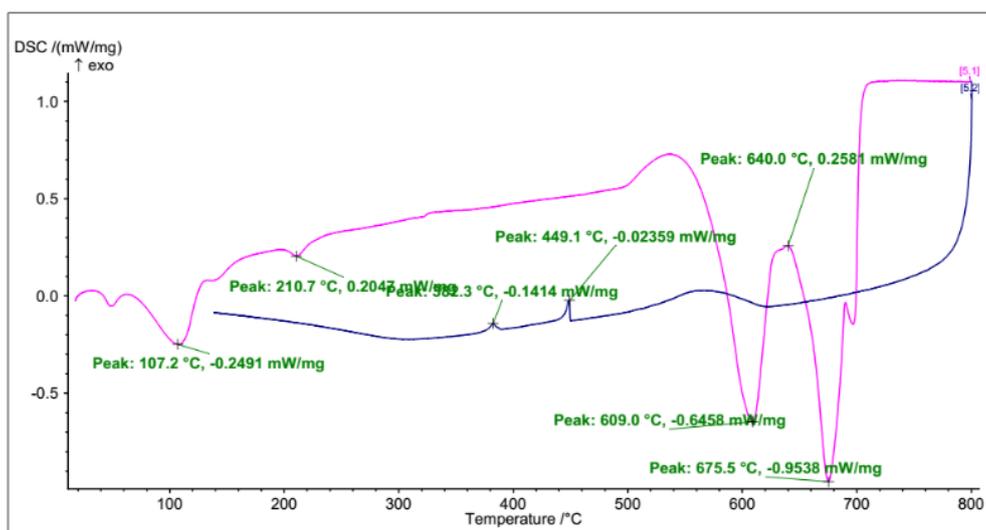
Figure. IV-1 : L'analyse thermogravimétrique (ATG) pour le mélange stœchiométrique ($Sr(NO_3)_2$; $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$.

IV.1.1.2 La calorimétrie différentielle à balayage

La **figure IV.2** représente l'analyse calorimétrique différentielle d'un mélange réactionnel après déshydratation. Les pertes de masse dans la courbe ATG (**Fig. IV.1**) sont également confirmées par la courbe DSC qui montre un 1er pic endothermique à ~ 107 °C indiquant l'évaporation d'eau physisorbé suivie par un 2^{ème} pic à ~ 200 °C confirme la dénitrification des nitrates de fer. Elle montre aussi deux pics exothermiques à ~ 530 °C et à 570 °C dues à la dénitrification des nitrates de strontium [231], les deux pics endothermiques à 609 °C et à ~ 700 °C confirment la décomposition totale des nitrates et la formation d'une phase brownmillerite $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$.



(a)



(b)

Figure. IV-2 : La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour le mélange $(Sr(NO_3)_2; Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$, (a) $Sr_2Fe_2O_5$; (b) $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$.

IV.1.2 Analyse structurale

IV.1.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre

Le produit final obtenu a été analysé par diffraction des rayons X (DRX). La **figure IV-3.a** représente le diffractogramme de poudre du produit final $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ (Calciné à 950 °C) de couleur noire. Ce spectre dévoile l'existence d'une phase pure et homogène en accord avec la fiche JCPDS N° 40-0905, du groupe spatial $\text{Im}\bar{3}\text{m}$, tous les pics s'indexent dans le système cubique avec un paramètre de maille $a = 3.8451 \text{ \AA}$.

Le diffractogramme de poudre (**Fig. IV-3.c**) du 2^{ème} brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ synthétisé à 750 °C indique la formation d'une phase qui corrobore avec la fiche JCPDS N° : 28-1227, tous les pics isotypiques sont indexés dans un système cubique, en mode de réseau I appartenant au groupe spatial ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$), avec un paramètre de maille $a = 3.8470 \text{ \AA}$. Cette structure cristallise dans un système cubique, qui est confirmé par le facteur de tolérance de Goldschmidt ($\tau = 0.97$), déjà défini auparavant.

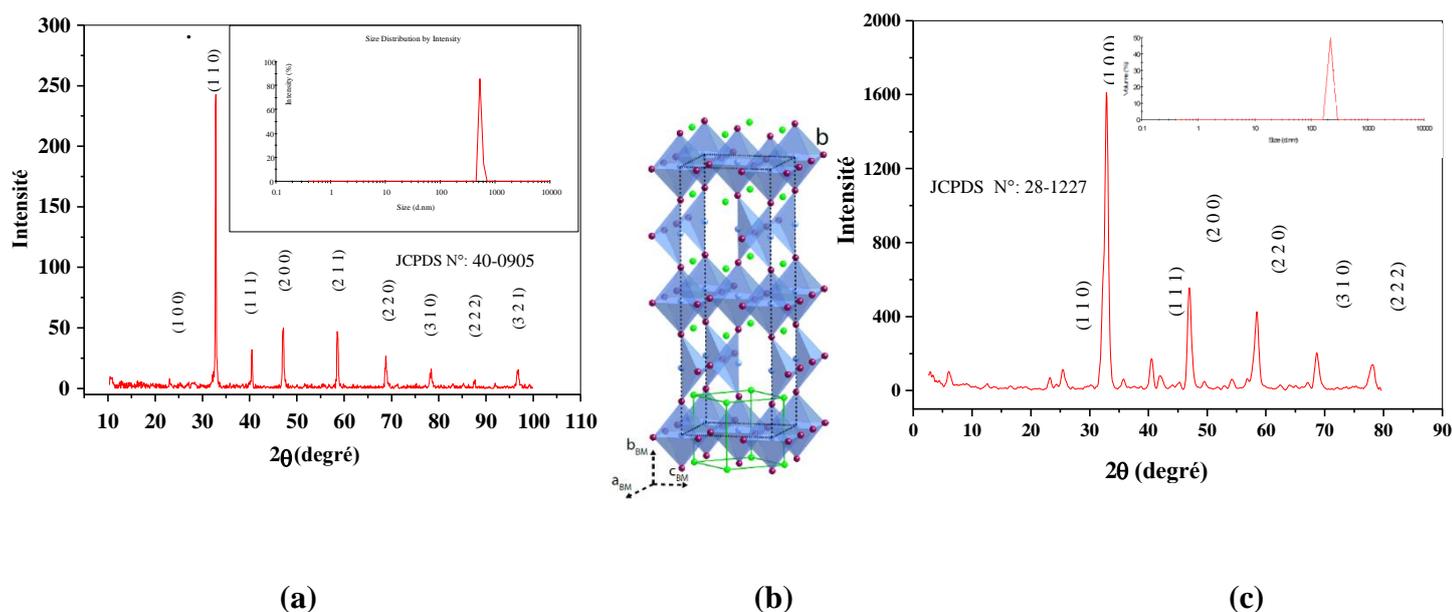


Figure. IV-3 : (a) Le spectre de diffraction des rayons X de la brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ préparée par voie nitrate. Insert : la distribution des tailles. (b) Structure idéale de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ (c) brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

La structure, dont la formulation générale $\text{A}_n\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n \geq 2$), est construite à partir d'une séquence de feuilles d'octaèdres MO_6 dont les sommets sont alternés et liés avec une couche de tétraèdre MO_4 . Les chaînes tétraédriques sont orientées suivant la direction [010], la structure idéale ($n = 2$) est représentée sur la **Figure. IV-3. b**. La dérive de la double pérovskite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$

dans laquelle il manque 1/6 d'oxygène [234], les lacunes sont ordonnées suivant la direction [101] [235]. Lorsque toutes les lacunes sont occupées, il résulte une pérovskite, généralement obtenue sous des pressions d'oxygène élevées (~ 50 MPa) ou par oxydation électrochimique [236].

L'analyse granulométrique (**Fig. IV-3.a insert**) montre que la majorité des grains possèdent un diamètre moyen compris entre 0.35 et 0.8 μm , avec une valeur moyenne de 0.47 μm , attribués à la méthode de synthèse elle-même où les nitrates sont pris comme précurseurs, pour la granulométrie de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (**Fig. IV-3.c insert**) le diamètre moyen des grains est entre 0.15 et 0.29 μm , avec une valeur moyenne de 0.22 μm .

La taille des cristallites est estimée à partir du tracé de Williamson-Hall [237], de tous les pics de diffractogramme de poudre en utilisant logiciel **XPowder** ($L \sim 97 \pm 15 \text{ nm}$), ce qui confirme le résultats du granulométrie.

On remarque que la taille des grains de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ est plus petite que celle de la brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5.8}$, cela due à une température de synthèse plus basse (200 °C).

La densité expérimental ($\rho_{\text{exp}} = 4.9 \text{ g cm}^{-3}$) des oxydes a été estimée à partir de la formule suivante :

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{ZM}{Na^3} \quad \text{IV.1}$$

M : est obtenu à partir du poids moléculaire calculé en prenant en compte la composition des échantillons.

N : le nombre d'Avogadro

Z : le nombre de motif par maille unitaire

La surface spécifique minimale (~ 10.4 m^2/g) 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 [70]:

$$S_{\text{sp}} = \frac{6}{\rho_{\text{exp}}L} \quad \text{IV.2}$$

Cependant, la surface S_{sp} ne dépasse pas 36 m^2g^{-1} quelle que soit la composition. Pour obtenir un rendement photo catalytique élevé, deux aspects fondamentaux doivent coexister, une morphologie appropriée et un comportement physique convenable. Cependant, dans le cas de la production d'hydrogène, la surface spécifique a un impact moins important sur la performance photocatalytique à cause de la plus grande concentration de l'eau (55.5 M).

L'augmentation de la température n'influence pas seulement la taille de cristallite mais aussi sur l'insertion d'oxygène donc le cas d'une double perovskite de type *p* et la désinsertion pour le type *n*. La teneur en oxygène ($\delta = 0.047$) de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5.8}$ a été déterminée analytiquement, en solution acide, les ions Fe^{2+} (en excès) du sel de Mohr réagissent avec les ions Fe^{4+} de l'échantillon selon :



Le Fe^{2+} restant dans la solution est titré par 0.1 N KMnO_4 après la réaction



L'oxyde est dissous dans une solution acide, les ions Fe^{2+} sont titrés par une solution de KMnO_4 , sa concentration est calculée à partir de la formule suivante [238] :

$$\tau = \frac{M.N.\Delta V}{m-8.N.\Delta V} \quad \text{IV.5}$$

Où

M est le masse molaire (g mol^{-1}), **m** la masse de l'échantillon (mg), **N** la normalité de KMnO_4 , ΔV : $\Delta V = V_0 - V$ avec **V** (mL) le volume de la solution KMnO_4 , **V₀** (mL) le volume de l'essai à blanc.

IV.1.2.3 Spectroscopie infra-rouge

Cette mesure nécessite l'utilisation d'une pastille de KBr séché de pureté spectroscopique auquel on ajoute une petite quantité de l'oxyde à traiter (~2 %). Le spectre IR de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5.8}$ (**Fig. IV-4.**). La bande d'absorption localisée à ~ 3600-3440 cm^{-1} correspond à la fonction OH, est attribuée aux molécules d'eau adsorbées sur KBr ; et on peut penser que la bande d'absorption à environ 2360 cm^{-1} correspondent au CO_2 capter au milieu du travail. Les pics centrés à 600 cm^{-1} et à 1450 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibrations caractéristiques de Fe-O et de Sr-O respectivement en coordinances 6 et 12. Ceci est dû à la forte ionicité de la liaison Sr-O par rapport à Fe-O à cause de la différence d'électronégativité élevée du strontium [239,240].

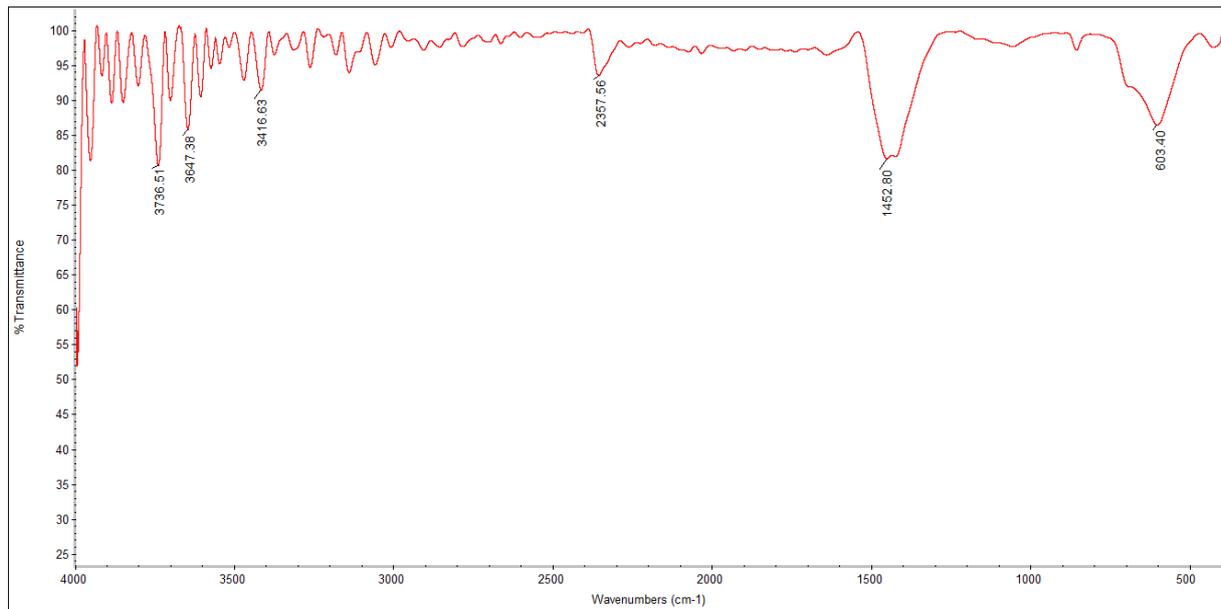


Figure. IV-4. Spectre FTIR de Sr₂Fe₂O_{5-δ}.

IV.1.3 Propriétés optiques

L'énergie de la bande interdite (E_g) est un paramètre crucial en photo-catalyse qui permet de connaître le pourcentage du spectre solaire qui peut être converti en énergie électrique ou chimique. Pour déterminer l'énergie de la bande interdite E_g et la nature de transition optique pour Sr₂Fe₂O_{5-δ}, le spectre de réflectance diffuse a été enregistré entre 200 et 2500 nm. Le gap E_g est déterminé à partir du spectre de la réflectance diffuse de Sr₂Fe₂O₅ en utilisant la relation de Munk-Kubelka [241].

$$\alpha = (1-R)^2/2R$$

IV.6

La valeur du gap (E_g) est déduite à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie du photon incident ($h\nu$), l'exposant prendre la valeur 2 pour transition optiques directe (**Fig. IV-5**). L'extrapolation de la partie linéaire permet de déterminer la valeur de la transition et l'énergie correspondante ($E_g = 0.94$; $E_g = 1.24$ eV), due à Fe³⁺ : 3d-shell (3d⁵), ainsi la faible électronégativité du strontium qui donne une liaison fortement ionique Fe-O ; ceci augmente le caractère covalent de la liaison (Fe-O) π et élargit sa largeur de bande.

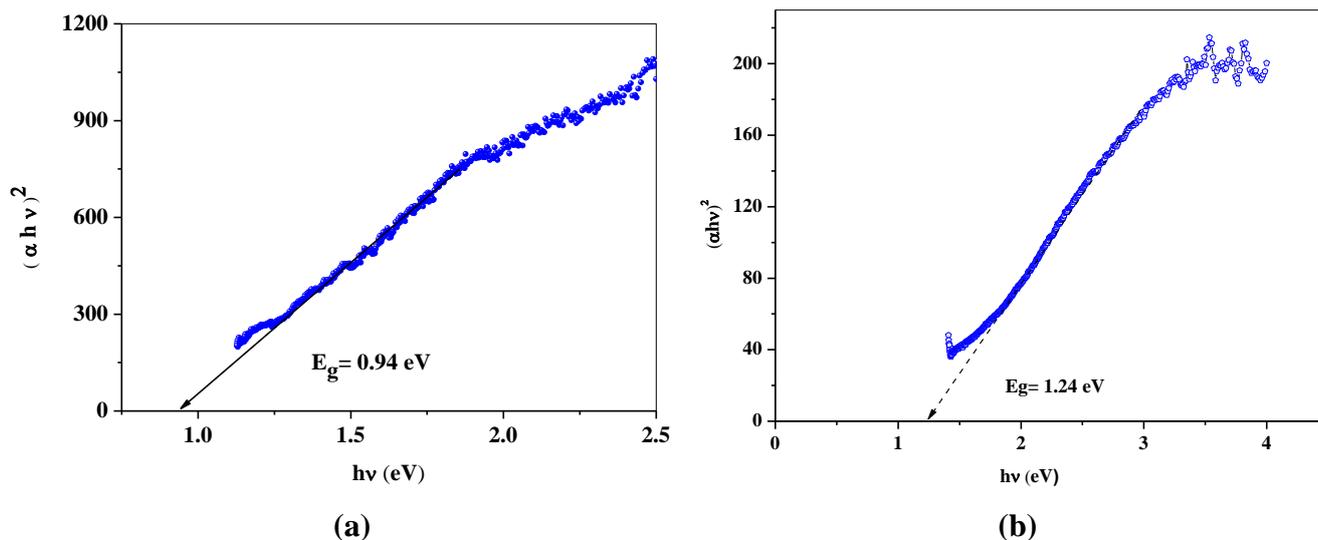


Figure. IV-5. Détermination de l'énergie de la bande interdite E_g (Transition optique directe)

(a) $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$ (b) $Sr_2Fe_2O_5$.

IV.1.4 Propriétés de transport

Les propriétés de transport de brownmillerite $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$ ont été étudiées en considérant les dépendances de la conductivité (σ) et du pouvoir thermoélectrique (S) en fonction de la température et de la composition.

IV.4.1.1 Conductivité électrique

La variation thermique de la conductivité électrique (**Fig. IV-6.**) de la brownmillerite $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$ a été dominée par un mécanisme de conduction par petits polarons (small polarons hopping) où la conductivité se produit par un saut d'électrons entre voisins proches à travers les valences mixtes $Fe^{3+/2+}$ entre octaèdres à sommets communs. La variation thermique de $\sigma(T)$ indique un comportement semi-conducteur c'est-à-dire une augmentation de la conductivité avec la température [242].

Le logarithme de la partie linéaire (conductivité) à une température proche de l'ambiante donne une énergie d'activation (E_a) de 0.045 eV, la résistivité suit une loi de type Arrhenius :

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - E_a / RT$$

IV.7

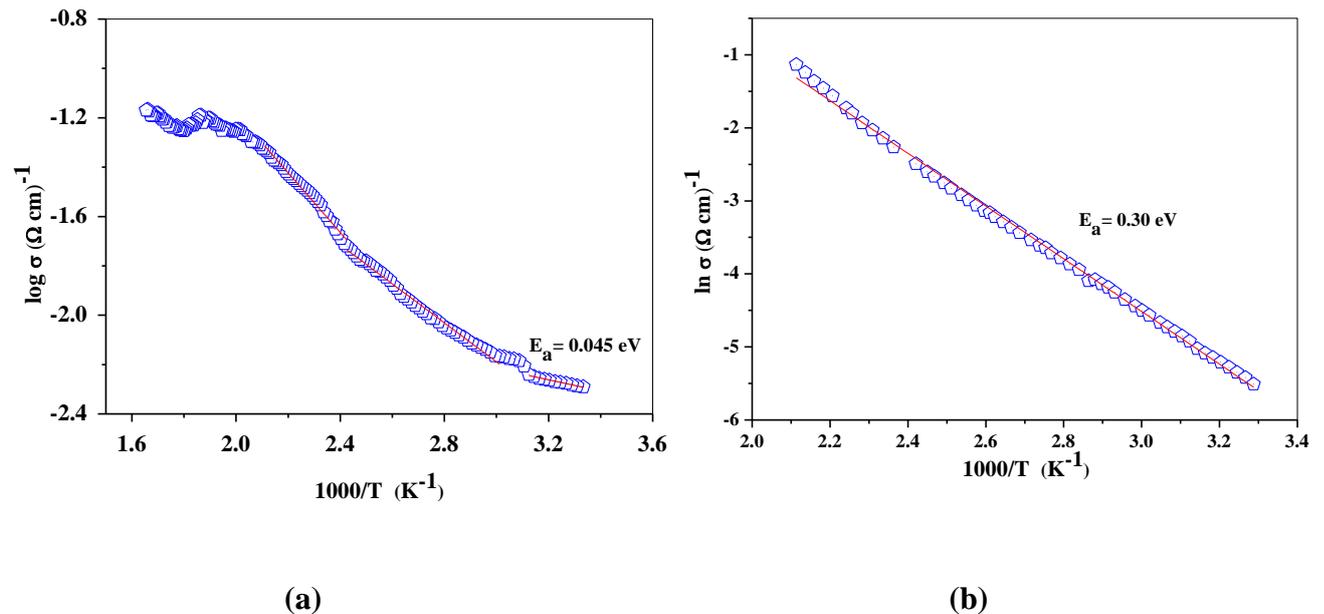


Figure. IV-6. La variation thermique de la conductivité électrique de la brownmillerite (a) $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ (b) $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

L'énergie d'activation E_a (0.045 eV) est plus petite par rapport à $E_g/2$, et ceci est un signe d'une conductivité extrinsèque, E_a correspond à la séparation entre le niveau de Fermi et la bande de conduction (CB), la conduction devrait résulter d'une activation thermique d'électrons localisés au niveau de Fermi (E_F). Les électrons libérés par l'oxygène réduisent les ions Fe^{3+} en Fe^{2+} qui agissent comme donneurs d'électrons conformément à la conductivité de type n .

IV.4.1.2 Pouvoir thermoélectrique

La figure IV-7 représente la variation thermique du pouvoir thermoélectrique (S) de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ qui représente le coefficient de proportionnalité entre le voltage généré et le gradient de température ($= \Delta V/\Delta T$). S est négatif dans toute la gamme des températures étudiées, ce qui confirme la semi conductivité de type (n), où le mécanisme de conduction est dominé par les électrons. La valeur de S en fonction de la température indique une densité électronique et une mobilité électronique constante dont la valeur moyenne ($\sim 360 \mu\text{V K}^{-1}$) qu'est compatible avec un ordre de grandeur pour la densité d'électrons $N_D = 3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (voir ci-dessous partie de la courbe Mott-Schottky). L'augmentation de S avec la température indique une mobilité (μ) thermiquement activée ($\sigma = e N_D \mu$) et une concentration électronique (N_D) constante. Au-delà de 350 K, S tend vers une valeur constante ($\sim -6 \mu\text{V K}^{-1}$) indiquant que la majorité des donneurs sont ionisés (processus extrinsèque), en accord avec la statistique de Fermi Dirac. Rappelons que pour un métal les valeurs du pouvoir thermoélectrique sont faibles ($5\text{-}10 \mu\text{V K}^{-1}$), la valeur

élevée de S dans notre cas confirme la propriété semi-conductrice de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$, S dans ce cas est donné par la formule [243]:

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{5}{2} - A \right) \frac{E_s}{kT} \quad \text{IV.8}$$

E_s représente l'énergie d'activation obtenue à partir du Seebeck pour les porteurs de charge, et A est un terme entropique qui peut être négligé, une valeur E_s de 1 eV est déterminée. La grande différence entre les valeurs d'énergie (E_σ et E_s) est une preuve supplémentaire du mécanisme de conduction par les petits polarons.

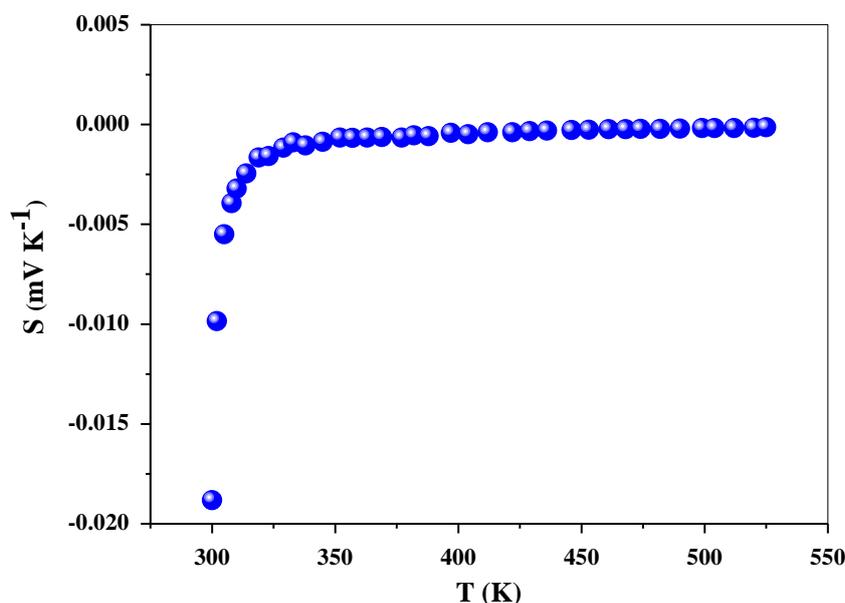


Figure. IV-7. La variation thermique du pouvoir thermoélectrique (S) $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$.

IV.1.5 Propriétés électrochimiques et photo- électrochimiques

IV.1.5.1 Courbe Intensité-potentiel $J(E)$

Les courbes $J(E)$ permettent d'accéder au diagramme de bandes énergétiques et de prévoir d'un point de vue thermodynamique l'évolution ou non de l'hydrogène, la brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ est un matériau SC de couleur noire, ayant une bande interdite étroite où les bandes (BV et BC) sont indépendantes du pH à cause de leur caractère cationique. Ceci permet de positionner adéquatement le potentiel du couple de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ dans un diagramme énergétique par rapport à la bande de conduction.

Afin d'élucider les réactions électrochimiques de l'oxyde, la courbe intensité potentiel $J(E)$ a été tracée sous barbotage d'azote dans l'obscurité entre -2 V jusqu'à 2 V (**Fig. IV-8.**).

Un faible courant d'obscurité ($\sim 0.15 \text{ mA cm}^{-2}$) est observé, indique que les pertes des paires (e^- , t^+) par recombinaison sont minimales et que les électrons générés contribuent à l'augmentation de J_{ph} . L'oxyde $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ forme un contact de blocage avec l'électrolyte comme cela devrait être le cas pour une jonction semi-conducteur/ électrolyte. L'oxydation anodique se produit au-dessus de $\sim 1.5 \text{ V}$, indiquant une surtension de O_2 élevée ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^-$), ce qui nous laisse à conclure que le dégagement d'oxygène peut se produire sous illumination sur brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5.8}$. En revanche, l'oxyde présente une faible surtension du côté de l'hydrogène. Ceci est inconvenant dans notre cas, vu que nous intéressons à la production d'hydrogène. L'intersection de la courbe $J(E)$ avec l'axe des abscisses de la branche cathodique nous a permis de déterminer le potentiel d'oxygène $E(\text{O}_2) \sim 0.7 \text{ V}$.

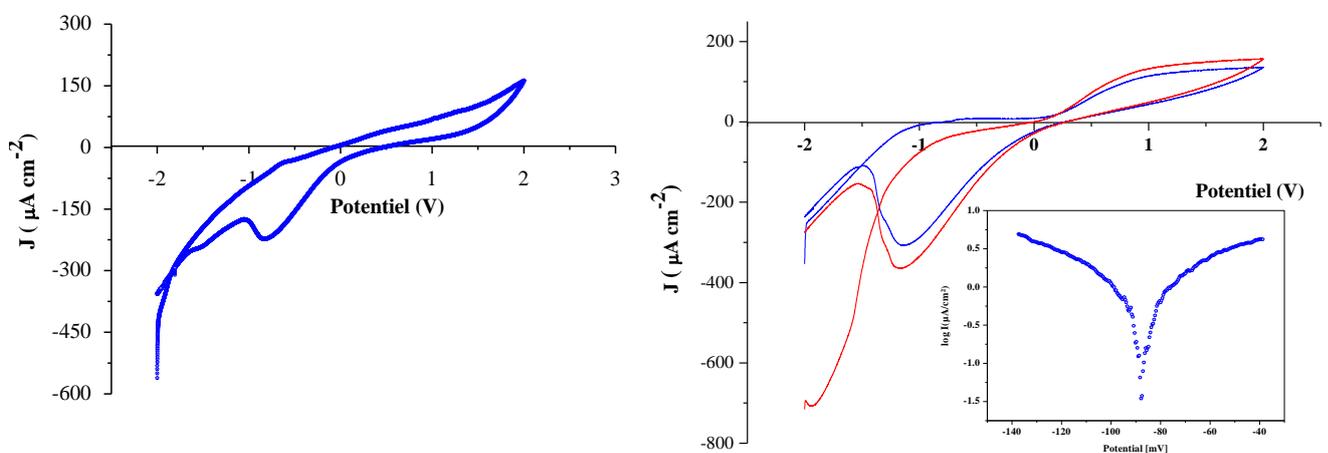


Figure. IV-8. La courbe voltamétrie cyclique de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5.8}$ dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M, $\text{pH} \sim 7$) sous N_2 , insert la courbes de polarisation. Vitesse de balayage 10 mV s^{-1} .

Le modèle semi logarithmique (*Courbe de Tafel*) a été appliqué pour l'analyse des données expérimentales dans un milieu neutre Na_2SO_4 , obtenues à partir des courbes « intensité–potentiel » permettent de déterminer le potentiel de corrosion, le courant décharge et la vitesse de corrosion. (**Fig. IV-8. Insert**). Une faible densité de courant d'échange J dans l'obscurité, confirmée par une vitesse de corrosion très infime ($34 \mu\text{m}/\text{an}$), montrant une grande stabilité du semi-conducteur en milieu de travail, les paramètres de corrosion sont portés dans le tableau (**IV- 3**) ci-dessous :

Tableau IV-1. Paramètres électrochimiques de corrosion du $Sc Sr_2Fe_2O_{5.8}$ dans l'obscurité.

E(i=0) (mV)	i corrosion μA/cm²	R_{pol} (kΩ cm²)	β_{anodique} (mV)	β_{cathodique} (mV)	V_{corr} (μm/an)	Coefficient de corrélacion
-88.3	1.0604	30.54	79.1 mV	-73.5	34.64	0.9941

Le photocourant (J_{ph}) est obtenu en soustrayant le courant obtenu sous illumination du courant d'obscurité. L'augmentation de J_{ph} vers les potentiels positifs indique une conduction de type n , résultant du transfert d'électrons dans une orbitale $3d$ étroite dont la largeur de bande ne dépasse pas 2 eV.

IV.1.5.2 Détermination du potentiel de la bande plate (V_{bp})

Le potentiel de la bande plate (V_{bp}) est défini comme étant le potentiel qu'il faut appliquer au semi-conducteur, pour faire annuler le pliage des bandes énergétiques à l'interface et où le photocourant (J_{ph}) commence à apparaître. La relation de Mott-Schottky permet de déterminer le potentiel de la bande plate (V_{bp}) à partir des mesures des capacitances en fonction du potentiel appliqué à une fréquence fixe choisie [244]:

$$C^{-2} = 2(\epsilon\epsilon_0 e N_D)^{-1} \left(V - V_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{IV.9}$$

Où :

N_D la densité des électrons $N_D = 3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, est obtenue respectivement par la combinaison de l'équation **IV.9** avec la tangente de la courbe. e est la charge de l'électron, (ϵ_0) la permittivité du vide ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$) et (ϵ) La constante diélectrique de l'oxyde. L'énergie thermique kT ($\sim 26 \text{ meV}$ à 300 K) est négligeable et peut être ignorée.

La variation de la capacitance du semi-conducteur en fonction du potentiel est représentée sous la forme : C^{-2} en fonction du potentiel, permet de déduire le potentiel de la bande plate par extrapolation de la partie linéaire à $C^{-2}=0$. Le signe de la pente donne la nature des états (accepteurs / donneurs) et la valeur correspondante de la pente de cette droite permet de déterminer la concentration des porteurs de charge majoritaires du semi-conducteur.

La courbe présente une pente positive qui indique une conduction de type *n* avec $V_{bp}=0.40$ V (a) $Sr_2Fe_2O_{5.8}$ et $V_{bp}=-0.24$ V (b) $Sr_2Fe_2O_5$ (ECS). Le potentiel V_{bp} devrait donner lieu à un large pliage de bande à l'interface $Sr_2Fe_2O_{5.8}$ /électrolyte avec génération d'une couche de déplétion de longueur W_o (~ 20 nm) relation (IV.12).

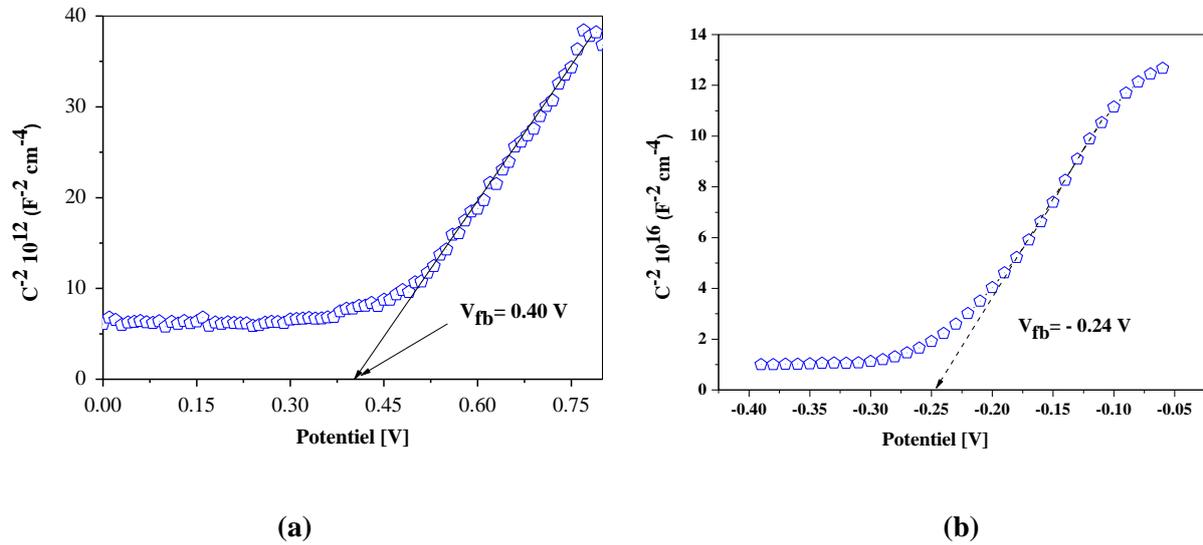


Figure. IV-9. Diagramme de Mott-Schottky (a) $Sr_2Fe_2O_{5.8}$ (b) $Sr_2Fe_2O_5$, tracée dans une solution de Na_2SO_4 (0,1 M, pH ~ 7)

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

$$\mu_e = \frac{\sigma}{eN_D} \tag{IV.10}$$

Où :

μ_e : est la mobilité des électrons

e : la charge électronique

N_D : densité des électrons $N_D = 3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

La mobilité thermiquement activée dont une température ~ 300 K est de valeur ($\mu_e \sim 4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

La concentration des sites Fe^{3+} disponibles ($N_o = 8,04 \times 10^{21} \text{ site/cm}^3$) est calculée à partir de la relation suivante :

$$N_o = \frac{\rho_{exp}}{M} \times N \tag{IV.11}$$

D'où :

M : est la masse molaire (= 366.927 g/mol),

N : le nombre d'Avogadro

ρ_{exp} : la masse volumique expérimentale (= 4.9 g cm⁻³)

Le courant électrique dans un semi-conducteur est attribué aux porteurs de charges présents dans la région de déplétion ($W_o \sim 20$ nm). Pour une conduction de type n , W_o est donnée par :

$$W_o = \{2\epsilon\epsilon_0 (E - E_{fb})/e N_D\}^{1/2} \quad \text{IV.12}$$

Avec :

ϵ constante diélectrique ($\epsilon \sim 1.38 \times 10^4$) déterminée à partir de la formule suivante $C = \epsilon\epsilon_0 S/l$, où: l est l'épaisseur de la pastille, S la surface, C la capacitance et ϵ_0 la permittivité du vide (8.85×10^{12} F m⁻¹), ($E - E_{fb} \sim 0.5$) degré de pliage des bandes.

IV.1.5.3 Mesure d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique pour l'analyse du comportement électrique de la jonction Sr₂Fe₂O_{5-δ}/solution. Elle permet de distinguer les différentes contributions (Bulk, joints de grain, diffusion en solution). Les mesures ont été faites au potentiel de circuit ouvert (*open circuit potential*, OCP, 0.380 V) dans la gamme de fréquence (10⁵-10⁻³ Hz). L'échange des porteurs de charge majoritaires à l'interface est représenté par le diagramme Nyquist (**Fig. IV-10.**).

Le demi-cercle dans la gamme des hautes fréquences est caractéristique de la résistance globale avec une valeur de 90 Ω cm² (**Fig. IV-10.**). Le centre est situé en dessous de l'axe réel et l'angle de déplétion suggère une déviation de la capacité pure, où le saut d'électrons se produit avec une barrière de potentiel faible. La présence d'arc aux faibles fréquences indique le fort effet des joints de grains, cela révèle une faible compacité de la pastille. Le léger décalage par rapport à l'origine est dû à la résistance de l'électrolyte R_{el} (27 Ω cm²) (Na₂SO₄, 0.1 M); la faible résistance est attribuée à la conductivité molaire élevée (Λ^∞) des ions Na⁺ et SO₄²⁻ avec 50 et 160 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹ [231] respectivement. En raison de la permittivité ($\epsilon \sim 1.38 \times 10^4$) de Sr₂Fe₂O₅, la capacité de la double couche (C_{dl}) est beaucoup plus grande que la capacité C_{sc} ,

et plus large que l'angle de déplétion. De plus, le courant d'obscurité (J_E) est relativement faible et la capacité C_{SC} conduit à une détermination précise des bandes électroniques.

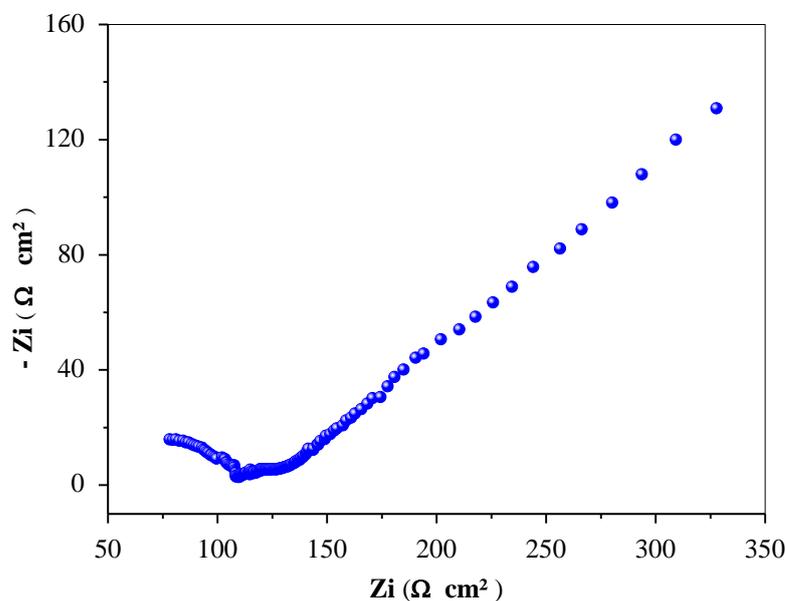


Figure. IV-10. Diagramme de Nyquist de $Sr_2Fe_2O_{5.8}$ tracé dans une solution de Na_2SO_4 (0.1 M, pH ~ 7)

IV.1.5.4 Diagramme énergétique de la jonction $Sr_2Fe_2O_{5.8}$ / électrolyte

Sur la base des caractérisations physiques effectuées sur $Sr_2Fe_2O_{5.8}$, un diagramme énergétique a été établi, permettant de confirmer d'un point de vue thermodynamique la faisabilité du transfert de charges entre jonction $Sr_2Fe_2O_{5.8}$ / électrolyte.

Pour proposer un diagramme d'énergie, nous devons tout d'abord déterminer la position des bandes électroniques de l'oxyde. Le positionnement de la bande de valence (BV) dans l'échelle électrochimique où l'électrode au calomel saturé est prise comme référence est donné par la relation suivante :

$$E_{BV}(v) = V_{bp} - \Delta E_{\sigma} + E_g + 0,059 (\text{pH} - \text{pH}_{pzc}) \quad \text{IV.12}$$

Le pH pour lequel la charge superficielle d'un matériau SC est nulle (Point de Charge Zéro) est communément appelé pH_{pzc} , c'est-à-dire le nombre des ions H^+ égalent OH^- . Dans le terme $\text{pH} - \text{pH}_{pzc}$ peut être négligé.

ΔE_{σ} : l'énergie d'activation (0.045 eV) ;

$$V_{bp} = 0.40 \text{ V} ;$$

$$E_g = 0.94 \text{ eV}.$$

Il est à noter que pH_{PZC} de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ est (PZC = 11.7).

La valeur de BC (5.10 eV / 0.355 V) est spécifique pour les oxydes dont la bande de conduction est dérivé à partir de l'orbitale $3d$. Par conséquent, la bande de valence (BV) ($\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\text{CB}}$) est positionnée à 1.29 V/ESS ($E_{\text{BC}} = E_{\text{BV}} - E_g$, 6.04 eV/ Vide), elle est aussi dérivée de l'orbitale $3d$: Fe^{3+} , la transition d-d est en accord avec les propriétés optiques ($t_{2g} - e_g$).

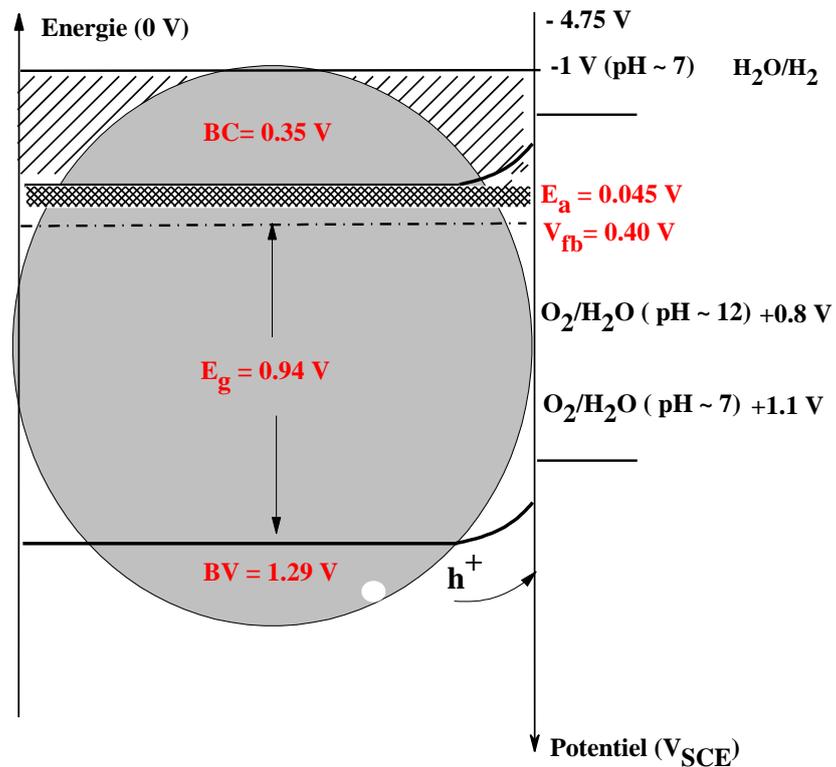


Figure. IV-11. Diagramme énergétique de la jonction $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta} / \text{Na}_2\text{SO}_4$

IV.2 Cobaltite de strontium $Sr_2Co_2O_5$

Dans le but de comparer deux catalyseurs de la même famille et d'améliorer le rendement photocatalytique, nous avons élaboré un deuxième semiconducteur.

IV.2.1 Analyse thermique

IV.2.1.1 L'analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermodifférentielle

La figure **IV-12** donne la courbe ATG/ATD du mélange réactionnel contenant des nitrates de strontium et du cobalt. Les deux premières pertes à ~ 100 °C et à 145 °C ($\sim 4\%$) sont attribuées au départ de l'eau et du nitrate provenant du cobalt, elles sont en accord avec la littérature [231].

La dernière perte qui débute à ~ 530 °C et se termine à 640 °C est attribuée à la dénitrification du strontium. La région plateau au-delà de 650 °C indique la formation de la phase brownmillerite $Sr_2Co_2O_5$. Notons que l'ATG fonctionne en mode dynamique et notre synthèse a été effectuée à 750 °C.

Ces pertes de masse sont corroborées par les pics dans la courbe ATD (**Fig. IV-12 bleu**), Une valeur approximative de la teneur en oxygène a été obtenue à partir de la perte de masse observée pendant le chauffage initial. La teneur en oxygène (5.03) est basée sur l'état moyen d'oxydation du cobalt, déterminée analytiquement.

La formation de $Sr_2Co_2O_5$ est également confirmée par le pic sur la courbe DSC.

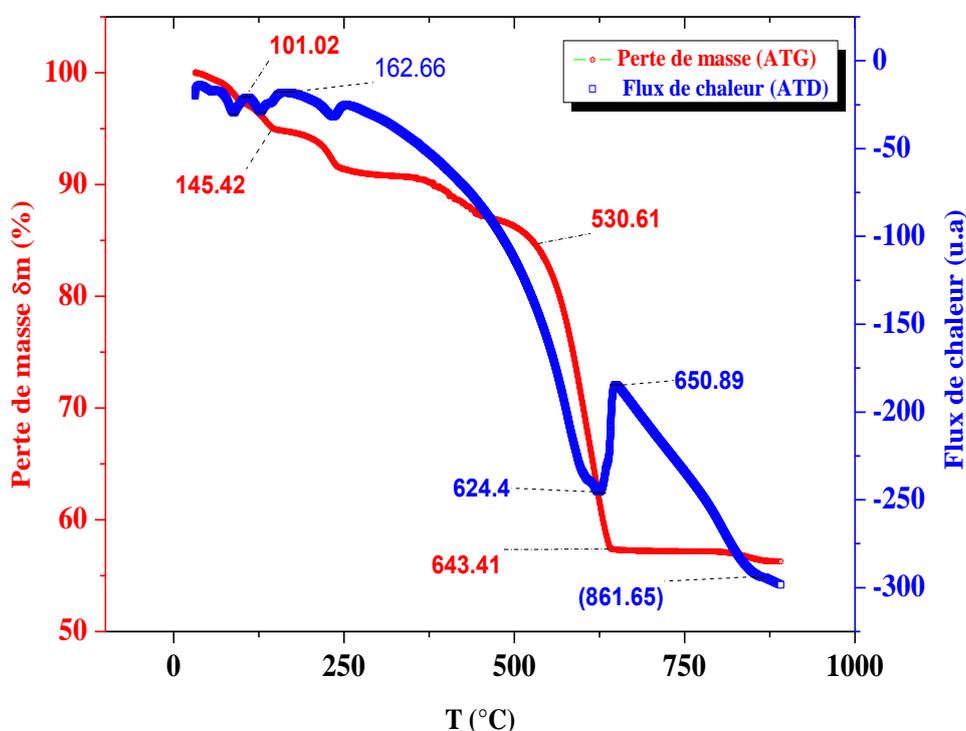


Figure. IV-12 : L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermodifférentielle (ATD), pour le mélange stœchiométrique ($Sr(NO_3)_2$; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)

IV.2.1.2 La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)

La figure **IV-13** représente l'analyse calorimétrique différentielle d'un échantillon contenant un mélange réactionnel, après déshydratation.

La courbe montre deux pics endothermiques à 603.4 et à 622°C qui correspondent à la décomposition totale des nitrates de strontium, un dernier pic endothermique à 660 °C confirme la formation d'une phase brownmillerite stable.

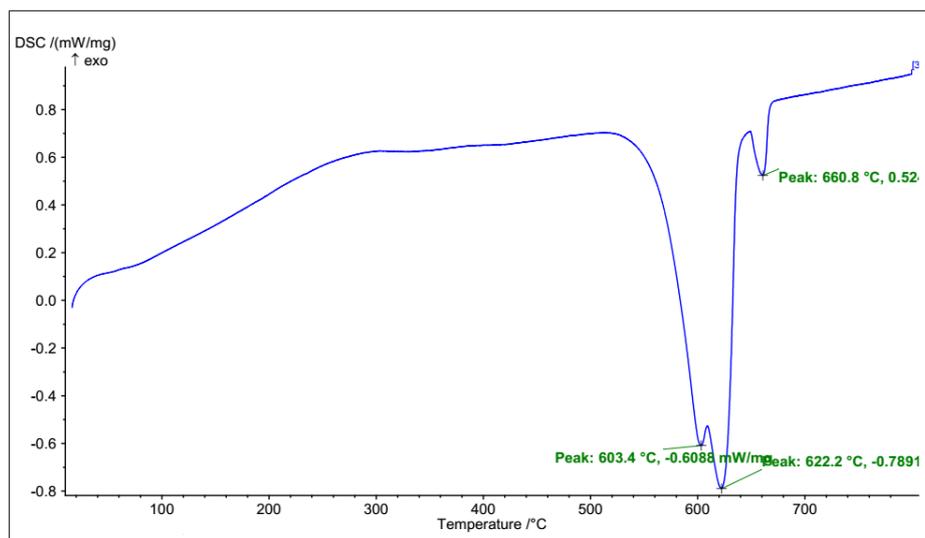


Figure. IV-13 : La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour le mélange $(Sr(NO_3)_2; Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$,

IV.2.2 Analyse structurale

IV.2.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre

Le produit final obtenu a été analysé par diffraction des rayons X (DRX). La figure **IV-14** représente le diffractogramme de poudre du produit final $Sr_2Co_2O_5$ de couleur noire. Ce spectre révèle l'existence d'une phase pure et homogène, elle est en accord avec la fiche JCPDS N° 40-1018, tous les pics s'indexent dans le système Hexagonal avec les paramètres de maille $a = b = 5.461 \text{ \AA}$ et $C = 4.186 \text{ \AA}$.

Le facteur de tolérance ($\tau = 1.02$) confirme une déformation hexagonale. La structure dérivée de la double pérovskite $Sr_2Co_2O_6$ dans laquelle un sixième des ions d'oxygène est manquant et les lacunes sont ordonnées suivant la direction $[101]$, $[245]$.

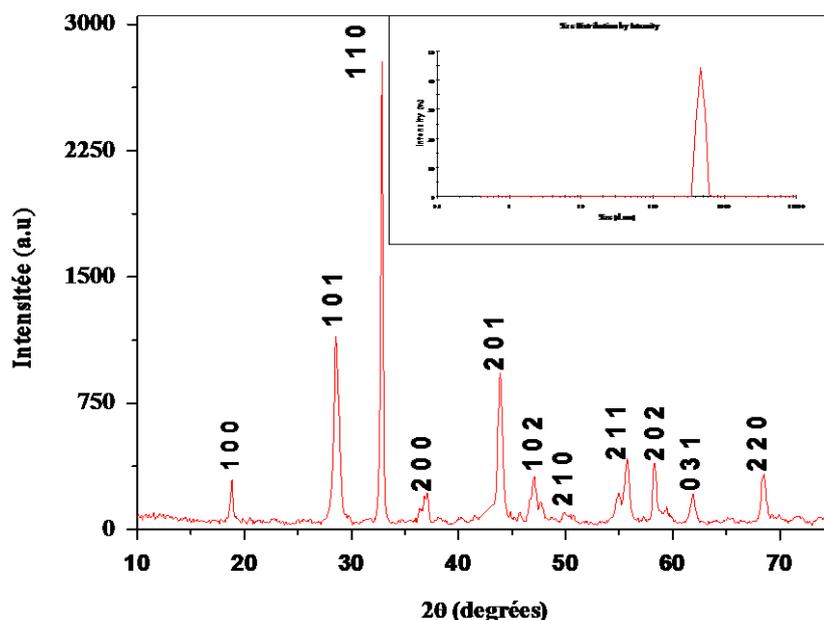


Figure. IV-14 : Le spectre de diffraction des rayons X de la brownmillerite Sr₂Co₂O₅ préparée par voie nitrate. Insert : la distribution des tailles.

L'analyse granulométrique (**Fig. IV-14. Insert**) montre que la majorité des grains ont un diamètre moyen compris entre 0.2 et 0.7 μm, avec une valeur moyenne de 0.47 μm, due à la méthode de synthèse elle-même, où les nitrates sont pris comme précurseurs. On peut estimer la dimension des cristallites et la surface spécifique, comme mentionné précédemment, la taille de la cristallite ($D = 36$ nm) est un paramètre crucial en photo-catalyse. Elle est évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur (β , radian) du pic DRX le plus intense (110), en utilisant la relation de Scherrer [246]:

$$D = 0.94 \lambda / \beta \cos \theta \quad \text{IV.13}$$

La masse volumique de la phase Sr₂Co₂O₅ (calculée à partir du volume de la maille) est $\rho = 5.723$ g.cm⁻³, proche de la littérature $\rho = 5.758$ g.cm⁻³, Où : volume de la maille $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$. La surface spécifique de brownmillerite peut être estimée (~ 29.12 m² g⁻¹) sur la base de l'absence de porosité due à la température de synthèse relativement élevée.

IV.2.2.2 Spectroscopie infra-rouge

Pour caractériser les bandes de vibrations de l'oxyde et confirmer l'existence de la phase, une analyse par spectroscopie infra-rouge FTIR a été initiée. Cette analyse a été utilisée dans le domaine de balayage (400-4000 cm⁻¹). Les bandes de vibration dans la gamme de 2900-3600

cm^{-1} , correspondent à la fonction OH provenant des molécules d'eau adsorbées sur KBr spectroscopique [247], le pic d'absorption environ 2360 cm^{-1} correspondent au CO_2 . Les pics centrés à 600 cm^{-1} et à 1459 cm^{-1} correspondent respectivement aux bandes de vibrations Co-O et Sr-O en coordinances 6 et 12 [239]. Ceci est dû à la forte ionicité de la liaison Sr-O par rapport à Co-O à cause de la différence d'électronégativité élevée du strontium. On peut penser que la bande d'absorption à environ 850 cm^{-1} correspondent à la liaison C=C, qui peut considérer comme impureté dans le KBr.

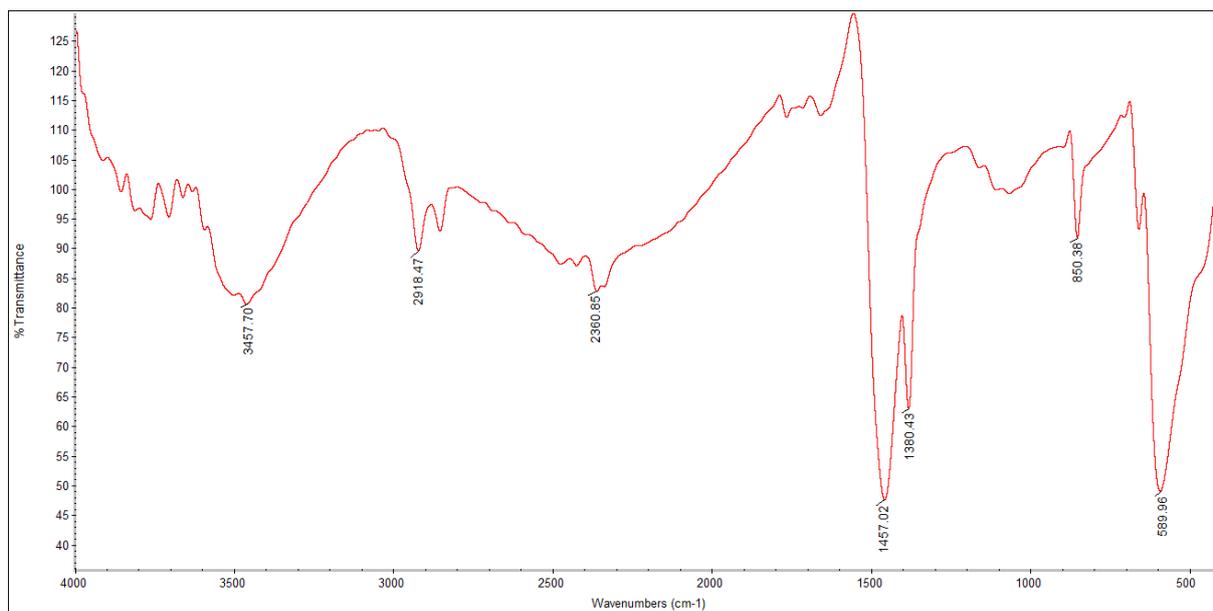


Figure. IV-15. Spectre FTIR de $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$.

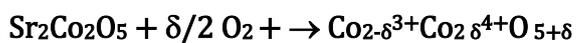
IV.2.3 Propriétés optiques

Pour déterminer l'énergie de la bande interdite E_g et la nature de la transition optique de $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, le spectre de réflectance diffuse a été enregistré entre 190 et 900 nm. L'exposant n prendre la valeur 2 pour la transition optique directe. Le tracé de $(ah\nu)^2$ 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 (**Fig. IV-16**).

La brownmillerite étudié, montre une transition optique directe d'énergie égale 1.10 eV, en raison de Co^{3+} incomplète : $3d\text{-shell}$ ($3d^6$). En effet, la brownmillerite montre une large gamme de stœchiométrie d'oxygène avec la structure de base pérovskite. Le Co^{3+} occupe les sites octaédriques et le champ cristallin d'oxygène fractionne l'orbitale $\text{Co}^{3+} 3d$ en niveau t_{2g} et e_g . Co^{3+} est dans le bas spin (T_{g6} , $^1A_{1g}$), à basse température et ne présente ni moment

magnétique ni signal RPE. Par conséquent, l'orbitale $\text{Co-}t_{2g}$ constitue la bande vacante de valence pleine, tandis que l'orbitale e_g forme la bande de conduction, le gap se réfère à la transition $d-d$. Une seconde transition à 2.52 eV est attribuée au transfert de charge : $\text{O}^{2-} : 2p \rightarrow \text{Co}^{3+} : e_g$ où les trous sont générés dans l'orbitale d'oxygène, cela indique que l'énergie d'appariement des électrons est plus petite que l'énergie du gap, le champ cristallin est généré par la coordination de l'oxygène [248].

La résistance de contact entre les deux surfaces (avant et arrière) est en moyenne de 50 Ω . $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ est électriquement neutre et l'excès d'oxygène dans le champ cristallin est obtenu de manière concomitante avec l'oxydation de Co^{3+} en Co^{4+} :



IV.14

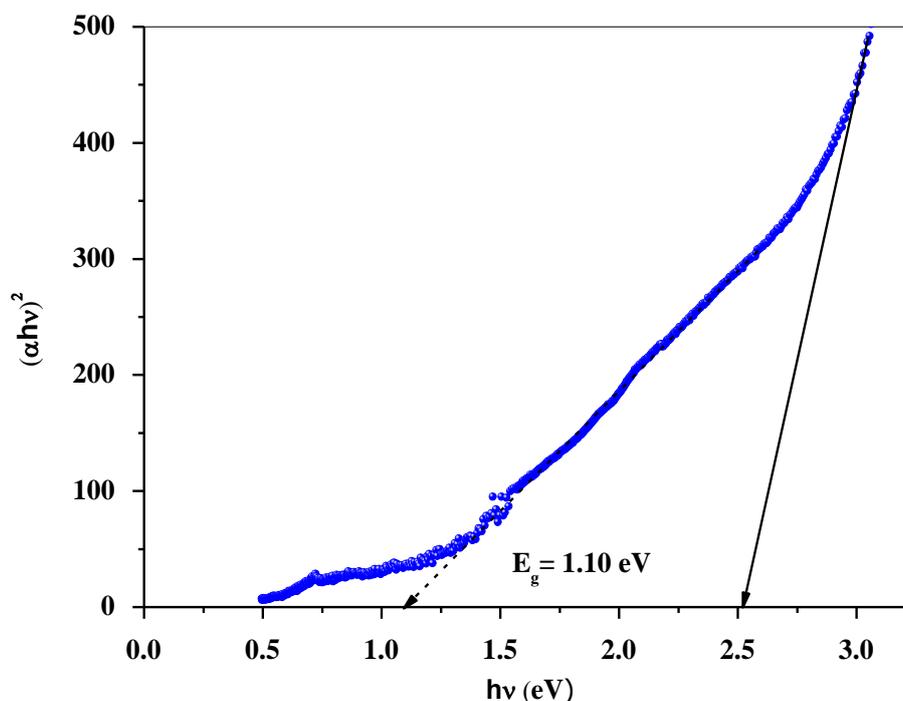


Figure. IV-16. Détermination de l'énergie de la bande interdite E_g (Transition optique directe) $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$

IV.2.4 Propriétés de transport

IV.2.4.1 Conductivité électrique

La conduction se fait par transfert d'électrons entre des valences mixtes d'ions $\text{Co}^{4+/3+}$ arrangés en positions octaédriques. Pour les pérovskites, on observe soit un comportement métallique (classe III), soit une formation de polaron (classe II) selon la classification de Day et Robin [249]. La conductivité (δ) de $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ varie exponentiellement avec la température, confirmant le comportement semi-conducteur dans le sens où (δ) augmente avec l'augmentation de la température ; une énergie d'activation E_a de 0.21 eV est calculée à partir de la pente $\log(\delta)$ en fonction de $1000/T$ (**Fig. IV-17**). Une telle valeur indique que le mécanisme de conduction se produit par un petit saut de polaron qui se comporte comme une particule lourde, avec un chemin libre fini et une mobilité faible, comme on pouvait le prévoir à partir de la conductivité.

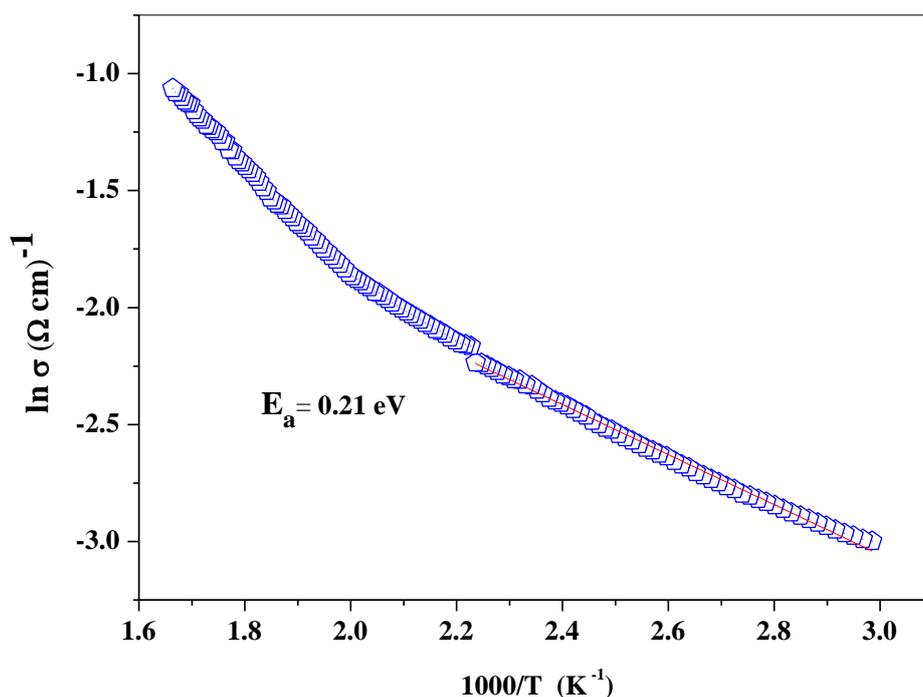


Figure. IV-17. La variation thermique de la conductivité électrique de la brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$.

IV.2.4.2 Pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique (S) présente un signe positif, indiquant que les porteurs de charge sont des trous (h^+).

L'augmentation de S avec la température indique une mobilité des trous (μ) thermiquement activée, la mobilité $\{\mu_{300K} \sim 8.46 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 (\text{V}\cdot\text{s})^{-1}\}$ est définie comme la vitesse moyenne des porteurs dans un champ électrique, elle est évaluée à partir de la formule ($\sigma = e \mu_h N_A$). Sachant que la mobilité en céramique est limitée par les joints de grains, et elle est plus petite que celle des monocristaux. L'effet thermoélectrique S ($\sim 140 \mu\text{V K}^{-1}$) tend vers une valeur constante au-dessus de $\sim 480 \text{ K}$ (**Fig. IV-18**) liée à une génération thermique d'électrons par ionisation d'impureté (processus extrinsèque) exprimée par la relation :

$$s = \left(-\frac{K}{e}\right) \ln(1 - C) / C \quad \text{IV.15}$$

Où

C : rapport N_A / N ;

N : est le nombre de sites disponibles assimilés aux unités octaédriques ;

N_A : la concentration effective des porteurs de charge (trous).

En augmentant la température, les électrons sont excités du niveau accepteur de la bande de valence, de tel sorte que le rapport C diminue et par conséquent S augmente. L'interaction électron-électron est forte par rapport à la bande passante de l'orbitale $\text{Co}^{3+} 3d$ ($\sim 2 \text{ eV}$), une énergie attractive est alors nécessaire, pour que les électrons surmontent la répulsion électrostatique et pour sauter entre les états dans l'espace de Coulombien, S devrait rester plus ou moins constant avec la température.

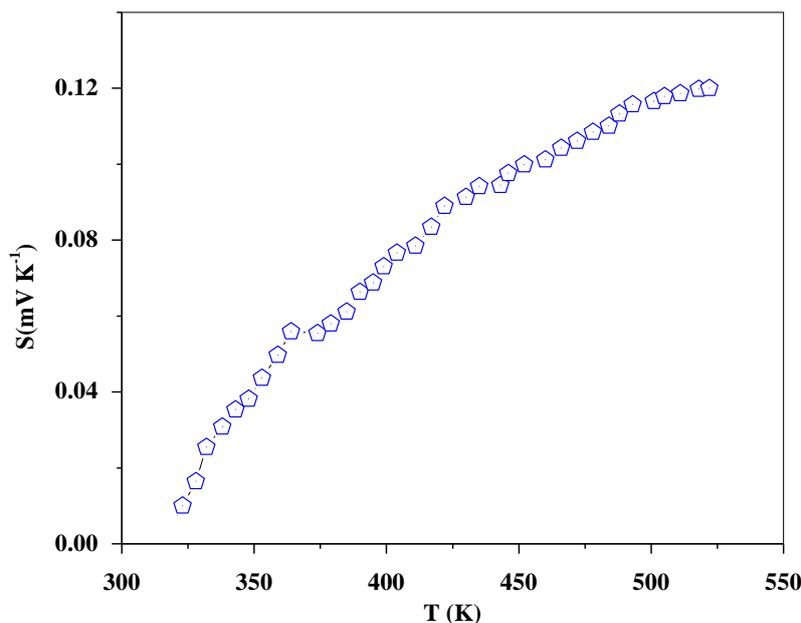


Figure. IV-18. La variation thermique de la thermoélectrique (S) $Sr_2Co_2O_5$.

IV.2.5 Propriétés électrochimiques et photo- électrochimiques

IV.2.5.1 Courbe Intensité-potentiel $J(E)$

La stabilité chimique du semi-conducteur doit être vérifiée pour les applications photocatalytiques. Des tests de stabilité chimique ont montré que le $Sr_2Co_2O_5$ est stable dans la gamme du pH (4 -14). La courbe intensité potentiel $J(E)$ est dessinée pour élucider le comportement électrochimique du semi-conducteur et déterminer le domaine d'électroactivité. Un courant d'obscurité inférieur à 1 mA cm^{-2} est observé, où une petite boucle d'hystérésis est un contact bloquant avec l'électrolyte sur une large gamme du potentiel. L'oxydation anodique s'accompagne d'un dégagement d'oxygène supérieur à 1.3 V avec surtension de O_2 ($H_2O \rightarrow 0.5 O_2 + 2 H^+ + 2 e$). Ainsi, l'oxygène ne devrait pas se dégager sous irradiation, en raison de la position défavorable de la bande de valence de $Sr_2Co_2O_5$ par rapport au niveau de O_2 / H_2O (**Fig. IV-19. a**).

Le tracé des courbes intensité-potentiel $J(E)$ dans l'obscurité et sous l'effet de la lumière montre un comportement semi-conducteur de type p , car le photocourant augmente dans la direction cathodique (**Fig. IV-19. b**). La différence des deux courants (photocurrent onset potential) donne une valeur grossière de la bande de valence. Ce comportement de type p entraîne un excès d'oxygène $Sr_2Co_2O_{5+\delta}$. Une valeur de $V_{on} = -0.20 \text{ Volt}$ a été obtenue par le tracé de la différence entre le photocourant en fonction du potentiel.

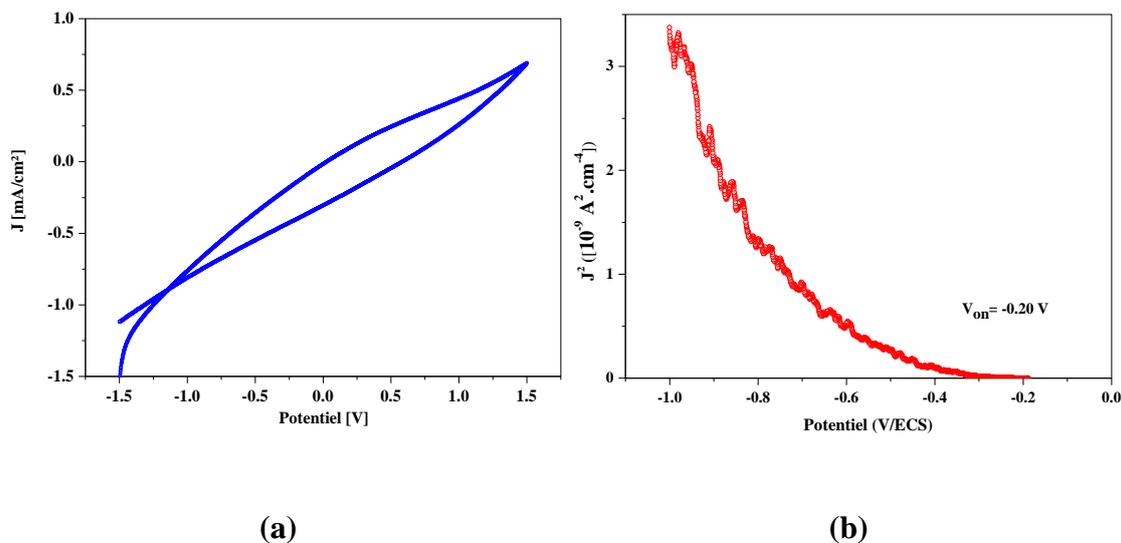


Figure. IV-19. (a) La voltammétrie cyclique de $Sr_2Co_2O_5$ dans une solution de KOH ($0.1 M$, $pH \sim 12$) sous barbotage N_2 (b) V_{on} (photocurrent onset potential). Vitesse de balayage $10 mV s^{-1}$.

IV.2.5.2 Détermination du potentiel de la bande plate (V_{bp})

La spectroscopie d'impédance électrochimique est basée sur la mesure de la capacitance de la région de variation de la capacitance de la double couche de la région spatiale (C_{SC}) du semi-conducteur en fonction du potentiel imposé.

Dans le cas de la déplétion $C_{sc} \ll C_E$ (C_E est la capacitance de la double couche générée dans l'électrolyte), il en découle que la capacitance globale de l'interface est déterminée principalement par celle du SC. Cette dernière peut être décrite par la relation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_A} \left(E - E_{bp} - \frac{kt}{e} \right) \quad \text{IV.16}$$

Où :

$N_A = 2.27 \times 10^{19} cm^{-3}$ densité de trous (accepteur d'électrons) est obtenue respectivement par la combinaison de l'équation (IV.16). ϵ : constant d'électrique du semi-conducteur ϵ_0 : constante diélectrique du vide ($8.85 \times 10^{-12} F cm^{-2}$), E : potentiel appliqué, $E_{bp} = V_{fb}$: potentiel de la bande plate, e : la charge de l'électron ($1.6 \times 10^{-19} C$), k : la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} J K^{-1}$), T : la température absolue, kT : l'énergie thermique qui vaut $\sim 26 meV$ à $25^\circ C$ et peut être négligée.

La variation de la capacitance du semi-conducteur en fonction du potentiel (Fig. IV-20) permet de déduire le potentiel de la bande plate $V_{bp} = 0.037 V$, par extrapolation de la partie linéaire à

$C^2=0$, la concentration des porteurs de charge et déterminer de la tangente de la courbe (accepteurs). Cette dernière présente une pente négative qui est un signe d'une conduction de type p .

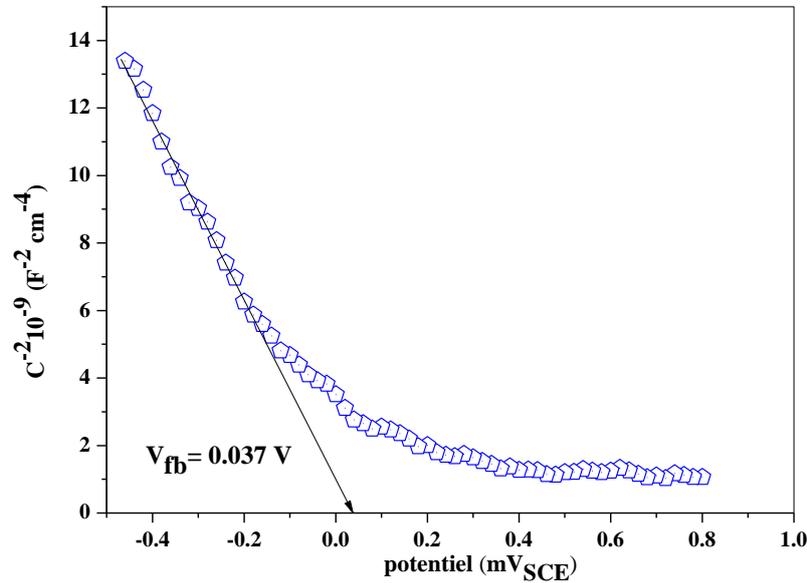


Figure. IV-20 La courbe Mott-Schottky de $Sr_2Co_2O_5$ tracée dans une solution de KOH (0.1 M, $pH \sim 12$) sous barbotage N_2 , Vitesse de balayage 10 mV s^{-1} .

La mobilité des porteurs majoritaires est thermiquement activée à $\sim 300 \text{ K}$ $\{\mu_h \sim 8.46 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}\}$, elle est calculée à partir formule suivante :

$$\mu_h = \frac{\sigma}{eN_A} \quad \text{IV.17}$$

Où :

μ_h : est la mobilité des trous ;

e : la charge électronique ;

N_A : densité des trous $N_A = 2.27 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

La concentration des sites Co^{3+} disponibles ($N_o = 14.20 \times 10^{21} \text{ site/cm}^3$) est calculée à partir de la relation suivante :

$$N_o = \frac{\rho_{exp}}{M} \times N \quad \text{IV.18}$$

D'où :

M : est la masse molaire (= 373.102 g/mol) ;

N : le nombre d'Avogadro ;

ρ_{exp} : la masse volumique expérimentale (= 5.4 g cm⁻³).

Le courant électrique est attribué aux porteurs de charges présents dans la région de déplétion ($W_o \sim 75$ nm). Pour une conduction de type p , W_o est donnée par :

$$W_o = \{2\varepsilon\varepsilon_0 (E - E_{fb})/e N_A\}^{1/2} \quad \text{IV.19}$$

Avec :

ε constante diélectrique ($\varepsilon \sim 0.23 \times 10^4$) déterminée à partir de la formule suivante $C = \varepsilon\varepsilon_0 S/l$, où: l est l'épaisseur de la pastille, S la surface, C la capacitance et ε_0 la permittivité du vide (8.85×10^{12} F m⁻¹).

IV.2.5.3 Diagramme énergétique de la jonction Sr₂Co₂O₅/ électrolyte

La valeur du potentiel de la bande plate ($V_{bp} = 0.037$ V) nous a permis de déterminer sur le diagramme énergétique la position (E_{BC}) de la bande de conduction de Sr₂Co₂O₅ par rapport au niveau du vide à partir de la formule :

$$E_{BC} = 4.75 + e \times V_{bp} + E_a + 0.056 (\text{pH} - \text{pH}_{pzc}) - E_g \quad \text{IV.20}$$

Le point de charge Zéro ($pzc = 11.3$) correspond à une charge nulle sur la surface où les ions H₃O⁺ et OH⁻ s'équilibrent.

La bande de valence, calculée à partir de l'expression précédente est de 3.89 eV/vide ce qui donne un potentiel³ de - 0.85 V/ECS. Par conséquent, la bande de valence (Sr₂Co₂O₅-vc) est située à 0.247 V ($E_{BC} = E_{BV} - E_g$, 4.99 eV), cela indique que BV est dérivée de l'orbitale Co³⁺ : t_{2g}. Ainsi, l'écart est dû à la transition $d-d$ et provient du dédoublement du champ cristallin de l'octaèdre CoO₆, cela est en accord avec la transition optique.

Les électrons photo-excités par la lumière visible dans Sr₂Co₂O₅-CB ont un fort pouvoir réducteur, plus négatif que celui du couple H₂O/H₂ indiquant un dégagement spontané d'hydrogène par réduction de H₂O dans les électrolytes basiques.



³ $E_f = -(4.75 + E_{red})$ eV

Parallèlement à la production d'hydrogène, les trous t^+ oxydent l'espèce réductrice X^{2-} en solution ($X^{2-} = S_2O_3^{2-}$) avec un potentiel redox localisé dans la bande interdite selon le schéma réactionnel suivant :



Cette réaction est infiniment rapide pour éviter la photo-corrosion du matériau par les trous.

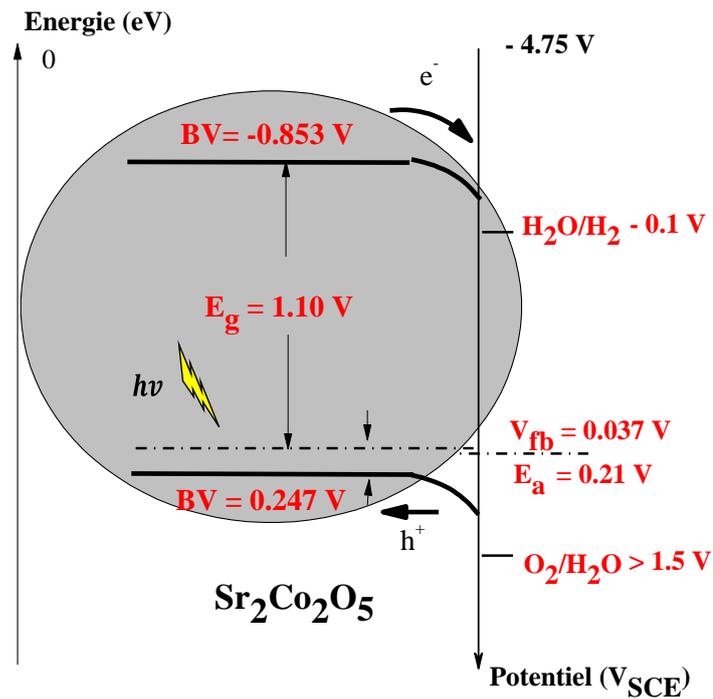


Figure. IV-21. Diagramme énergétique de la jonction $Sr_2Co_2O_5 / KOH$.

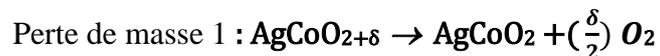
IV.3 L'oxyde de cobalt argent AgCoO₂

Les propriétés physiques de l'oxyde de cobalt argent AgCoO₂ ont été bien étudiées [250,251], la caractérisation photoélectrochimique détaillée n'a pas été rapportée dans la littérature. Le présent travail est consacré à la delafossite AgCoO₂, synthétisée par co-précipitation à une température proche de l'ambiante (~ 80 °C), cette synthèse produit des cristallites de taille submicronique avec des surfaces actives accrues, où les propriétés photocatalytiques sont différentes, en raison de « l'effet de taille quantique ». En application, AgCoO₂ a été testé avec succès pour la photo-production d'hydrogène.

IV.3.1 Analyse thermique

IV.3.1.1 L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermodifférentielle

L'analyse thermique (ATG /ATD) après le recuit de AgCoO₂ à une température de 400 ° C montre une première perte à ~ 200 ° C, provient de l'élimination de l'eau physisorbé, tandis que la seconde perte 0.04% à ~ 600 ° C est due à l'intercalation de l'oxygène situé entre les couches CoO₆. Une telle valeur donne une sur-stœchiométrie d'oxygène de 0.05 conduisant à la formation de AgCoO_{2.05}, calculée à partir de la perte de masse (Δm) ce qui est compatible avec la réaction suivante [252]:



L'oxyde reste stable jusqu'à 900 ° C, grâce à la présence d'une énergie réticulaire élevée du réseau cristallin. Ces pertes de masse sont corroborées par les pics dans la courbe ATD (**Fig. IV-22 bleu**),

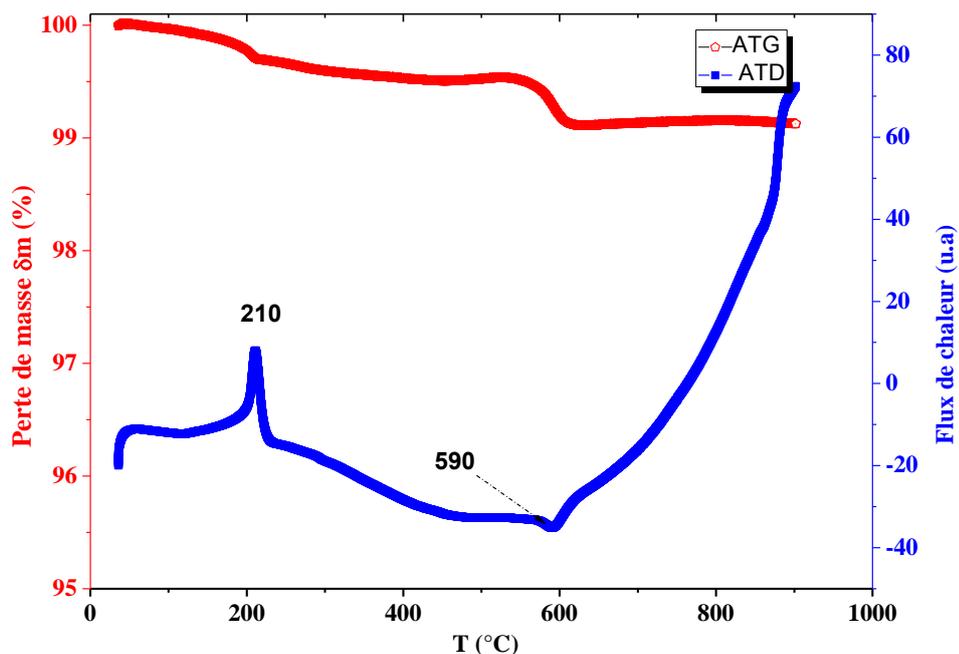


Figure. IV-22 : L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermodifférentielle (ATD) de la delafossite AgCoO₂

IV.3.2 Analyse structurale

IV.3.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre

AgCoO₂ cristallise dans la structure delafossite, où tous les pics XRD sont indexés selon une symétrie hexagonale, cela est en accord avec la carte ICDD N ° 00-025-0761 ($R\bar{3}m$). Le diffractogramme (**Fig. IV-23 a**) montre des pics pointus avec une taille moyenne de cristallites ($L \sim 20$ nm), qu'est évaluée à partir de la largeur ainsi que de la hauteur du pic le plus intense à la mi-hauteur $\{D = 0.94 \lambda / \beta \cos \theta\}$. Les paramètres linéaires de la maille: $a = 2.9460$ Å et $c = 18.313$ Å sont en accord avec la littérature [250].

Une surface spécifique minimale de $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a été estimée à partir de la relation ($= 6/\rho_{\text{exp}} D$), et une densité expérimentale ρ_{exp} ($= 6.88 \text{ g cm}^{-3}$) proche de la valeur théorique ($\rho_{\text{theo}} = 7.13 \text{ g cm}^{-3}$).

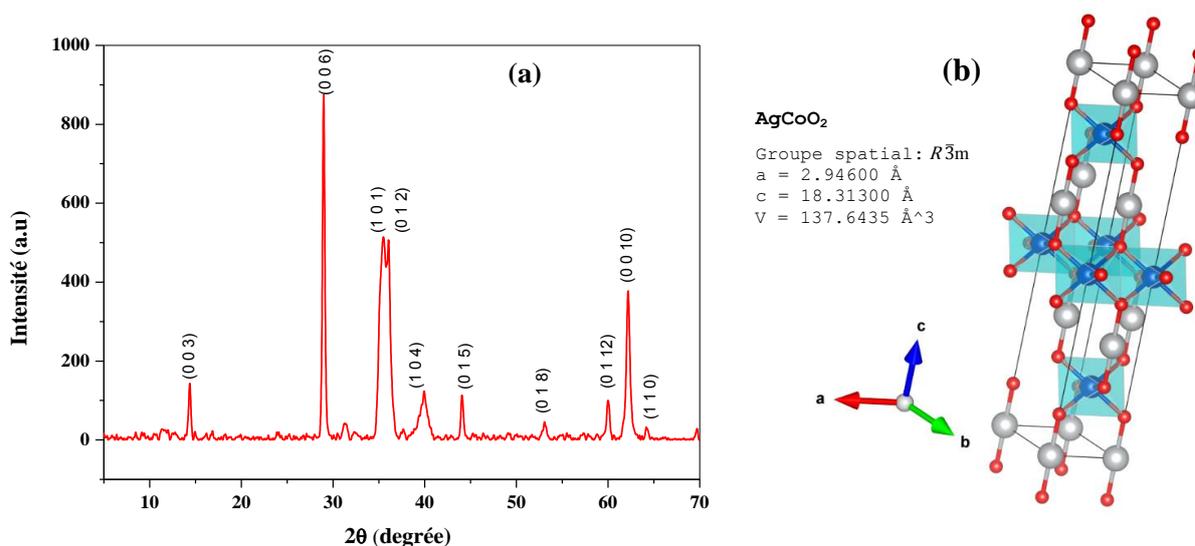


Figure. IV-23 : (a) Spectre de diffraction des rayons X de la delafossite AgCoO_2 ;
 (b) Structure cristalline correspondante aux paramètres linéaires et angulaires expérimentaux.

IV.3.3 Propriétés optiques

L'absorption optique permet de déterminer la nature de la transition et sa valeur. La réflectance diffuse montre une transition optique directe, en utilisant la relation du Tauc [253]:

$$(\alpha h\nu)^{2/n} = \text{Const} \times (h\nu - E_g)$$

IV.23

Où $n = 4$ et 1 correspondent respectivement aux transitions indirecte et directe ; α est le coefficient d'absorption optique et $h\nu$ l'énergie des photons. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe et son intersection $(\alpha h\nu)^2$ à l'axe $(h\nu)$ nous a permis de déduire la valeur de la bande interdite ($E_g = 1.33 \text{ eV}$) (**Fig. IV-24**), ce qui confirme la couleur noire de la poudre synthétisée.

La structure delafossite est formée par des couches d'octaèdres CoO_6 , dans les sommets (oxygène) sont liées avec Ag^+ en coordination linéaire. Une telle structure cristalline AgCoO_2 est fortement anisotrope et confère des propriétés magnétiques et électrochimiques intéressantes. Une autre transition à 4.50 eV est attribuée au transfert de charge (**Fig. IV-24. Insert**) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ résultant de l'hybridation des orbitales $\text{O}^{2-} : 2p / \frac{1}{2} (d_{z^2} + s)$ une valeur similaire (4.15 eV) a été observée dans la littérature [26].

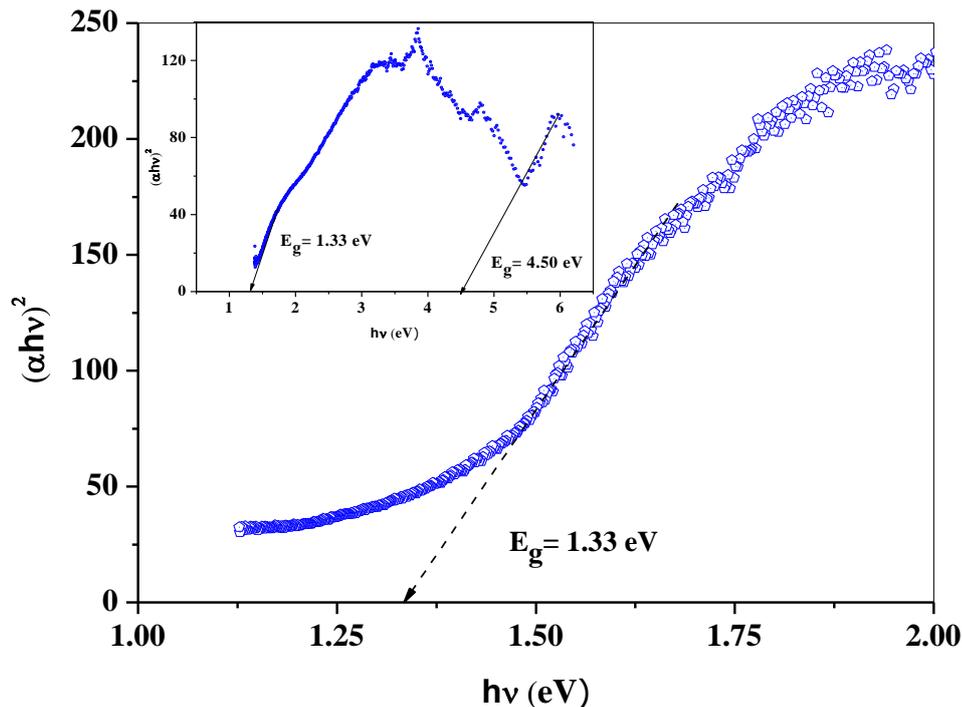


Figure. IV-24 : La transition optique directe de la delafossite AgCoO_2 .

La distance Ag-Ag au sein de la delafossite AgCoO_2 est égale au paramètre de réseau ($a = 0.32112 \text{ nm}$), elle est plus longue que la distance inter ions, cela induit un chevauchement, des électrons⁴ itinérants et génère des propriétés semi-conductrices. Néanmoins, il existe une forte anisotropie dans la structure delafossite et la pastille constituée de microcristaux d'orientations différentes, les propriétés de transport dépendent de la sur-stœchiométrie de l'oxygène. Le mécanisme de compensation de charge est dû à l'insertion de O_2 entre les couches lamellaires CoO_6 et maintient une 'électro-neutralité avec l'oxydation de Ag^+ . L'intercalation des ions O^{2-} entre les ions Ag^+ produit une conductivité de type p avec une oxydation simultanée en Ag^{2+} .

IV.3.4 Propriétés de transport

La loi d'Arrhenius $\{\sigma = \sigma_0 \exp E\sigma / kT\}$ varie exponentiellement avec la température, signe d'une semi-conductivité avec une conduction thermiquement activée. La diffusion est importante et le saut de polaron entre les sites cristallographiques se produit à travers les valences mixtes d'ions $\text{Ag}^{2+/+}$ et une densité de trou (N_A). Le logarithme de la partie linéaire (conductivité) à une température proche de l'ambiante nous a permis de déduire une énergie d'activation (E_a) de 0.24 eV (**Fig. IV-25**). Ag^+ est coordonné linéairement aux ions O^{2-} avec une

⁴ La distance inter-atomique dans le métal Ag (0.177 nm) est calculée à partir de Ag qui cristallise dans une structure cubique centrée avec un paramètre de maille de 0.40862 nm .

faible mobilité des trous ($\mu_h = 4.18 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), cette dernière a été calculée à partir de la relation classique : $\sigma = e N_A \mu_h$, elle est due à une bande de valence étroite dérivée de l'orbitale $4d$, $\text{Ag}^+ : 4d$.

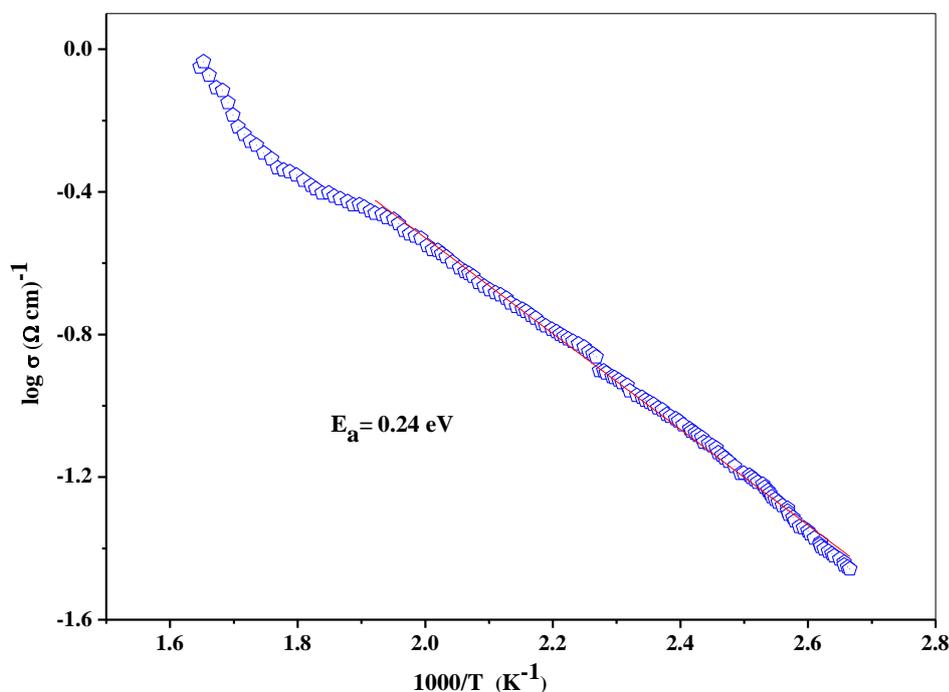


Figure. IV-25 : La variation thermique de la conductivité électrique de AgCoO_2 .

A l'exception des monocristaux, il est difficile d'estimer la contribution de la conduction du Bulk à cause du faible frittage de la pastille, en raison de la faible stabilité thermique des ions Ag^+ de la delafossites. Cependant, le pouvoir thermoélectrique (S) définie comme constante de proportionnalité entre ΔV et ΔT est moins sensible aux défauts des états et les joint de grains, ce qui explique le mécanisme de conduction dans AgCoO_2 .

S est positif dans la gamme des températures étudiées (**Fig. IV-26**), cela confirme que les porteurs de charge majoritaires sont des trous qui résultent de l'incorporation de O_2 entre les couches lamellaires, avec un mécanisme de conduction par petit saut de polaron entre les valences mixtes de $\text{Ag}^{2+/+}$. $S_{300\text{K}}$ est environ de 0.2 mV K^{-1} il est en accord avec une conductivité non dégénérée et associé à une densité de trous $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La diminution linéaire de S avec T indique une mobilité du trou (μ_h), thermiquement activée.

Pour les oxydes où S varie avec T (**Fig. IV-26 insert**) la diffusion des phonons du réseau est régie par un mécanisme de conduction thermoélectrique, exprimée par relation précédente (**IV.8**).

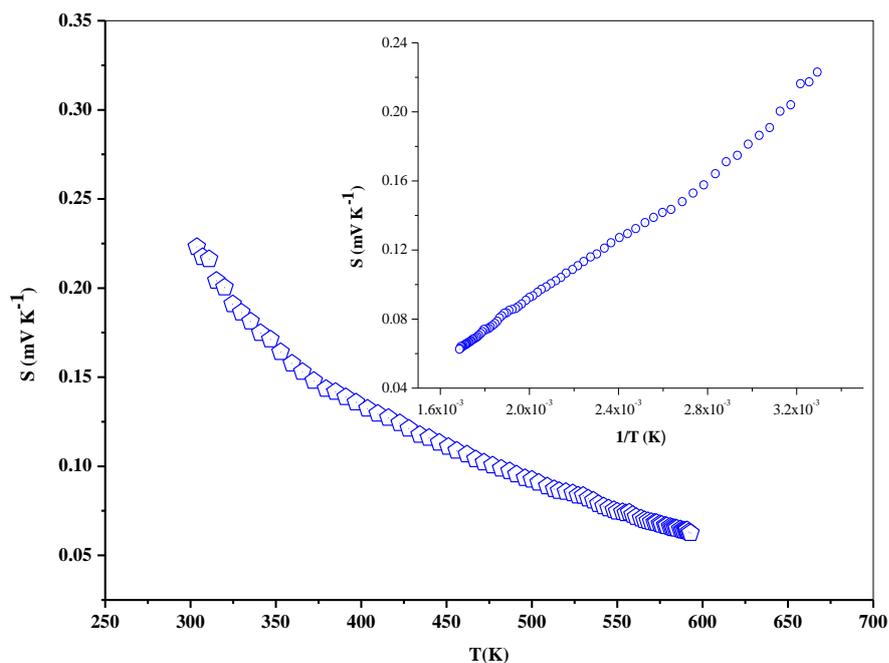


Figure. IV-26 : La variation thermique du pouvoir thermoélectrique (S) $AgCoO_2$.

Insert : la variation thermique de (S) une fonction de $1/T$,

IV.3.5 Propriétés électrochimiques et photo- électrochimiques

IV.3.5.1 Courbe Intensité-potentiel $J(E)$

La caractérisation photoélectrochimique de $AgCoO_2$ n'a pas été étudiée dans le passé. Le tracé intensité-potentiel $J(E)$ a été enregistré, pour déterminer la stabilité électrochimique et élucider les processus redox à l'interface solide/liquide. Les mesures ont été effectuées après la stabilisation de OCP (Open Circuit Voltage, condition requise pour l'exploitation des données électrochimiques). Na_2SO_4 (pH ~ 7) a été utilisé comme électrolyte de support, cela augmente la conductivité électrolytique, conduisant à une chute ohmique.

Il est intéressant de mentionner que la polarisation de l'électrode au-dessus de ~ 0.85 V a donné un précipité blanc, apparu probablement de la formation de $AgCl$, en raison de l'instabilité électrochimique de la delafossite. Les propriétés PEC ont été étudiées à partir des caractéristiques $J(E)$ intensité-potentiel (**Fig. IV-27. a**). La nature de barrière $AgCoO_2$ / solution ressemble à la barrière de Schottky avec un courant d'obscurité inférieur à $5 \mu A/cm^2$. L'augmentation du photocourant (J_{ph}) vers les potentiels négatifs corrobore une conduction de type p de la delafossite $AgCoO_2$.

L'un des paramètres les plus importants qui régissent le rendement photocatalytique est le potentiel d'apparition du photocourant (V_{on}) de 0.61 V (**Fig. IV-27. b**), et peut être considéré comme le potentiel de la bande plate (V_{bp}). Cependant, le potentiel V_{bp} est obtenu de manière

fiable à partir de la capacité interfaciale par rapport au potentiel appliqué ($C^{-2} - E$). L'échange électronique de la jonction AgCoO_2 /électrolyte peut être assimilé à un condensateur plan ($C = \epsilon \epsilon_0 S_g/d$)⁵, où d est l'épaisseur de la région de charge d'espace et S_g est la surface géométrique de l'électrode. La capacité de la région de charge d'espace (SCR) et celle de la double couche (C_{dc}) sont connectées en série :

$$C^{-1} = C_{dc}^{-1} + C_{SCR}^{-1}$$

IV.24

La capacité C_{dl} est beaucoup plus grande et $C \approx C_{SCR}$.

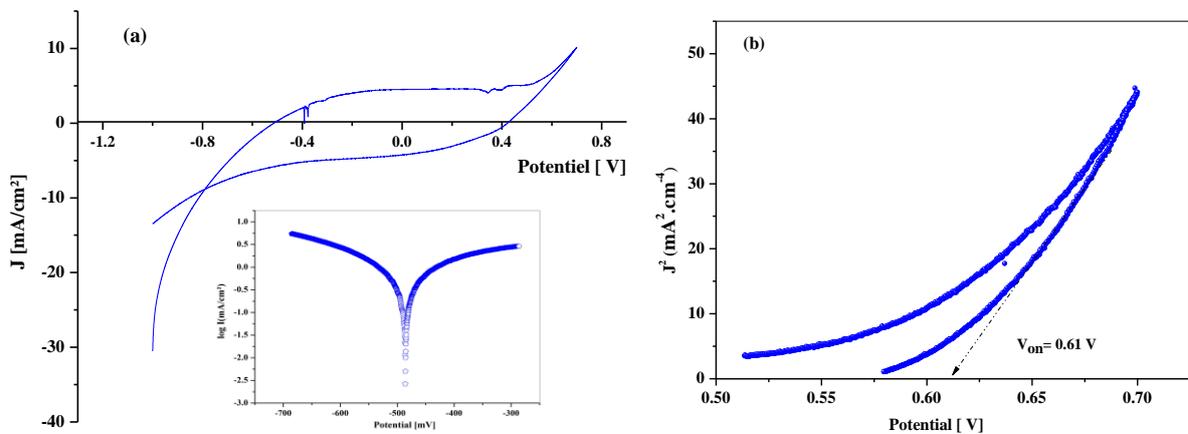


Figure. IV-27. (a) La courbe voltamétrie cyclique de AgCoO_2 , dans une solution de Na_2SO_4 (0.1 M, $\text{pH} \sim 7$) sous N_2 , insert la courbes de polarisation. Vitesse de balayage 10 mV s^{-1} . (b) le potentiel photocourant (V_{on}).

IV.3.5.2 Détermination du potentiel de la bande plate (V_{bp})

Le potentiel V_{bp} ($= 0.26 \text{ V}$) est obtenu à partir de l'extrapolation de la droite au point ($C^{-2} = 0$) (**Fig. IV-28**), il est différent du potentiel (V_{on}), une telle contradiction divergence montre la présence des états de surface dans la région du gap, ces derniers peuvent agir comme des centres relais dans le mécanisme de photo-excitation. La pente négative apporte une preuve non ambiguë d'une conduction de type p due à l'insertion de O_2 entre les plans basaux, elle génère une densité de trous (N_A) de $7.38 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, conduisant à une déplétion W_o ($\sim 15 \text{ nm}$) (**IV.19**) obtenue pour un pliage de bande optimal ($\Delta E = V_{bp} - V$) de 0.5 V .

De plus, la capacité mesurée est principalement attribuée à la RCS de AgCoO_2 , la permittivité relative ($\epsilon = 280$) a été mesurée sur des pastilles frittées. Une transition se produit

⁵ Déterminé à partir de la mesure diélectrique sur des pastilles frittées.

au-dessus de ~ 0.2 V, en raison de la zone d'accumulation avec une région de plateau dans la courbe $C^{-2}(E)$ où les bandes électroniques sont aplaties. La densité des accepteurs est inférieure de deux fois l'ordres de grandeurs par rapport à celle dérivée de l'insertion d'Oxygène ($2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), ce qui engendre la capture des trous dans les états de surface-polaron.

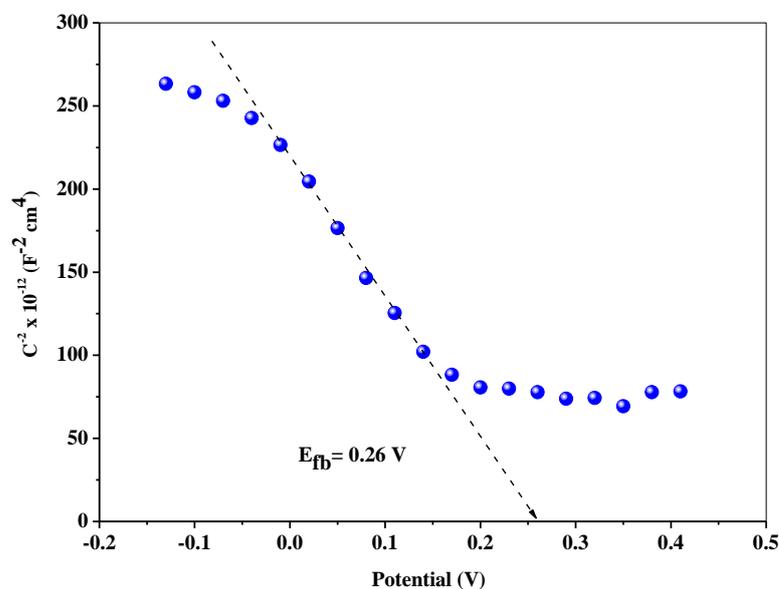


Figure. IV-28 : Diagramme de Mott-Schottky de AgCoO_2 dans une solution de Na_2SO_4 (0.1 M, pH ~ 7).

IV.3.5.3 Mesure d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) relie les propriétés électriques aux microstructures et la morphologie de l'oxyde. Le diagramme Nyquist représente l'étude de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance complexe. Nous rappelons que la fréquence diminue de gauche à droite de l'axe des abscisses, elle est schématisés par la figure (IV-29) qui montre un petit demi-cercle attribué à la résistance de transfert de charge faradique, associée la jonction $\text{AgCoO}_2/\text{solution}$ de diamètre ($56 \Omega \text{ cm}^2$) en raison du temps de comportement intrinsèque, convenir à un faible taux de corrosion associé à l'existence d'un plateau de passivation. Le transfert de charge indique que le processus photoélectrochimique est dirigé cinétiquement par les trous possédant une faible mobilité ($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Le faible angle de déplétion (3°) est lié à une faible barrière de potentiel engage le transfert d'électrons. La substitution de la capacité de la région de charge spatiale par une (CPE) $Q(i\omega)^{-k}$ où k est le facteur d'homogénéité ($0 < k \leq 1$), lié à l'angle de phase $\varphi (= n\pi/2)$. Le petit décalage par rapport à l'origine ($\sim 50 \Omega \text{ cm}^2$) est attribué à la résistance de l'électrolyte (R_{el} , Na_2SO_4), la diffusion de Na^+ et de SO_4^{2-} de la solution vers l'interface, est traduite par une pente

de 45° . Les données sont modélisées par un circuit électrique équivalent constituée par résistance de l'électrolyte ($R_{el}= 56.24 \Omega \text{ cm}^2$), en série avec la résistance du Bulk ($R_b= 325 \Omega \text{ cm}^2$) en parallèle avec la capacité ($CPE= 1.1 \text{ nF cm}^{-2}$), liée en série avec celle des joints de grain $R_{gb} (=561 \Omega \text{ cm}^2)$ **Fig. IV-29**.

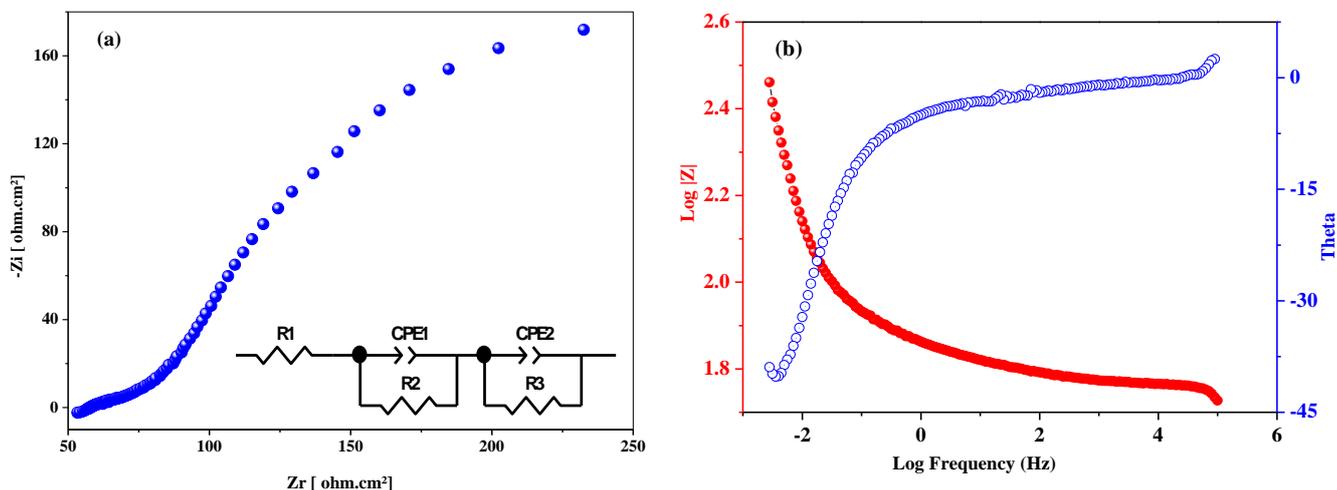


Figure. IV-29 : (a) La représentation du diagramme Nyquist de AgCoO_2 dans une solution de Na_2SO_4 (0.1 M, $\text{pH} \sim 7$) sous N_2 . Insert : le circuit proposé pour s'adapter aux données EIS de l' AgCoO_2 ; (b) Diagramme de Bode. Vitesse de balayage 10 mV s^{-1} .

Les résultats du diagramme Nyquist peuvent être donnés par la représentation de Bode : $\log |Z|$ et l'angle de la phase (φ) en fonction du \log (fréquence). Pour un phénomène purement capacitif, l'angle de phase φ approche de 90° . En revanche, pour un comportement purement résistif, la phase φ est nulle. La gamme de variation de la phase $0 < \varphi < -42$ indique la présence d'un circuit $R_{ct}\text{-}C_{dl}$ où R_{ct} est la résistance de transfert de charge, la capacité de la double couche (C_{dl}) est assimilée à une CPE, dans le cas de (**Fig. 29.b**), on observe deux pentes négatives pour des fréquences intermédiaires, indiquant un comportement semi capacitif correspondant à deux CPE (1 et 2).

N.B : Le circuit proposé est adapté aux données EIS de AgCoO_2 (**Fig. IV-29 Insert**) modélisé avec logiciel **ZView**.

IV.3.5.4 Diagramme énergétique de la jonction AgCoO₂ / électrolyte

L'orbitale-4d se fractionne en une bande de conduction vide (BC = 3.92 eV / -0.83 V) et une bande de valence remplie O₂ : 2p (BV = 5.25 eV / 0.50 V), ces dernières sont séparées par une bande interdite de transition d-d, le diagramme énergétique est représenté sur la **Figure IV-30**. L'énergie des bandes de BV et BC est déterminée expérimentalement à un pH proche du point de charge zéro (pzc = 8.43), où les charges adsorbées s'annulent. L'énergie de la BV et la BC indique qu'elles dérivent respectivement de l'orbitale non-liante 4d : Ag⁺ et l'orbitale $2p \frac{1}{\sqrt{2}} (d_z^2 - s)$: O²⁻. Un tel résultat indique que les états excités $4d_{z^2}^9$ et $5s^1$ dans Ag⁺ ont des énergies proches de celles de $4d_{z^2}^{10}$ et adoptent une coordination linéaire, contrairement à Zn²⁺ et Cd²⁺. Les électrons émis par la lumière visible, possèdent suffisamment de pouvoir réducteur pour réduire l'eau en hydrogène, de plus AgCoO₂ est un semi-conducteur à faible polaron avec une faible mobilité des porteurs de charge qui réduit la longueur de diffusion. Pour cette raison, la delafossite a été préparée par co-précipitation pour diminuer le chemin parcouru par les électrons.

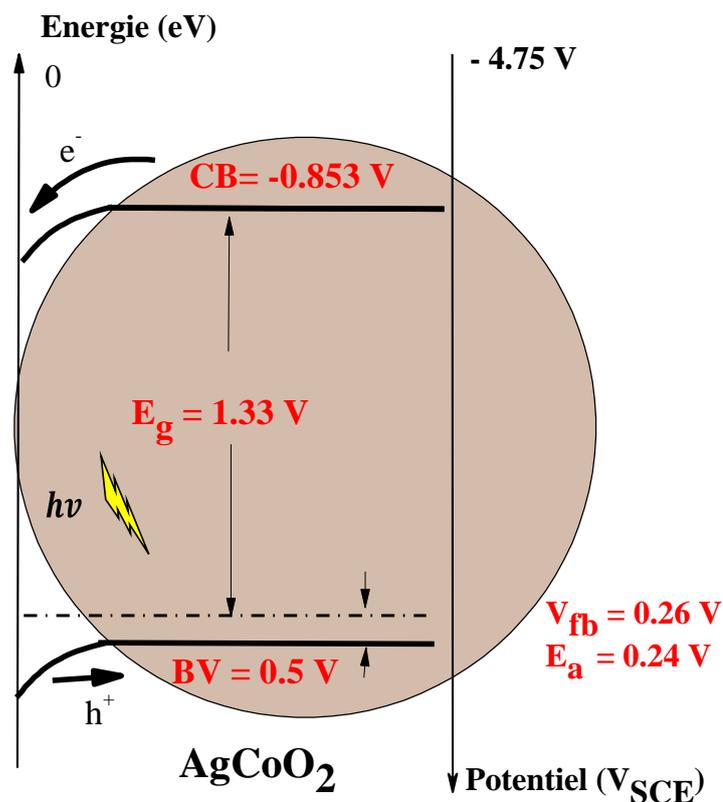


Figure IV-30 : Le diagramme énergétique de la jonction AgCoO₂ / Na₂SO₄.

CHAPITRE VI

PHOTOACTIVITE

Chapitre V : PHOTOACTIVITE

V.1 Application I : Photo-production d'hydrogène

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

L'hydrogène est un vecteur énergétique propre sans émission de gaz à effet de serre. Sa combustion ne donne que l'eau avec une enthalpie ($\Delta H^\circ = 68.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). De plus, les réserves des énergies fossiles sont en nette diminution et seront dans le cas optimiste épuisées avant la moitié du siècle. Par conséquent, la production de l'hydrogène (photocatalytique, photochimique, thermique et biomasse), est une source d'énergie alternative incontournable pour la préservation de l'environnement. L'application de la photocatalyse sur des matériaux semiconducteurs pour la production d'hydrogène a pris un essor considérable. Pendant longtemps, les pérovskites ABO_3 n'ont été étudiées que pour scruter leurs propriétés ferroélectriques, magnétiques et électroniques.

Dans le présent travail, les catalyseurs élaborés ont été développés pour des applications photocatalytiques. Nous avons entrepris l'étude des propriétés physiques et chimiques de la double pérovskite et d'une delafossite, ainsi que leurs nouvelles applications en photocatalyse. La photoactivité de notre catalyseur sera également déterminée par la mesure de l'évolution du volume d'hydrogène et oxygène dégagé respectivement, les jonctions sont $Sr_2Co_2O_5$ /électrolyte, $AgCoO_2$ /électrolyte et $Sr_2Fe_2O_5$ /électrolyte.

V.1.1 Photo-production d'hydrogène sur $Sr_2Co_2O_5$ /électrolyte

L'établissement du diagramme énergétique permet de prédire la photoactivité du matériau semi-conducteur, à partir de la combinaison des mesures du gap optique (réflectance diffuse), de l'énergie d'activation (conductivité électrique) et de la position du potentiel de la bande plate (capacité interfaciale). En effet, sous irradiation, les paires électrons/trous (e^-/h^+) sont séparées par un champ électrique de jonction. Les électrons photo-excités dans la bande de conduction réduisent l'eau en hydrogène et les trous de la bande de valence oxydent l'espèce réductrice. ($S_2O_3^{2-}$).

La **figure IV-11** chapitre IV représente le diagramme énergétique de la jonction Sr₂Co₂O₅/électrolyte tracé à partir de la caractérisation optique et photoélectrochimique, et l'échange d'électrons a été déterminé par les positions relatives des états inoccupés relatifs à H₂O adsorbé et Sr₂Co₂O₅-CB (-0.85 V). Un transfert de charges efficace est attendu si la différence est d'environ 0.35 V. Pour assurer un rendement photocatalytique maximal, les expériences ont été réalisées à 50 °C ; une telle température provoque une augmentation du taux de réactions électrochimiques.

Les niveaux des bandes de la brownmillerite, composés d'orbitales 3d, sont insensibles au pH et cette propriété a été exploitée, pour déplacer le potentiel H₂O/H₂ en dessous du niveau BC jusqu'à atteindre un pliage de bande optimal. Dans le cas de l'oxyde Sr₂Co₂O₅, l'influence du pH sur l'évolution de l'hydrogène a été étudiée dans deux milieux différents, Na₂SO₄ (pH ~ 7) et KOH (pH ~ 12) en présence et l'absence de l'espèce réductrice (S₂O₃²⁻).

On peut voir que le taux de production de H₂ est très liée au pH et que la meilleure photoactivité est obtenue à pH 11.8 (**Fig. V-1**), ce qui correspond à un volume de saturation d'environ 6 cm³.

Le Sr₂Co₂O₅ absorbe l'ensemble du spectre solaire, ce qui permet de déterminer le rendement quantique (η) de conversion de la lumière en énergie solaire (hydrogène). La formation d'hydrogène consomme deux électrons et l'efficacité de conversion est donnée par la relation :

$$\eta = 2 \{ \text{Nombre de H}_2 \text{ mol s}^{-1} \} / \text{flux des photons s}^{-1} \quad \text{V.1}$$

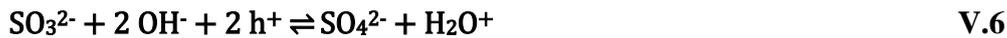
On obtient un taux d'évolution de 68 μmol (g catalyseur)⁻¹ min⁻¹ et un rendement η de 0.82 %. L'évolution de l'hydrogène ne se fait pas de façon linéaire et sa formation photocatalytique se produit en moins d'une heure au-dessus de laquelle on observe une tendance nette vers la saturation. Sa libération se produit selon les réactions suivantes dans le cas idéal :



Compartiment Cathodique



Compartiment Anodique



La pente de la courbe décroît jusqu'à atteindre une valeur nulle, en raison de la saturation des sites catalytiques par l'hydrogène moléculaire. La réaction (4) se produit en compétition avec la formation de H_2 dans un système fermé qui devient défavorable avec le temps (réaction 3).

En revanche, le potentiel redox du couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ (réaction 6) est de $\sim -1.2 \text{ V}$, bien en dessous de $\text{Sr}_2\text{CoCo}_2\text{O}_5\text{-CB}$ et n'intervient pas avec la formation H_2 . Plus intéressant, l'activité initiale est pratiquement rétablie en barbotant la solution avec l'azote qui élimine le H_2 adsorbé et réactive les sites photocatalytiques ; un effet de désactivation inférieur à 3% est observé et pratiquement aucune fatigue n'est visible après le premier cycle.

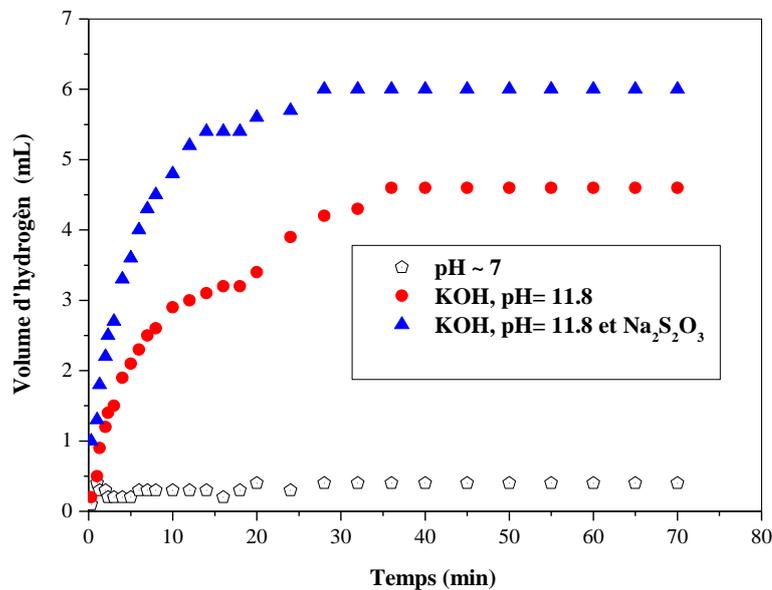


Figure. V-1. Evolution du volume d'hydrogène en fonction du temps de $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ à différent pH

V.1.2 Photo-production d'hydrogène sur $\text{AgCoO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH ~ 7)

Le potentiel de la bande de conduction (-0.83 V) est plus cathodique que celui du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ($\sim -0.5 \text{ V}$), et ceci devrait produire une libération spontanée de H_2 lors d'une irradiation visible. Cette hypothèse a été confirmée expérimentalement, et en tant qu'application, le gaz émis dans le photo-réacteur a été identifié comme étant de l'hydrogène (**Fig. V-2**). L'évolution de H_2 selon la réaction ($2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$), a été confirmée par l'augmentation du pH en fonction du temps (**Fig. V.2. (a) insert**).

Le transfert d'électrons est régi par le niveau BC (-0.83 V) et le potentiel redox de H₂O/H₂ (~ -0.6 V). Le test photocatalytique nous a permis d'obtenir un taux de libération de H₂ de 64 μmol, dans l'absence du capteur de trous. Ce volume augmente jusqu'à 79 μmol, c'est-à-dire une amélioration en présence du capteur de trous NO₂⁻ dont le potentiel (0-.20 V à pH ~ 7) [232] est situé en dessous de AgCoO₂-BV, ce qui devrait protéger l'électrode contre la photo-corrosion. Cette amélioration est due à la meilleure séparation des paires (e⁻/h⁺). De plus, le NO₂⁻ est très toxique et son oxydation en nitrate est attrayante pour l'environnement. L'apparition d'un palier due à l'adsorption des sites photocatalytiques des molécules H₂, la désorption par barbotage de N₂ devrait rétablir l'activité. Les réactions idéales responsables de la libération d'hydrogène sont les suivantes :



Le rendement quantique (1.92%) de l'évolution avec une intensité de la lumière visible (15 mW cm⁻²), est calculé à partir de la relation suivante :

$$\eta = \left\{ \frac{2NV}{V_m P t_{(s)}} \right\} \times 100 \quad \text{V.10}$$

Où

N est le nombre d'Avogadro, V le volume de H₂ évolué, V_m le volume molaire et P les photons incidents (1.03×10¹⁹ s⁻¹).

Il est intéressant de remarquer qu'aucun dépôt d'argent métallique (Ag) n'a été observé dans le spectre de diffraction des rayons X sur poudre après l'application photocatalytique ce qui confirme la stabilité de la delafossite sous irradiation visible (**Fig. V.2.b**). AgCoO₂ est chimiquement stable à pH neutre ; la poudre immergée dans une solution de Na₂SO₄ pendant 2 jours sous lumière visible ne montre pas de changement⁶.

⁶ Les tests avec Cl⁻ (pour Ag⁺) et SCN⁻ (pour Co²⁺) étaient négatifs.

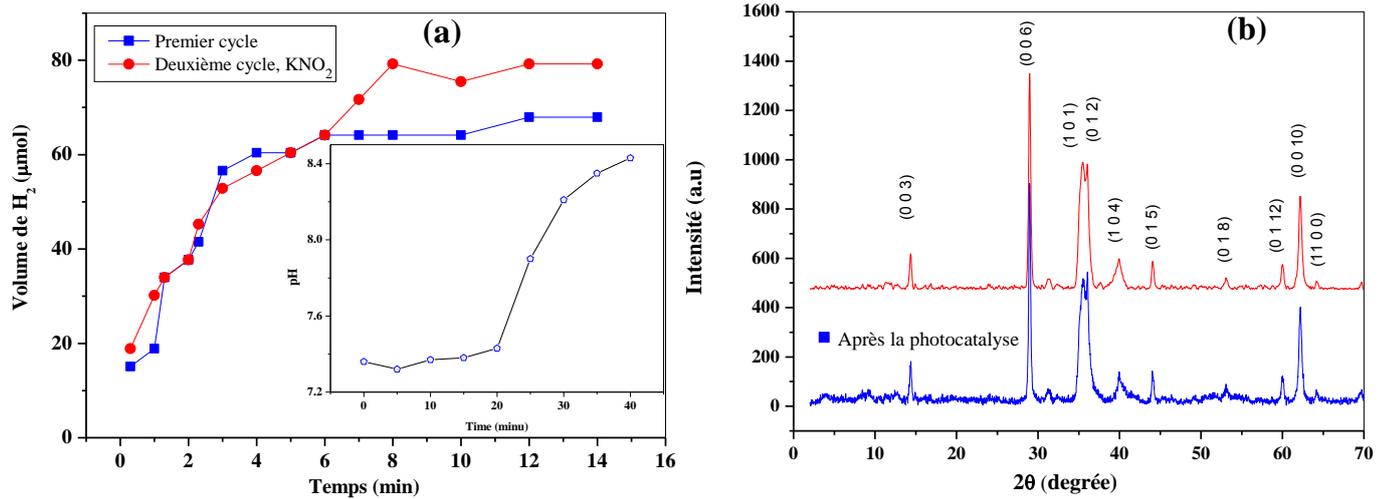


Figure. V-2. (a) Variation du volume d'hydrogène en fonction du temps *AgCoO₂ / Na₂SO₄ (0.1 M, pH ~ 7)*, insert augmentation du pH en fonction du temps.
(b) le spectre de diffraction des rayons X après la photocatalyse.

N.B : Les tests photocatalytiques de la photo-production d'hydrogène en présence et en absence des capteurs de trous (Na₂S₂O₃) ont été évalués négatifs, en milieu basique (KOH, pH ~ 11.80 et 12.10). Aussi bien au milieu neutre (pH ~ 7) ; la présence de ces derniers (Na₂S₂O₃) n'a donné aucun effet.

V.2 Application II : Photo-production d'oxygène sur Sr₂Fe₂O_{5-δ} /électrolyte

Comme mentionné ci-dessus, Sr₂Fe₂O₅ est un semi-conducteur à petit polarons avec une faible mobilité électronique ($\mu_e \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Par conséquent, la taille des cristallites joue un rôle décisif dans la conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique, et doit être comparable à la longueur de diffusion (L_D) des porteurs minoritaires. Ainsi, nous avons préparé Sr₂Fe₂O₅ par voie chimique afin de diminuer la longueur (L_D) des électrons qui doivent diffuser pour atteindre l'interface. Les mesures effectuées ont montré une grande efficacité dans la réduction de l'eau photo-réduite sur des oxydes de 50 nm en raison de l'augmentation du nombre des sites photocatalytiques.

La combinaison des caractéristiques physico-chimiques permet d'établir le diagramme des bandes énergétiques de Sr₂Fe₂O_{5-δ} et positionner les potentiels des couples redox par rapport à ces niveaux, afin de prédire les réactions qui sont susceptibles (**Fig. V-3**). Le potentiel de la bande de valence (1.29 V) est plus anodique que le couple O₂/ H₂O, ce qui conduit à une évolution spontanée de l'oxygène sous irradiation visible :



L'échange des porteurs de charge en photocatalyse hétérogène se fait iso-énergétiquement entre le semi-conducteur et l'électrolyte. L'échange d'électrons est régi par les positions relatives des états relatifs à H₂O adsorbé et Sr₂Fe₂O_{5+BV}. Un transfert de trous se produit, quand la différence des états est comprise entre (0.35 et 0.5 V). Dans ce cas l'oxyde doit se polariser anodiquement pour une séparation efficace des paires (e^- / h^+) dans la région de charge d'espace.

En revanche, l'hydrogène ne devrait pas évoluer sur Sr₂Fe₂O₅, en raison de la position défavorable de la bande de conduction (0.35 V), moins cathodique que le niveau H₂ (~ -1.2 V), cette dernière est obtenue en extrapolant la branche cathodique avec l'axe des potentiels. La meilleure performance (6.91 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) de O₂ se produit à un pH ~ 7. Le rendement quantique (0.045 %) de la conversion de l'eau en oxygène est traduit par la relation suivante :

$$\eta = 2 \{ \text{Nombre de O}_2 \text{ mol} \} / \text{flux des photons}^7 \quad \text{VI.12}$$

⁷ Light flux of 29 mW cm⁻²

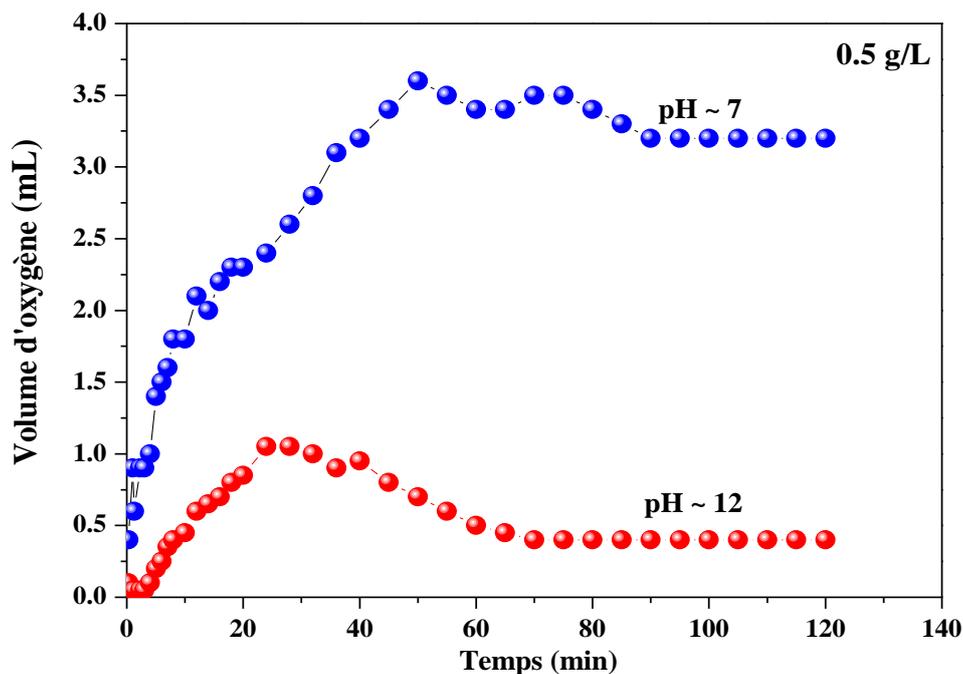


Figure. V-3. Variation du volume d'oxygène en fonction du temps de la jonction $Sr_2Fe_2O_{5.8}$ /KOH et $Sr_2Fe_2O_{5.8}$ / Na_2SO_4

L'augmentation de la température engendre une augmentation des réactions électrochimiques des espèces redox à la surface du catalyseur. Par conséquent, les tests sont effectués à 50°C au-dessus de laquelle la vaporisation de l'eau devient problématique. Les bandes électroniques sont composées de Fe^{3+} : orbital $3d$ et leur niveau insensible au changement de pH. En revanche, le potentiel du couple O_2/H_2O varie généralement de $-0.06 V pH^{-1}$, nous avons utilisé cette propriété pour obtenir une petite différence d'énergie entre les phases solides et liquides. Cette différence est plus faible à pH neutre ($\sim 0.20 V$), ce qui conduit à une production plus élevée d'oxygène qu'en milieu basique ($\sim 0.5 V$) (**Fig. V-3**).

Cependant, l'oxygène n'est pas produit d'une façon linéaire et le déclin de la photoactivité en fonction du temps est dû à la saturation des sites catalytiques par l'oxygène moléculaire. Plus intéressant encore, en doublant la masse du catalyseur de 0.5 à $1 g L^{-1}$, cela rend le taux d'évolution moins important à $1 g L^{-1}$ et la vitesse de saturation est plus rapide à une concentration massique $0.5 g L^{-1}$ (**Fig. V-4**), dû principalement à l'augmentation de la turbidité de la solution qui réduit la pénétration de la lumière diminuant aussi la photoactivité.

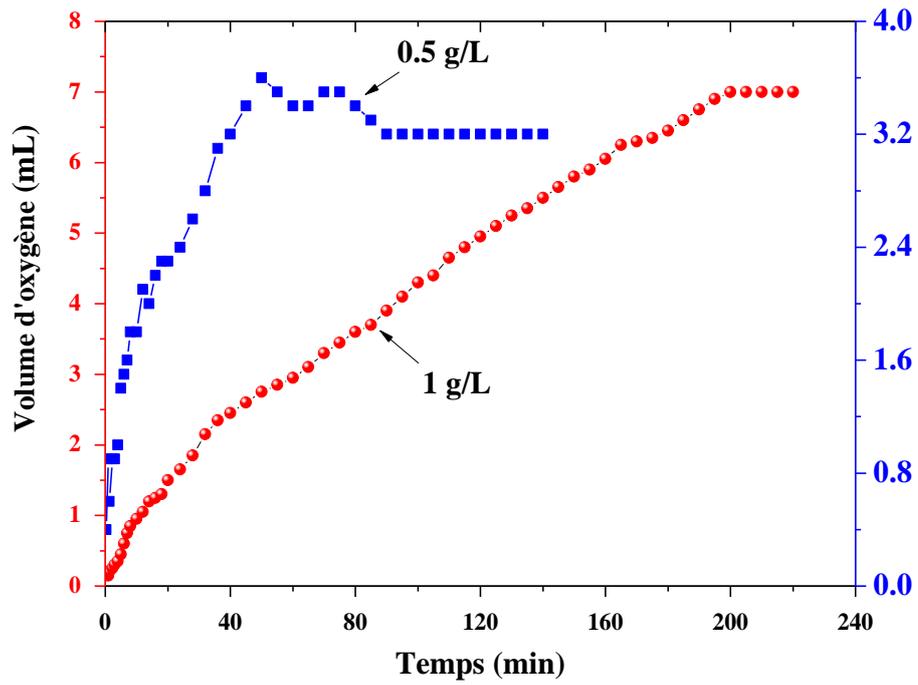


Figure. V-4. Effet de la masse de $Sr_2Fe_2O_{5-\delta}$ sur l'évolution de l'oxygène produit en fonction du temps en milieu neutre Na_2SO_4 (0.1 M).

V.3 Application III : Photo-électrodéposition du cadmium

Les métaux lourds présentent des caractéristiques d'accumulation dans la nature, dangereux pour les organismes vivants lorsqu'ils dépassent les limites exigées par l'OMS, car ils ne peuvent pas être biodégradés [254]. Le Cd (II) figure sur la liste des polluants prioritaires, proposée par l'agence de protection de l'environnement, conduit à des cas d'empoisonnement graves. En dépit de sa toxicité, le cadmium est utilisé dans différentes industries telles que les pigments, les produits métallurgiques, etc. Ce métal pourrait le plus souvent pénétrer dans l'eau par des rejets industriels. Les méthodes classiques d'élimination des métaux lourds comprennent la précipitation chimique, la récupération électrolytique, l'électrodialyse, l'échange d'ions / la chélation, l'extraction par solvant et la séparation par membrane liquide [255].

L'échange d'ions est devenu actuellement une technologie bien établie, en particulier pour la purification de l'eau, la concentration et l'élimination de substances dangereuses à de très faibles concentrations issues des industries de traitement chimique. Par exemple, il a été appliqué pour la récupération du cuivre à partir d'eaux usées de filature de rayonne et la récupération de l'or de la solution de cyanure dans les industries métallurgiques [256].

Pour valider les propriétés photocatalytiques des catalyseurs synthétisés (n -Sr₂Fe₂O₅, p -Sr₂Co₂O₅), nous avons opté à une combinaison énergie solaire / protection environnementale à travers la sélectivité membranaire pour les ions métalliques. Pour cela, nous avons élaboré de nouvelles membranes polymères (cationique et anionique) pour la séparation des ions. Les membranes sont composées d'acétate de cellulose (AC) modifié par des poly-électrolytes (poly-éthylène-imine (PEI)), alcool polyvinylique (PVA) et Polyantholsulfonique acide (PATSA) en utilisant du glycérol comme plastifiant. Les différentes membranes ont été caractérisées par infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), Diffraction des rayons X (DXR) et analyse thermogravimétrique (ATG).

V.3.1 Caractérisations des membranes

V.3.1.1 Caractérisation par infra-rouge (ATR/FTIR)

Les figures (V-4 et V-5) représentent les spectres ATR des différentes membranes synthétisées et utilisées pour l'élimination du cadmium.

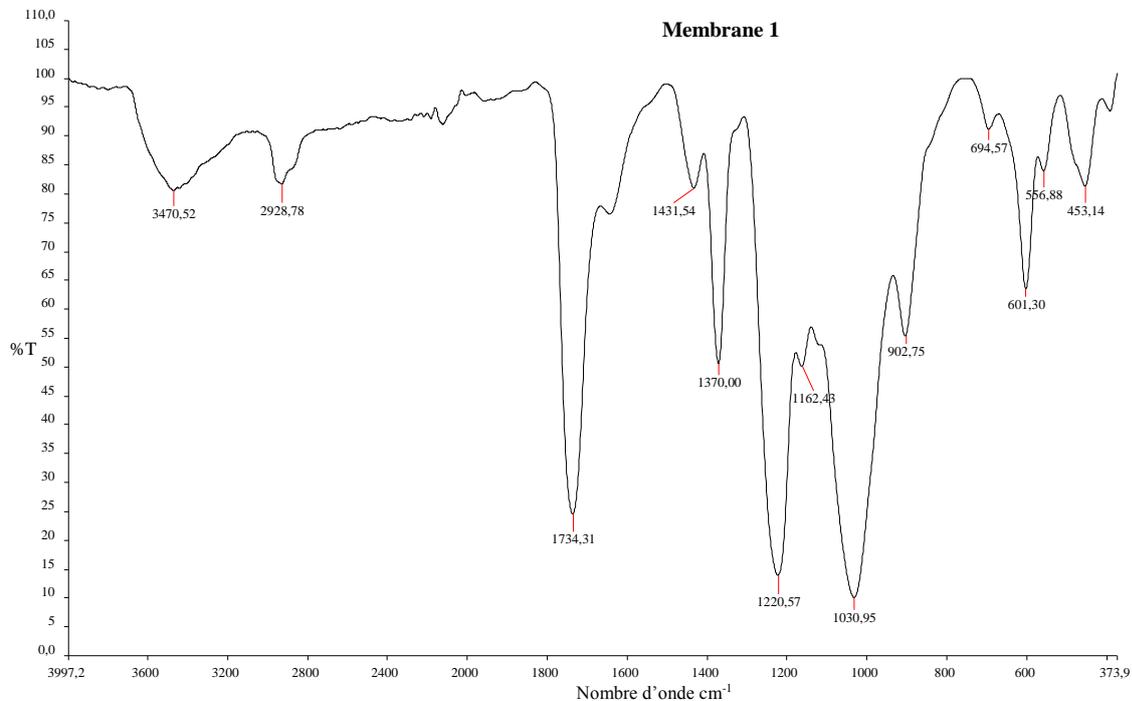


Figure. VI-5 : Spectre ATR de la membrane cationique.

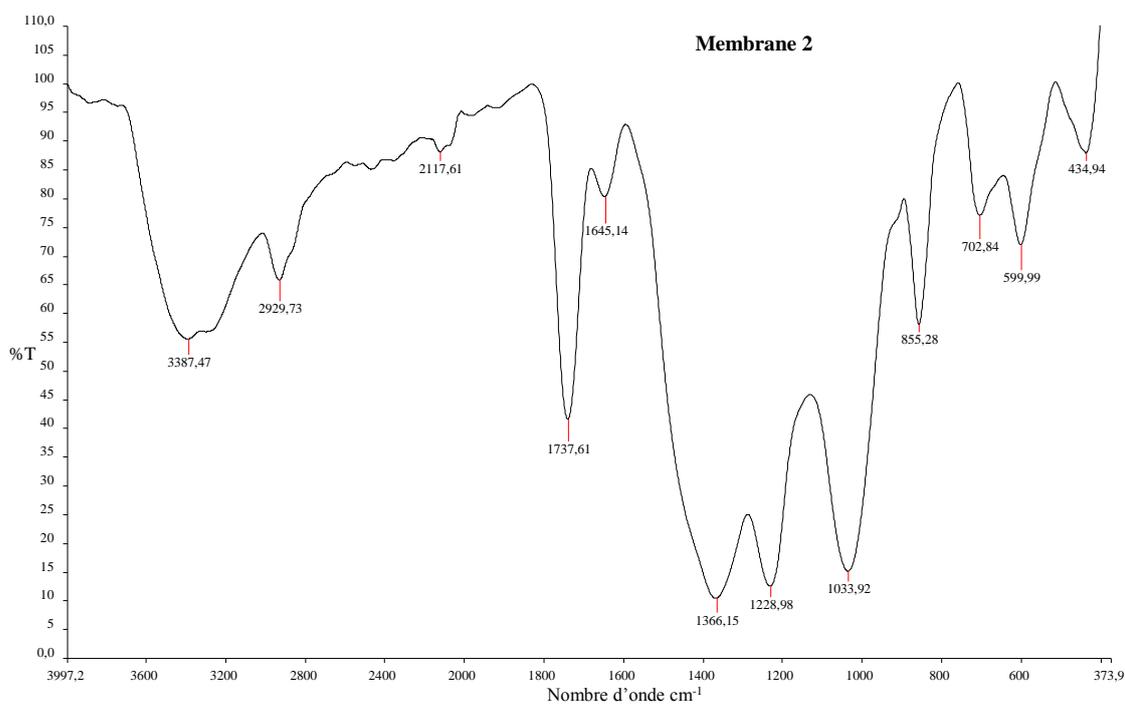


Figure. V-6 : Spectre ATR de la membrane anionique.

Le tableau regroupe les différentes valeurs des pics, et les fonctions correspondantes, obtenues à partir des spectres *ATR* des différentes membranes préparées.

Nous remarquons la présence de tous les groupements fonctionnels des différents constituants de chaque membrane (polymères, plastifiant et transporteur). Ce résultat confirme que dans toutes les membranes élaborées, les chaînes des polymères interconnectés englobent le plastifiant et le transporteur.

Tableau. VI-1 : Valeurs des pics et les radicaux correspondants des différentes membranes obtenus par l'analyse *ATR*.

Membrane	Valeur du Pic (cm ⁻¹)	Radical Correspondant
AC + PATSA + Glycérine	3471	O – H (AC, Gly)
	2929	C – H
	1735	C = O (AC)
	1432	– CH ₂ (AC, Gly)
	1370	– CH ₃ (AC)
	1221	C – O – C assym (AC)
	1163	S(=O) ₂ (PATSA)
	1031	C – O – C sym (AC)
	453	C – S (PATSA)
	3387	O – H (AC, PVA, Gly)
TAC + PEI + PVA + Glycerine	3281	N – H (PEI)
	2930	C – H
	1738	C = O (AC)
	1645	N – H (PEI) déformation
	1366	– CH ₃ (AC, PVA)
	1229	C – O – C assym (AC)
	1034	C – O – C sym (AC)
	900-700	Balancement N – H

V.3.1.2 Analyse thermique Gravimétrique (ATG)

Les thermogrammes ATG des deux membranes synthétisées sont illustrés dans les figures (V-7 et V-8).

En se basant sur ces dernières nous remarquons que :

- ❖ Les deux membranes synthétisées manifestent une très bonne stabilité thermique (aucune perte de masse entre 0°C et 100°C).
- ❖ La membrane synthétisée à base de (AC + PATSA + Glycérine) se dégrade en deux étapes. La première, entre 180 °C et 260°C, représente l'évaporation de la glycérine. La seconde étape, entre 330°C et 380 °C représente la dégradation des polymères AC et PATSA.
- ❖ La membrane synthétisée à base de (AC + PEI + Glycérine + PVA) se dégrade en trois étapes. La première, entre 100 °C et 120°C, représente la dégradation des polymères PEI et PVA. La seconde étape, entre 250°C et 300 °C représente la dégradation du polymère AC. La troisième étape, entre 350°C et 450 °C représente la carbonisation du produit dégradé.

Il est à noter que dans tous les cas le nombre de pertes de masse (2 ou 3) est inférieur au nombre de constituants qui forment la membrane. Ce résultat confirme la possibilité d'existence d'interactions entre les différents constituants des membranes élaborées.

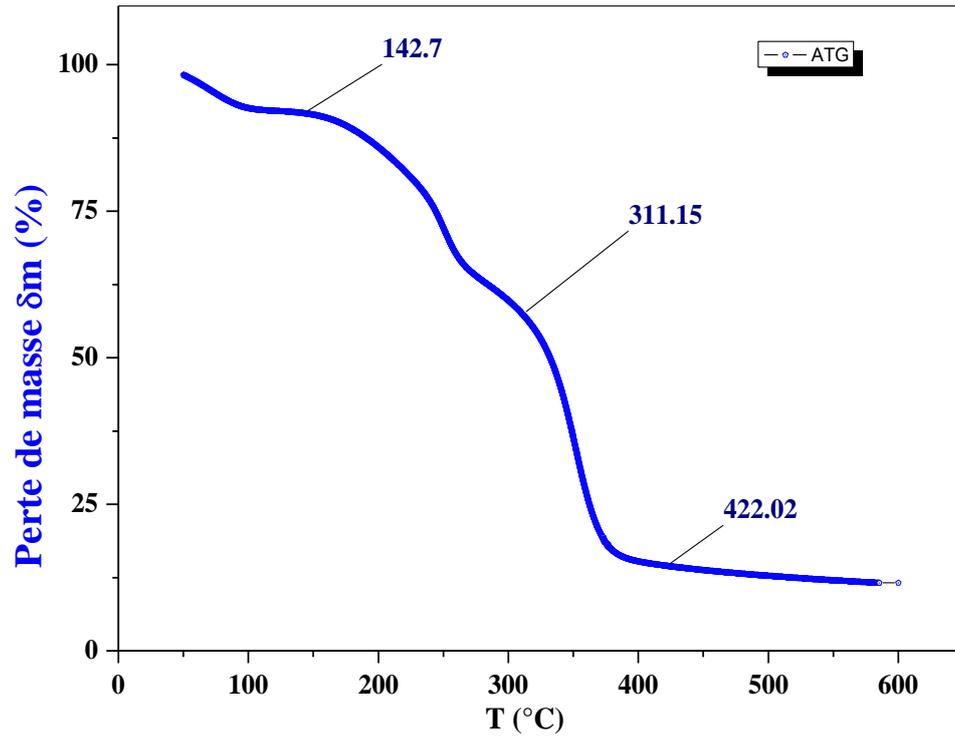


Figure. VI-7 : Thermogramme de la membrane cationique (AC + PATSA + Glycérine)

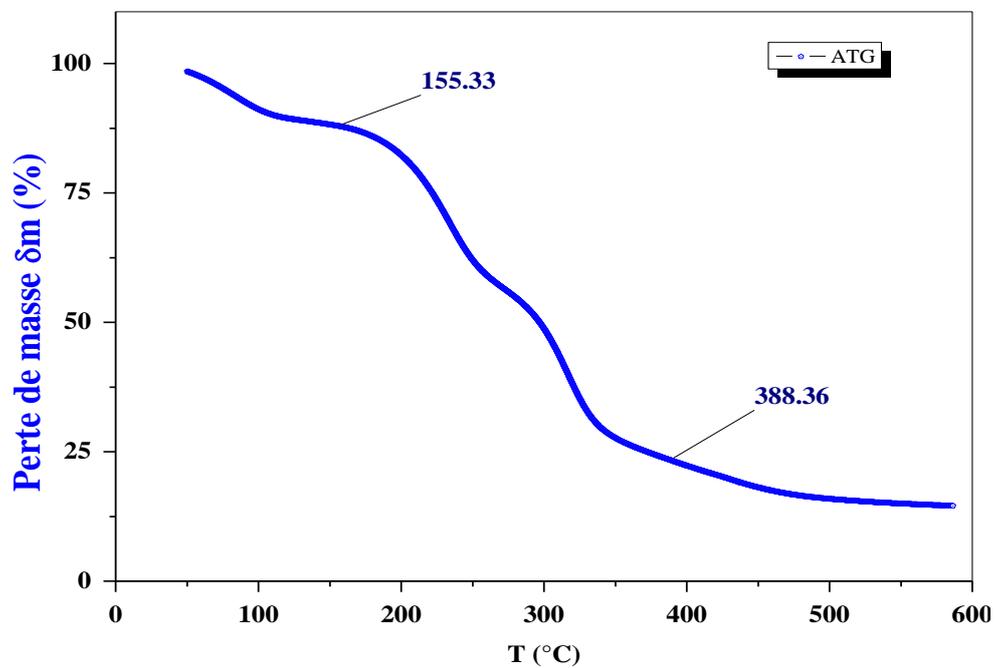


Figure. VI-8 : Thermogramme de la membrane anionique (AC + PEI + Glycérine + PVA)

V.3.1.3 Diffraction des rayons X

La Caractérisation par diffraction des rayons X est une analyse qui nous permet de prévoir le mécanisme du transport à travers les membranes synthétisées et pour cette raison beaucoup de chercheurs ont étudié le mécanisme de transport des ions métalliques à travers les membranes polymères à inclusion. Deux mécanismes de transport peuvent exister :

- ❖ Le mécanisme par saut d'un site moléculaire à un autre quand la membrane est cristalline.
- ❖ Le mécanisme par diffusion du transporteur quand la membrane est amorphe.

La caractérisation par DRX des différentes membranes élaborées a été effectuée par un diffractomètre en utilisant une anticathode de cuivre.

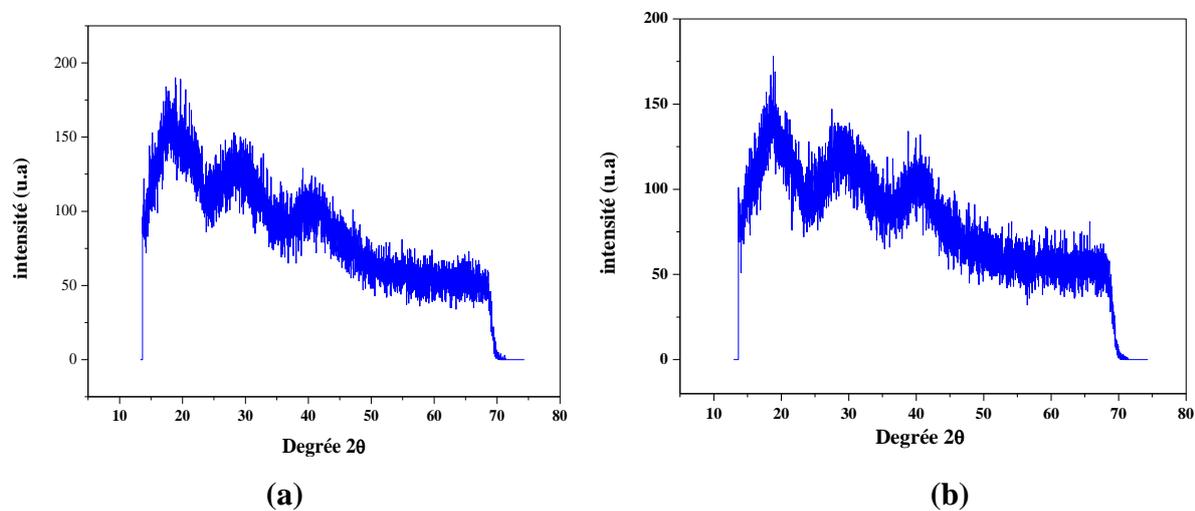


Figure. V.9 : (a) *Diffractogramme DRX de la membrane cationique (AC + PATSA + Glycérine), (b) la membrane anionique (AC + PEI + Glycérine + PVA).*

Les **figures (V-9. a,b)** représentent les diffractogrammes DRX des membranes synthétisées. Ces diffractogrammes montrent que les membranes synthétisées ne présentent aucune diffraction donc toutes les membranes sont amorphes et à partir de ces résultats on peut dire que le mécanisme de transport d'ions métalliques est par diffusion du substrat.

V.3.2 Photo-électrodéposition du cadmium

V.3.2.1 Effet de la source d'illumination des semi-conducteurs

La **figure (V-10)** représente la variation de la concentration de Cd (II) transféré du compartiment (B) vers le compartiment (A) en traversant la membrane cationique en fonction du temps. Nous remarquons que la concentration du cadmium augmente considérablement avec le temps pour atteindre un maximum à partir 6 heures (25% de transfert).

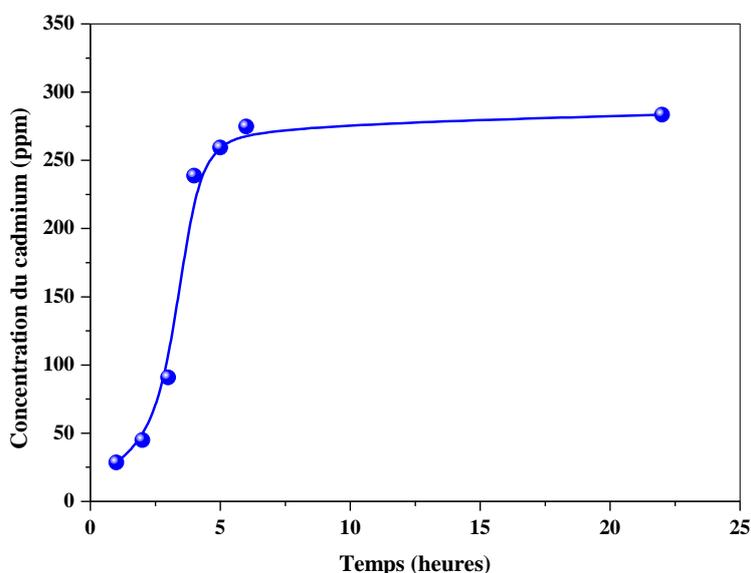


Figure. V-10 : La variation de la concentration du cadmium en fonction du temps dans le compartiment (A) sous irradiation par lampe visible 100 Watt.

La **figure V-11** représente la variation de la concentration de Cd (II) transféré du compartiment (B) vers le compartiment (A) en traversant la membrane cationique en fonction du temps. Nous remarquons que la concentration du cadmium augmente considérablement avec le temps notamment après une cinétique de 4 heures (32% de transfert). Cependant, nous n'avons pas constaté de palier (pas de valeur limite). Ceci confirme que cette cinétique de transfert est très lente et que 5 heures d'ensoleillement ne sont pas suffisantes pour atteindre l'équilibre et la saturation.

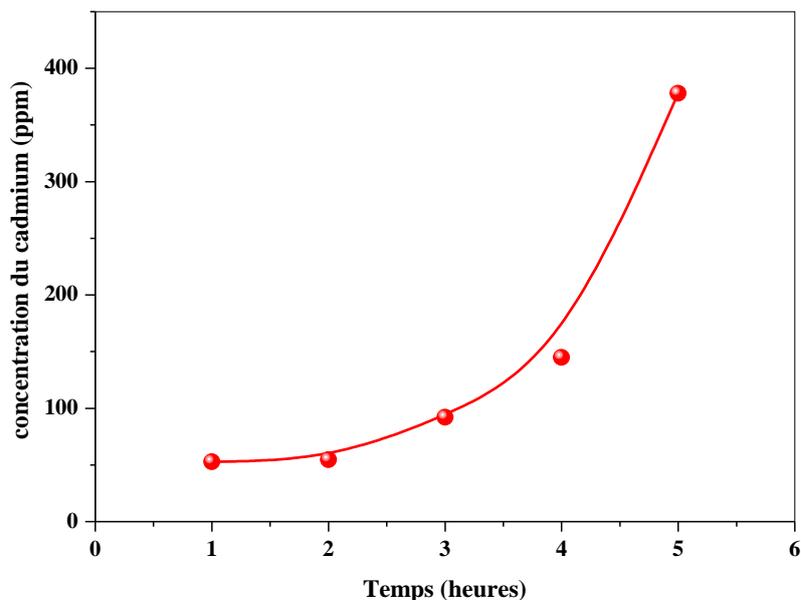


Figure. V-11 : La variation de la concentration du cadmium en fonction du temps dans le compartiment (A) sous irradiation par le soleil.

La **figure V-12** représente la variation de la concentration de Cd (II) restante (non transférée) en fonction du temps. Nous remarquons que la concentration du cadmium diminue sensiblement avec le temps pour atteindre un palier à partir 6 heures. Il est à noter que ce palier correspond à 53 %, ce résultat montre que 47 % des ions Cd^{2+} ont été transférés vers le compartiment (A) (dont 25 % libres et 22 % réduits).

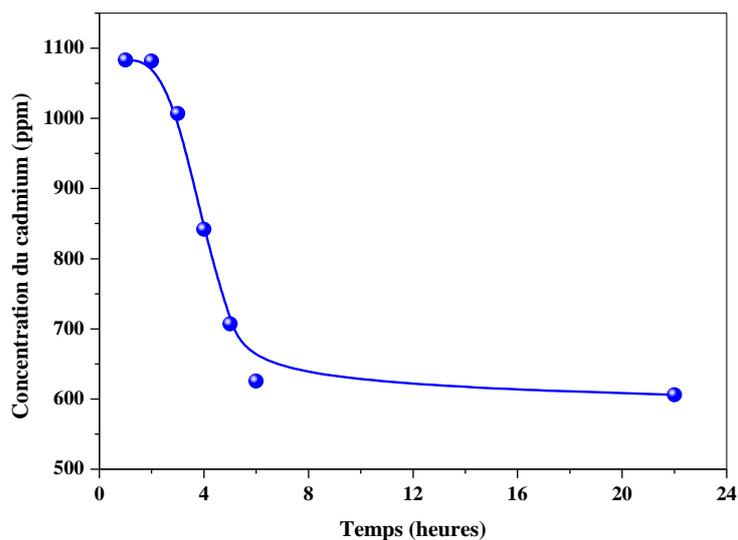


Figure. V-12 : La variation de la concentration du cadmium en fonction du temps dans le compartiment (B) sous irradiation par lampe visible 100 Watt.

La **figure V-13** représente la variation de la concentration de Cd (II) restante (non transférée) en fonction du temps. Nous remarquons que la concentration du cadmium diminue sensiblement avec le temps avec un minimum après 5 heures de manipulation. Nous remarquons pratiquement le même pourcentage de la concentration du cadmium non transféré ~ 45 %, ceci confirme aussi que 55 % des ions Cd^{2+} ont été transférés vers le compartiment (A) (dont 32 % libres et 23 % réduits).

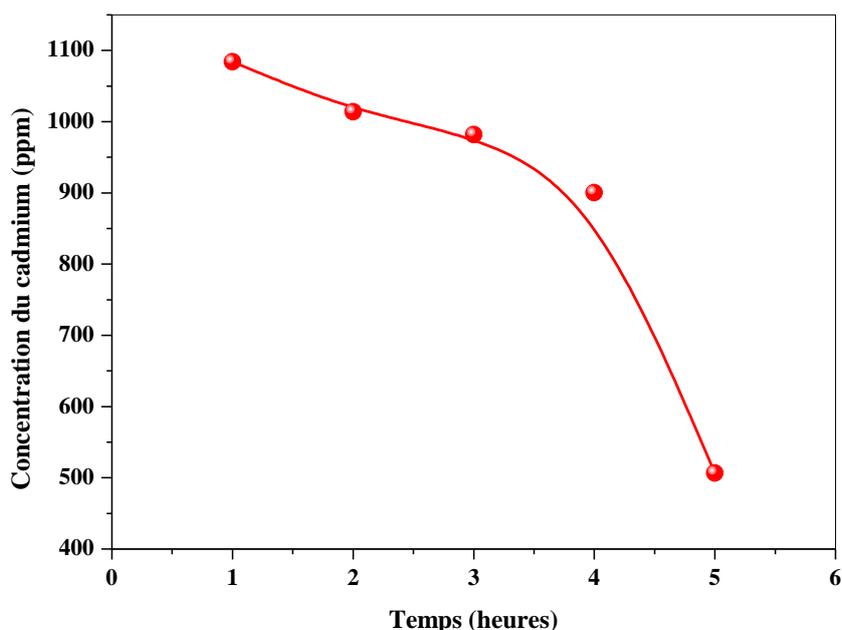


Figure. V-13 : La variation de la concentration du cadmium en fonction du temps dans le compartiment (B) sous irradiation par le soleil.

V.3.2.2 Suivi de la conductivité des trois compartiments en fonction du temps

Nous avons suivi l'évolution de la conductivité électrique dans les trois compartiments (A), (B) et (C) en fonction du temps en illuminant les deux semi-conducteurs par une lampe visible ou par les rayonnements du soleil. Nous remarquons que la conductivité augmente considérablement dans les deux compartiments (A et C), par contre elle diminue sensiblement dans le compartiment (B) contenant les anions (NO_3^-) et les cations (Cd^{2+}). Ceci confirme que les deux semi-conducteurs (type *n* et type *p*) et les deux membranes (cationique et anionique) participent à la dépollution de l'eau chargée par des ions dangereux (cadmium) en assurant le transfert et la réduction de ce métal toxique. Ce résultat est pratiquement le même quel que soit la nature de la source d'illumination.

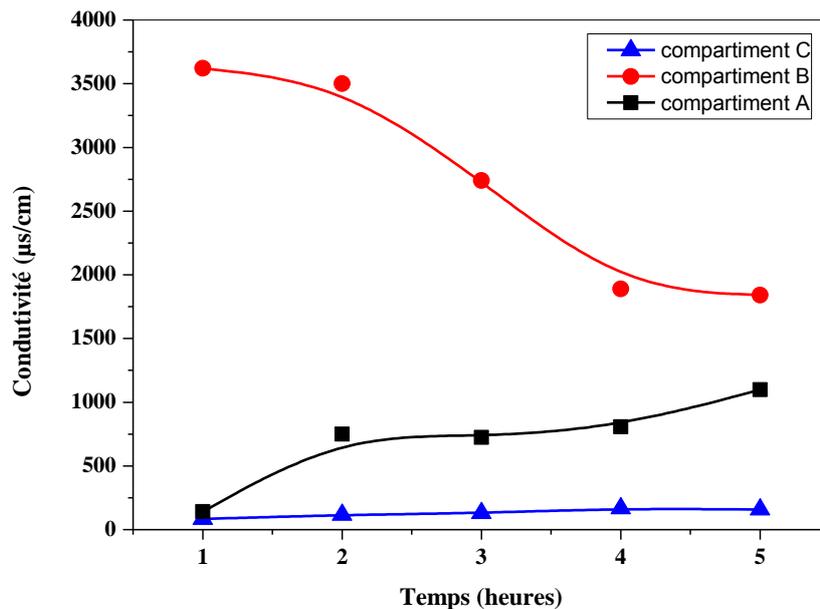


Figure. V-14 : Suivi de la conductivité des trois compartiments en fonction du temps sous irradiation par le soleil.

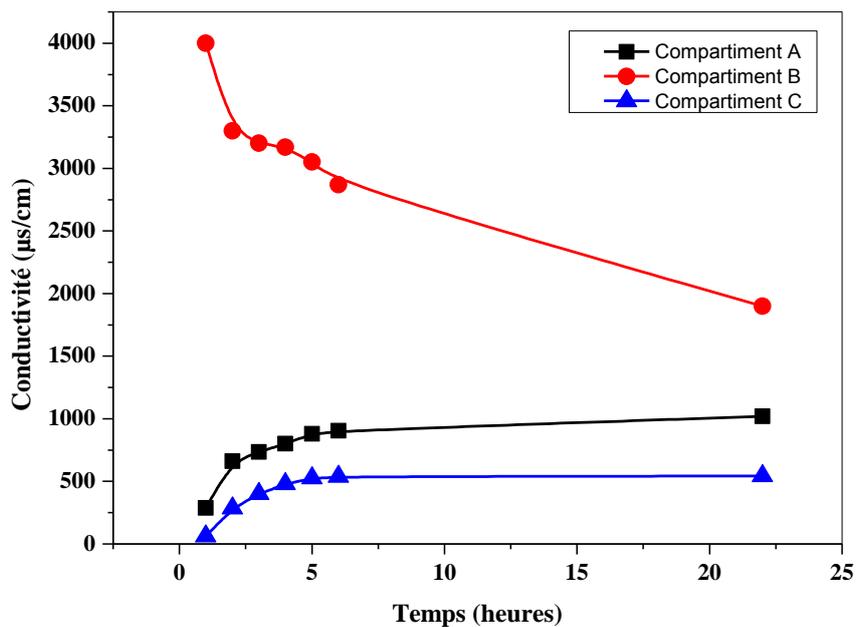


Figure. V-15 : Suivi de la conductivité des trois compartiments en fonction du temps sous irradiation par lampe visible 100 Watt.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La thèse de Doctorat consiste à la synthèse de deux familles de matériaux semi-conducteurs, la structure brownmillerite $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_5$ et la delafossite AgCoO_2 ainsi qu'à l'étude de leurs propriétés physico-chimiques, électriques et leurs applications photocatalytiques. Les composés semi-conducteurs ont été synthétisés par différentes méthodes à savoir ($\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_{5-\delta}$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ et δ variable) par voie nitrate et la delafossite AgCoO_2 qui a été synthétisée par coprécipitation à une température proche de l'ambiante ($\sim 80^\circ\text{C}$). Ces composés ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques : analyse thermique (ATG, DSC, ATD), structurales (diffraction des rayons X sur poudre, spectroscopie infra-rouge et granulométrie), propriétés optiques (La spectrophotomètre UV-visible mode de réflectance diffuse), propriétés de transport (conductivité électrique et pouvoir thermoélectrique, permittivité), électrochimie (voltamétrie cyclique, capacitance), étude photoélectrochimique. Finalisée par une étude de la photo-production de l'hydrogène, de l'oxygène sous illumination visible et la photo réduction des ions Cd^{2+} hautement toxiques.

Les propriétés photoélectrochimiques de la double perovskite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ont été évaluées pour la production d'hydrogène par voie photocatalytique. L'analyse thermique a indiqué la formation de la phase à une température de 750°C . Un gap optique directe à 1.10 eV a été déduit à partir du spectre de réflectance diffuse, due à la transition interne $\text{Co}^{3+} : d-d$ en coordination octaédrique. Un potentiel de la bande plate de $0.037\text{ V}_{\text{ECS}}$ a été déterminé en travaillant dans une solution KOH (0.1 M), il a été déduit à partir de la courbe caractéristique de Mott-Schottky et les résultats sont pertinents pour la réduction de l'eau ainsi qu'un comportement semi-conducteur de type p , l'électrolyte alcalin a été choisi comme milieu de travail, car les composés montrent une stabilité chimique. La bande de conduction de $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ($-0.85\text{ V}_{\text{SCE}}$), qui dérive de l'orbitale $\text{Co}^{3+} : 3d$ est plus cathodique que le potentiel du couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$, conduisant à un dégagement de l'hydrogène sous lumière visible. Une vitesse d'évolution de $68\ \mu\text{mol} (\text{g de catalyseur})^{-1} \text{ min}^{-1}$ a été obtenue à $\text{pH} \sim 12$.

Les propriétés physiques et photoélectrochimiques de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ ont été étudiées aussi pour la première fois. La formation de la phase a été confirmée par l'analyse thermique à une température de 950°C . Une transition optique directe ($\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$) de 0.94 eV a été déterminée à partir de la réflectance diffuse. La conductivité électrique suit une loi d'Arrhenius : $\sigma = \sigma_0 \exp \{-0.045 / kT\}$ avec un saut d'électrons par petit polaron (small polaron hopping), confirmant les propriétés semi-conductrices de notre oxyde. À $\text{pH} \sim 7$, la courbe de Mott-Schottky a montré un comportement semi-conducteur de type n avec un potentiel de bande plate de $0.40\text{ V}_{\text{ECS}}$ et

une densité de porteur de charges donneurs de $3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. La combinaison des différents paramètres physiques et électrochimiques nous a permis d'établir un diagramme énergétique de la jonction $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta} / \text{KOH}$ et en déduire le niveau de la bande de valence ($1.29 \text{ V}_{\text{ECS}}$) qui est plus anodique que le potentiel du couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ ce qui induit l'oxydation de l'eau en oxygène sous lumière visible. La meilleure performance $\{0.17 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 (\text{g catalyseur})^{-1} \text{mn}^{-1}\}$ a été observée à $\text{pH} \sim 7$ avec un rendement quantique 0.045% sous un flux lumineux constant de 29 mW cm^{-2} . D'un autre côté, la double pérovskite $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_5$ où A est un alcalino-terreux (= Sr groupe IIa) et M (= Fe) a été synthétisée par voie nitrate à une température plus basse de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ que celle de l'état solide afin d'augmenter la surface spécifique.

Pour valider les propriétés photocatalytiques des catalyseurs synthétisés, nous avons opté à une combinaison énergie solaire/ protection environnementale à travers la sélectivité membranaire pour les ions métalliques. Pour cela, nous avons élaboré de nouvelles membranes polymériques (cationique et anionique) pour la séparation des ions. Les membranes sont composées d'acétate de cellulose (AC) modifié par des poly-électrolytes (poly-éthylène-imine (PEI)), alcool polyvinylique (PVA) et Polyantholsulfonique acide (PATSA) en utilisant du glycérol comme plastifiant. Les différentes membranes ont été caractérisées par infra-rouge à transformée de Fourier (ATR/FTIR), Diffraction des rayons X sur poudre (DXR) et analyse thermogravimétrique (ATG). Nous avons aussi préparé deux photo-électrodes, de la brownmillerite précédente: $n\text{-Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ et $p\text{-Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$. La source de pollution étudiée dans ce travail est une solution synthétique de Cd^{2+} , un métal hautement toxique. La solution de Cd^{2+} (10^{-2} M) a été préparée à partir de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les résultats de la photocatalyse indiquent que l'hétéro-système combinant $n\text{-Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 / p\text{-Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ améliore considérablement le transfert d'électrons. Le flux de diffusion Cd^{2+} augmente lorsque l'électrode est exposée à la lumière visible solaire.

La delafossite AgCoO_2 a été caractérisée par les méthodes physiques et photoélectrochimiques. La diffraction des rayons X sur poudre montre des pics larges avec une taille de particule de $\sim 20 \text{ nm}$ et une surface spécifique de $\sim 28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en admettant des cristallites de forme sphériques et non poreuses. La bande interdite ($E_g = 1.33 \text{ eV}$) est due à la transition $\text{Ag}^+ : d-d$. Les propriétés de transport, mesurées dans le domaine ($300 - 650 \text{ K}$), indiquent une conductivité intrinsèque qui obéit à une loi exponentielle: $\sigma = \sigma_0 \exp \{-0.24 \text{ eV} / kT (\Omega\text{-cm})^{-1}\}$. Une densité de courant d'échange de $17 \mu\text{A cm}^{-2}$ et un potentiel de corrosion de $-0.13 \text{ V}_{\text{SCE}}$, dans une solution neutre de Na_2SO_4 (0.1 M) sont compatibles avec une bonne stabilité électrochimique. La mesure de capacitance ($C^2 - E$) indique une conduction de type p ,

avec un potentiel de la bande plate de $-0.26 V_{SCE}$ et une densité de trous de N_A de $7.38 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ due à une insertion d'oxygène dans le réseau bidimensionnel (2D). Les données de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) enregistrées dans la gamme fréquentielle (1 mHz – 1 Hz), révèlent la contribution prédominante du Bulk avec un faible angle d'appauvrissement de 3° , proche d'un comportement capacitif. Comme application, AgCoO_2 a été testé avec succès pour la photo-production d'hydrogène sous irradiation visible.

RÉFÉRENCES

Références

- [1] J. Song, X. Niu, X.-M. Li, T. He, Selective separation of copper and nickel by membrane extraction using hydrophilic nanoporous ion-exchange barrier membranes, *Process Saf. Environ. Prot.* 113 (2018) 1–9.
- [2] H. Kakihana, M. Kotaka, S. Satoh, M. Nomura, M. Okamoto, Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 158–163.
- [3] M.A. Harmer, Q. Sun, Solid acid catalysis using ion-exchange resins, *Appl. Catal. A Gen.* 221 (2001) 45–62.
- [4] M.F. Tay, C. Liu, E.R. Cornelissen, B. Wu, T.H. Chong, The feasibility of nanofiltration membrane bioreactor (NF-MBR)+reverse osmosis (RO) process for water reclamation: Comparison with ultrafiltration membrane bioreactor (UF-MBR)+RO process, *Water Res.* 129 (2018) 180–189.
- [5] B. Kokabian, U. Ghimire, V.G. Gude, Water deionization with renewable energy production in microalgae - microbial desalination process, *Renew. Energy.* 122 (2018) 354–361.
- [6] A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, M. Ansarpour, Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review, *ChemBioEng Rev.* 4 (2017) 37–59.
- [7] B. Hayati, A. Maleki, F. Najafi, H. Daraei, F. Gharibi, G. McKay, Super high removal capacities of heavy metals (Pb^{2+} and Cu^{2+}) using CNT dendrimer, *J. Hazard. Mater.* 336 (2017) 146–157.
- [8] Y. Mokhbi, M. Korichi, H. M. Sidrouhou, K. Chaouche, Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO_2 , *Energy Procedia.* 50 (2014) 559–566.
- [9] E. Pérez, M.F. Torres, G. Morales, V. Murgia, E. Sham, Synthesis of N- TiO_2 Effect of the Concentration of Nitrogen in the Band Gap, *Procedia Mater. Sci.* 8 (2015) 649–655.
- [10] M. Hussain, N. Russo, G. Saracco, Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO_2 nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 138–149.
- [11] M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems, *Appl. Catal. B Environ.* 23 (1999) 89–114.
- [12] D.M. Elsom, Elsom, Atmospheric pollution: a global problem, Blackwell Oxford, 1992.
- [13] A.K. Hussein, Applications of nanotechnology in renewable energies—A comprehensive overview and understanding, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015)

- 460–476.
- [14] M. Absi Halabi, A. Al-Qattan, A. Al-Otaibi, Application of solar energy in the oil industry—Current status and future prospects, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 296–314.
- [15] N. Helaïli, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction applied to visible light Orange II degradation, *Sol. Energy.* 84 (2010) 1187–1192.
- [16] C. Zamfirescu, I. Dincer, Assessment of a new integrated solar energy system for hydrogen production, *Sol. Energy.* 107 (2014) 700–713.
- [17] N. Boutal, G. Rekhila, K. Taïbi, M. Trari, Relaxor ferroelectric and photo-electrochemical properties of lead-free Ba_{1-x}Eu_{2x/3}(Ti_{0.75}Zr_{0.25})O₃ ceramics. Application to chromate reduction, *Sol. Energy.* 99 (2014) 291–298.
- [18] D. Meziani, A. Reziga, G. Rekhila, B. Bellal, M. Trari, Hydrogen evolution under visible light over LaCoO₃ prepared by chemical route, *Energy Convers. Manag.* 82 (2014) 244–249.
- [19] A. Derbal, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari, Characterization of new heterosystem CuFeO₂/SnO₂ application to visible-light induced hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 4274–4282.
- [20] J. Yan, L. Zhang, H. Yang, Y. Tang, Z. Lu, S. Guo, Y. Dai, Y. Han, M. Yao, CuCr₂O₄/TiO₂ heterojunction for photocatalytic H₂ evolution under simulated sunlight irradiation, *Sol. Energy.* 83 (2009) 1534–1539.
- [21] W. Ketir, G. Rekhila, M. Trari, A. Amrane, Preparation, characterization and application of CuCrO₂/ZnO photocatalysts for the reduction of Cr(VI), *J. Environ. Sci.* 24 (2012) 2173–2179.
- [22] F. Zhou, Comportement électrochimique vis-à-vis de l'intercalation de l'oxygène de quelques ferrites déficitaires en oxygène et propriétés physiques de la perovskite Sr₂LaFe₃O_{8.95} préparée par oxydation électrochimique, (1997).
- [23] V. Preethi, S. Kanmani, Photocatalytic hydrogen production over CuGa_{2-x}Fe_xO₄ spinel, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 18740–18746.
- [24] F. Saib, B. Bellal, M. Trari, Preparation and characterization of the brownmillerite Sr₂Co₂O₅ as novel photocatalyst in the hydrogen generation, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 63 (2017) 122–126.
- [25] S. Bassaid, M. Chaib, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari, Photocatalytic reduction of cadmium over CuFeO₂ synthesized by sol-gel, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 201 (2009) 62–68.

-
- [26] E. Casbeer, V.K. Sharma, X.Z. Li, Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review, *Sep. Purif. Technol.* 87 (2012) 1–14.
- [27] D. DE LA SANTE, RAPPORT D'ACTIVITES 2005, (2007).
- [28] J. Bougard, Applications de l'énergie solaire dans le froid et le conditionnement d'air, *Int. J. Refrig.* 6 (1983) 319–328.
- [29] V. High, T. Reactor, *Mémo Hydrogène, AFHYPAC.* 2 (2013) 1–9.
- [30] A. Essalim, Etude électrochimique et spectroscopique des complexes d'inclusion dans les cyclodextrines: systèmes porphyrines-viologènes, (1993).
- [31] N. Bento, J.-P. Angelier, La transition vers l'hydrogène est-elle bloquée par un verrouillage technologique au profit des énergies fossiles,(2009).
- [32] J. Toupin, Photoélectrolyse de l'eau : étude de matériaux semiconducteurs de type p comme photocathode pour la réduction de protons en H₂, (2016).
- [33] T. Murakami, T. Nohira, T. Goto, Y.H. Ogata, Y. Ito, Electrolytic ammonia synthesis from water and nitrogen gas in molten salt under atmospheric pressure, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 5423–5426.
- [34] M. Aziz, T. Oda, A. Morihara, T. Kashiwagi, Combined nitrogen production, ammonia synthesis, and power generation for efficient hydrogen storage, *Energy Procedia.* 143 (2017) 674–679.
- [35] N. Stoskopf, E. Langlinay, N. Stoskopf, E. Langlinay, L'usine chimique de la deuxième révolution industrielle, (2010).
- [36] R.L. Zimdahl, *Six chemicals that changed agriculture*, Academic Press, 2015.
- [37] A. Chiodini, L. Bua, L. Carnelli, R. Zwart, B. Vreugdenhil, M. Vocciante, Enhancements in Biomass-to-Liquid processes: Gasification aiming at high hydrogen/carbon monoxide ratios for direct Fischer-Tropsch synthesis applications, *Biomass and Bioenergy.* 106 (2017) 104–114.
- [38] J.G. Speight, J.G. Speight, The Fischer–Tropsch Process, in: *Gasif. Unconv. Feed.*, Elsevier, 2014: pp. 118–134.
- [39] C. Ronneau, *Énergie, pollution de l'air et développement durable*, Presses universitaires de Louvain, 2013.
- [40] M. Junker, L. Bocquet, M. Bendif, D. Karboviac, L'hydrogene pour le transport sur route : réalisations et développements, *Ann. Chim. Sci. Des Matériaux.* 26 (2001) 117–130.
- [41] T. WALLNER, H. LOHSEBUSCH, S. GURSKI, M. DUOBA, W. THIEL, D. MARTIN, T. KORN, Fuel economy and emissions evaluation of BMW Hydrogen 7 Mono-Fuel

- demonstration vehicles, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 7607–7618.
- [42] P. Hirtzman, *La voiture individuelle de l'avenir*, Éd. Eska, 2009.
- [43] D. Mori, K. Hirose, Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 4569–4574.
- [44] E.J. Park, C.B. Capuano, K.E. Ayers, C. Bae, Chemically durable polymer electrolytes for solid-state alkaline water electrolysis, *J. Power Sources*. 375 (2018) 367–372.
- [45] A.G. Vidales, S. Omanovic, Evaluation of nickel-molybdenum-oxides as cathodes for hydrogen evolution by water electrolysis in acidic, alkaline, and neutral media, *Electrochim. Acta*. 262 (2018) 115–123.
- [46] R. Bhattacharyya, S. K.C., S. Kamath, K. Mistry, Hydrogen from Alkaline Water Electrolysis: A Case Study on Process Economics of Decentralized Production in the Present Indian Scenario, *Emerg. Trends Chem. Eng.* 4 (2018) 1–17.
- [47] A. Gomez, Optimisation technico-économique multiobjectif de systèmes de conversion d'énergie: cogénération électricité-hydrogène à partir d'un réacteur nucléaire de IV^{ème} génération. Thèse de doctorat, 2008 (1–172).
- [48] B. Tissot, Sources d'énergie primaires et effet de serre, *Comptes Rendus - Geosci.* 335 (2003) 597–601.
- [49] F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez, Le vaporeformage catalytique : application a la production embarquee d'hydrogene a partir d'hydrocarbures ou d'alcools, *Ann. Chim. Sci. Des Matériaux*. 26 (2001) 93–106.
- [50] D. Homsı, S. Aouad, C. Gennequin, J. El Nakat, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad, The effect of copper content on the reactivity of Cu/Co₂Al₂ solids in the catalytic steam reforming of methane reaction, *Comptes Rendus Chim.* 17 (2014) 454–458.
- [51] G.A. Martin, Modification of catalytic and chemisorption properties of iron and nickel by additives, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 11 (1982) 315–335.
- [52] J. Ducamp, A. Bengaouer, P. Baurens, I. Fechete, P. Turek, F. Garin, Statu quo on CO₂ methanation: A review, *Comptes Rendus Chim.* 21 (2018) 427–469.
- [53] S.S. Bharadwaj, L.D. Schmidt, Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas, *Fuel Process. Technol.* 42 (1995) 109–127.
- [54] W.R. Whitney, Electrolysis of Water, *J. Phys. Chem.* 7 (1902) 190–193.
- [55] J. Rossmeisl, A. Logadottir, J.K. Nørskov, Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces, *Chem. Phys.* 319 (2005) 178–184.
- [56] J. Rossmeisl, Z.-W. Qu, H. Zhu, G.-J. Kroes, J.K. Nørskov, Electrolysis of water on oxide surfaces, *J. Electroanal. Chem.* 607 (2007) 83–89.

-
- [57] K. Harrison, J.I. Levene, *Electrolysis of Water*, in: *Sol. Hydrog. Gener.*, Springer New York, New York, NY, 2008: pp. 41–63.
- [58] P. Chaiprasert, T. Vitidsant, Effects of promoters on biomass gasification using nickel/dolomite catalyst, *Korean J. Chem. Eng.* 26 (2009) 1545–1549.
- [59] J.H. Jo, D.S. Lee, D. Park, W.-S. Choe, J.M. Park, Optimization of key process variables for enhanced hydrogen production by *Enterobacter aerogenes* using statistical methods, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 2061–2066.
- [60] F. Taguchi, J.D. hang, S. Takiguchi, M. Morimoto, Efficient hydrogen production from starch by a bacterium isolated from termites, *J. Ferment. Bioeng.* 73 (1992) 244–245.
- [61] A. Heller, J.A. Turner, Hydrogen-evolving solar cells., *Science.* 223 (1984) 1141–8.
- [62] P.K. Shukla, R.K. Karn, A.K. Singh, O.N. Srivastava, Studies on PV assisted PEC solar cells for hydrogen production through photoelectrolysis of water, *Int. J. Hydrogen Energy.* 27 (2002) 135–141.
- [63] J. Avsec, The production and use of hydrogen in the future, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP Publishing LLC , 2017: p. 30001.
- [64] S. Harrison, M. Hayne, Photoelectrolysis Using Type-II Semiconductor Heterojunctions, *Sci. Rep.* 7 (2017) 11638.
- [65] Y. Sun, G. Wang, K. Yan, TiO₂ nanotubes for hydrogen generation by photocatalytic water splitting in a two-compartment photoelectrochemical cell, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 15502–15508.
- [66] C. Kittel, P. McEuen, J. Dion, P. McEuen, *Physique de l'état solide: cours et problèmes*, Dunod, 2005.
- [67] C. Belabed, A. Abdi, Z. Benabdelghani, G. Rekhila, A. Etxeberria, M. Trari, Photoelectrochemical properties of doped polyaniline: Application to hydrogen photoproduction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 6593–6599.
- [68] L. Boudjellal, A. Belhadi, R. Brahimi, S. Boumaza, M. Trari, Physical and photoelectrochemical properties of the ilmenite NiTiO₃ prepared by wet chemical method and its application for O₂ evolution under visible light, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 75 (2018) 247–252.
- [69] K. Dib, R. Brahimi, Y. Bessekhoud, N. Tayebi, M. Trari, Structural, optical and transport properties of S_xZnO, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 48 (2016) 52–59.
- [70] F. Saib, M. Mekiri, B. Bellal, M. Chibane, M. Trari, Photoelectrochemical properties of the brownmillerite Sr₂Fe₂O₅: Application to electrochemical oxygen evolution, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 91 (2017) 1562–1570.

-
- [71] A. Hamnett, Chapter 2 Semiconductor Electrochemistry, in: 1988: pp. 61–246.
- [72] H. Mathieu, H. Fanet, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques-6ème édition: Cours et exercices corrigés, Dunod, 2009.
- [73] J.-F. Marucco, La Chimie des solides, EDP Sciences, 2012.
- [74] C. Yver, Estimation des sources et puits du dihydrogène troposphérique : développements instrumentaux , mesures atmosphériques et assimilation variationnelle, Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2010.
- [75] H. Gerischer, Electrochemical photo and solar cells\nPrinciples and some experiments, Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 58 (1975) 263–274.
- [76] I. Sebai, N. Salhi, G. Rekhila, M. Trari, Visible light induced H₂ evolution on the spinel NiAl₂O₄ prepared by nitrate route, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 26652–26658.
- [77] C. GABRIELLI, H. TAKENOUTI, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion-Techniques stationnaires, (2010).
- [78] C. Vieillissement, C. Gabrielli, H. Takenouti, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - Techniques stationnaires Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion Techniques stationnaires, Ref TIP570WEB - "Corrosion Vieil. 33 (2010).
- [79] W.W. Gärtner, Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors, Phys. Rev. 116 (1959) 84–87.
- [80] P. Sotelo, M. Orr, M.T. Galante, M.K. Hossain, F. Firouzan, A. Vali, J. Li, M. Subramanian, C. Longo, K. Rajeshwar, Ternary rare earth sulfide CaCe₂S₄: Synthesis and characterization of stability, structure, and photoelectrochemical properties in aqueous media, J. Solid State Chem. 262 (2018) 149–155
- [81] T. Kodom, Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux.
- [82] A. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications, Catalysts. 3 (2013) 189–218..
- [83] S. Jeong, K.-H. Chung, H. Lee, H. Park, K.-J. Jeon, Y.-K. Park, S.-C. Jung, Effect of liquid phase plasma on photocatalysis of water for hydrogen evolution, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 17386–17393.
- [84] A. Hakki, Y. AlSalka, C.B. Mendive, J. Ubogui, P.C. dos Santos Claro, D. Bahnemann, Hydrogen Production by Heterogeneous Photocatalysis, in: Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng., Elsevier, 2017.
- [85] G. Colón, Towards the hydrogen production by photocatalysis, Appl. Catal. A Gen. 518 (2016) 48–59.

-
- [86] A. Samokhvalov, Hydrogen by photocatalysis with nitrogen codoped titanium dioxide, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 72 (2017) 981–1000.
- [87] Y. Su, G.-B. Wang, D.T.F. Kuo, M. Chang, Y. Shih, Photoelectrocatalytic degradation of the antibiotic sulfamethoxazole using TiO₂/Ti photoanode, *Appl. Catal. B Environ.* 186 (2016) 184–192.
- [88] Q. Wang, J. Shang, T. Zhu, F. Zhao, Efficient photoelectrocatalytic reduction of Cr(VI) using TiO₂ nanotube arrays as the photoanode and a large-area titanium mesh as the photocathode, *J. Mol. Catal. A Chem.* 335 (2011) 242–247.
- [89] R. Djellabi, F.M. Ghorab, S. Nouacer, A. Smara, O. Khireddine, Cr(VI) photocatalytic reduction under sunlight followed by Cr(III) extraction from TiO₂ surface, *Mater. Lett.* 176 (2016) 106–109.
- [90] A. Mills, A. Belghazi, R.H. Davies, D. Worsley, S. Morris, A kinetic study of the bleaching of rhodamine 6G photosensitized by titanium dioxide, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 79 (1994) 131–139.
- [91] H. Song, J. Shang, J. Ye, Q. Li, Investigations on photoelectrocatalytic reduction of Cr(VI) over titanium dioxide anode and metal cathode, *Thin Solid Films.* 551 (2014) 158–162.
- [92] Y. Boyjoo, H. Sun, J. Liu, V.K. Pareek, S. Wang, A review on photocatalysis for air treatment: from catalyst development to reactor design, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 537–559.
- [93] O. Arous, M. Amara, M. Trari, A. Bouguelia, H. Kerdjoudj, Cadmium (II) and lead (II) transport in a polymer inclusion membrane using tributyl phosphate as mobile carrier and CuFeO₂ as a polarized photo electrode, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 493–498.
- [94] D. Hamane, O. Arous, F. Kaouah, M. Trari, H. Kerdjoudj, Z. Bendjama, Adsorption/photo-electrodialysis combination system for Pb²⁺ removal using bentonite/membrane/semiconductor, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 60–69.
- [95] J.M. Meichtry, M. Brusa, G. Mailhot, M.A. Grela, M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis of Cr(VI) in the presence of citric acid over TiO₂ particles: Relevance of Cr(V)-citrate complexes, *Appl. Catal. B Environ.* 71 (2007) 101–107.
- [96] D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann, TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 398–406.
- [97] BOIS, ASPECT. Osmose. Tous les plaisirs du jardin, les innovations en plus, 1995, 6.
- [98] D. Ballay, J.F. Blais, Le traitement des eaux usées, *Rev. Des Sci. L'eau.* 11 (1998) 77.

-
- [99] C. Xiong, Y. Feng, C. Yao, Adsorption of Pb^{2+} on macroporous weak acid adsorbent resin from aqueous solutions: Batch and column studies, *J. Cent. South Univ. Technol.* 16 (2009) 569–574.
- [100] B. Galán, D. Castañeda, I. Ortiz, Integration of ion exchange and non-dispersive solvent extraction processes for the separation and concentration of Cr(VI) from ground waters, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 795–804.
- [101] R. Desjardins, *Le traitement des eaux*, Presses inter Polytechnique, 1997.
- [102] E. Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques.*
- [103] S. Guenais, *Contribution de la catalyse hétérogène à la dénitrification d'effluents radioactifs par l'acide formique (aspects mécanistiques).*
- [104] J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, *Catal. Today.* 53 (1999) 115–129.
- [105] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2 , *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 158 (2003) 27–36.
- [106] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*, *Rev. Des Sci. L'eau.* 22 (2009) 535.
- [107] S. Bassaid, M. Chaib, A. Bouguelia, M. Trari, *Elaboration and characterization of poly (acrylic acid-co-crotonic acid) copolymers: Application to extraction of metal cations Pb(II), Cd(II) and Hg(II) by complexation in aqueous media*, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 483–491.
- [108] R. Gherbi, N. Nasrallah, A. Amrane, R. Maachi, M. Trari, *Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the new hetero-system $CuAl_2O_4/TiO_2$* , *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1124–1130.
- [109] H. Mekatel, S. Amokrane, B. Bellal, M. Trari, D. Nibou, *Photocatalytic reduction of Cr(VI) on nanosized Fe_2O_3 supported on natural Algerian clay: Characteristics, kinetic and thermodynamic study*, *Chem. Eng. J.* 200–202 (2012) 611–618.
- [110] N. Nasrallah, M. Kebir, Z. Koudri, M. Trari, *Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the novel hetero-system $CuFe_2O_4/CdS$* , *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1398–1404.
- [111] R. Djellabi, M.F. Ghorab, G. Cerrato, S. Morandi, S. Gatto, V. Oldani, A. Di Michele,

- C.L. Bianchi, Photoactive TiO₂–montmorillonite composite for degradation of organic dyes in water, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 295 (2014) 57–63.
- [112] M.A. Henderson, A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 185–297.
- [113] K. Rajeshwar, C.R. Chenthamarakshan, Y. Ming, W. Sun, Cathodic photoprocesses on titania films and in aqueous suspensions, *J. Electroanal. Chem.* 538–539 (2002) 173–182.
- [114] S. Omeiri, Y. Gabès, A. Bouguelia, M. Trari, Photoelectrochemical characterization of the delafossite CuFeO₂: Application to removal of divalent metals ions, *J. Electroanal. Chem.* 614 (2008) 31–40.
- [115] W. Ketir, A. Bouguelia, M. Trari, Photocatalytic removal of M²⁺ (Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ and Ag⁺) over new catalyst CuCrO₂, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 257–263.
- [116] S. Boumaza, A. Boudjemaa, A. Bouguelia, R. Bouarab, M. Trari, Visible light induced hydrogen evolution on new hetero-system ZnFe₂O₄/SrTiO₃, *Appl. Energy.* 87 (2010) 2230–2236.
- [117] N. Koriche, A. Bouguelia, A. Aider, M. Trari, Photocatalytic hydrogen evolution over delafossite CuAlO₂, *Int. J. Hydrogen Energy.* 30 (2005) 693–699.
- [118] S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, Photocatalytic hydrogen evolution over CuCrO₂, *Sol. Energy.* 80 (2006) 272–280..
- [119] Y. Bessekhoud, M. Trari, Photocatalytic hydrogen production from suspension of spinel powders AMn₂O₄ (A=Cu and Zn), *Int. J. Hydrogen Energy.* 27 (2002) 357–362.
- [120] S. Boumaza, H. Kabir, I. Gharbi, A. Belhadi, M. Trari, Preparation and photocatalytic H₂-production on α-Fe₂O₃ prepared by sol-gel, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 3424–3430.
- [121] A. Belhadi, L. Boudjellal, S. Boumaza, M. Trari, Hydrogen production over the hetero-junction MnO₂/SiO₂, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 3418–3423.
- [122] A.J. Locock, R.H. Mitchell, Perovskite classification: An Excel spreadsheet to determine and depict end-member proportions for the perovskite- and vapnikite-subgroups of the perovskite supergroup, *Comput. Geosci.* 113 (2018) 106–114.
- [123] S.P.N. Nair, P. Murugavel, Oxides: Their Properties and Uses, in: *Compr. Inorg. Chem.* II, Elsevier, 2013: pp. 47–72.
- [124] J.A. Kilner, J. Druce, T. Ishihara, J. Druce, T. Ishihara, Electrolytes, in: *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells 21st Century*, Elsevier, 2016: pp. 85–132.
- [125] A. Schiaffino, M. Stengel, Macroscopic Polarization from Antiferrodistortive Cycloids

- in Ferroelastic SrTiO_3 , *Phys. Rev. Lett.* 119 (2017) 137601.
- [126] Z. Li, Y. Cho, X. Li, X. Li, A. Aimi, Y. Inaguma, J.A. Alonso, M.T. Fernandez-Diaz, J. Yan, M.C. Downer, G. Henkelman, J.B. Goodenough, J. Zhou, New Mechanism for Ferroelectricity in the Perovskite $\text{Ca}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_2\text{O}_6$ Synthesized by Spark Plasma Sintering, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 2214–2220.
- [127] J.D.L.T. Medina, L. Piraux, T.E. Soto, R. Morales, O. Navarro, Ferromagnetic resonance study of the non-stoichiometric double perovskite $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_6$, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP Publishing LLC, 2018: p. 50001.
- [128] Z. Fan, H. Xiao, Y. Wang, Z. Zhao, Z. Lin, H.-C. Cheng, S.-J. Lee, G. Wang, Z. Feng, W.A. Goddard, Y. Huang, X. Duan, Layer-by-Layer Degradation of Methylammonium Lead Tri-iodide Perovskite Microplates, *Joule*. 1 (2017) 548–562.
- [129] N.O. Guldal, H.E. Figen, S.Z. Baykara, Perovskite catalysts for hydrogen production from hydrogen sulfide, *Int. J. Hydrogen Energy*. 43 (2018) 1038–1046.
- [130] J. Miao, J. Sunarso, X. Duan, W. Zhou, S. Wang, Z. Shao, Nanostructured Co-Mn containing perovskites for degradation of pollutants: Insight into the activity and stability, *J. Hazard. Mater.* 349 (2018) 177–185.
- [131] A. Peláiz-Barranco, J. de los S. Guerra, Y. González-Abreu, I.C. dos Reis, Perovskite layer-structured ferroelectrics, in: *Magn. Ferroelectr. Multiferroic Met. Oxides*, Elsevier, 2018: pp. 71–92.
- [132] J. Koruza, L. Kodumudi Venkataraman, B. Malič, Lead-free perovskite ferroelectrics, in: *Magn. Ferroelectr. Multiferroic Met. Oxides*, Elsevier, 2018: pp. 51–69.
- [133] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2331–2333.
- [134] A.J. Locock, R.H. Mitchell, Perovskite classification: An Excel spreadsheet to determine and depict end-member proportions for the perovskite- and vapnikite-subgroups of the perovskite supergroup, *Comput. Geosci.* 113 (2018) 106–114.
- [135] C.B. Jurca, Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnéto-résistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, (2004).
- [136] A.M. Abakumov, A.A. Tsirlin, E. V. Antipov, Transition-Metal Perovskites, in: *Compr. Inorg. Chem. II* (Second Ed. From Elem. to Appl., Elsevier, 2013: pp. 1–40.
- [137] L. Di Felice, C. Courson, P.U. Foscolo, A. Kiennemann, Iron based catalyst for hydrocarbons catalytic reforming: A metal-support interaction study to interpret reactivity data, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175 (2010) 421–424.

-
- [138] C. Didier, J. Claridge, M. Rosseinsky, Crystal structure of brownmillerite $\text{Ba}_2\text{InGaO}_5$, *J. Solid State Chem.* 218 (2014) 38–43.
- [139] B. Satish, R. Srinivasan, Soft Chemistry Synthesis and Characterization of Nano p-Type Transparent Semiconducting Delafossite Oxides of Type $\text{A}+\text{B}_3+\text{O}_2$ Where $\text{A} = \text{Cu}$; $\text{B} = \text{Al}$, Ga , and Cr , *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 2401–2411.
- [140] A. Bera, K. Deb, T. Bera, S. Sinthika, R. Thapa, B. Saha, Effect of Mg substitution in delafossite structured CuFeO_2 thin film deposited on FTO coated glass substrate and its diode characteristics, *Thin Solid Films.* 642 (2017) 316–323.
- [141] W. Ketir, A. Bouguelia, M. Trari, NO_3^- removal with a new delafossite CuCrO_2 photocatalyst, *Desalination.* 244 (2009) 144–152.
- [142] H. Dong, Z. Li, X. Xu, Z. Ding, L. Wu, X. Wang, X. Fu, Visible light-induced photocatalytic activity of delafossite AgMO_2 ($\text{M} = \text{Al}$, Ga , In) prepared via a hydrothermal method, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 551–556.
- [143] Q. Xu, R. Li, C. Wang, D. Yuan, Visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI) using nano-sized delafossite (CuFeO_2) synthesized by hydrothermal method, *J. Alloys Compd.* 723 (2017) 441–447.
- [144] C. Taddee, T. Kamwanna, V. Amornkitbamrung, Characterization of transparent superconductivity Fe-doped CuCrO_2 delafossite oxide, *Appl. Surf. Sci.* 380 (2016) 237–242.
- [145] M.A. Sarabia, S.D. Rojas, Z. López-Cabaña, R. Villalba, G. González, A.L. Cabrera, Carbon dioxide adsorption studies on delafossite CuFeO_2 hydrothermally synthesized, *J. Phys. Chem. Solids.* 98 (2016) 271–279.
- [146] C. Tablero Crespo, Potentiality of CuFeO_2 -delafossite as a solar energy converter, *Sol. Energy.* 163 (2018) 162–166.
- [147] K. Toyoda, H. Adachi, N. Miyata, R. Hinogami, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, Surface analysis of topmost layer of epitaxial layered oxide thin film: Application to delafossite oxide for oxygen evolution reaction, *Surf. Sci.* 668 (2018) 93–99.
- [148] I. Sinnarasa, Y. Thimont, L. Presmanes, P. Tailhades, P. Tailhades, Thermoelectric and Transport Properties of Delafossite $\text{CuCrO}_2:\text{Mg}$ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering, *Nanomaterials.* 7 (2017) 157.
- [149] K. Siedliska, T. Pikula, D. Chocyk, E. Jartych, Synthesis and characterization of AgFeO_2 delafossite with non-stoichiometric silver concentration, *Nukleonika.* 62 (2017) 165–170.
- [150] O. Arous, A. Gherrou, H. Kerdjoudj, Removal of Ag(I) , Cu(II) and Zn(II) ions with a

-
- supported liquid membrane containing cryptands as carriers, *Desalination*. 161 (2004) 295–303.
- [151] A. Maurel, *Techniques séparatives à membranes: Osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle considérations théoriques*, Tech. L'ingénieur. Génie Des Procédés. 3 (1993) J2790-1.
- [152] J.-P. Brun, *Procédés de séparation par membranes: transport, techniques membranaires, applications*, Masson, 1989.
- [153] P.R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 19 (1984) 857–894.
- [154] E. Staude, Marcel Mulder: *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 1991, ISBN 0-7923-0978-2, 363 Seiten, Preis: DM 200,—, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie.* 96 (1992) 741–742.
- [155] J. Wagner, *Membrane filtration handbook: Practical tips and hints*, Osmonics Minnetonka, MN, 2001.
- [156] F.G. Wilhelm, I. Pünt, N.F.A. Van Der Vegt, M. Wessling, H. Strathmann, Optimisation strategies for the preparation of bipolar membranes with reduced salt ion leakage in acid–base electro dialysis, *J. Memb. Sci.* 182 (2001) 13–28.
- [157] H. Strathmann, *Ion-exchange membrane separation processes*, Elsevier, 2004.
- [158] H. Strathmann, Chapter 6 Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment, *Sustain. Sci. Eng.* 2 (2010) 141–199.
- [159] R.W. Baker, Overview of membrane science and technology, *Membr. Technol. Appl.* 3 (2004) 1–14.
- [160] N. Drouiche, H. Grib, N. Abdi, H. Lounici, A. Pauss, N. Mameri, Electro dialysis with bipolar membrane for regeneration of a spent activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 197–202.
- [161] K.N. Mani, F.P. Chlanda, C.H. Byszewski, Aquatech membrane technology for recovery of acid/base values for salt streams, *Desalination*. 68 (1988) 149–166.
- [162] S. Graillon, *Contribution à l'étude du traitement d'effluents nitrates par électrodialyse à membrane bipolaire*, (1996).
- [163] A. Amokrane, *Epuration des lixiviats de décharge: prétraitement par coagulation-floculation, traitement par osmose inverse, post-traitement par incinération*, (1994).
- [164] M. Pontié, M. Rumeau, P. Letellier, S. Sarrade, L. Schrive, P. Mandin, V. Weck, R. Audinos, M. Minier, C. Jolival, *Les techniques séparatives à membranes: théorie*,

- applications et perspectives, Paris. (2001) 81.
- [165] M. RABILLER-BAUDRY, *Nettoyage et décolmatage des membranes de filtration*, Tech. L'ingénieur. Génie Des Procédés. (2009).
- [166] A. Ettori, *Vieillessement chimique de membranes d'osmose inverse*, (2011).
- [167] B. Pellegrin, R. Prulho, A. Rivaton, S. Thérias, J.-L. Gardette, E. Gaudichet-Maurin, C. Causserand, *Multi-scale analysis of hypochlorite induced PES/PVP ultrafiltration membranes degradation*, *J. Memb. Sci.* 447 (2013) 287–296.
- [168] S. Rouaix, C. Causserand, P. Aimar, *Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties*, *J. Memb. Sci.* 277 (2006) 137–147.
- [169] J.E. Mark, *Polymer data handbook* Oxford Univ, Press New York, NY P. 363 (1999).
- [170] W. Zhang, M. Wahlgren, B. Sivik, *Membrane characterization by the contact angle technique: II. Characterization of UF-membranes and comparison between the captive bubble and sessile drop as methods to obtain water contact angles*, *Desalination*. 72 (1989) 263–273.
- [171] F.W. Billmeyer Jr, *Textbook of polymer science*, 1984, New York. (n.d.).
- [172] R.P. Wool, *Polymer entanglements*, *Macromolecules*. 26 (1993) 1564–1569.
- [173] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, 1953.
- [174] D.A. Lannon, E.J. Hoskins, *Effect of plasticizers, fillers, and other additives on physical properties*, *Phys. Plast.* Iliffe Books Ltd., London. (1965).
- [175] T.G. Levitskaia, J.D. Lamb, K.L. Fox, B.A. Moyer, *Selective carrier-mediated cesium transport through polymer inclusion membranes by calix [4] arene-crown-6 carriers from complex aqueous mixtures*, *Radiochim. Acta.* 90 (2002) 43–52.
- [176] J.S. Gardner, J.O. Walker, J.D. Lamb, *Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes*, *J. Memb. Sci.* 229 (2004) 87–93.
- [177] C. Fontàs, I. Queralt, M. Hidalgo, *Novel and selective procedure for Cr (VI) determination by X-ray fluorescence analysis after membrane concentration*, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 61 (2006) 407–413.
- [178] O. Kebiche-Senhadji, S. Tingry, P. Seta, M. Benamor, *Selective extraction of Cr (VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier*, *Desalination*. 258 (2010) 59–65.
- [179] A. Upitis, J. Peterson, C. Lukey, L.D. Nghiem, *Metallic ion extraction using polymer inclusion membranes (PIMs): Optimising physical strength and extraction rate*, *Desalin. Water Treat.* 6 (2009) 41–47.
- [180] M. O'Rourke, N. Duffy, R. De Marco, I. Potter, *Electrochemical impedance*

- spectroscopy—A simple method for the characterization of polymer inclusion membranes containing Aliquat 336, *Membranes (Basel)*. 1 (2011) 132–148.
- [181] A.L. Ocampo, J.C. Aguilar, E.R. de San Miguel, M. Monroy, P. Roquero, J. de Gyves, Novel proton-conducting polymer inclusion membranes, *J. Memb. Sci.* 326 (2009) 382–387.
- [182] A.J.M. Valente, A. Jimenez, A.C. Simoes, H.D. Burrows, A.Y. Polishchuk, V.M.M. Lobo, Transport of solutes through calix [4] pyrrole-containing cellulose acetate films, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 2433–2442.
- [183] L. Guo, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr (VI) transport, *J. Memb. Sci.* 372 (2011) 314–321.
- [184] M. Matsumoto, Y. Murakami, K. Kondo, Separation of 1-butanol by pervaporation using polymer inclusion membranes containing ionic liquids, *Solvent Extr. Res. Dev. Japan*. 18 (2011) 75–83.
- [185] M.H. Razzaghi, A. Safekordi, M. Tavakolmoghadam, F. Rekabdar, M. Hemmati, Morphological and separation performance study of PVDF/CA blend membranes, *J. Memb. Sci.* 470 (2014) 547–557.
- [186] Y. O’Byryan, R.W. Cattrall, Y.B. Truong, I.L. Kyratzis, S.D. Kolev, The use of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for the preparation of polymer inclusion membranes. Application to the extraction of thiocyanate, *J. Memb. Sci.* 510 (2016) 481–488.
- [187] S. Benkhaya, A. El Harfi, Synthèse d’une nouvelle membrane asymétrique et semi préalable à base d’un mélange du polysulfone (PSU) et polyétherimide (PEI): Application à l’élimination des solutions colorées [Synthesis of a new asymmetric membrane and semi prior based on a mixture o, *Int. J. Innov. Appl. Stud.* 10 (2015) 285.
- [188] J.K. Sears, J.R. Darby, *The technology of plasticizers*. SPE monographs, New York: Wiley, 1982.
- [189] M. Sugiura, Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.* 27 (1992) 269–276.
- [190] S.D. Kolev, Y. Sakai, R.W. Cattrall, R. Paimin, I.D. Potter, Theoretical and experimental study of palladium (II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/PVC membranes, *Anal. Chim. Acta.* 413 (2000) 241–246.
- [191] L. Wang, R. Paimin, R.W. Cattrall, W. Shen, S.D. Kolev, The extraction of cadmium

- (II) and copper (II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane, *J. Memb. Sci.* 176 (2000) 105–111.
- [192] G. Argiropoulos, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, S.D. Kolev, R. Paimin, The study of a membrane for extracting gold (III) from hydrochloric acid solutions, *J. Memb. Sci.* 138 (1998) 279–285.
- [193] H. Matsuoka, M. Aizawa, S. Suzuki, Uphill transport of uranium across a liquid membrane, *J. Memb. Sci.* 7 (1980) 11–19.
- [194] B. Pośpiech, W. Walkowiak, Studies on iron (III) removal from chloride aqueous solutions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 44 (2010) 195–204.
- [195] A. Tor, G. Arslan, H. Muslu, A. Celiktaş, Y. Cengelöglu, M. Ersoz, Facilitated transport of Cr (III) through polymer inclusion membrane with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA), *J. Memb. Sci.* 329 (2009) 169–174.
- [196] O. Kebiche-Senhadji, S. Bey, G. Clarizia, L. Mansouri, M. Benamor, Gas permeation behavior of CTA polymer inclusion membrane (PIM) containing an acidic carrier for metal recovery (DEHPA), *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 38–44.
- [197] G. Salazar-Alvarez, A.N. Bautista-Flores, E.R. de San Miguel, M. Muhammed, J. de Gyves, Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb (II) using D2EHPA as carrier, *J. Memb. Sci.* 250 (2005) 247–257.
- [198] E.R. de San Miguel, M. Monroy-Barreto, J.C. Aguilar, A.L. Ocampo, J. de Gyves, Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components, *J. Memb. Sci.* 379 (2011) 416–425.
- [199] J. Konczyk, C. Kozłowski, W. Walkowiak, Removal of chromium (III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336, *Desalination.* 263 (2010) 211–216.
- [200] D. Wang, J. Hu, Y. Li, M. Fu, D. Liu, Q. Chen, Evidence on the 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) facilitating Copper (II) transport through polymer inclusion membranes, *J. Memb. Sci.* 501 (2016) 228–235.
- [201] C. Kozłowski, W. Apostoluk, W. Walkowiak, A. Kita, Removal of Cr (VI), Zn (II) and Cd (II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers, *Fizykochem. Probl. Miner.* 36 (2002) 115–122.
- [202] W. Walkowiak, R. Bartsch, C. Kozłowski, J. Gega, W. Charewicz, B. Amiri-Eliasi, Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes, *J.*

- Radioanal. Nucl. Chem. 246 (2000) 643–650.
- [203] J.C. Aguilar, E.R. de San Miguel, J. de Gyves, R.A. Bartsch, M. Kim, Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb^{2+} extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes, *Talanta*. 54 (2001) 1195–1204.
- [204] A.Y. Nazarenko, J.D. Lamb, Selective transport of lead (II) and strontium (II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkylphthalenesulfonic acid, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 29 (1997) 247–258.
- [205] G.W. Stevens, J.M. Perera, F. Grieser, Metal ion extraction, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2 (1997) 629–634.
- [206] G.W. Stevens, J.M. Perera, F. Grieser, Interfacial aspects of metal ion extraction in liquid-liquid systems, *Rev. Chem. Eng.* 17 (2001) 87–110.
- [207] J. Rydberg, *Solvent extraction principles and practice*, revised and expanded, CRC press, 2004.
- [208] W. Walkowiak, M. Ulewicz, C.A. Kozłowski, Application of macrocycle compounds for metal ions separation and removal—a review, *Ars Separatoria Acta*. (2002) 87–98.
- [209] O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta, Comparison of carrier-facilitated silver (I) and copper (II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Memb. Sci.* 241 (2004) 177–185.
- [210] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport, *Mater. Sci. Eng. C*. 25 (2005) 436–443.
- [211] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver (I), copper (II) and gold (III) ions transport, *J. Memb. Sci.* 228 (2004) 149–157.
- [212] M. Ulewicz, E. Radzaminska-Lenarcik, Application of supported and polymer membrane with 1-decyl-2-methylimidazole for separation of transition metal ions, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 48 (2012) 91–102.
- [213] N. Bayou, O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj, Elaboration and characterisation of a plasticized cellulose triacetate membrane containing trioctylphosphine oxide (TOPO): Application to the transport of uranium and molybdenum ions, *Comptes Rendus Chim.* 13 (2010) 1370–1376.
- [214] F. Smail, O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj, A competitive transport across polymeric membranes. Study of complexation and separation of ions, *Comptes Rendus Chim.* 16 (2013) 605–612.

-
- [215] A.Y. Cherif, O. Arous, M. Amara, S. Omeiri, H. Kerdjoudj, M. Trari, Synthesis of modified polymer inclusion membranes for photo-electrodeposition of cadmium using polarized electrodes, *J. Hazard. Mater.* 227 (2012) 386–393.
- [216] S. Bensaadi, N. Nasrallah, A. Amrane, M. Trari, H. Kerdjoudj, O. Arous, M. Amara, Dialysis and photo-electrodialysis processes using new synthesized polymeric membranes for the selective removal of bivalent cations, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 1037–1047.
- [217] N. Broll, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*, Ed. Techniques Ingénieur, 1996.
- [218] H. Lipson, *Elements of X-ray diffraction*, *Contemp. Phys.* 20 (1979) 87–88.
- [219] J. Pires, A.J. Cruz, Techniques of thermal analysis applied to the study of cultural heritage, *J. Therm. Anal. Calorim.* 87 (2007) 131.
- [220] P. Claudy, *Analyse calorimétrique différentielle : Théorie et applications de la d.s.c.*, Editions TEC & DOC, 2005.
- [221] W. Emmanuel, G. Fabien, M. Christophe, *Thermogravimétrie*, Tech. L'ingénieur Méthodes Therm. D'analyse, Base Doc. TIB384DUO. (2014).
- [222] C. Goupil, H. Ouerdane, Y. Apertet, *Thermoélectricité - Thermodynamique et applications*, Tech. L'INGENIEUR. be8080 (2013).
- [223] C. GODART, *Matériaux à effets thermoélectriques*, Ref TIP580WEB - "Matériaux Fonct. (2009).
- [224] K. Yazawa, A. Shakouri, Cost-efficiency trade-off and the design of thermoelectric power generators, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 7548–7553.
- [225] M.P. Fuller, P.R. Griffiths, Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry, *Anal. Chem.* 50 (1978) 1906–1910.
- [226] T. Delineau, *Les argiles kaoliniques du Bassin des Charentes (France): analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications*, (1994).
- [227] D. Benedetto, P. Breuil, *Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible*, Tech. l'Ingenieur. 2595 (2007) doc-1.
- [228] Kubelka–Munk equation, in: *Encycl. Dict. Polym.*, Springer New York, New York, NY, 2007: pp. 559–560.
- [229] B. Karvaly, I. Hevesi, Investigations on Diffuse Reflectance Spectra of V₂O₅ Powder, *Zeitschrift Für Naturforsch. A.* 26 (1971) 245–249.
- [230] B. HUMBERT, J.-Y. MEVELLEC, J. GRAUSEM, M. DOSSOT, C. CARTERET, *Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge*, Ref TIP630WEB - "Techniques

- D'analyse." (2012).
- [231] I.F. Ginzburg, U.D. Jentschura, V.G. Serbo, Large contribution of virtual Delbrück scattering to the emission of photons by relativistic nuclei in nucleus-nucleus and electron-nucleus collisions, *Eur. Phys. J. C.* 54 (2008) 267–276.
- [232] R.C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (1978).
- [233] J. Mizusaki, M. Okayasu, S. Yamauchi, K. Fueki, Nonstoichiometry and phase relationship of the $\text{SrFeO}_{2.5}$ – SrFeO_3 system at high temperature, *J. Solid State Chem.* 99 (1992) 166–172.
- [234] M.S. Javed, R. Raza, Z. Ahsan, M.S. Rafique, S. Shahzadi, S.F. Shaukat, N. Shaheen, M.S. Khalid, H. Chengou, B. Zhu, Electrochemical studies of perovskite cathode material for direct natural gas fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 3072–3078.
- [235] S. Shin, M. Yonemura, H. Ikawa, Order-disorder transition of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ from brownmillerite to perovskite structure at an elevated temperature, *Mater. Res. Bull.* 13 (1978) 1017–1021.
- [236] J.-C. Grenier, A. Wattiaux, J.-P. Doumerc, P. Dordor, L. Fournes, J.-P. Chaminade, M. Pouchard, Electrochemical oxygen intercalation into oxide networks, *J. Solid State Chem.* 96 (1992) 20–30.
- [237] R. Sivakami, S. Dhanuskodi, R. Karvembu, Estimation of lattice strain in nanocrystalline RuO_2 by Williamson–Hall and size–strain plot methods, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 152 (2016) 43–50.
- [238] F. Zhou, Comportement électrochimique vis-à-vis de l'intercalation de l'oxygène de quelques ferrites déficitaires en oxygène et propriétés physiques de la perovskite $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8.95}$ préparée par oxydation électrochimique, (1997).
- [239] K. Agilandeswari, A.R. Kumar, Synthesis, characterization, microstructure, optical and magnetic properties of strontium cobalt carbonate precursor and $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ oxide material, *Superlattices Microstruct.* 68 (2014) 27–37.
- [240] L.S. Lobo, S. Kalainathan, A.R. Kumar, Investigation of electrical studies of spinel FeCo_2O_4 synthesized by sol–gel method, *Superlattices Microstruct.* 88 (2015) 116–126.
- [241] J. Shen, Y. Li, J.-H. He, On the Kubelka–Munk absorption coefficient, *Dye. Pigment.* 127 (2016) 187–188.
- [242] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Physique des Solides.*, EDP Sciences, 2002.
- [243] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic processes in Non-Crystalline Materials*, 2d ed., Clarendon Press, Oxford ;New York, 1979.
- [244] L. Boudjellal, A. Belhadi, R. Brahimi, S. Boumaza, M. Trari, Physical and

- photoelectrochemical properties of the ilmenite NiTiO_3 prepared by wet chemical method and its application for O_2 evolution under visible light, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 75 (2018) 247–252.
- [245] F. Zhou, Comportement électrochimique vis-à-vis de l'intercalation de l'oxygène de quelques ferrites déficitaires en oxygène et propriétés physiques de la perovskite $\text{Sr}_2\text{LaFe}_3\text{O}_{8.95}$ préparée par oxydation électrochimique Fang Zhou To cite this version : HAL Id, (2013).
- [246] A. Nonat, J.C. Mutin, Evolution des dimensions des cristallites des phases initiale et finale au cours de la deshydratation mécanique: $\text{Cd}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CdO} + \text{H}_2\text{O}$, *Mater. Chem.* 7 (1982) 479–498.
- [247] P. Junploy, S. Thongtem, T. Thongtem, Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO_3 produced by a cyclic microwave radiation, *Superlattices Microstruct.* 57 (2013) 1–10.
- [248] D. Meziani, A. Rezig, G. Rekhila, B. Bellal, M. Trari, Hydrogen evolution under visible light over LaCoO_3 prepared by chemical route, *Energy Convers. Manag.* 82 (2014) 244–249.
- [249] M.B. Robin, P. Day, MIXED VALENCE CHEMISTRY-A SURVEY AND CLASSIFICATION, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 247–422.
- [250] H. Muguerra, C. Colin, M. Anne, M.H. Julien, P. Strobel, Topotactic synthesis, structure and magnetic properties of a new hexagonal polytype of silver cobaltate(III) $\text{AgCoO}_{2+\delta}$, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 2883–2888.
- [251] K. Toyoda, H. Adachi, N. Miyata, R. Hinogami, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, Surface analysis of topmost layer of epitaxial layered oxide thin film: Application to delafossite oxide for oxygen evolution reaction, *Surf. Sci.* 668 (2018) 93–99.
- [252] O. Ravi, B. Deva, P. Raju, Lasing transition at $1.06 \mu\text{m}$ emission in Nd^{3+} -doped borate-based tellurium calcium zinc niobium oxide glasses for high-power solid-state lasers, *Luminescence.* 32 (2016) 1–7.
- [253] G.L. Rorrer, Heavy metal ions removal from wastewater, *Encycl. Environ.* (1998).
- [254] S. Veli, B. Alyüz, Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 226–233.
- [255] L.-C. Lin, R.-S. Juang, Ion-exchange equilibria of $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$ from aqueous solutions with Chelex 100 and Amberlite IRC 748 resins, *Chem. Eng. J.* 112 (2005) 211–218.

ARTICLES



Photo-electrochemical properties of *p*-type AgCoO₂ prepared by low temperature method



F. Saib^{a,*}, F. Özel^{b,c}, A. Sarılmaz^b, O. Mahroua^a, B. Bellal^a, M. Trari^a

^a Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, Faculty of Chemistry, USTHB, BP 32 El-Alia, 16111 Algiers, Algeria

^b Metallurgical and Materials Engineering Department, Karamanoğlu Mehmetbey University 70200 Karaman, Turkey

^c Scientific and Technological Research and Application Center, Karamanoğlu Mehmetbey University 70200 Karaman, Turkey

ARTICLE INFO

Keywords:

Nano sized
Co-precipitation
Delafossite AgCoO₂
Photo electrochemistry
Hydrogen

ABSTRACT

AgCoO₂ prepared by co-precipitation at low temperature (~ 80 °C) is characterized by physical and photo-electrochemical techniques. The X-ray diffraction shows broad peaks with a particle size of ~ 20 nm and a specific surface area of ~ 28 m² g⁻¹. The forbidden band (1.33 eV) is due to Ag⁺: *d* → *d* transition, further transition at 4.50 eV is assigned to the charge transfer. The transport properties, measured up to 650 K, indicate intrinsic conductivity: $\sigma = \sigma_0 \exp\{-0.24 \text{ eV}/kT (\Omega\text{-cm})^{-1}\}$, supporting a phonon assisted conduction mechanism. An exchange current density of 1.27 mA cm⁻² in Na₂SO₄ (0.1 M) solution is consistent with the electrochemical stability up to 0.8 V_{SCE}. The capacitance measurement (C⁻² - E) indicates *p* type conduction, with a flat band potential (E_{fb}) of 0.26 V_{SCE} and a holes density (N_A) of 7.38 × 10¹⁹ cm⁻³ due to the oxygen insertion in the layered lattice. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data, recorded in the range (1 mHz - Hz), reveals a predominant bulk contribution with a low depletion angle of 3° and a pseudo capacitive behavior. As application, AgCoO₂ is tested for the hydrogen production upon visible illumination owing to the potential of its conduction band (-0.83 V_{SCE}), less cathodic than that of H₂O/H₂ (~ -0.5 V_{SCE}). H₂ evolution rate of 79 μmol g⁻¹ min⁻¹ is determined at neutral pH with a quantum yield of 1.92% in presence of NO₂⁻ as hole scavenger; no Ag deposition was observed after photocatalysis.

1. Introduction

Currently, the research is oriented toward optically active semiconductors (SCs) for applications in the photovoltaic cells and photo electrochemical (PEC) devices [1–7]. The most attractive goals were devoted to the energy supply and environmental protection [8–14]. The electronic bands of the semiconductor, imposed by the crystal structure are of crucial importance for the mechanistic and transport of the charges carriers as well as the desired reactions at the interface solid/liquid. Generally, the stable oxides possess a valence band (VB) deriving from the deep O²⁻: 2*p* orbital while the conduction band (CB) is made up of metal orbital, resulting in a wide band gap, unattractive for the solar energy conversion [15,16]. So, a promising alternative is to use a configuration where both VB and CB derive from the same cation. In this respect, the delafossites A⁺M³⁺O₂ where A is a monovalent ion (= Cu, Ag, Pt or Pd) and M a transition metal, have gained a great interest and emerged as attractive materials for the photoelectrochemical applications [17–20]. The optical transition is of *d-d* characteristic, involving lower and upper bands of A⁺: *nd* orbital and where the M³⁺ ion

does not play a crucial electronic role. So, the M-O bond is slightly affected and the photo corrosion of delafossites in aqueous electrolytes is less severe; the charge carriers move in a narrow 3*d* band with a low mobility [15], leading consequently to a small diffusion length. Hence, the photoactivity becomes dependent on the active surface area (size distribution and porosity) and in this way on the synthesis method [21,22]. Whereas the physical properties of the delafossite AgCoO₂ have been well studied [23,24], the detailed photoelectrochemical characterization has not been reported in the literature. The present work is devoted to AgCoO₂ prepared at low temperature where the properties are different owing to “the quantum size effect”. Hence, the path the electrons have to travel to reach the solution is reduced to nanometer range. As application, AgCoO₂ is tested with success for the hydrogen production upon visible light. Because of the narrow gap (< 1.23 eV), only the H₂ evolution occurs, so a reducing agent is required to close the electrochemical circuit and to protect the oxide against photocorrosion, NO₂⁻ is suitable because its potential is below the valence band of AgCoO₂ at pH ~ 7.

* Corresponding author.

E-mail addresses: saib.dz@gmail.com (F. Saib), mtrari@usthb.dz (M. Trari).

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.11.026>

Received 26 March 2018; Received in revised form 27 October 2018; Accepted 17 November 2018

1369-8001/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

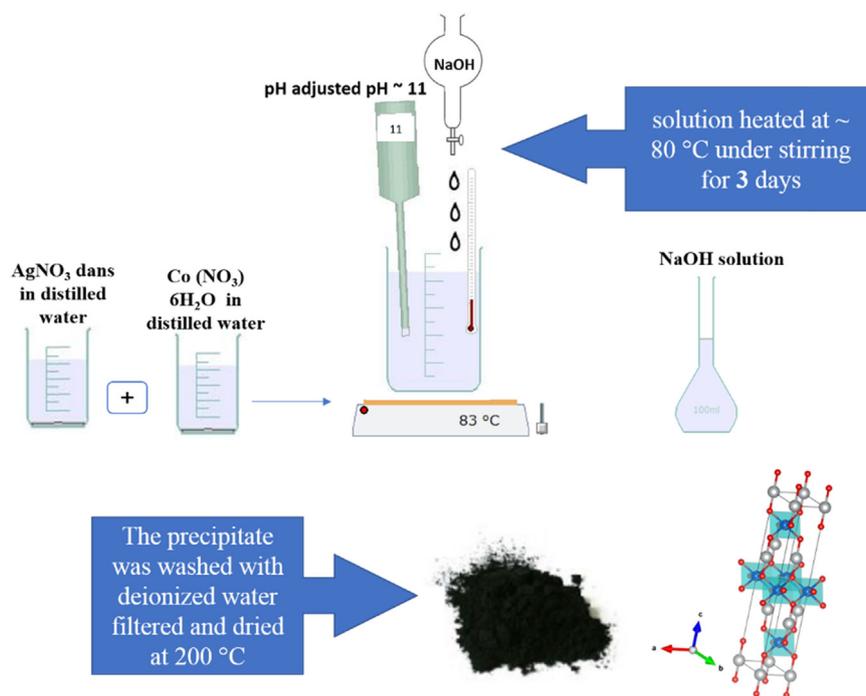


Fig. 1. The scheme of the reactions during the formation of AgCoO₂.

2. Experimental

AgCoO₂ was synthesized by co-precipitation, by dissolving 7.3936 g of Co(NO₃)₆H₂O (Biochem, 99%) and 4.3154 g of AgNO₃ (Fluka, 99%) in 250 mL of water. The pH was adjusted at ~ 11 with NaOH and the solution was treated at ~ 80 °C under stirring for 3 days. The precipitate was washed with deionized water, filtered and dried at 200 °C to increase the crystallinity (Fig. 1). The delafossite phase was confirmed by X-ray diffraction (XRD) using filtered Cu K α radiation ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) in the 2θ range (10–70°). The stability was studied by thermal analysis (TG/TDA) up to 900 °C thanks to a thermo analyzer (Perkin Elmer TG 96) at a heating rate of 10 °C mn⁻¹.

The diffuse reflectance data were recorded with a Specord 200 Plus spectrophotometer equipped with an integrated sphere, PTFE was used as standard. The electrical conductivity was measured by the two-probe method on pellets sintered at 400 °C. The pellets were polished and the surface was coated with silver paint; the ohmic contact was automatically verified. The thermopower ($S = \Delta V/\Delta T$) was determined with a homemade equipment from the electro-motrice force; the temperature gradient (ΔT) measured with Cr-Al thermocouple was maintained at ~ 10 K through the pellet.

AgCoO₂ is chemically stable at neutral pH; the solution immersed in Na₂SO₄ solution for 2 days under visible light does not show any change.¹ For the photoelectrochemical study, the back surface of the pellet was contacted to Cu wire and covered by resin epoxy so that only the outside surface area of the electrode (0.34 cm², thickness ~ 0.6 mm) was in contact with the solution. Prior to electrochemical study, the electrode was polished with emery papers of decreasing roughness down to 600 mesh. The visible light intensity falling on the electrode (15 mW cm⁻²) was measured with a digital flux meter (Testo 545).

The photoelectrochemical characterization was done in a “three electrode cell” containing the working electrode, Pt auxiliary electrode and a saturated calomel electrode (SCE). The electrolyte (Na₂SO₄, 0.1 M) was bubbled with N₂ gas and the intensity-potential J(E) curves were plotted with a PGZ301 potentiostat (Radiometer). The interfacial capacity was measured at 10 kHz and a tungsten-halogen lamp (200 W)

was employed as light source. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was recorded after stabilization of the open circuit potential (OCP), in the frequency range (1 mHz - 10 kHz).

The H₂ evolution was done in a borosilicate photoreactor at 50 °C, described elsewhere [25]. The powder (0.125 g) was magnetically suspended in 250 mL of aqueous solution (Na₂SO₄, 0.1 M) containing NO₂⁻ (10⁻³ M) as hole scavenger. N₂ gas was passed over the solution with a purging rate of 10 mL mL⁻¹ for 35 min. Three tungsten lamps (200 W) which emit in the region (400–900 nm) were used as light source; the flux intensity (15 mW cm⁻², 6.07 × 10¹⁹ photons/s). Hydrogen was identified by gas chromatography (Agilent Technology 7890A) and confirmed by the increased pH in unbuffered solution. The amount was collected volumetrically in a water manometer.

3. Results and discussion

The delafossite AgCoO₂ prepared by co-precipitation at low temperature, produced submicron-sized crystallites with an increased active surface area. The first loss of AgCoO₂ in the TG plot at ~ 200 °C is due to the removal of physisorbed water while the second loss at ~ 600 °C, accounting for 0.4% is attributed to the desintercalation of oxygen located between CoO₆ layers. Such value gives an oxygen overstoichiometry with a formulation AgCoO_{2.05}. The oxide remains stable up to 900 °C indicating a high reticular energy of the crystal lattice. The mass losses are corroborated by the peaks at 210 and 590 °C in the DTA plot (Fig. 2).

AgCoO₂ crystallizes in the delafossite structure and all peaks are indexed in a hexagonal symmetry in agreement with the JCPDS-ICDD card N° 00–025–0761 (SG: R-3m). The XRD pattern (Fig. 3) shows sharp peaks with a medium crystallinity and small crystallites, the size ($L \sim 20 \text{ nm}$) is evaluated from the full width at half maximum $\{L = 0.94 \lambda/(\beta \cos)^{-1}\}$. The lattice constants: $a = 0.29460 \text{ nm}$ and $c = 1.8313 \text{ nm}$ are in agreement with the literature [23]. Assuming spherical crystallites, a minimal specific surface area of 28 m² g⁻¹ is evaluated from the relation $\{S = 6 \times (\rho_{\text{exp}} L)^{-1}\}$, the experimental density ρ_{exp} (= 6.88 g cm⁻³) determined by picnometry, is close to the theoretical one ($\rho_{\text{theo}} = 7.13 \text{ g cm}^{-3}$).

¹ The tests with Cl⁻ (for Ag⁺) and SCN⁻ (for Co²⁺) were negative.

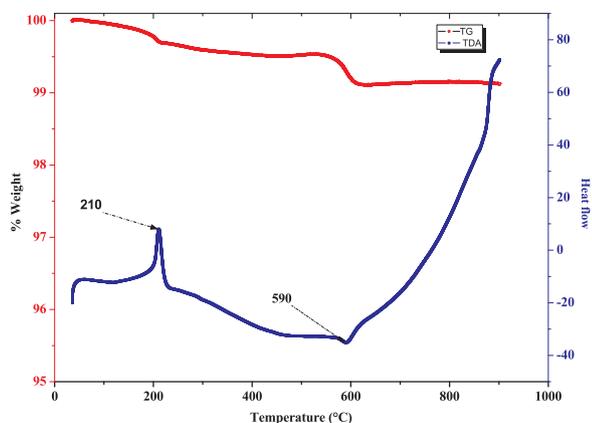


Fig. 2. Combined TGA/TG plots of the delafossite AgCoO_2 .

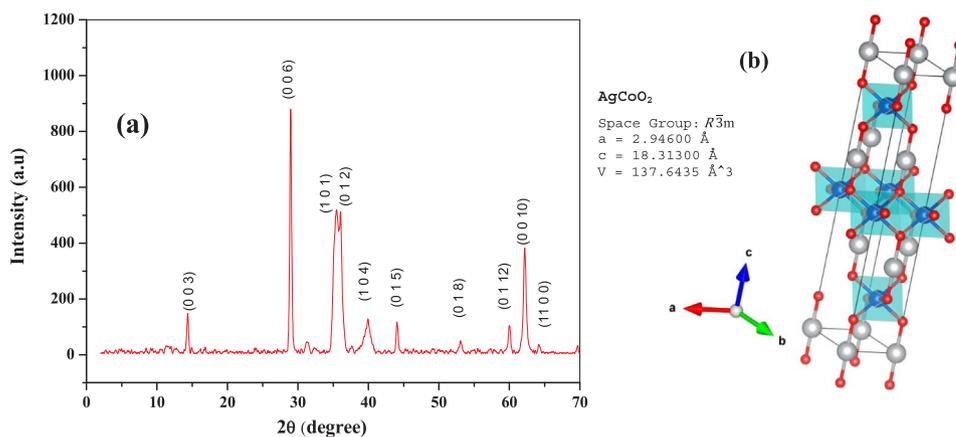


Fig. 3. (a) The X-ray diffraction pattern of AgCoO_2 prepared by co-precipitation. (b) The structure of the delafossite.

4. Optic and transport properties

The diffuse reflectance gives both the nature of the optical transition and its value. The spectrum shows a clear cut absorption edge, characteristic of a direct transition; the gap E_g is determined from the Tauc relation [26]:

$$(\alpha h\nu)^{2/n} = \text{Const} \times (h\nu - E_g) \quad (1)$$

Where $n = 4$ and 1 for indirect or direct transitions respectively; α is the absorption coefficient and $h\nu$ the photon energy [27]. The extrapolation of the straight line $(\alpha h\nu)^2$ to the $h\nu$ -axis gives a direct band gap at 1.33 eV (Fig. 4), in conformity with the black color of the powder. Further transition at 4.50 eV is assigned to the charge transfer (Fig. 4, Inset) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ deriving from the hybridation of O^{2-} : $2p / \frac{1}{2} (d_{z^2} + s)$ orbitals; such transition obtained on the bulk material (sintered pellet) in agreement of the band structure reported early [28], is higher than that observed by Vanaja et al. (4.15 eV) which work on thin films [16]. The transition (Co^{II} : $t_{2g}^6 - e_g^0$, diamagnetic) / (Co^{3+} : paramagnetic) also accounts for this discrepancy.

The delafossite structure is formed by infinite layers of CoO_6 octahedra sharing common edge; the successive layers are linked by Ag^+ in two-fold coordination. Such crystal structure is anisotropic and gives AgCoO_2 attractive electrochemical properties. The Ag-Ag distance in AgCoO_2 , equal to the lattice constant ($a = 0.2946$ nm) is longer than the inter-ions distance of orbitals overlap for itinerant electrons² and

²The inter atomic distance Ag-Ag (0.177 nm) in silver metal is calculated from the body centered cubic structure with a lattice constant of 0.40862 nm [33].

the oxide exhibits semiconductor properties. Nevertheless, the pellet consists of microcrystals with different orientations and the transport properties are dependent on the oxygen over-stoichiometry. The charge-compensation mechanism, due to O^{2-} insertion between layers maintains the electro-neutrality with simultaneous Ag^+ oxidation, thus producing p type conductivity. The exponential variation $\sigma(T)$ is characteristic of a semiconducting behavior with a thermally activated conduction (Fig. 5) [29]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \{E_s/kT\} \quad (2)$$

The scattering is large and the hopping over crystallographic sites occurs through mixed states $\text{Ag}^{2+/\cdot}$ with a hole density (N_A), thermally activated and an activation energy of 0.24 eV. Ag^+ is linearly coordinated to O^{2-} ions and the weak mobility ($\mu_h = 4.18 \times 10^{-4}$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), calculated from the relation: $\sigma = e N_A \mu_h$, is due to the narrow valence band deriving from Ag^+ : $4d$ orbital.

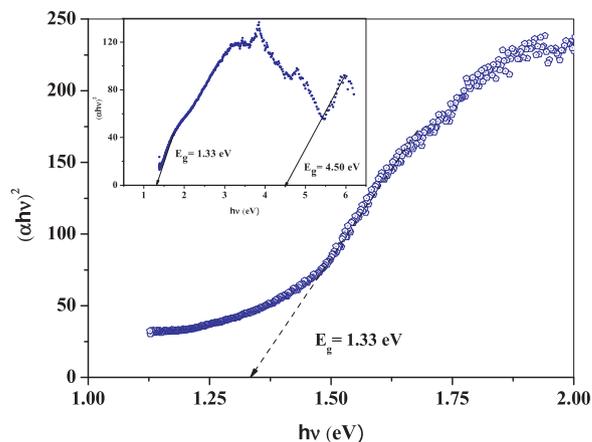


Fig. 4. The direct optical transition of the delafossite AgCoO_2 . Inset: the diffuse reflectance over the whole $h\nu$ range.

Except for single crystals, it is difficult to account for the contribution of the bulk conduction in polycrystalline pellets. However, the thermo-power (S) defined as the proportionality constant between the gradients of potential (ΔV) and temperature (ΔT) is less sensitive to defect states and grains boundaries and should elucidate the conduction mechanism in AgCoO_2 . S is positive in the studied temperature domain (Fig. 6), confirming that the charge carriers are holes, resulting from O^{2-} insertion with conduction mechanism by small polaron hopping among mixed states. $S_{300\text{K}}$ averages 0.2 mV K^{-1} characteristic of a non-degenerate conductivity and should give a density of $\sim 10^{18}$ cm^{-3} . The

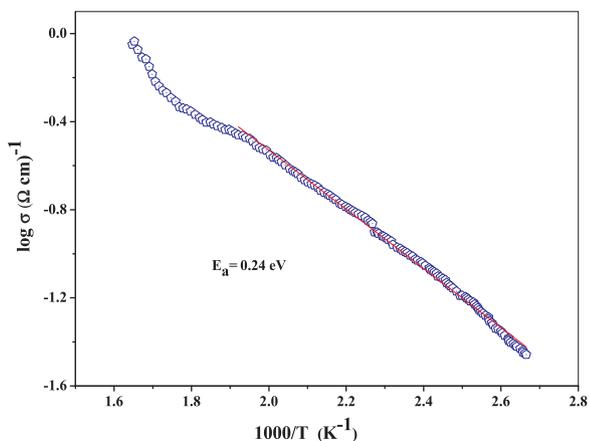


Fig. 5. The thermal variation of the electrical conductivity of AgCoO₂.

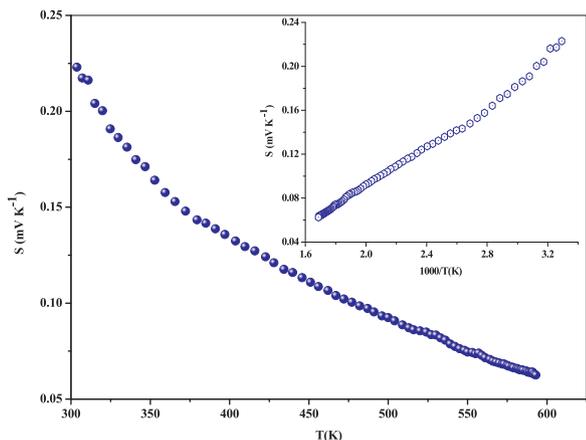


Fig. 6. The thermal variation of the thermopower (S) of AgCoO₂. Inset: the variation of S as a function of 1/T.

linear decrease of S with T (Fig. 6 Inset) indicates a hole mobility (μ_h) thermally activated and a density N_A more or less constant. In such a case, the lattice phonon scattering governs the conduction mechanism and S is expressed by [30]:

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{5}{2} - A \right) - \frac{E_s}{kT} \quad (3)$$

E_s (1 eV) is the thermal activation for the charge carriers and A an entropic term which can be neglected. The large difference between the energies E_σ and E_s is a further evidence of a conduction mechanism by small polarons jump in AgCoO₂.

5. Photo-electrochemical characterization

AgCoO₂ is a potential photocatalyst for the energy supply and the photo-electrochemical characterization has not been studied in details in the past. The current-potential $J(E)$ plots were recorded to determine the electrochemical stability and to elucidate the redox processes at the liquid / solid interface; the measurements were performed after OCP stabilization, a necessary condition for the exploitation of the electrochemical data. Na₂SO₄ was used as support electrolyte because its electrolytic conductivity, leading to a neglected ohmic drop and the oxygen insertion is achieved at potentials preceding the O₂ discharge. The photoelectrochemical properties are elucidated from the current-potential $J(E)$ characteristics (Fig. 7). The barrier nature AgCoO₂/solution resembles to a Schottky barrier with a low dark current J_d ($< 5 \mu A cm^{-2}$). When the electrode is polarized above 0.8 V, a white precipitate appeared probably AgCl, due to the electrochemical

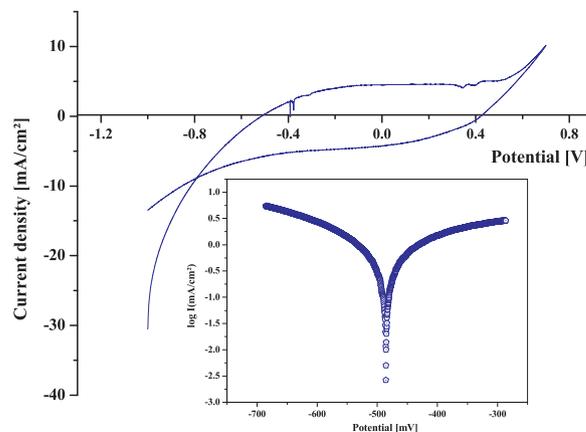


Fig. 7. The cyclic voltammetry of AgCoO₂ in Na₂SO₄ solution (0.1 M, pH ~ 7) under N₂ bubbling; scan rate 10 mV s⁻¹. Inset: the semi-logarithmic plot.

instability of the delafossite at anodic potentials. The increased photocurrent (J_{ph}) along the negative potentials confirms the *p*-type nature of AgCoO₂.

One of the most important parameters that govern the photocatalytic yield is the photocurrent onset potential (E_{on}), which can be reasonably taken as the flat band potential (E_{fb}); the latter is reliably obtained from the interfacial capacitance vs. applied potential ($C^{-2} - E$). The electronic exchange through the junction AgCoO₂/electrolyte can be viewed as a plate capacitor ($C = \epsilon \epsilon_0 S_g/d$), where d is the thickness of the pellet, S_g the geometric surface area of the electrode, ϵ ($= 280$) the dielectric constant of AgCoO₂³ and ϵ_0 the dielectric constant of vacuum. The capacitance over the space charge region (SCR) and that of the opposite charge in the double layer in solution (C_{dl}) are connected in series:

$$C^{-1} = C_{dl}^{-1} + C_{SCR}^{-1} \quad (4)$$

C_{dl} is much greater, so $C \approx C_{SCR}$ and the ($C^{-2} - E$) plot describes suitably the data of C_{SCR} vs. the potential (E).

$$C_{sc}^{-1} = \pm(2/S_g^2 e \epsilon \epsilon_0 N_{D/A}) \{E - E_{fb}\} \quad (5)$$

e is the electronic charge and the sign $+/-$ is for *n*- or *p*-type (resp. $N_{D/A}$). The potential E_{fb} ($= 0.26$ V) obtained by extrapolating the straight line to infinite capacitance ($C^{-2} = 0$) (Fig. 8), is far from to the potential ($E_{on} = 0.61$ V). Such discrepancy indicates a high concentration of surface states in the gap region which can act as relay centers in the photo-excitation mechanism. The negative slope brings a further proof of *p* type conduction and gives a hole density (N_A) of $7.38 \times 10^{19} cm^{-3}$ with an extended space charge region:

$$W_0 = \{2e \epsilon_0 (E - E_{fb})/e N_A\}^{1/2} \quad (6)$$

W_0 (~ 2 nm) is obtained for an optimal band bending ($\Delta E = E_{fb} - E$) of 0.5 V and the measured capacity is principally due to SCR of AgCoO₂. A transition occurs above ~ 0.2 V, attributed to the accumulation zone with a plateau region in the ($C^{-2} - E$) curve where the electronic bands are flattened out. The density N_A is by two orders of magnitude smaller than that derived from the oxygen insertion ($2 \times 10^{21} cm^{-3}$), and this clearly indicates a high trapping of holes in surface-polaron states. Unlike thin film, the photocurrent-photovoltage ($J_{ph} - U_{ph}$) characteristic on sintered pellets is difficult to establish. The values of J_{ph} ($6 \mu A cm^{-2}$) and U_{ph} (0.180 V), due to the high series resistance are small compared to those of isotypic AgCrO₂ ($148 \mu A cm^{-2}$) and (0.24 V), which gave a fill factor of 0.40 and a quantum yield of 0.014% [31].

The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) correlates the

³ Determined from the dielectric measurement on sintered pellets.

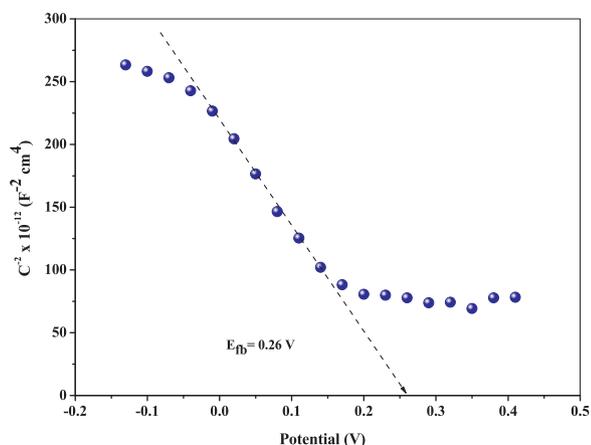


Fig. 8. The Mott-Schottky characteristic of AgCoO₂ in Na₂SO₄ solution (pH ~ 7).

electrical properties to the micro structure and morphology of the oxide. The Nyquist graph represents the imaginary part against the real part of the complex impedance. We recall that the frequency decreases as we go from the left to the right of the abscissa axis. The plot (Fig. 9.a) exhibits a small semicircle attributed to the faradic charge transfer at the junction AgCoO₂/solution, due to intrinsic behavior whose diameter (56 Ω cm²) agrees with a small corrosion rate and an existence of the passivation plateau in the J(E) plot (Fig. 7). The arc at high frequency is attributed to the bulk contribution whereas that located at medium frequencies is assigned to the grain boundaries. The photoelectrochemical process is kinetically governed by the holes concentration at the interface (diffusion-controlled process) because of their low mobility (~ 10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹). The weak depression angle (3°) suggests a low potential barrier for the electron transfer. The substitution of the interfacial capacitance by a constant phase element (CPE): Q(iω)^{-k} is related to the phase angle φ (= nπ/2), k is the homogeneity factor (0 < k ≤ 1). The small shift from the origin (~ 50 Ω cm²) is assigned to the low electrolytic resistance (R_{el}, Na₂SO₄ 0.1 M). The data are modeled to an electrical equivalent circuit comprising an electrolytic resistance (R_{el} = 56 kΩ cm²) connected in series with the bulk resistance (R_b = 325 Ω cm²) in parallel with the capacitance, and that of grain boundaries R_{gb} (= 561 Ω cm²) in parallel with the capacitance (Fig. 9.a Inset).

The Bode representation i.e. log |Z| and phase angle φ as a function of log (frequency) is illustrated in Fig. 9b. For a capacitive behavior, φ approaches - 90° while a tendency to 0° is reached for pure resistance. The phase φ increases up to 42° with raising the frequency in the range (10⁻³ - 10⁵ Hz), indicating the presence of a circuit R_{ct}-C_{dl} where R_{ct} is

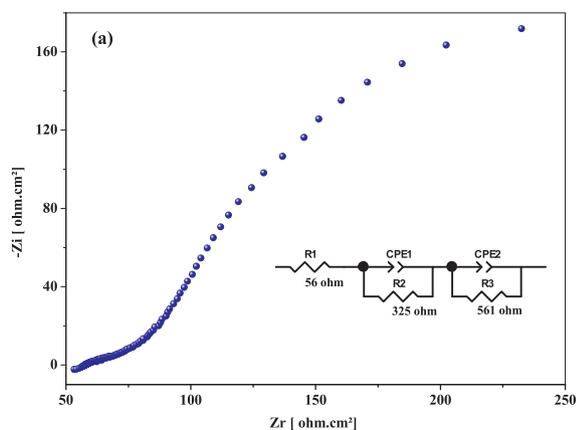


Fig. 9. The Nyquist representation of AgCoO₂ in Na₂SO₄ solution (pH ~ 7). Inset: the equivalent electrical circuit; (b) the Bode representation.

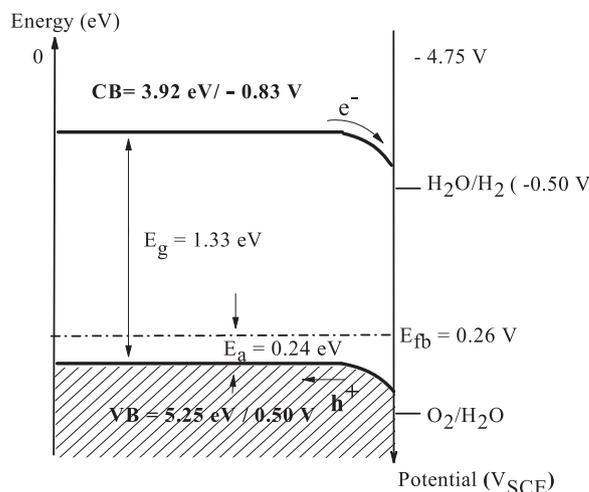


Fig. 10. The energy diagram of the junction AgCoO₂ / Na₂SO₄ solution.

the charge transfer resistance, C_{dl} the capacity of the double layer (Fig. 9.b), the two negative slopes at intermediate frequencies, indicate a semi-capacitive behavior with two CPE (1 and 2).

The Ag⁺: 4d-orbital splits into an empty conduction band (CB = 3.92 / -0.83 V) and a filled valence band (VB = 5.25 eV / 0.50 eV) and the gap involves d-d transition (Fig. 10). The energy of the bands VB and CB is experimentally determined at pH close to the point of zero charge (pzc = 8.43) which corresponds to zero adsorbed charge and indicates that they derive respectively from non-bonding d_{xz} d_{yz} orbital and hybridized orbital Ag⁺: $\frac{1}{\sqrt{2}}(d_z^2 - s) / O^{2-}: sp^3$. Such result shows that the excited state 4d_{z²}⁹ and 5s¹ in Ag⁺ have close energies to that of 4d_{z²}¹⁰ and adopts easily linear coordination unlike Zn²⁺ and Cd²⁺. AgCoO₂ is a low polaron semiconductor with a small carrier mobility which narrows the diffusion length. For this reason, it was prepared by co-precipitation in order to reduce the electronic path the electrons have to cross to reach the electrolyte and to contribute to photocatalysis.

The potential of the photoelectrons in AgCoO₂-CB is more cathodic than that of the couple H₂O/H₂, and this should yield a spontaneous H₂ liberation upon visible irradiation. This hypothesis was experimentally confirmed and as application the evolved gas in the photoreactor was identified as hydrogen by gas chromatography (Fig. 11.a). The H₂ evolution was corroborated by the increased pH over illumination time (ΔpH = +0.21, 2H₂O + 2 e⁻ → H₂ + 2 OH⁻, Fig. 11. a Inset).

Because of the narrow gap of AgCoO₂ and taking into account the over-voltages, only the H₂ evolution occurs. Hydrogen is a clean energy which can be obtained from water and sunlight. The electron transfer is

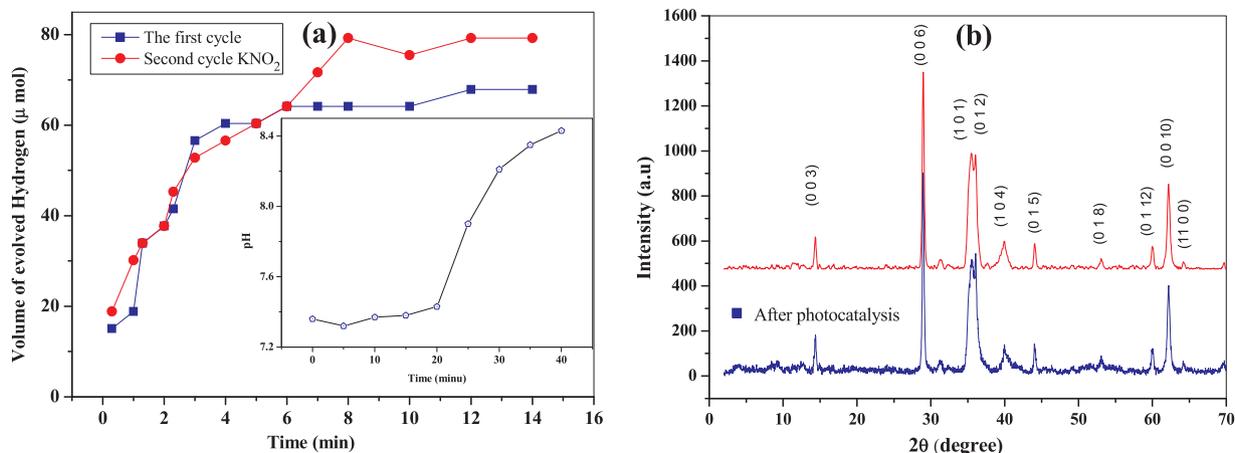


Fig. 11. (a) The volume of evolved hydrogen on AgCoO_2 in Na_2SO_4 solution (pH \sim 7). Inset: the variation of pH. (b) the XRD pattern of AgCoO_2 before and after photocatalysis.

governed by the levels of AgCoO_2 -CB (-0.83 V) and unoccupied states pertained to adsorbed H_2O molecules (\sim -0.6 V); the oxide is anodically polarized and enhances the separation of (e^-/h^+) pairs, leading to H_2 saturation volume of 64 μmol in the absence of hole scavenger. This volume increase up to 79 μmol i.e. an improvement of 11% in presence of the hole scavenger NO_2^- whose potential (0.20 V at pH \sim 7) [32], is located below AgCoO_2 -VB and this should protect the electrode against photocorrosion according to the following reactions:



Such improvement is due to the better separation of (e^-/h^+). In addition, NO_2^- is very toxic and its oxidation to nitrate is attractive for the environment. The H_2 formation is two electrons process and the quantum yield is calculated from the relation:

$$\eta = 2 \times \left\{ \frac{NV}{V_m P t_{(s)}} \right\} \times 100 \quad (10)$$

where N is the Avogadro number, V the volume of evolved H_2 , V_m the molar volume and P the incident photons (1.03×10^{19} photons s^{-1}). The saturation over time is due to the adsorption of photocatalytic sites by H_2 molecules. The desorption by N_2 bubbling which liberates the active sites has restored the initial activity with a deactivation effect less than 5%. It is worthwhile to outline that no Ag deposition was observed in the XRD pattern after photocatalysis (Fig. 11.b). the work will continue and detailed study of H_2 evolution will be performed with other reducing agents ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ and I^-) to improve the quantum yield and to avoid the dissolution of the oxide

However, the work will continue the detailed study of H_2 with various holes scavenger will be undertaken in a next future.

6. Conclusion

The physical properties of AgCoO_2 prepared by a facile route namely the co-precipitation, were investigated. The oxide exhibits p type conductivity with holes density thermally activated. The positive sign of the thermo-power confirms the p type behavior of AgCoO_2 and the electrical conduction occurs by small hopping polaron. The photoelectrochemical characterization was undertaken to assess the photocatalytic activity under visible light. The discrepancy between the photocurrent onset potentials E_{on} and flat band potential E_{fb} indicates the existence surface states within the gap region. The Nyquist diagram reveals the contribution of both the bulk and grain boundaries. As

application, AgCoO_2 was successfully tested for the hydrogen evolution under visible illumination with concomitant oxidation of nitrite, a hazardous ion.

Acknowledgments

The work was supported by the Faculty of Chemistry (USTHB) Algiers under the Project N° E00220140035.

References

- [1] N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V.I. Srdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions: diodes, photo-diodes, and photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 585–587, <https://doi.org/10.1063/1.108863>.
- [2] P. Peumans, S. Uchida, S.R. Forrest, Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films, *Nature* 425 (2003) 158–162, <https://doi.org/10.1038/nature01949>.
- [3] P. Peumans, S.R. Forrest, Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 126–128, <https://doi.org/10.1063/1.1384001>.
- [4] M. Grätzel*, Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic, *Cells* (2005), <https://doi.org/10.1021/IC0508371>.
- [5] J.Y. Kim, S.H. Kim, H.-H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A.J. Heeger, New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer, *Adv. Mater.* 18 (2006) 572–576, <https://doi.org/10.1002/adma.200501825>.
- [6] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050–6051, <https://doi.org/10.1021/ja809598r>.
- [7] U. of N.S.W., M.A. Green, *Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications*, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, NJ, 1998 (Martin A. Green. - Version details - Trove).
- [8] M.K. Landy, M.J. Roberts, S.R. Thomas, The Environmental Protection Agency: Asking the Wrong Questions from Nixon to Clinton, Oxford University Press, New York, NY (US), 1994, <https://doi.org/10.1136/bmj.310.6972.136d>.
- [9] P. Birnie, A. Boyle, C. Redgwell, International law and the environment, *Roots Int. Law* 15 (2014) 888, <https://doi.org/10.1093/jel/15.2.264>.
- [10] P.W. Birnie, A.E. Boyle, International Law and the Environment Clarendon, 1992.
- [11] B.J. Frieden, Environmental protection hustle, 1979.
- [12] F. Zhao, W. Zhang, Y. Wang, Quantifying the coordination of energy development and environmental protection: a case study of China, *Energy Proc.* (2016) 520–525, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.088>.
- [13] C.-C. Chao, T.-C. Lirn, H.-C. Lin, Indicators and evaluation model for analyzing environmental protection performance of airports, *J. Air Transp. Manag.* 63 (2017) 61–70, <https://doi.org/10.1016/j.jairtraman.2017.05.007>.
- [14] A.G. Olabi, Developments in sustainable energy and environmental protection, *Energy* 39 (2012) 2–5, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.12.037>.
- [15] R.S. Ajimsha, K.A. Vanaja, M.K. Jayaraj, P. Misra, V.K. Dixit, L.M. Kukreja, Transparent p-AgCoO2/n-ZnO diode heterojunction fabricated by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7352–7356, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.002>.
- [16] K.A. Vanaja, U.M. Bhatta, R.S. Ajimsha, S. Jayalekshmi, M.K. Jayaraj, P-AgCoO2/n-ZnO heterojunction diode grown by rf magnetron sputtering, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 753–758, <https://doi.org/10.1007/s12034-008-0119-9>.
- [17] H. Hiraga, T. Makino, T. Fukumura, H. Weng, M. Kawasaki, Electronic structure of the delafossite-type CuMO_2 ($M = \text{Sc, Cr, Mn, Fe, and Co}$): optical absorption

- measurements and first-principles calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011) 41411, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.041411>.
- [18] R. Berthelot, M. Pollet, J.P. Doumerc, C. Delmas, First experimental evidence of a new D4-AgCoO₂ delafossite stacking, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 4529–4536, <https://doi.org/10.1021/ic2002354>.
- [19] W. Stählin, H.-R. Oswald, Polytypie bei Doppeloxiden: AgCoO₂, AgFeO₂, AgCrO₂, ZAAC -, *J. Inorg. Gen. Chem.* 373 (1970) 69–72, <https://doi.org/10.1002/zaac.19703730111>.
- [20] F.A. Benko, F.P. Koffyberg, Opto-electronic properties of p- and n-type delafossite, CuFeO₂, *J. Phys. Chem. Solids* 48 (1987) 431–434, [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(87\)90103-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(87)90103-X).
- [21] W. Ketir, A. Bouguelia, M. Trari, NO₃⁻ removal with a new delafossite CuCrO₂ photocatalyst, *Desalination* 244 (2009) 144–152, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.020>.
- [22] W. Ketir, M. Trari, Y. Bessekhoud, Visible light induced HCl splitting over the hetero-system p-CuCrO₂/n-WO₃, *Renew. Energy* 69 (2014) 1–6, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.021>.
- [23] H. Muguerra, C. Colin, M. Anne, M.H. Julien, P. Strobel, Topotactic synthesis, structure and magnetic properties of a new hexagonal polytype of silver cobaltate (III) AgCoO₂ + ?? *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 2883–2888, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.07.031>.
- [24] K. Toyoda, H. Adachi, N. Miyata, R. Hinogami, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, Surface analysis of topmost layer of epitaxial layered oxide thin film: application to delafossite oxide for oxygen evolution reaction, *Surf. Sci.* 668 (2018) 93–99, <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2017.10.018>.
- [25] S. Saadi, A. Bouguelia, M. Trari, Photoassisted hydrogen evolution over spinel CuM₂O₄ (M=Al, Cr, Mn, Fe and Co), *Renew. Energy* 31 (2006) 2245–2256, <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2005.10.014>.
- [26] O. Ravi, B. Deva, P. Raju, Lasing transition at 1.06 μm emission in Nd³⁺-doped borate-based tellurium calcium zinc niobium oxide glasses for high-power solid-state lasers, *Luminescence* 32 (2016) 1–7, <https://doi.org/10.1002/bio.3238>.
- [27] S. Kabouche, B. Bellal, Y. Louafi, M. Trari, Synthesis and semiconducting properties of tin(II) sulfide: application to photocatalytic degradation of Rhodamine B under sun light, *Mater. Chem. Phys.* 195 (2017) 229–235, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.04.031>.
- [28] R.D. Shannon, D.B. Rogers, C.T. Prewitt, J.L. Gillson, Chemistry of noble metal oxides. III. electrical transport properties and crystal chemistry of ABO₂ compounds with the delafossite structure, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 723–727.
- [29] K. Dib, R. Brahimi, Y. Bessekhoud, N. Tayebi, M. Trari, Structural, optical and transport properties of SxZnO, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 48 (2016) 52–59, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.03.010>.
- [30] F. Saib, B. Bellal, M. Trari, Preparation and characterization of the brownmillerite Sr₂Co₂O₅ as novel photocatalyst in the hydrogen generation, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 63 (2017) 122–126, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.12.044>.
- [31] D. Xiong, H. Wang, W. Zhang, X. Zeng, H. Chang, X. Zhao, W. Chen, Y.-B. Cheng, Preparation of p-type AgCrO₂ nanocrystals through low-temperature hydrothermal method and the potential application in p-type dye-sensitized solar cell, *J. Alloy. Compd.* 642 (2015) 104–110, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.072>.
- [32] R.C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (1978).
- [33] I.F. Ginzburg, U.D. Jentschura, V.G. Serbo, Large contribution of virtual Delbrück scattering to the emission of photons by relativistic nuclei in nucleus-nucleus and electron-nucleus collisions, *Eur. Phys. J. C.* 54 (2008) 267–276, <https://doi.org/10.1140/epjc/s10052-008-0523-8>.



Preparation and characterization of the brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ as novel photocatalyst in the hydrogen generation



F. Saib, B. Bellal, M. Trari*

Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, Faculty of Chemistry (USTHB), BP 32, 16111 Algiers, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$
Photo-electrochemical
Hydrogen
Visible light

ABSTRACT

$\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ is a semiconductor belonging to the brownmillerite family; it is prepared by nitrate route and the photo-electrochemical properties are assessed for the first time for the photocatalytic hydrogen production. Thermal analysis indicates the formation of the semiconductor phase at 750 °C. An optical transition at 1.10 eV, directly allowed is obtained from the diffuse reflectance spectrum, due to the internal Co^{3+} : $d-d$ transition in octahedral coordination. A flat band potential of 0.037 V_{SCE} is determined in KOH solution (0.1 M) from the Mott-Schottky characteristic and the results are relevant for the water reduction. The conduction band of $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ($-0.85 V_{SCE}$), deriving from Co^{3+} : $3d$ orbital is more cathodic than the potential of $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ couple and hydrogen is successfully evolved under visible light. A rate evolution of 68 μmol (g catalyst) $^{-1}$ min $^{-1}$ at pH ~ 12 and a light-to-chemical energy efficiency of 0.82% are determined.

1. Introduction

Hydrogen is an environmentally friendly energy with a storage capacity of 28 kcal g^{-1} [1,2]; it can be produced cleanly from water and solar light on low cost semiconductors [3,4]. Indeed, the photo-electrochemical (PEC) conversion is simpler to realize than any other type of solar device [5]. The principle is based on the excitation of a semiconductor (SC) by energetic photons ($h\nu > E_g$), generating electron/hole (h^+/e^-) pairs. However the semiconductors like ZnO, SnO_2 or SrTiO_3 [6,7] exhibit a good chemical stability but absorb the UV light with accounts for only 4% of the solar flux and are technically unattractive [8]. So, preparing optical semiconducting materials responsive to visible light continues to draw a great attention in photocatalysis [9]. In this respect, the perovskite related compounds were reported to be efficient photocatalysts and have attracted renewed interest in the solar energy conversion [10]. Among the candidates, the brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ belongs to the $A_n\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ family and to our knowledge has not been tested photocatalytically before now [11,12]. With a black color, the oxide can convert a large part of the solar irradiation and exhibits a chemical stability over a wide pH range. In addition, the electronic bands made-up of $3d$ orbital, are pH-insensitive and can be judiciously positioned with respect to redox levels in solution by selecting pH [13]. The chemical synthesis produces homogeneous powder with small crystallites size where the electrons have a high probability of reaching the solid/liquid interface [14]. Therefore, we have prepared the oxide from nitrates decomposition

and the crystallite size becomes comparable with the diffusion length of the minority carriers of the semiconductor [15].

On the other hand, the sunshine duration exceeds 3000 h/year with a solar constant of $\sim 1200 \text{ W m}^{-2}$ (Algeria) and various alternatives were used for the water splitting, each one has its advantages and shortcomings. The present work deals with the characterization of $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ prepared by nitrate route and its application for the photocatalytic hydrogen production upon visible light [16,17]. The forbidden band of the semiconductor must be greater than the theoretical energy for the water electrolysis ($2.46 \text{ eV molecule}^{-1}$), taking into account the over-voltages of oxygen and hydrogen. In addition, the conduction band (CB) must be more negative than the potential of hydrogen evolution reaction (HER) and the valence band less anodic than the $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ level and this cannot be achieved on narrow band gap SCs [18]. Hence, a reducing agent is required for the second half reaction. Therefore, the water reduction into hydrogen occurs concomitantly with thiosulfate oxidation which promotes the charges transfer and protects the oxide against photo corrosion [19].

2. Experimental

$\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ is synthesized by co-precipitation: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, > 99.99%) and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Biochem, 99%) are used as starting reagents. Stoichiometric amounts are accurately weighed, dissolved in water and slowly evaporated on a sand bath. At this level, the thermal analysis (TG) is examined by means of a commercial thermo analyzer

* Corresponding author.

E-mail address: solarchemistry@gmail.com (M. Trari).

(Perkin Elmer STA 6000) with a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C mn}^{-1}$. The differential scanning calorimetry (DSC) is performed with NETZSCH DSC instrument. The amorphous precipitate is denitrified on a hot plate; then the powder is well ground in an agate mortar to prevent inhomogeneity, pressed into dense pellets under a pressure 5 kbar and heated at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ with intermediate regrinding, the end product exhibits a black color with a compactness approaching 80%. The phase is confirmed by X-ray diffraction (ITAL STRUCTURES diffractometer APD2000) using Cu K α radiation ($\lambda=0.154056\text{ nm}$) over the 2θ range ($10\text{--}75^{\circ}$). The mean crystallite size is determined from the Williamson Hall plot. The dielectric constant is measured at room temperature by a capacitor (GW INSTRUMENTS GDM-8255A) on sintered pellet.

The chemical stability is tested at various pHs, the absence of Co^{2+} is confirmed by chemical analysis: $\sim 10\text{ mg}$ of the powder is dissolved in HCl (5 N) and Co^{2+} is titrated with a UV–Visible spectrophotometer (Shimadzu 1800); Co^{2+} gives with SCN^- a blue complex ($\text{Co}^{2+} + 4\text{ SCN}^- \rightarrow \text{Co}(\text{SCN})_4^{2+}$, $K_f=5.5 \times 10^{-3}$) which absorbs at 619 nm ($\epsilon=1770\text{ cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}\text{ L}$).

The UV–Visible spectrum of $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ is recorded with a Varian Cary 500 spectrophotometer equipped with an integrating sphere. The electrical conductivity is measured under argon atmosphere using LCR Agilent 4263 B LCR equipment. The ohmic contact of the working electrode is ensured by soldering copper wires onto the back pellets using Ag cement because of its work function (4.26 eV). The pellets are encapsulated in glass holders and isolated by epoxy resin, leaving a surface area of 1.32 cm^2 . Prior the electrochemical study, the electrode is polished with emery papers of decreasing roughness (down to 600 mesh). The PEC characterization is done in a standard cell containing KOH (0.05 M) solution as supporting electrolyte and Pt as auxiliary electrode. The potential of the working electrode is controlled by a PGP301 potentiostat (Radiometer analytical) and reported with respect to a saturated calomel electrode (SCE). Nitrogen is continuously bubbled during the electrochemical test to purge air. The light source consists of a tungsten lamp (200 W, Osram) emitting mainly in the visible region; the Mott–Schottky characteristic is plotted at a frequency of 10 kHz . The point of charge zero (pzc) is measured from the equilibrium pH of an aqueous powder solution with a digital pH meter (Schott 825).

A double walled Pyrex reactor (500 mL capacity) is used for the photoactivity; the temperature is regulated at $50 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ thanks to a thermostated bath. 125 mg of the catalyst powder are dispersed in 250 mL of alkaline KOH electrolyte ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} 10^{-2}\text{ M}$, KOH: pH ~ 12), daily prepared and stirred magnetically (210 rpm) to preclude the powder sedimentation. Three tungsten lamps (200 W) are used as excitation sources, providing a total intensity of 29 mW cm^{-2} ; the photons flux ($6.02 \times 10^{19}\text{ photons s}^{-1}$) is measured with a digital light meter (Testo 545). The solution is bubbled with nitrogen under constant purging rate (10 mL mn^{-1}) to eliminate oxygen; after 35 min, the light is switched on. Hydrogen is determined volumetrically in an experimental device described elsewhere [20]. The solution is renewed after each test to avoid any change due to $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ oxidation. All solutions are prepared with reagents of analytical quality and distilled water ($\sim 0.8\text{ M}\Omega\text{ cm}$).

3. Results and discussion

It is well accepted currently that the morphological properties of solid oxides like the grain size, porosity and specific surface areas are strongly dependent on the synthesis conditions. The brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ is prepared in air and the chemical route is suitable to have regular forms with a narrow size distribution and large active surface areas. The first weight loss ($\sim 4\%$) in the TG plot (Fig. 1) is due to the water desorption. Two overlapped weight losses are attributed to the denitrification of strontium ($\sim 570\text{ }^{\circ}\text{C}$) and cobalt ($\sim 640\text{ }^{\circ}\text{C}$) in agreement with the literature data [21]. The weight levels off above $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicating the beginning of the phase formation. This analysis

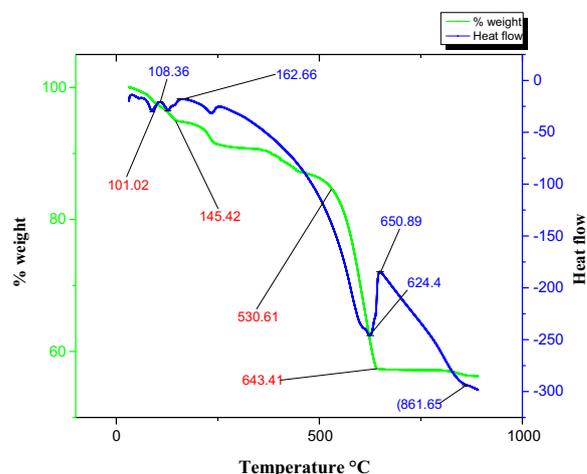


Fig. 1. Combined TGA/TG plots of the nitrate mixture for the preparation of the brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$.

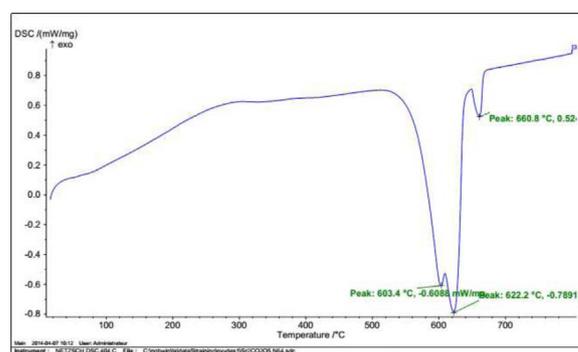


Fig. 2. DSC plot of the nitrate mixture for the preparation of $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$.

is corroborated by DSC plot (Fig. 2). An estimation of the oxygen content by iodometry was unsuccessful, and approximate value for the oxygen content was obtained from the weight loss observed during the initial heating. The oxygen content (5.03) is based on the mean oxidation state of cobalt, determined analytically.

The phase purity is checked by XRD (Fig. 3); the reflection conditions agree with the JCPDS card N $^{\circ}$ 40–1018 and all peaks are assigned to the brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, crystallizing in a hexagonal symmetry with the lattice constants $a = 5.485\text{ \AA}$ and $c = 4.137\text{ \AA}$. The structure derives from the double perovskite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_6$ in which one sixth of oxygen ions are missing and the vacancies are ordered along the [101] direction [22]. The Co–O polyhedra are linked to each other

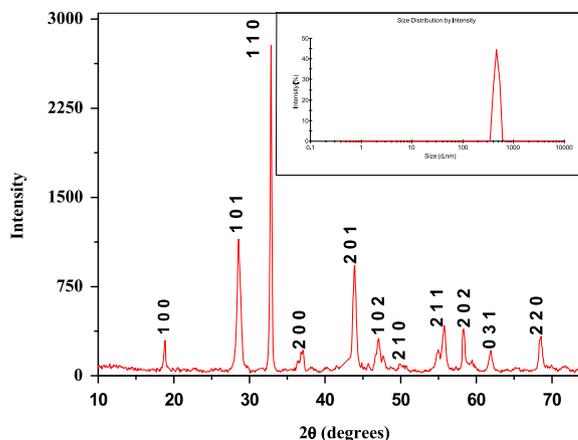


Fig. 3. The X-ray diffraction pattern of $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ prepared by nitrate route. Inset: the sizes distribution.

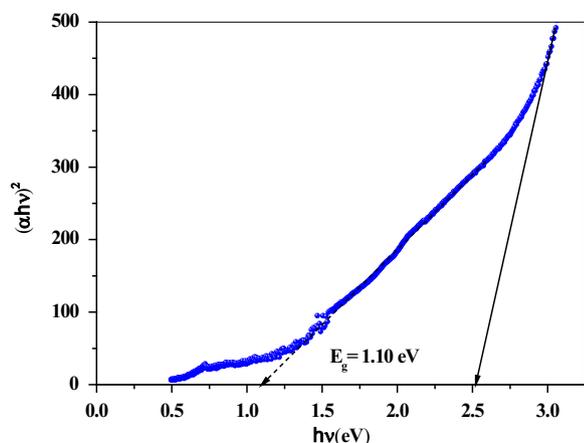


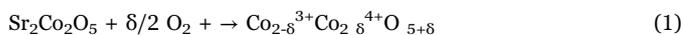
Fig. 4. The direct optical transition of the brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$.

by sharing corners, leading to semiconducting properties (see below).

The optical gap (E_g) of the semiconducting material is an important parameter for the solar energy conversion; the gap of $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ is determined from the diffuse reflectance using the Munk kubelka function [23]. The intercept of the linear plot $(\alpha hv)^m$ with the hv -axis (Fig. 4) yield a gap value of 1.10 eV, due to incomplete Co^{3+} : $3d$ -shell ($3d^6$) and the transition is directly allowed ($m=2$), α is the optical adsorption. Indeed the brownmillerite shows a large range of oxygen stoichiometry with the basic perovskite lattice. Co^{3+} is octahedrally coordinated and the oxygen crystal field splits the Co^{3+} : $3d$ orbital into t_{2g} and e_g levels. Co^{3+} is in the low spin state (T_{g6} , $^1A_{1g}$), at low temperature and has neither magnetic moment nor EPR signal.

Therefore, the filled $\text{Co}-t_{2g}$ orbital constitutes the highest full valence band whereas the orbital e_g forms the conduction band (see below) and the gap refers to the $d-d$ transition. A second transition at 2.52 eV is attributed to the charge transfer (CT): O^{2-} : $2p \rightarrow \text{Co}^{3+}$: e_g where a hole is generated in the oxygen orbital, this indicates that the pairing energy of electrons is smaller than the gap energy i.e. the crystal field generated by oxygen coordination.

The contact resistance between the front and back surfaces averages 50 Ω . $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ is electrically neutral and the oxygen excess in the crystal lattice is achieved concomitantly with oxidation of Co^{3+} into Co^{4+} :



The conduction occurs by electron transfer between mixed valences $\text{Co}^{4+/3+}$ ions arranged in octahedral environment. For the perovskites, either metallic behavior (class III) or polaron formation (class II) are observed according to the Day and Robin classification [24]. The conductivity (σ) of $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ varies exponentially with temperature, confirming the semiconducting behavior in the sense that σ increases with increasing temperature; an activation energy E_a of 21 meV is calculated from the slope $\text{dln}(\sigma)/\text{d}(T^{-1})$ (Fig. 5). Such value indicates that the conduction mechanism occurs by small polaron hopping which behaves like heavy particle with a finite free path and a weak mobility as it could be anticipated from the moderate conductivity.

The conductivity is performed on polycrystalline pellets and it is not possible to account accurately for the resistivity of inter grains. By contrast, the thermo power (S) is less sensitive to grains boundaries and defect states and is measured with zero current. S exhibits a positive sign and a small value, indicating that the charge carriers are holes with a large concentration N_A . The increase of S with temperature (Fig. 6) indicates a hole mobility (μ_h) thermally activated, the mobility $\mu_{300K} \{ \sim 8.46 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 (\text{V}\cdot\text{s})^{-1} \}$, defined as the mean drift velocity in an electric field of unit force, is evaluated from the formula ($\sigma = e \mu_h N_A$). It is worth noting that the mobility in ceramics is limited by the grain boundaries and is smaller than that in single crystals. The constancy of

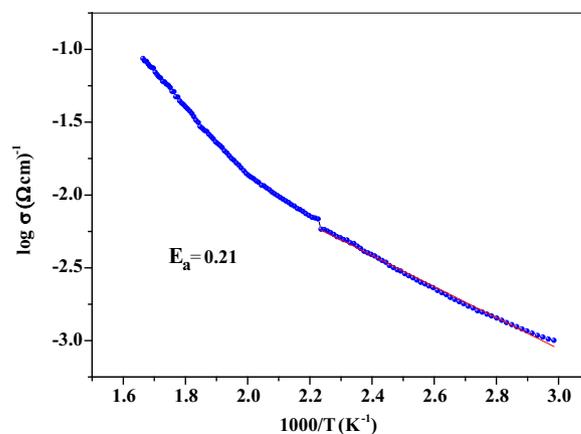


Fig. 5. The thermal variation of the electrical conductivity of $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$.

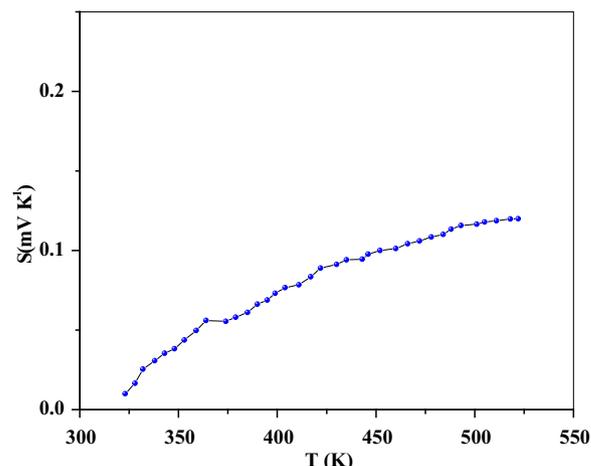


Fig. 6. The thermal variation of the thermopower (S) of $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$.

S ($\sim 140 \mu\text{V K}^{-1}$) above $\sim 480 \text{ K}$ (Fig. 6) is due to a thermal generation of electrons by impurity ionization (extrinsic process) expressed by the relation:

$$S = (-k/e) \ln(1-c)/c \quad (2)$$

the ratio $c = N_A/N$ where N is the number of available sites assimilated to octahedral units and N_A the effective concentration of holes. With increasing the temperature, electrons are excited into accepted levels from the valence band, so the ratio c drops and consequently S increases. The electron-electron interaction is strong compared to the bandwidth of Co^{3+} $3d$ orbital ($\sim 2 \text{ eV}$), an attractive energy is then required to overcome the electrostatic repulsion and for hopping between states in the Coulomb gap, S should remain more or less constant with temperature.

The chemical stability of the semiconductor must be checked for the photocatalytic applications. Chemical tests showed that $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ is stable over the pH range (4–14). In KOH medium, the amount of dissolved cobalt over one month period is too small to be titrated by chemical analysis,¹ thus confirming the stability of $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$. The current density-potential $J(V)$ characteristic (Fig. 7) is drawn to elucidate the electrochemical behavior of the semiconductor and to determine the electro activity domain. A dark current (J_d), less than 1 mA cm^{-2} , is observed with a small hysteresis loop and a blocking contact with the electrolyte over a large potential range. The anodic oxidation is accompanied by oxygen evolution above 1.3 V with O_2 -

¹ After acidification, of the solution, the test with SCN^- was negative, indicating the absence of Co^{2+} (see Section 2).

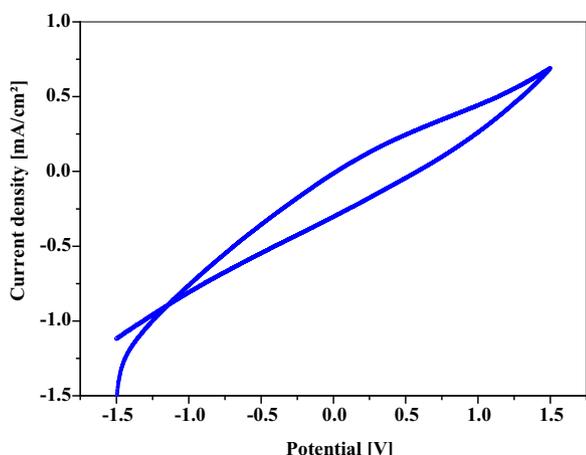


Fig. 7. The cyclic voltammety of Sr₂Co₂O₅ in KOH solution (0.1 M, pH ~ 12) under N₂ bubbling. Scan rate 10 mV s⁻¹.

over-voltage (H₂O → 0.5 O₂ + 2H⁺ + 2 e⁻). So, oxygen is not expected to be evolved under illumination, due to the unfavorable position of the valence band of Sr₂Co₂O₅ with respect to O₂/H₂O level (see below).

The photo-electrochemistry is a suitable technique for building the energy band diagram of the junction Sr₂Co₂O₅/electrolyte and gives insights on the physical state parameters and interfacial charge transfer. The electron localization is responsible of the weak photocurrent (J_{ph}) which appears with a certain over-voltage, depending on the surface states and the electrode morphology. The saturation observed above 0.4 V indicates a zero electron/hole (e⁻/h⁺) recombination and the photocurrent becomes governed by diffusion and depends only on the holes concentration i.e. the light flux.

p-type electrode material should have a flat band potential (E_{fb}) as cathodic as possible to trigger the hydrogen evolution. Therefore, the presence of strontium decreases the electro affinity of the material and shifts the potential E_{fb} toward the cathodic side. The accurate potential of the conduction band (CB) is determined from the Mott-Schottky characteristic:

$$C^{-2} = (2/\epsilon\epsilon_0 N_A) \{E - E_{fb}\} \tag{3}$$

where ε₀ is the permittivity of vacuum, ε the permittivity of the oxide and e the electron charge. The negative slope gives an unambiguous evidence of p type conduction (Fig. 8). The potential E_{fb} (=0.037 V) is reliably obtained by extrapolating the straight line to zero potential while the electrons density (N_A=2.27×10¹⁹ cm⁻³) is deduced from the slope. The transition from the depletion layer to the accumulation zone occurs at ~ 0.2 V. The energetic position of the valence band (VB) is

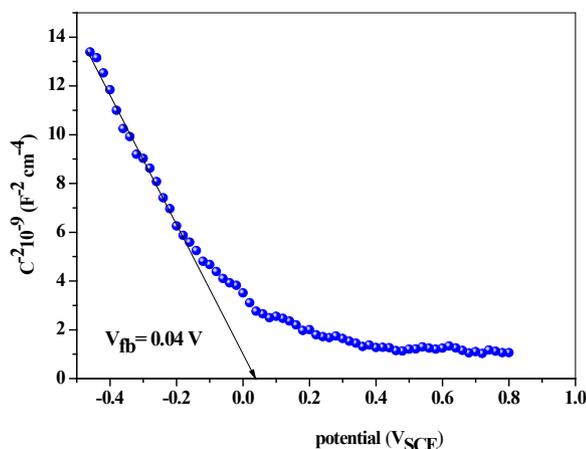


Fig. 8. The Mott-Schottky characteristic of Sr₂Co₂O₅ plotted in KOH solution (0.1 M, pH ~ 12).

given by:

$$P = 4.75 + eE_{fb} + 0.056(pH - pH_{pzc}) + E_a \tag{4}$$

The point of zero charge (pzc=11.3) corresponds to a zero charge on the surface where the ions H₃O⁺ and OH⁻ balance to each other. The P value (4.99 eV/0.247 V) indicates that VB derives from Co³⁺: t_{2g} orbital. Hence, Sr₂Co₂O₅-CB is located at -0.85 V/3.89 eV (= E_{VB} - E_g) and is made up of Co³⁺: e_g orbital. So, the gap the gap is due to d-d transition and comes from the crystal field splitting of CoO₆ octahedron, in agreement with the optical transition. As a result, the electrons excited by visible light in Sr₂Co₂O₅-CB can reduce water into hydrogen even in basic electrolytes.

4. Hydrogen evolution

Nowadays, the energy becomes important in the daily life and the depletion of the energy reserves requires the search of other energetic sources. Energy the sun provides is enormous but limited to the sunshine duration. This energy is intermittent and can be exploitable if storage methods are mastered. In this regard, hydrogen is suitable because of its high energetic density and the photocatalysis is an environmentally friendly alternative. Indeed, one of the main fields of photo electrochemical conversion concerns the formation of hydrogen which is the state of art power sources and chemical storage [24,25].

We have prepared Sr₂Co₂O₅ by chemical route and measurements performed in our laboratory showed a high efficiency for the water photo reduction on 50 nm-sized ternary oxides [26]. In the present work, the brownmillerite was selected in the goal to reduce the optical gap by raising the energy of the valence band while keeping the energy of the conduction band high, thus providing a high reducing ability. The water splitting is thermodynamically unfavorable (ΔG°= +237 kJ mol⁻¹) and an external bias is required to drive the uphill reaction. As mentioned above, the gap of SC must be greater than the theoretical dissociation energy (2.46 eV molecule⁻¹). Accordingly, the water reduction is achieved in presence of holes scavenger which promotes the charges transfer, S₂O₃²⁻ is particularly favourable.

The oxide is stabilized by S₂O₃²⁻ and the oxidation proceeds fast enough to maintain the holes concentration below a critical concentration to trigger the photo corrosion. In presence of S₂O₃²⁻, the oxide is anodically biased leading to a separation of (e⁻/h⁺) pairs within the space charge region. The energy diagram is plotted from both the optical and photoelectrochemical characterization (Fig. 9) and the electron exchange is determined by the relative positions of unoccupied states pertained to adsorbed H₂O, and Sr₂Co₂O₅-CB (-0.85 V). An

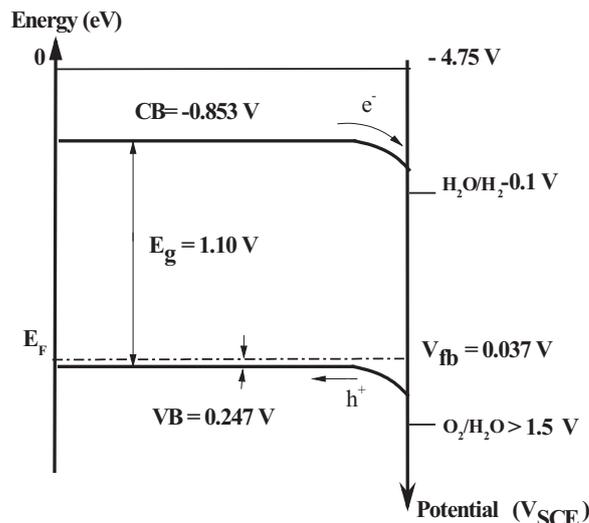


Fig. 9. The energy diagram of the Sr₂Co₂O₅ junction medium KOH.

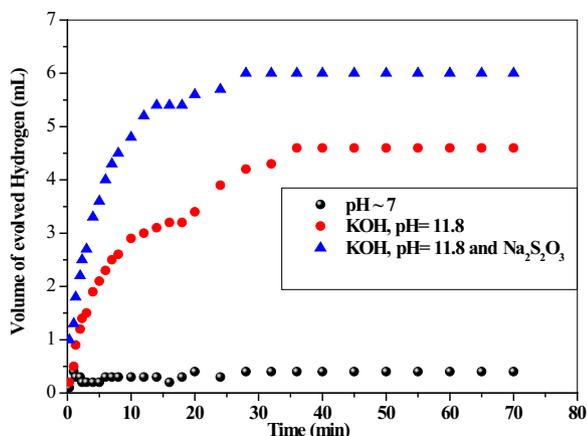


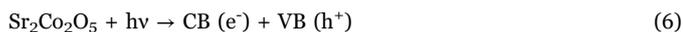
Fig. 10. The volume of evolved hydrogen in the $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$.

efficient charges transfer is expected if the difference is around 0.35 V. To insure a maximum photocatalytic yield, the experiments were done at 50 °C; such temperature causes an increase of the rate of electrochemical reactions.

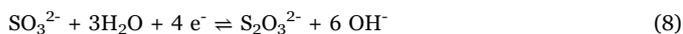
The band edges of the brownmillerite, made up from $3d$ -orbitals, are pH insensitive and this property has been exploited to move the $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ potential below the $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ level until reaching the optimal band bending. The influence of pH was studied for two values (pH ~ 7 and 12) on the hydrogen evolution onto $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$. One can see that the rate of H_2 liberation changes significantly with pH and the best activity is obtained at pH 11.8 (Fig. 10) which corresponds to a saturation volume of ~ 6 cm^3 . The hydrogen formation consumes two electrons and the conversion efficiency is given by the relation:

$$\eta = 2 \{ \text{number of } \text{H}_2 \text{ mol s}^{-1} \} / \{ \text{photons flux s}^{-1} \} \quad (5)$$

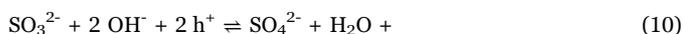
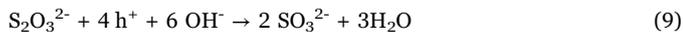
A rate evolution of 68 $\mu\text{mol (g catalyst)}^{-1} \text{ min}^{-1}$ and η value of 0.82% are obtained. Hydrogen is not produced linearly and its photocatalytic formation occurs in less than 1 h above which a clear tendency to saturation is observed [1]. Its liberation occurs according to the following sequences [27,28]:



Cathodic pole



Anodic pole



The slope $V(\text{H}_2)$ -time becomes smaller, due to the saturation of the catalytic sites by molecular hydrogen. The reaction (8) occurs competitively with the H_2 formation in a closed system which becomes disfavoured over time (reaction 7). By contrast, the redox potential of couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ (reaction 10) is ~ -1.2 V, far below $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ -CB and does not compete with the H_2 formation. More interestingly, the initial activity is practically restored by purging the solution with nitrogen that eliminates adsorbed H_2 and reactivates the photocatalytic sites; a deactivation effect less than 3% is observed and practically no fatigue is visible after the first cycle.

5. Conclusion

The perovskites based on first transition metal have a gap which takes its origin from the crystal splitting of the $3d$ orbital and are of potential use in photoelectrochemical conversion. The choice of the brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ is motivated by the chemical stability and light absorption in the visible region. The oxide is synthesized by nitrate route on the basis of thermal analysis which indicates the phase formation at 750 °C. The energy diagram is drawn from the optical and photo electrochemical characterizations. The conduction band of $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ formed by Co^{3+} : $3d$ orbital is negative enough to trigger the hydrogen formation. The hydrogen liberation is insured by illuminating the brownmillerite dispersion in solution containing S_2O_3 as reducing agent, which enhances the charge separation and protects the oxide against photocorrosion. The decline of the photoactivity over illumination time is a result of saturation of photoactive sites and competitive reduction of water with SO_3^{2-} . The photoactivity is restored after reactivation of photocatalytic sites by nitrogen bubbling.

References

- [1] Lide DR, Editor. Electron work function of the elements. Handbook of Chemistry and Physics. 78th Ed. RCS Press Taylor and Francis, Boca Raton Florida 1997–98.
- [2] D. Meziani, A. Reziga, G. Rekhila, B. Bellal, M. Trari, Energy Convers. Manag. 82 (2014) 244–249.
- [3] En-Chin Su, Bing-Shun Huang, Ming-Yen Wey, Sol. Energy 134 (2016) 52–63.
- [4] D. Praveen Kumar, N. Lakshmana Reddy, M. Karthik, B. Neppolian, J. Madhavan, M.V. Shankar, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 154 (2016) 78–87.
- [5] N. Boutal, G. Rekhila, K. Taïbi, M. Trari, Appl. Chromate Reduct. Sol. Energy 99 (2014) 291–298.
- [6] P. Pascariu, A. Airinei, N. Oлару, L. Oлару, V. Nica, Ceram. Int. 42 (2016) 6775–6781.
- [7] R.A. Zargar, M.A. Bhat, I.R. Parrey, M. Arora, J. Kumar, A.K. Hafiz, Optik 127 (2016) 6997–7001.
- [8] Zhi Wu, Yufeng Su, Jiangdong Yu, Wang Xiao, Lan Sun, Changjian Lin, Int. J. Hydrog. Energy 40 (2015) 9704–9712.
- [9] L. Kurnianditia Putri, Lling-Lling Tan, W.-J. Onga, W.S. Chang, S.-P. Chai, Appl. Mater. Today 4 (2016) (9–6).
- [10] M. Surendar, T.V. Sagar, G. Raveendra, M. Ashwani Kumar, N. Lingaiah, K.S. Rama Rao, P.S. Sai Prasad, Int. J. Hydrog. Energy 41 (2016) 1–13.
- [11] K. Agilandeeswari, A. Ruban Kumar, Superlattices Microstruct. 68 (2014) 27–37.
- [12] E. Sullivan, C. Greaves, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 2541–2546.
- [13] K. Cherifi, N. Allalou, G. Rekhila, M. Trari, Y. Bessekhouad, Mater. Sci. Semicond. Process. 30 (2015) 571–577.
- [14] G. Rekhila, Y. Bessekhouad, M. Trari, Int. J. Hydrog. Energy 38 (2013) 6335–6343.
- [15] N. Benreguia, S. Omeiria, B. Bellal, M. Trari, J. Hazard. Mater. 192 (2011) 1395–1400.
- [16] T. Dushatinski, C. Huff, T.M. Abdel-Fattah, Appl. Surf. Sci. 385 (2016) 282–288.
- [17] F. Ozel, E. Aslan, B. Istanbulu, O. Akay, I.H. Patir, Appl. Catal. B: Environ. 198 (2016) 67–73.
- [18] G. Rekhila, Y. Bessekhouad, M. Trari, Int. J. Hydrog. Energy 40 (2015) 12611–12618.
- [19] C. Feng, G. Li, P. Ren, Y. Wang, X. Huang, D. Li, Appl. Catal. B: Environ. 159 (2014) 224–232.
- [20] Ch Belabed, A. Abdi, Z. Benabdelghani, G. Rekhila, A. Etxeberria, M. Trari, Int. J. Hydrog. Energy 38 (2013) 6593–6599.
- [21] W. M. Haynes, Editor in Chief, Handbook of Chemistry and Physics, RCS, 90th Edition, 4-92.
- [22] F. Zhou, (Ph.D. thesis) ICMCB Bordeaux (France), 1995.
- [23] J.P. Doumerc, M. Coutenceau, L. Fournes, J.C. Grenier, M. Pouchard, A. Wattiaux, C. R. Acad. Sci. Paris, 2, Sbrrie II C. 2 (1999) 637–643.
- [24] J. Shen, Y. Ali, J.-H. He, Dyes Pigments 127 (2016) 187–188.
- [25] Y. Su, L. Zhang, W. Wang, Int. J. Hydrog. Energy 41 (2016) 10170–10177.
- [26] V. Bachvarov, E. Lefterova, R. Rashkov, Int. J. Hydrog. Energy 41 (2016) 12762–12771.
- [27] A. Boudjemaa, M. Trari, Int. J. Hydrog. Energy 35 (2010) 7684–7689.
- [28] A.L. Luna, E. Novoseltceva, E. Louarn, P. Beaunier, E. Kowalska, B. Ohtani, M.A. Valenzuela, H. Remita, C. Colbeau-Justin, Appl. Catal. B: Environ. 191 (2016) 18–28.

PHYSICAL CHEMISTRY
OF SURFACE PHENOMENA

Photoelectrochemical Properties of the Brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$:
Application to Electrochemical Oxygen Evolution¹

F. Saib^{a,b,c}, M. Mekiri^a, B. Bellal^a, M. Chibane^c, and M. Trari^{a,*}

^aLaboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, Faculty of Chemistry, U.S.T.H.B., BP 32 El-Alia, 16111 Algiers, Algeria

^bLaboratory of Processes for Materials, Energy, Water and Environment, University A. Mohand Oulhadj-Bouira

^cLaboratory of Management and Valorization of Natural Resources Quality Assurance University A. Mohand Oulhadj-Bouira, 10000 Bouira, Algeria

*e-mail: solarchemistry@gmail.com

Received January 19, 2016

Abstract—The brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ is prepared by nitrate route and the physical and photo-electrochemical properties are investigated for the first time. Thermal analysis indicates the formation of the phase at 950°C. A direct optical transition at 0.94 eV, due to Fe^{3+} splitting in octahedral site, is determined from the diffuse reflectance spectra. The prepared material displays semiconducting properties, and its electrical conductivity follows an exponential type law $\sigma = \sigma_0 \exp(-0.045/kT)$ with small polaron hopping. The Mott-Schottky plot at pH ~ 7 is characteristic of *n* type semiconductor with a flat band potential of 0.40 V_{SCE} and an electron density of $3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The electrochemical impedance spectroscopy shows the predominance of the bulk contribution. The above data are correlated, and the energetic diagram of the junction $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{KOH}$ solution is built. The valence band of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (1.29 V_{SCE}) is more anodic than the potential of the $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ couple and oxygen is successfully evolved under visible illumination. The best performance ($0.17 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 (\text{g catalyst})^{-1} \text{ mn}^{-1}$) occurs at pH ~ 7 with a light-to-chemical energy yield of 0.045% under a light flux of 29 mW cm^{-2} . No deactivation was observed during the second cycle.

Keywords: brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, semiconductor, photo-electrochemical properties, oxygen evolution, visible light

DOI: 10.1134/S0036024417080295

INTRODUCTION

The conversion of solar light-to-electrical and/or chemical energy continues to attract much interest owing to the depletion of fossil energy reserves [1, 2]. One of the main concerns in this field is the process of water photoelectrolysis; oxygen overvoltage remains a handicap of this process [3, 4]. The photo-electrochemical (PEC) conversion offers some advantages over photovoltaic devices; it is simpler to make than any type of solar cells and requires simple immersion of photoelectrode in an electrolyte [5, 6]. The principle is based on the excitation of a semiconductor (SC) by energetic photons ($>E_g$), thus generating electron/hole (h^+/e^-) pairs involved in photo redox reactions. Many oxides like SnO_2 [7], TiO_2 [8], and ZnO [9] used in photocatalysis are chemically stable against photo-corrosion. However, they possess a large band gap (E_g), exceeding 3 eV and are technically unattractive for the exploitation of the solar energy which

contains only $\sim 5\%$ of UV light. Accordingly, active research is oriented toward other material families like delafossites [10] and spinels [10, 11]. So, the synthesis of optical materials responsive to visible light remains a main challenge in photocatalysis [12] and solar cells [13]. In this respect, the perovskite related compounds were reported to be efficient photocatalysts [14, 15]. Among the candidates, the brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ belonging to the $A_nM_nO_{3n-1}$ family has not yet been tested in such applications. Due to its black color, it should provide efficient exploitation of the solar spectrum; the high energetic position of the conduction band makes it attractive electrode material for the water photoelectrolysis process.

On the other hand, the photon-to-chemical energy yield on small polaron oxides increases by minimizing the distance the carriers have to travel to reach the space charge region. The chemical co-precipitation produces homogeneous powder with a narrow size distribution [16]. The crystallite size is reduced down to 50 nm or less, and the electrons have high probab-

¹ The article is published in the original.

ity of diffusing toward the interface where they react with redox species in solution [17]. Moreover, because of inherent defects in polycrystalline materials, a large part of electron/hole (e^-/h^+) pairs is lost in the inter-grain regions, thus resulting in a poor photoactivity. Therefore, we have prepared this oxide material by nitrate route; as a result, the crystallites are more or less regular and their sizes become comparable with the diffusion length of the minority carriers.

The present work is devoted to the physical and photoelectrochemical properties of the brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ prepared by nitrate route. As application, oxygen is successfully produced on powder suspension under visible light.

EXPERIMENTAL

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, >99.5%) and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel de Haen, 98%) were used as starting reagents. The stoichiometric amounts of the salts were accurately weighed, dissolved in water and the homogeneous solution was slowly evaporated on a sand bath. The obtained precursor mixture was sampled for the thermal analysis (Setaram TG 96, heating rate $10^\circ\text{C min}^{-1}$), and then denitrified at $\sim 550^\circ\text{C}$. The obtained powder was well ground to prevent inhomogeneity, cold pressed into pellets under 5 kbar pressure and sintered at 950°C . The resulting product exhibits a black color and has the relative density ($d_{\text{exp}}/d_{\text{theor}}$) of $\sim 75\%$ (d_{exp} and d_{theor} are the experimental and calculated from XRD densities, respectively). The phase composition of the prepared material was identified by X-ray diffraction (APD2000 diffractometer, Ital Structures) using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$) in the 2θ range (10° – 100°). The mean crystallite size is evaluated from the Williamson-Hall plot.

The oxygen content of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\tau}$ was determined analytically. The oxide was dissolved in acid solution, and then Fe^{2+} was titrated by K_2MnO_4 solution. The oxygen deficiency was calculated by the relation [10]:

$$\tau = \frac{MN\Delta V}{m - 8N\Delta V}, \quad (1)$$

where M is the molecular weight (g mol^{-1}), m the mass of the sample (mg), N is the normality of K_2MnO_4 solution, V (mL) the volume of the solution, V_0 (mL) the volume of the blank test.

The UV–Vis spectrum of the sample was recorded on a Specord 200 Plus spectrophotometer equipped with an integrating sphere. The electrical conductivity was measured under argon atmosphere using Agilent 4263 B LCR Meter instrument. The point of zeta-potential (pzzc) was determined from the equilibrium pH of an aqueous solution containing an excess of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ powder.

The Ohmic contact was established by applying silver paint and soldering a copper wire onto the rear side

of the dense pellet. The pellets were sealed in glass holders and isolated by epoxy resin leaving an exposed surface area of 1 cm^2 . Prior to electrochemical measurements, the electrode was polished with emery papers of decreasing roughness (down to 600 mesh). The PEC characterization was done in a standard cell with an auxiliary Pt electrode (2 cm^2). The potential of the working electrode was monitored by a PGP301 potentiostat (Radiometer analytical) and referred to a saturated calomel electrode (SCE). The supporting electrolyte ($0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) was continuously bubbled with nitrogen. Tungsten lamp (200 W) was used as the light source. The variation of the interfacial capacitance was measured at 10 Hz, and the complex impedance data were acquired using small amplitude wave signals over the 10^3 – 10^5 Hz frequency range.

A Pyrex reactor (600 mL total capacity) equipped with a cooling system was used for the photoactivity evaluation; the catalyst (200 mg) was dispersed in 200 mL of freshly prepared $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ solution, which was magnetically stirred (210 rpm) to preclude the powder sedimentation. The temperature was maintained at $50 \pm 1^\circ\text{C}$, and the solution was bubbled with nitrogen at a rate of 10 mL min^{-1} ; after 35 min, the light is switched on. Three tungsten lamps (200 W) were used as excitation sources. Light intensity (29 mW cm^{-2}) was measured with a commercial flux meter (Testo 545). The solution is renewed after each test to avoid any modification. The solutions were prepared from reagents of analytical quality and deionized water ($1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

RESULTS AND DISCUSSION

The TGA curve (accuracy of ± 0.02) of the precursor mixture is shown in Fig. 1; the weight loss at $\sim 500^\circ\text{C}$ is originating from the decomposition of both strontium and iron nitrates. Beyond 650°C , the weight levels off, indicating the beginning of the phase formation. Such analysis is corroborated by DSC curve with the endothermic peaks at 609 and 675°C .

The morphological properties (grain size and active surface) of the catalyst powder are strongly dependent on the preparation conditions. Owing to its stability over a wide range of oxygen pressure, $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ was prepared in air. The selected chemical synthesis route leads to the formation of the grains with more or less regular forms and a narrow size distribution (Fig. 2, inset).

The phase purity of the material was checked by XRD. All peaks are assigned to the brownmillerite phase $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Fig. 2a) and the reflection conditions agree with the space group $\text{Im}\bar{3}m$ (JCPDS card no. 40-0905). The oxide crystallizes in an oxygen-deficient perovskite structure with a cubic symmetry and a lattice constant of $0.38541(4) \text{ nm}$. The average crystallite size ($L \sim 97 \pm 15 \text{ nm}$) was determined from the Wil-

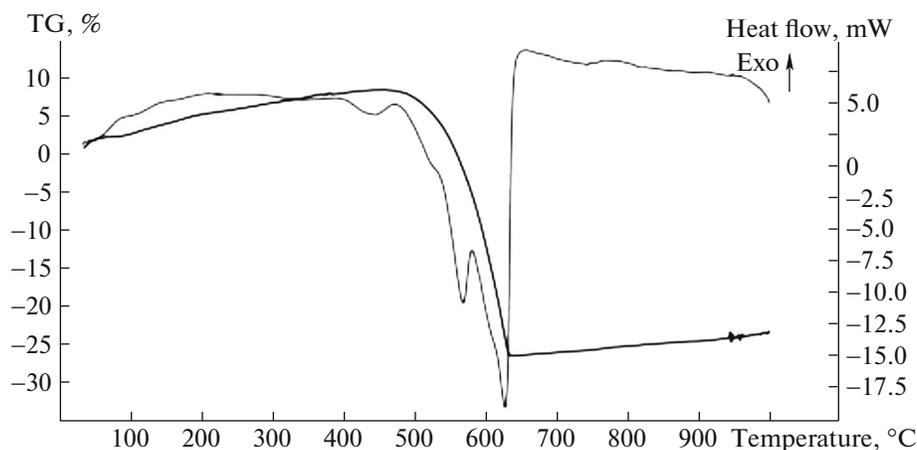


Fig. 1. The combined DSC/TG plots of the precursor mixture used in brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ synthesis.

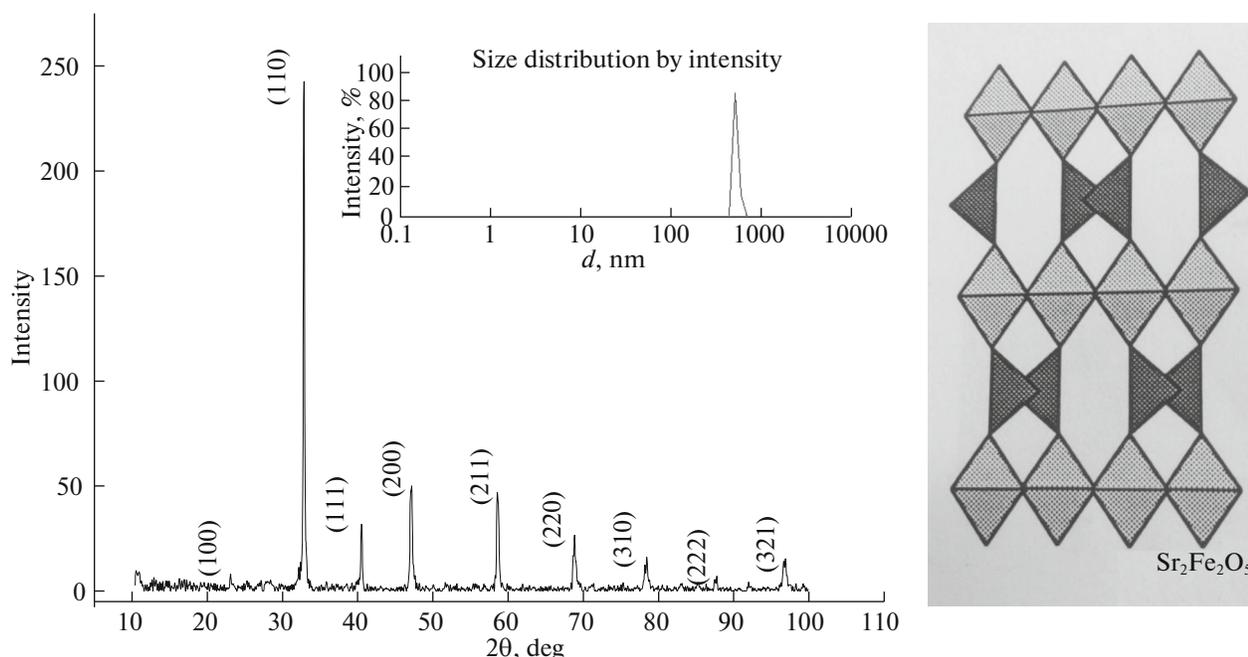


Fig. 2. The X-ray diffraction pattern of the brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ prepared by nitrate route. Inset: the sizes distribution. Idealized structure of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

liamson-Hall plot for all XRD peaks. Assuming compact and spherical crystallites with the experimental density value $\rho_{\text{exp}} = 4.9 \text{ g cm}^{-3}$, a specific surface $S_{\text{sp}} = 6/(\rho_{\text{exp}}L)$ of $\sim 10.4 \text{ m}^2/\text{g}$ was obtained. The structure, with the general formula $A_nM_nO_{3n-1}$ ($n \geq 2$), is built from a sequence of sheets of corner-sharing MO_6 octahedra alternating with layer of MO_4 tetrahedra. The tetrahedral chains are oriented along the $[010]$ direction; the idealized structure ($n = 2$) is given in (Fig. 2b). The structure is derived from $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$ perovskite, in which 1/6 of oxygen are missing, the vacancies are ordered along $[101]$ direction [18]. When all

vacancies are occupied, a perovskite structure is formed. It is generally obtained under high oxygen pressures ($\sim 50 \text{ MPa}$) or by electrochemical oxidation [19].

The optical gap (E_g) was determined from the diffuse reflectance spectrum. The intercept of the linear plot $(\alpha hv)^m$ with the hv -axis (Fig. 3) yields a transition of 0.94 eV, due to incomplete Fe^{3+} : $3d$ -shell ($3d^5$) in the weak O_h crystal field and the transition is indirectly allowed ($m = 0.5$), α is the optical adsorption. The filled $\text{Fe}-t_{2g}$ level is the valence band, whereas e_g forms the conduction and the gap refers to the $d-d$ transition

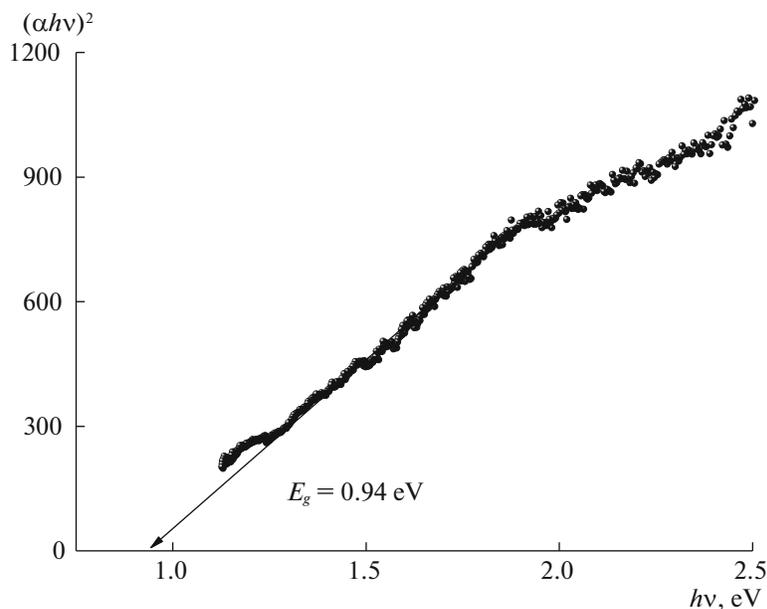


Fig. 3. The direct optical transition of the brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$.

[20]. $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ is an antiferromagnetic insulator; its magnetic susceptibility exhibits a Curie-Weiss behavior in the paramagnetic region, with a Curie constant of $11.2 \text{ emu K Oe}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ and an effective moment of $5.46 \mu\text{B}$, close to the spin only moment $\{\mu^{\text{spin}} = 2[S(S + 1)]^{1/2}\}$; the Mössbauer study indicates that 50% of Fe^{3+} is in O_h symmetry and 50% in T_d symmetry [21].

The thermal variation of the electrical conductivity (Fig. 4) indicates that the conduction is thermally activated and occurs by small polaron hopping among localized sites with mixed valences $\text{Fe}^{3+/2+}$. The linear part $\log(\text{conductivity})$ vs. reciprocal temperature gives activation energy (E_a) of 0.045 eV. The change of the slope at $\sim 400 \text{ K}$ can be due to a structural rearrangement. The thermo-power (S) is less sensitive to defect states and grain boundaries than the conductivity and reflects reliably the bulk contribution. The negative value shows that the majority carriers are electrons. The constancy of S with temperature (Fig. 5) indicates an electron density thermally activated and constant electronic mobility whose average value ($\sim 360 \mu\text{V K}^{-1}$) is compatible with an order of magnitude for the electrons density (N_D) of 10^{19} cm^{-3} (see below).

Preliminary tests showed that $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ is chemically stable over the pH range from 4 to 14. The concentration of dissolved iron over one month period in neutral medium was too small for a reliable determination.² The intensity-potential $J(V)$ characteristic was

² The test with thiocyanate was negative; Fe^{3+} forms with SCN^- a red complex ($\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, $K_f = 1.2 \times 10^{-12}$ which absorbs at 456 nm.

drawn to elucidate the electrochemical behavior (Fig. 6). A dark current ($\sim 0.3 \text{ mA cm}^{-2}$) was observed and $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ forms a blocking contact with the electrolyte as should be expected for a semiconductor/electrolyte junction. The anodic oxidation occurs above $\sim 1.5 \text{ V}$, indicating a high O_2 -overpotential ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$). The photocurrent (J_{ph}) was obtained by subtracting the current obtained under illumination from the dark current. The increase of J_{ph} toward the positive potentials indicates n -type conduction (figure not shown), resulting from the electron transfer in narrow $3d$ orbital whose band width does not exceed 2 eV.

Because of the permittivity ($\epsilon \sim 1.38 \times 10^4$) of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, the double layer capacity (C_{dl}) was much higher than C_{SC} , and a wide depletion width (nm range) was formed, in conformity with a lightly doped material. Moreover, the dark current (J_d) was relatively small and the capacity C_{SC} leads to an accurate determination of the electronic bands from the Mott-Schottky relation:

$$C^{-2} = (2/e\epsilon\epsilon_0 N_D)(V - V_{\text{fb}}), \quad (2)$$

where ϵ_0 is the permittivity of vacuum ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$) and e the electron charge. The positive slope confirms the n type conductivity. The potential ($V_{\text{fb}} = 0.40 \text{ V}$) was reliably obtained by extrapolating the straight line to infinite capacitance ($C^{-2} = 0$) while the electron density ($N_D = 3.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) was found from the slope (Fig. 7); an accumulation zone occurred at

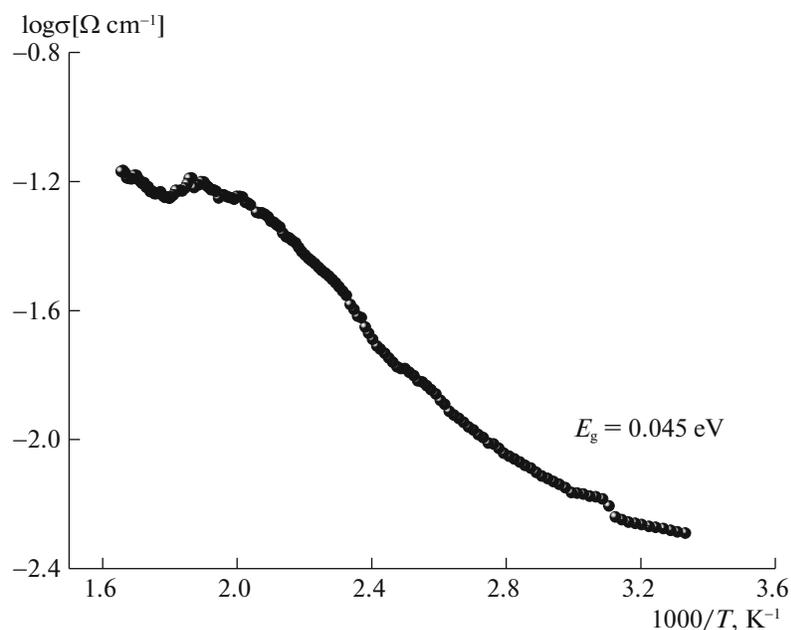


Fig. 4. The thermal variation of the electrical conductivity of the brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$.

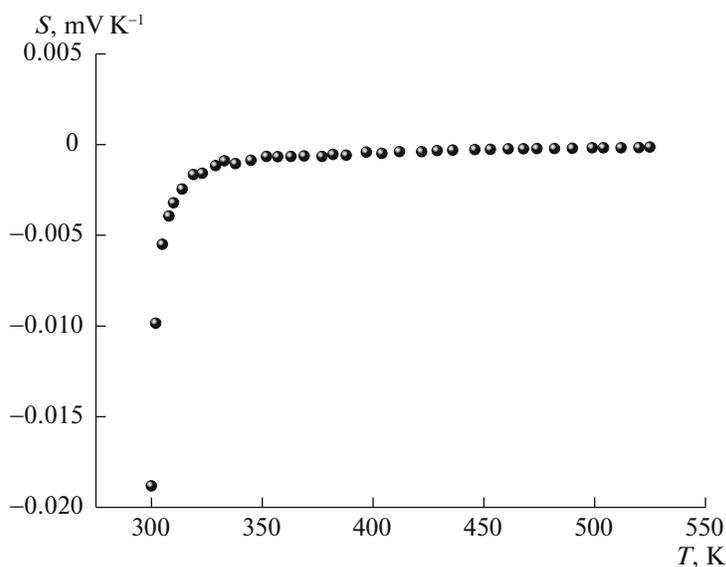


Fig. 5. The thermal variation of the thermopower (S) of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$.

~ 0.4 V. The energetic position (P) of the conduction band with respect to vacuum is given by:

$$P = 4.75 + eV_{fb} + 0.056(\text{pH} - \text{pH}_{\text{PZC}}) + E_a, \quad (3)$$

where $\text{pHPZC} = 11.7$ is the point of zero charge. The P value (5.10 eV/0.355 V) is typical of oxides in which the conduction band derives from $3d$ orbital. Hence, the valence band ($\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-CB}$) is positioned at 1.29 V ($\text{CB} = E_{\text{VB}} - E_g$, 6.04 eV); and is also made up

of Fe^{3+} : $3d$ orbital; the $d-d$ transition agrees with the optical properties ($t_{2g} - e_g$).

The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) permits to quantify the various contributions at the SC/electrolyte junction (bulk, grains boundaries and diffusion). The semi-circle in the high-frequency range is characteristic of the bulk resistance with a value of $90 \Omega \text{ cm}^2$ (Fig. 8). The center is located below the real axis and the depletion angle suggests a devia-

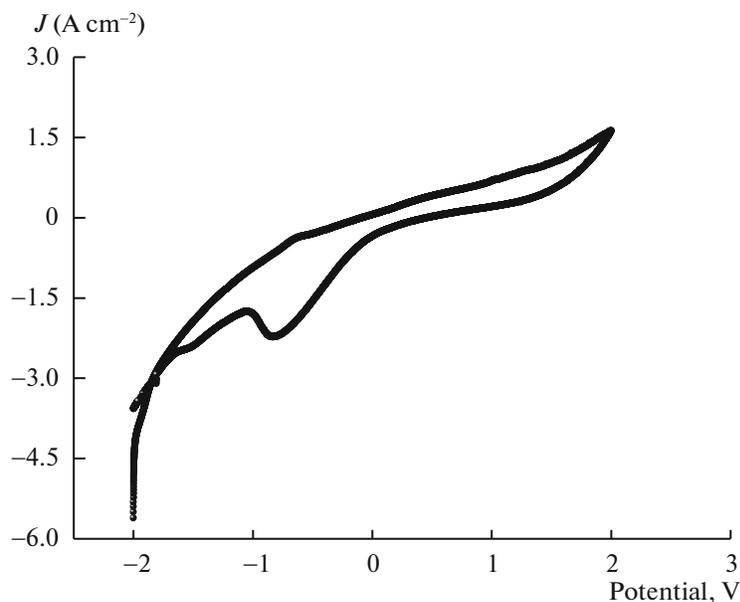


Fig. 6. The cyclic voltammetry of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ in Na_2SO_4 solution (0.1 M, pH \sim 7) under N_2 bubbling. Scan rate 10 mV s^{-1} .

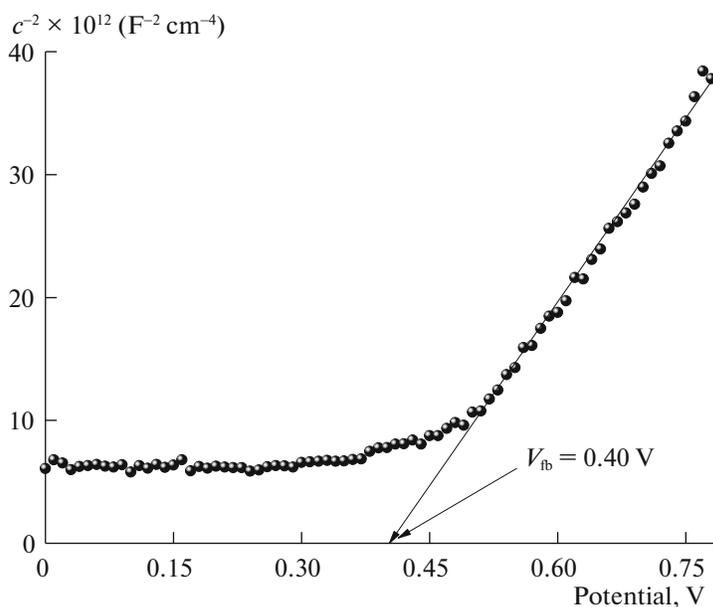


Fig. 7. The Mott-Schottky characteristic of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ plotted in Na_2SO_4 solution (0.1 M, pH \sim 7).

tion from pure capacity where the electron hopping occurs with a low potential barrier. To take into account the non ideal behavior of the capacity, constant phase element (CPE) was introduced by the substitution of $Q(i\omega)^{-n}$ where k is the homogeneity factor ($0 < k \leq 1$). This can be due to several reasons like the porosity and roughness of the electrode. The slight offset near the origin ($27 \Omega \text{ cm}^2$) corresponds to the electrolyte solution (0.1 M Na_2SO_4); the low resis-

tance is attributed to the high molar conductivity (Λ^∞) of Na^+ and SO_4^{2-} ions (50 and $160 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, respectively) [22].

PHOTOCATALYSIS

As mentioned above, $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ is a small polaron semiconductor with a low electron mobility ($\mu_e \sim$

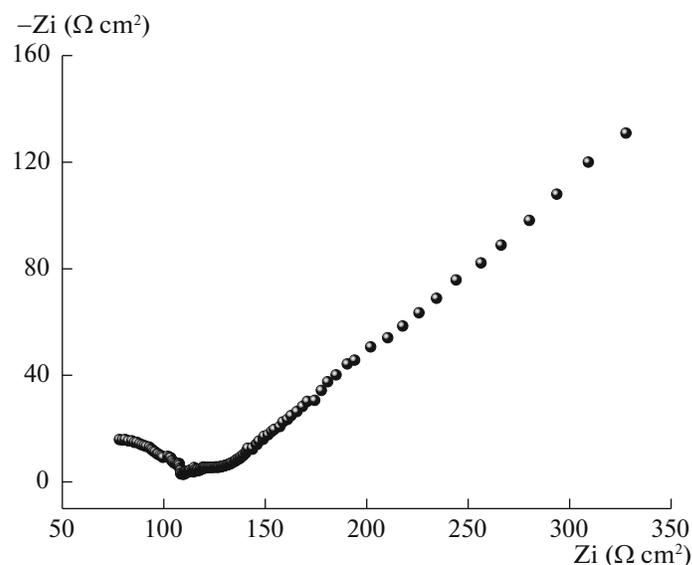
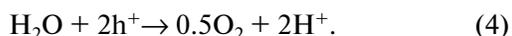


Fig. 8. The Nyquist representation of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5-\delta}$ in 0.1 M Na_2SO_4 solution (pH \sim 7).

$10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).³ Therefore, the crystallite size plays a crucial role in the conversion of light-to-chemical energy, and it must be comparable with the diffusion length of the minority carriers. So, we have prepared $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ by chemical route in order to shorten the length of the electrons must diffuse to reach the interface. Measurements done in our laboratory showed a high efficiency in photoinduced water reduction on 50 nm-sized oxides due to the increasing number of photocatalytic sites [23].

The physico-chemical characterization permit us to draw the energy band diagram of the $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ /solution junction (Fig. 9). The potential of the valence band (1.29 V) is more anodic than the $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, leading to oxygen evolution under visible illumination:



The exchange of the charge carriers in heterogeneous photocatalysis occurs isoenergetically between the semiconductor and electrolyte. The electron exchange is determined by the relative positions of unoccupied states pertained to adsorbed H_2O , and $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -VB. A hole transfer is expected when the difference is in 0.35–0.5 V range. The oxide is anodically biased for an efficient separation of (e^-/h^+) pairs within the space charge region [24–26]. By contrast, hydrogen is not expected to evolve on $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, because of the small gap and the unfavorable position of the conduction band (0.35 V), less cathodic than the H_2 level (\sim –1.2 V); the latter is obtained by extrapolating the cathodic branch with the potential axis.

³ Calculated from the relation $\sigma = e\mu_e N_D$.

The conversion efficiency for O_2 formation is given by the following equation:

$$\eta = 2\{\text{number of } \text{O}_2 \text{ mol}\}/\{\text{photons flux}\}. \quad (5)$$

Raising temperature causes an increase of the electrochemical reactions of the redox species at the catalyst surface. Hence, the tests were done at 50°C , above which the water vaporization becomes problematic. The electronic bands are made up of Fe^{3+} : $3d$ orbital and are pH insensitive. By contrast, the potential of the $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ couple varies usually by -0.06 V pH^{-1} . We have taken advantage of this property to have a small energy difference between the solid and liquid phases. Such difference is smaller at neutral pH (\sim 0.20 V), thus leading to a higher volume of evolved oxygen than in basic medium (\sim 0.5 V) (Fig. 10a). However, oxygen is not produced linearly and the decline of the photoactivity over time is due to the saturation of catalytic sites by molecular oxygen. More interestingly, doubling the catalyst amount from 0.5 to 1 mg L^{-1} makes the evolution rate 2.5 times smaller, although the same volume of evolved oxygen was obtained (Fig. 10b). This is due mainly to the turbidity of the solution, which reduces the light penetration; the light scattering also accounts for the saturation volume.

CONCLUSIONS

The brownmillerite $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ is of potential use in the photochemical oxygen production because of its environmental friendly characteristics. The oxide prepared by chemical route shows small crystallites with a narrow size distribution. Thermal analysis indicated the phase formation at 950°C . The small gap permits the absorption of a large part of the solar spectrum. The transport properties indicate semiconducting

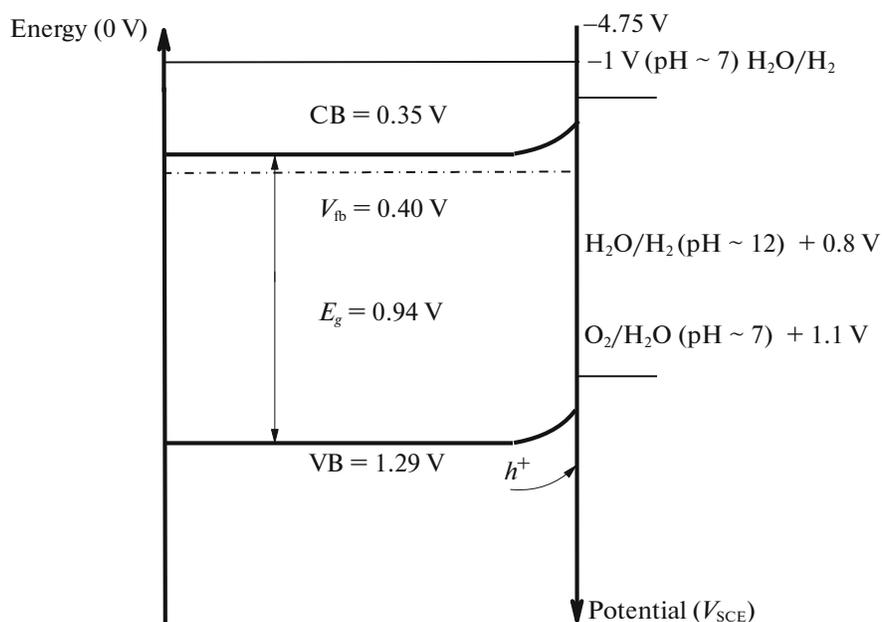


Fig. 9. The energy diagram of the $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ junction in Na_2SO_4 medium.

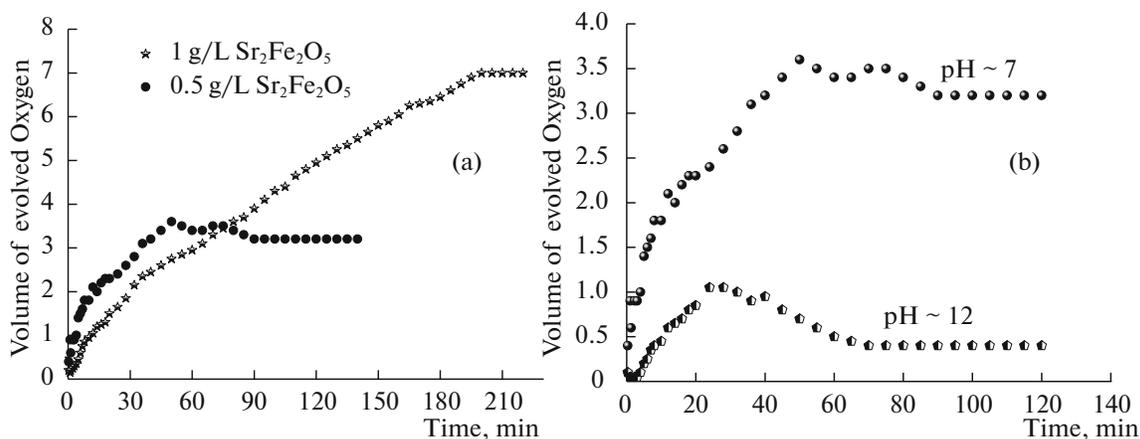


Fig. 10. The volume of evolved oxygen in the $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ / Na_2SO_4 suspension (0.1 M).

behavior with electrons as majority carriers. The n type conductivity was confirmed by both thermopower and capacity measurements. The valence band is appropriately positioned with respect to the oxygen level and the brownmillerite was successfully tested as oxygen electrode. The highest activity was observed at neutral pH values, because of the optimal band bending at the $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ /electrolyte junction.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Dr. D. Meziani for his technical assistance.

The financial support of this work was provided by the Faculty of Chemistry (USTHB, Algiers).

REFERENCES

1. A. Hussein, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **42**, 460 (2015).
2. M. Absi Halabi, A. Al-Qattan, and A. Al-Otaibi, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **43**, 296 (2015).
3. N. Helaili, Y. Bessekhouad, A. Bouguelia, and M. Trari, *Solar Energy* **84**, 1187 (2010).
4. C. Zamfirescu and I. Dincer, *Solar Energy* **107**, 700 (2014).
5. N. Boutal, G. Rekhila, K. Taibi, and M. Trari, *Solar Energy* **99**, 291 (2014).
6. D. Meziani, A. Rezig, G. Rekhila, B. Bellal, and M. Trari, *Energy Convers. Manage.* **82**, 244 (2014).
7. A. Derbal, S. Omeiri, A. Bouguelia, and M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 4274 (2008).

8. J. Yan, L. Zhang, H. Yang, Y. Tang, Z. Lu, S. Guo, Y. Dai, Y. Han, and M. Yao, *Solar Energy* **83**, 1534 (2009).
9. W. Ketir, G. Rekhila, M. Trari, and A. Amrane, *J. Environ. Sci.* **24**, 2173 (2012).
10. Fang Zhou, PhD Thesis (ICMCB Bordeaux, France, 1995).
11. V. Preethi and S. Kanmani, *Int. J. Hydrogen Energ.* **37**, 18740 (2012).
12. C. Belabed, N. Haine, Z. Benabdelghani, B. Bellal, and M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 17533 (2014).
13. C. Belabed, G. Rekhila, M. Doulache, B. Zitouni, and M. Trari, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **114**, 199 (2013).
14. A. Boudjemaa, K. Bachari, and M. Trari, *Int. J. Energ. Res.* **37**, 171 (2013).
15. Y. Takimoto, T. Kitta, and H. Irie, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 134 (2012).
16. J. Yan, L. Zhang, H. Yang, Y. Tang, Z. Lu, S. Guo, Y. Dai, Y. Han, and M. Yao, *Solar Energy* **83**, 1534 (2009).
17. S. Bassaid, M. Chaib, S. Omeiri, A. Bouguelia, and M. Trari, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **201**, 62 (2009).
18. P. Hagemuller, M. Pouchard and J. C. Grenier *Mater. Res. Bull.* **12**, 197 (1990).
19. J.-C. Grenier, A. Wattiaux, J.-P. Doumerc, P. Dordor, L. Fournes, J.-P. Chaminade, and M. Pouchard, *J. Solid State Chem.* **96**, 20 (1992).
20. Z. Deng, X. Fang, S. Wu, Y. Zhao, W. Dong, J. Shao, and S. Wang, *J. Alloys Compd.* **577**, 658 (2013).
21. J. Grenier, N. Ea, M. Pouchard, and P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.* **58**, 243 (1985).
22. *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. by W. M. Haynes, 96th ed. (CRC, Boca Raton, FL, 2015).
23. G. Rekhila, Y. Bessekhoud, and M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energ.* **40**, 12611 (2015).
24. Q. Wang, J. Qiao, and S. Gao, *J. Alloys Compd.* **613**, 292 (2014).
25. L. Zhu, J. Tao, H. Tao, S. Chen, Y. Shen, A. Xu, J. Jiang, and L. Pan, *J. Alloys Compd.* **649**, 704 (2015).
26. X. Ji, X. Huang, J. Liu, J. Jiang, X. Li, R. Ding, Y. Hu, F. Wu, and Q. Li, *J. Alloys Compd.* **503**, L21 (2010).